

## UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : *Ecole Doctorale 534 MIPEGE*

Laboratoire IDES

*DISCIPLINE Sciences de la Terre*

### THÈSE DE DOCTORAT

Soutenu le 08/11/2013

par

**Damien DEVISMES**

# Développement d'un système analytique pour la datation in situ des roches martiennes par la méthode K-Ar

**Directeurs de thèse :**

Pierre-Yves GILLOT

Professeur (Université Paris Sud)

Francis ROCARD

Responsable « Système Solaire » CNES (Paris)

**Composition du jury :**

*Rapporteurs :*

Nicolas MANGOLD

Directeur de recherche (Université de Nantes)

Barbara COHEN

Docteur (NASA, Marshall S.F.C.)

*Examineurs :*

Jean-Pierre BIBRING

Professeur (Université Paris Sud)

Cécile FABRE

Docteur (Université de Lorraine)



## Remerciements:

---

Mes premiers remerciements sont adressés aux initiateurs du projet : Pierre-Yves Gillot, mon directeur de thèse et Jean Claude Lefèvre. Leurs idées, leurs compétences et leurs connaissances ont été essentielles pour construire ce projet. Jean-Claude a toujours su apporter de nombreuses propositions et être à l'écoute de mes idées. Il a aussi su communiquer son savoir et ses techniques ce qui a souvent relancé la dynamique du développement. Pierre-Yves a su me rediriger et me conseiller quand je m'orientais vers des impasses et surtout me laisser libre dans le choix de mes actions, ce que j'ai apprécié aussi. Je pense qu'on a fait une bonne équipe et j'espère qu'on aura l'occasion de poursuivre ensemble ce travail.

Je tiens à remercier Florence Chiavassa qui a toujours été très présente, réactive et encourageante tout au long de ces années. Je remercie aussi pour son soutien mon co-directeur, Francis Rocard, et par son intermédiaire le CNES. La signature « CNES » de ce projet a été déterminante pour ma venue. Et au cours de ces 3 années, j'ai vraiment apprécié travailler avec l'équipe R&T. Leur appui aussi bien moral que financier ont été réellement constructif. Cela a aussi été scientifique puisque grâce aux Journées des Jeunes Chercheurs du CNES, j'ai découvert l'ampleur et la variété des travaux réalisés par ces jeunes chercheurs.

Je remercie tout particulièrement Claire Boukari qui a passé d'innombrables heures, jours, semaines, mois, et finalement 3 ans à travailler avec moi. Ce projet lui doit énormément. J'ai beaucoup apprécié apprendre à ses côtés toutes ses techniques d'ingénierie et ce toujours dans la bonne humeur. Merci Claude Lanoë pour m'avoir construit les pièces 'maisons' de l'expérience, pour m'avoir montré les techniques de lutherie pour fabriquer ses guitares et pour avoir aussi installé la fameuse cible de fléchettes. Merci beaucoup aussi à Chantal Rock pour m'avoir toujours permis de travailler dans les meilleures conditions et dans la bonne humeur.

Un grand merci, et bravo à Geoffrey Barbier pour son travail, son efficacité et son implication dans son travail de stage. Il m'a apporté les moyens de terminer l'instrument, ce qui n'était pas évident. Travailler ensemble a été un vrai plaisir et je crois que nous avons beaucoup appris tous les deux.

Je remercie Xavier Quidelleur pour avoir toujours été prêt à m'aider lorsque (souvent) j'avais des questions ou même pour prêter des échantillons et qui, je le voyais bien, était déçu de ne pas pouvoir me suivre quand je partais au foot les jeudis après-midi. Pierre Lahitte, pour avoir réfléchi et parfois conçu avec moi des solutions à mes problèmes mathématiques ou logiciels. Plus c'est compliqué et plus, je le sais, il s'implique dans le problème. Il y a aussi mon mexicain-breton préféré

Carlos Pallarès, car il m'a aussi souvent expliqué et aidé à mieux identifier certaines minéralogies. Frédéric Schmidt pour avoir expliqué et confié son code « Monte Carlo » qui j'espère me servira à l'avenir. Je remercie aussi Julien Gargani pour ses conseils qui m'ont été très utiles et les bons moments que l'on a passé ensemble aussi bien au labo qu'ailleurs. Il y aussi bien sur Eric Chassefière qui a toujours suivi attentivement l'évolution de l'instrument, qui fut l'un des premiers à le voir fonctionner et que je remercie pour ses encouragements et nos discussions.

Je remercie aussi ceux et celles qui au cours de ces années, par leur petits coup de pouces, qu'ils aient duré 5 minutes ou plusieurs journées, ont été très bénéfiques. Pascal Pariset et Cyril Drag du LAC, mes amis Nicolas Bost et Frédéric Foucher du CBM d'Orléans, Hakim Gharbi et Alexandre Tanguy du LMS à Polytechniques, Jessica Picard et Jean Baptiste Sirven du LANIE au CEA.

Les collègues thésards... tant d'histoires ! Dès mon arrivée au laboratoire, j'ai été très bien accueilli par Thomas et Sébastien. Nous avons rapidement eu nos habitudes et m'ont beaucoup appris sur les datations lors de nos discussions scientifiques et quand j'avais des ennuis techniques (quasi-quotidiens à l'époque). Les deux premières années ont aussi été marquées par de longues et sympathiques discussions en anglais avec Jon et Rachael qui me rappelèrent mes années « Erasmus ». Spécial dédicace à Julia, ma super 'co-bureau' avec qui j'ai vraiment apprécié passer ma dernière année de thèse. Je dirais ensuite « Coucou » à Aurore. Merci à Ana pour m'avoir fait découvrir quelques spécialités portugaises. Les « planétos »... je suis lié à eux par mes racines nantaises et académiques. C'est un peu comme une grande famille. Il y a ces anciens thésards, Gwenaël et Antoine avec qui c'est toujours spécial. Ils comprendront. La génération suivante avec Jennifer et François c'est pas mal non plus !

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire IDES pour son accueil. Mais surtout ceux qui ont participé aux traditionnels matchs de foot du jeudi. Guillaume le sochaliens, toujours à fond. Michal et Jan mes deux slovaques préférés que j'espère revoir en Slovaquie. Greg, Saydou, et tous les autres, merci pour m'avoir laissé marquer autant de buts!...

J'ai aussi une pensée pour mes années à l'Université de Nantes et au laboratoire de planétologie. Si j'ai pu faire cette thèse, c'est en grande partie grâce à eux. Je citerai en particulier Olivier Bourgeois, Stéphane Le Mouelic mais aussi Olivier Grasset, Nicolas Mangold, Christophe Sotin... Les ex et les néo-thésards, postdoc nantais sont aussi importants. C'est impossible de tous les citer mais je penserai à Marion M., Marion N., Laetitia LD., Guillaume R., Erwin D., Thomas C., Patrick T., Susan C., Charles V., Olivia G., Jonathan B., Mélanie S., Marine G., etc. Désolé pour ceux et celles que je n'ai pas cité... Même si cela n'a plus rien à voir avec l'Université, quoique, je remercie aussi mes très nombreux amis du Buck avec qui je suis très attaché.

Je n'oublie pas non plus ceux avec qui j'ai eu le plaisir de découvrir d'autres métiers. Mes collègues du planétarium de Nantes et du mastère SILAT à Montpellier m'ont ouvert des possibilités que je continue d'utiliser. Je pense à Zoé, Alexandre, Pierre,... avec qui j'ai partagé de très bons moments à Montpellier, Orléans et ailleurs. Claudjane, je pense encore souvent à toi, même quand ce n'est pas le 12 janvier. Je profite de ce passage pour remercier vraiment sincèrement Thierry Groussier avec qui j'ai adoré travailler et toute l'équipe de la DR C-IdF de l'ONCFS.

Je crois que dans quelques dizaines d'années, les premiers souvenirs que j'aurai de cette époque 2010-2013, en dehors du travail de thèse, sera ma vie dans la colocation. Pendant ces 3 ans, j'ai eu l'occasion de rencontrer des gens supers avec dans l'ordre d'apparition: Ismaël, Yann, Cédric, J.-C., Blandine, Yoann, Matthieu, Patricio et Antoine (que je connaissais déjà avant) qui m'ont aussi fait rencontrer d'autres personnes, souvent des thésards, mais issus d'autres disciplines. La vie de la maison a ressemblé à « l'auberge espagnole » car l'on y trouve ce que l'on y apporte. Et dans ce cas, cela a été beaucoup de rigolades, des grillades, des émotions, des P.B.P. et des souvenirs pour longtemps. Je les remercie tous pour m'avoir supporté, encouragé et amusé pendant ces années.

J'ai toujours une pensée pour mes amis d'enfance Math, Vince et Seb (et Sylvie). J'attends avec impatience nos prochaines retrouvailles tous ensemble.

Enfin le plus important, ma famille, qui m'a toujours soutenu et suivi lors de mes pérégrinations universitaires et scientifiques. Ils comptent beaucoup pour moi et je les remercie pour leur soutien pendant toutes ces années.



# SOMMAIRE

I.	Introduction générale.....	13
1)	Objectifs de la thèse.....	13
2)	Niveau de maturité technologique (TRL) .....	13
3)	Historique du projet .....	14
II.	Datation absolue et in situ de corps du Système Solaire .....	16
1)	Pourquoi dater les objets du Système Solaire.....	16
A.	Objectif principal .....	16
B.	Cibles potentielles .....	16
C.	Résumé de l’histoire de Mars.....	17
D.	Pourquoi dater Mars ?.....	20
E.	Les missions à retour d’échantillon.....	20
2)	Données chronologiques actuelles : .....	21
A.	Datation de la Lune .....	21
B.	Méthode.....	22
C.	Datation de Mars par les comptages de densité de cratères .....	23
3)	Datations radiométriques .....	25
A.	Principe de radiochronologie .....	25
B.	Le couple K-Ar.....	26
C.	Aspects géologiques du couple K-Ar .....	27
D.	Pourquoi choisir la méthode K-Ar .....	29
E.	La technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	31
4)	Les développements d’instruments pour la datation in situ .....	32
A.	Introduction et contexte historique.....	32
B.	La datation K-Ar de l’atterrisseur Beagle 2.....	34
C.	Double-spike (JPL) .....	36
D.	Argon Geochronology Experiment (AGE).....	38
E.	KArLE.....	40
F.	Projet de datation de Y. Cho, Université de Tokyo .....	42
5)	Bilan .....	44
6)	Abstract .....	46
III.	Développement du dispositif expérimental.....	49
1)	Introduction.....	49

2)	Miniaturisation et simplification de la ligne sous ultra vide .....	50
3)	Développement du boîtier optique.....	55
A.	Contexte et développements.....	55
B.	Sécurité.....	58
C.	Difficultés.....	58
D.	Description du fonctionnement .....	58
E.	Description du matériel.....	59
4)	Les composants de notre expérience (hors LIBS).....	65
A.	Le spectromètre de masse quadripolaire (quadrupôle ou QMS).....	65
B.	Vannes pneumatiques.....	66
C.	Getter .....	67
D.	Système de déplacement .....	67
E.	Jauge de pression .....	68
F.	Turbopompe.....	69
G.	Cellule d'ablation.....	69
5)	Développement d'interfaces numériques.....	70
A.	Contexte .....	70
B.	Objectifs.....	70
C.	Réalisations.....	71
6)	Matériel géologique .....	77
A.	Matériaux utilisés lors des datations .....	77
B.	Standards LIBS.....	80
7)	Bilan du développement expérimental.....	82
8)	Abstract .....	83
IV.	Mesure de la masse ablatée.....	85
1)	Introduction.....	85
A.	Objectifs.....	85
B.	L'ablation par un laser UV sous vide secondaire.....	86
C.	Présentation du modèle d'ablation (Borisov et al., 2000) .....	89
2)	Observations remarquables d'ablations .....	93
3)	Méthodologie de mesure de la masse ablatée .....	95
A.	Instruments et techniques .....	95
B.	Difficultés et discussions sur les mesures .....	98
C.	Comparaisons entre les solutions Keyence et ContourGT.....	99

4)	Calcul des incertitudes .....	101
A.	Reproductibilité du Keyence VHX1000.....	101
B.	Estimation de l'incertitude de la masse ablatée .....	102
5)	Résultats des mesures.....	103
A.	Echantillon Fourneaux-Lame – ablation de mésostase basaltique .....	103
B.	Echantillon GranSen (Granite Sénégal) – masse ablatée dans une biotite .....	106
6)	Bilan .....	108
7)	Abstract .....	110
V.	Mesure de l' <sup>40</sup> Ar par le quadrupôle.....	112
1)	Le spectromètre de masse quadrupôle.....	112
2)	Dispersion du signal du quadrupôle (SEM) .....	114
3)	Limite de détection – Limite de quantification .....	116
4)	Calibration du quadrupôle .....	116
A.	Développement d'une solution expérimentale pour la calibration.....	116
B.	Protocole de calibration .....	118
5)	Correction des rapports de volumes pour calibrer la mesure de l'ablation .....	122
6)	Protocole d'ajustement du quadrupôle .....	122
7)	Vérification des contaminations.....	123
A.	Lecture de l' <sup>40</sup> Ar.....	123
B.	Signal de la dose calibrée. ....	124
C.	Spectrométrie de masse lors de blancs et de la mesure de l'argon issu de l'ablation. ....	125
D.	Comparaison des effets du délai de purification après l'ablation d'échantillon.....	126
8)	Bilan .....	127
9)	Abstract .....	128
VI.	Mesure du %K par LIBS.....	129
1)	Introduction à la technique de la LIBS.....	129
A.	Objectifs.....	129
B.	Principe de la LIBS .....	129
C.	Avantages technologiques et intérêts scientifiques .....	130
D.	LIBS SUR MARS – ChemCam.....	131
E.	Autre mesures du K par LIBS pour la datation in situ.....	132
2)	Paramètres d'optimisation.....	133
A.	Le laser.....	134
B.	L'échantillon .....	139

C.	Pression environnante.....	145
D.	Paramètres de capteurs et de normalisation LIBS .....	151
E.	Bilan des paramètres.....	154
3)	Méthodologie de la calibrations LIBS.....	159
A.	Choix des raies d'émission .....	159
B.	Acquisition des données.....	161
C.	Les traitements de données .....	162
D.	Normalisations .....	164
E.	Construction de la courbe d'étalonnage.....	165
F.	L'auto-absorption .....	167
G.	Limite de détection et limite de quantification.....	168
H.	Reproductibilité dans le temps .....	169
4)	Résultats de la calibration du K LIBS sous vide secondaire .....	171
A.	Répétabilité .....	171
B.	Spectres normalisés des échantillons étalons.....	172
C.	Calibration du Potassium (K766nm) par la normalisation Na .....	175
D.	Calibration du Potassium (K770nm) par la normalisation Na .....	178
E.	Calibration du Potassium (K766nm) par la normalisation O.....	179
F.	Calibration du Potassium (K770nm) par la normalisation O.....	180
G.	Bilan sur la quantification du %K par LIBS sous vide secondaire .....	181
5)	Exemples d'acquisitions de spectres LIBS .....	182
6)	Bilan : la LIBS lors des expériences de datation .....	184
7)	Abstract .....	187
VII.	Datation.....	191
1)	Protocole de l'expérience de datation .....	191
2)	Métrologie.....	193
A.	Incertitudes .....	193
B.	Limites de détection et limite de quantification .....	195
3)	Présentation des données et des résultats .....	196
A.	Classification des données .....	196
B.	Présentation de résultats théoriques.....	197
4)	Mesures de datation .....	199
A.	Datation de l'échantillon basaltique « Fourneaux » .....	199
B.	Datation de l'échantillon « les Vignes » .....	205

C.	Tentative de datation de la biotite du granite .....	213
5)	Bilan .....	217
6)	Abstract .....	218
VIII.	Conclusion et perspectives.....	223
1)	Bilan .....	223
A.	Développements .....	223
B.	Effets lors de l'ablation et conséquences sur les mesures.....	224
C.	Mesures LIBS .....	225
D.	Mesures des masses ablatées .....	225
E.	Mesure de l' <sup>40</sup> Ar .....	226
F.	Datations .....	226
2)	Perspectives.....	227
A.	Améliorations du système expérimental .....	227
B.	Discussion sur les objectifs scientifiques et sur la faisabilité .....	229
C.	Cas des datations réalisées par MSL Curiosity (Farley et al., 2013) .....	230
D.	Description d'une future mission .....	232
E.	Bilan .....	237
	Conclusion and future work .....	238
IX.	ANNEXES.....	247
X.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	261



# I. Introduction générale

Ce manuscrit est scindé en 3 parties. La première aborde le développement technique. Elle explique les options choisies lors des développements des autres expériences de datation in situ ainsi que les différentes étapes de développement du prototype. La deuxième partie s'oriente vers les calibrations des instruments de mesures avec des explications sur les techniques utilisées. Enfin la troisième concerne l'exploitation des données obtenues avec leurs analyses et leurs critiques. Mais pour commencer, cette introduction décrit le contexte de ce travail et les objectifs.

## 1) Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont multiples. Ils concernent des aspects techniques et scientifiques. D'un point de vue technique, il s'agit de construire un nouveau système expérimental qui permet pendant une même action la mesurer du K, de l'Ar et une estimation de la masse ablatée. Cette expérience originale est basée sur les différents instruments déjà présents (voir ci-après) et sur du matériel acquis en fonction des besoins :

- *un laser UV (déjà présent) pour ablater un échantillon et créer un plasma sans diffusion thermique*
- *un spectromètre de masse quadripolaire (déjà présent) pour quantifier l'argon libéré lors de l'ablation*
- *un spectromètre optique afin d'obtenir des spectres du plasma (LIBS) et quantifier le potassium*
- *de divers microscopes pour estimer le volume ablaté et ensuite la masse ablatée*

A partir de ce dispositif original, il a fallu établir la métrologie des protocoles, définir leurs limites et leurs points forts afin de fournir les recommandations pour de futurs développements. L'un des objectifs scientifique est de déterminer un protocole fournissant un âge absolu avec une incertitude inférieure à 15%.

## 2) Niveau de maturité technologique (TRL)

Le travail de cette thèse s'inscrit dans les premières étapes d'un projet ambitieux dont le but final est d'envoyer sur Mars un instrument pour dater les roches. L'objectif de ce travail est de définir en laboratoire la faisabilité et les capacités de cet instrument.

L'échelle de niveau de maturité technologique (Technology Readiness Level ou TRL) est une aide au management pour évaluer le niveau de développement et le transfert de technologie d'un projet. Il

est divisé en 9 niveaux (cf. la liste ci-dessous extraite de la page Wikipédia citant la DOD (2006), Defense Acquisition Guidebook). Le premier marque l'idée et le dernier le succès de la réalisation finale :

1. *Principes de base observés et rapportés*
2. *Concepts et/ou applications des technologies formulées*
3. *Fonction critique analysée et expérimentée et/ou preuve caractéristique du concept*
4. *Validation en laboratoire du composant et/ou de l'artefact produit*
5. *Validation dans un environnement significatif du composant et/ou de l'artefact produit*
6. *Démonstration du modèle système / sous-système ou du prototype dans un environnement significatif*
7. *Démonstration du système prototype en environnement opérationnel*
8. *Système réel complet et vol de qualification à travers des tests et des démonstrations*
9. *Système réel prouvé à travers des opérations / missions réussies*

L'objectif de cette thèse est de valider le niveau 3 en « démontrant le concept par expérimentation ». Ceci signifie que l'on s'intéresse plus aux résultats et à la métrologie qu'à un design miniaturisé et spatialisé du prototype. Cependant les informations recueillies lors de ce développement seront réutilisées lors des développements suivants.

### 3) Historique du projet

Ce projet est financé par la division R&T du CNES et est développé au sein de l'équipe volcanologie du laboratoire IDES. L'idée initiale du projet vient de Pierre-Yves Gillot. Associé à Jean-Claude Lefèvre dès 2009, ils rassemblèrent et adoptèrent le matériel à disposition dans le laboratoire pour réaliser une première installation destinée à tester la faisabilité de la datation K-Ar in situ. Pour cela, ils couplèrent sur une même ligne un dispositif laser pour l'extraction des éléments de la roche et un spectromètre de masse quadripolaire pour la mesure de l'argon extrait par l'ablation. Les premiers mois il leur fallu d'abord remettre en route les appareils et à les adapter au nouveau système de mesure nécessaire à l'étude.

Dans la deuxième moitié de 2010, ils ont effectué un premier cycle de mesures de l'argon extrait de minéraux sélectionnés, d'âge précambrien, pour tester la reproductibilité du signal d'argon extrait par des tirs lasers répétés, dans les mêmes conditions. Ces premiers résultats, très préliminaires, ont été présentés au congrès de l'American Geophysical Union (AGU) en décembre 2009.

Toutefois, ces premières mesures ont révélé la faiblesse du système d'acquisition des données du spectromètre quadripolaire, acquis par le laboratoire en 1995. Il a donc été remis à niveau par la société Fergutec, à Londres, qui a changé le multiplicateur et a fourni un nouveau tiroir d'électronique d'alimentation et de mesure. Si l'intervention de la société Fergutec a été très

bénéfique pour la stabilité et la luminosité du spectromètre de masse, il y a eu au premier retour de l'appareil un problème de court-circuit interne qui a obligé son renvoi en Angleterre où il est resté jusqu'au printemps 2010. L'appareil ainsi remis à niveau est beaucoup plus performant et ils ont pu présenter en juillet 2010, à la Meteoritical Society de New York, une série de résultats beaucoup plus précis permettant d'établir la reproductibilité des conditions de l'extraction par l'ablation laser, valeur qu'il fallait dès lors calibrer.

Les semaines d'indisponibilité du spectromètre de masse ont été mises à profit pour faire l'acquisition et l'assemblage de la carte de commande du laser et son asservissement au ordinateur. La commande de l'ensemble des appareils se fait donc à partir du ordinateur. La reproductibilité des conditions de fonctionnement du laser a été très améliorée par la mise en place de la nouvelle carte de commande électronique. Cependant lors du développement de cette thèse, la carte de commande de laser a été délaissée au profit d'une utilisation manuelle du potentiomètre de puissance et d'un obturateur automatisé pour avoir la meilleure reproductibilité de la puissance laser délivrée.

Mi-2010 une nouvelle cellule d'extraction a été mise en chantier. Cette cellule d'extraction permet, à partir de la matière extraite par le même tir laser, de mesurer le potassium via l'émission spectrale du plasma induit par l'ablation et l'argon par spectrométrie de masse des gaz évaporés, après purification et sélection des gaz rares. Cette cellule sera utilisée en début de thèse avant d'être modifiée (hauteur augmentée) au printemps 2012.

# II. Datation absolue et in situ de corps du Système Solaire

## 1) Pourquoi dater les objets du Système Solaire

### A. Objectif principal

L'objectif final du projet sera d'obtenir des datations absolues et in situ de roches présentes à la surface de planètes ou de satellites telluriques par la méthode K-Ar. Si les roches volcaniques visées répondent aux critères de la méthode, on obtiendra l'âge de leur refroidissement à la surface. Ces résultats seront des indicateurs déterminant pour fixer et corriger les isochrones d'âges relatifs obtenus par comptage de densité de cratères. Associées ensemble, ces deux méthodes de datations permettront à terme de comprendre plus précisément l'évolution de l'activité de cet objet et du Système Solaire dans son ensemble.

### B. Cibles potentielles

Dans le Système Solaire, les cibles potentielles sont peu nombreuses. En raison de sa proximité avec le Soleil, Mercure est difficile d'accès et extrêmement exigeant pour le matériel. Vénus avec son atmosphère si particulière ne permet que quelques minutes voire quelques heures d'activités à sa surface. Pourtant, avec son évolution comparable à la Terre primitive, Venus est un objet intéressant pour la planétologie comparative.

Mars est la cible idéale car elle possède à la fois une surface à cratérisation variée (des âges relatifs marqués et différents), des massifs volcaniques importants et un milieu environnemental qui reste favorable à l'expérimentation. Mars est aussi un haut lieu de l'investigation scientifique. Actuellement plusieurs missions ont pour but de découvrir si les conditions passées étaient favorable à la vie. Si les données répondaient favorablement cette question, il sera essentiel de mieux contraindre les chronologies martiennes par des âges absolus.

La Lune est une autre cible de choix : elle est facilement accessible et comporte de nombreux intérêts scientifiques. C'est aussi l'objet de référence pour la chronologie par densité de cratères. Mieux connaître l'histoire de la Lune et l'importance des bombardements météoritiques permettra de comprendre l'environnement de la Terre lors de cette période. Les traces de cette époque ont pratiquement disparu à la surface de la Terre puisque la tectonique des plaques, l'érosion et le climat ont considérablement fait évoluer la morphologie de la Terre. Au contraire la Lune n'a pas eu la même évolution et sa surface a conservé les événements géologiques très anciens qui ont eu lieu lors de ses premiers milliards d'années.

### C. Résumé de l'histoire de Mars

Etudier Mars, c'est une façon de comprendre le passé lointain de la Terre. En effet, contrairement à la Terre, l'essentiel de la surface martienne actuelle s'est formée lors des 2 premiers milliards d'années. L'accès aux roches terrestres des éons Hadéens (-4,5 à environ -3,8 Ga) et Archéens (-3,8 à -2,5 Ga) est extrêmement limité. C'est une période qui s'étale sur presque la moitié de l'âge de la Terre et c'est aussi au cours de cette époque, vers 3,8 Ga que la vie serait apparue sur la Terre. L'histoire martienne basée sur les densités de cratères (Scott and Carr, 1978 ; Tanaka, 1986) est classée en trois éons : le Noachien, l'Hespérien et l'Amazonien. Tout au long de ces périodes, les processus marquant la morphologie martienne ont variés en intensité (cf. Figure II-1).

Du pré-Noachien, nous n'avons que très peu d'informations. Il y avait alors une très forte cratérisation formant des bassins d'impacts de grandes tailles. La dichotomie martienne aurait pu se créer à cette époque sous l'impact d'un planétésimal. Le facteur géomorphologique le plus important du Noachien (entre 4,1 et 3,7 Ga) reste la cratérisation. D'ailleurs, le début de cet éon a comme référence la formation d'Hellas, un grand bassin d'impact. Pendant cet éon, l'activité de surface était diversifiée et très différente de ce que l'on observe aujourd'hui. Il y avait des formations de réseaux de vallées, de l'érosion, la mise en place du dôme de Tharsis (volcanisme) et des formations de phyllosilicates (Bibring et al., 2006). Les impacts de météorites marquaient fortement l'environnement de surface puisque parmi toutes les conséquences qu'ils entraînaient, ils bouleversaient momentanément (quelques années) le climat en augmentant les précipitations, les poussières atmosphériques et la température.

Après le Noachien, commença l'Hespérien où la plupart des phénomènes connus jusqu'alors diminuèrent d'intensité (volcanisme, cratérisation) voire disparurent (formation de vallée, érosion,...). De grandes exurgences d'eau formèrent des inondations. Les canyons se creusèrent

aussi. Les surfaces de cet éon contiennent aussi quelques dépôts riches en sulfates. Ils ont pu se former suite à l'altération de basaltes par des fluides riches en acide sulfurique (Madden et al., 2004). Ils ont aussi pu se former lorsque l'eau enrichie en ces produits d'altération s'est évaporée (Tosca et al., 2005 ; Tosca and McLennan, 2006).

Vers 3 Ga commence l'Amazonien. L'activité martienne va décroître. Les épisodes avec des écoulements d'eau apparaissent ponctuellement mais le refroidissement global provoque la progression des calottes polaires et des glaciers. Les canyons ne changent d'aspects que lors de grands glissements de terrains et les formations de réseaux de vallées deviennent très rares. L'activité volcanique va baisser et se concentrer sur les régions de Tharsis et d'Elysium. Selon les volumes de matériel éruptifs estimés (Greeley and Schneid, 1991) ainsi que les chronologies (Hartmann and Neukum, 2001), le taux éruptif moyen va baisser d'environ d'environ 1 à 0,1 km<sup>3</sup> par an. Cette activité est surtout épisodique. Il semblerait que des caldeiras de certains volcans soit jeunes d'environ 100 Ma voire moins (cf. Figure II-3). Par exemple, l'une des caldeiras d'Olympus Mons serait âgée d'environ 10 Ma (Hartmann and Neukum, 2001). Cependant, vu les surfaces intégrées lors des calculs, il est possible que l'erreur soit importante.

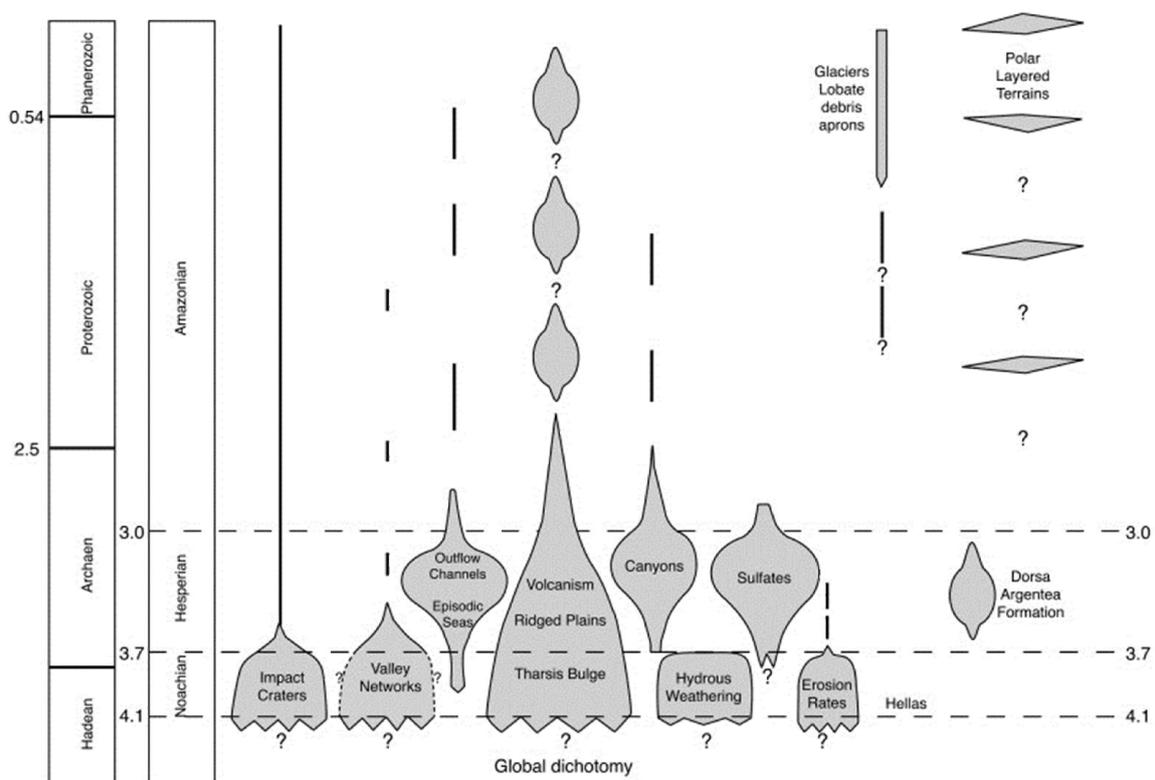


Figure II-1. Histoire géologique de Mars avec la chronologie relative des différents processus. Sur la gauche les frises géologiques terrestres (Head, 2006) et martiennes (Hartmann & Neukum, 2001). Extrait de Carr & Head, 2010.

Une deuxième façon de classer par âges les surfaces martiennes se rapporte à la présence de certains minéraux d'altérations caractéristiques de l'environnement de cette époque (Bibring et al., 2006, cf Figure II-2). Pendant le Noachien, l'environnement est favorable à l'altération des basaltes par l'eau et à la formation d'argiles, c'est le Phyllosien. Vers la fin du Noachien, Mars subit une période de transition qui fait apparaître un nouvel environnement, plus acide, formant des sulfates. C'est le Theiikien. Puis l'altération fut produite dans un milieu formant des oxydes de fer anhydres : le Siderikien.

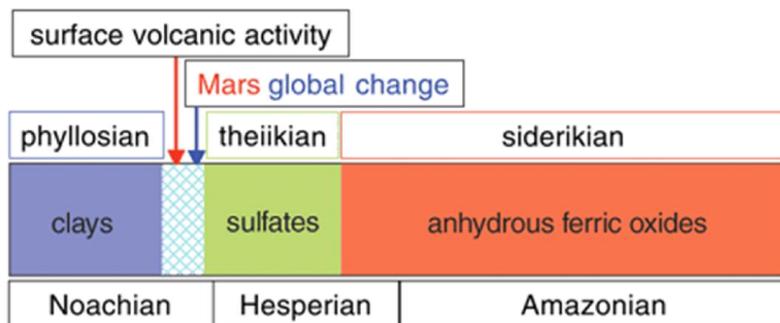


Figure II-2. Frise chronologique comparant les éons basés sur les comptages de cratère et les séquences d'altérations. Extrait de Bibring et al., 2006.

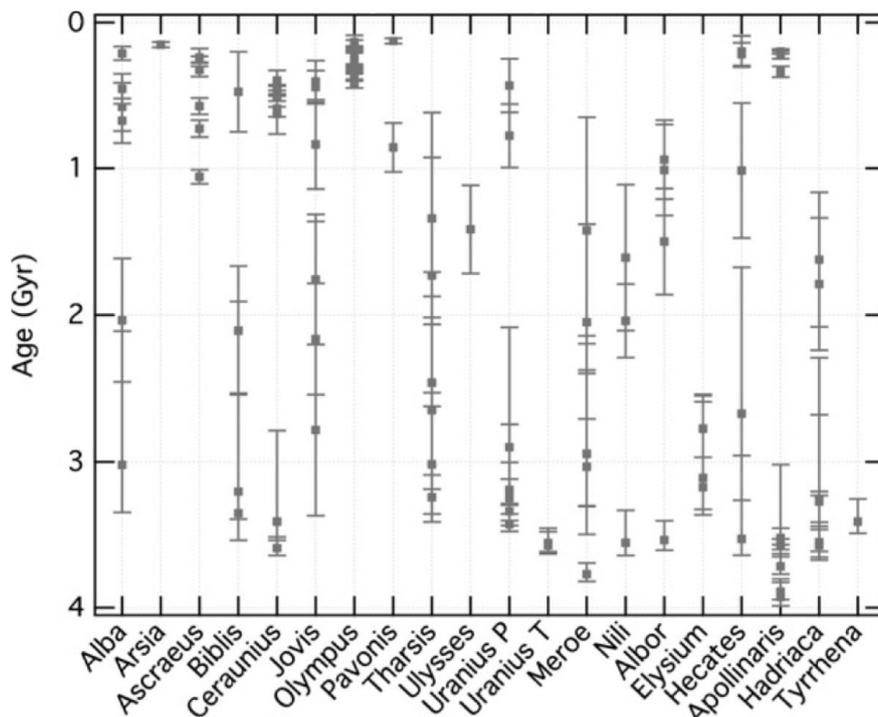


Figure II-3. Chronologie des âges possibles des caldeiras des volcans martiens. Les différents âges peuvent dû à des processus de resurfaçage. Extrait de Robbins et al., 2011

## D. Pourquoi dater Mars ?

Voici quelques-unes des questions qui portent sur la chronologie de la planète :

- *Quand l'eau liquide a-t-elle disparue de la surface ?*
- *Quand ont eu lieu les dernières activités volcaniques ?*
- *Définir la géochronologie des ères géologiques en se basant sur les éruptions qui se sont produites durant les phases de transitions*
- *Définir quand a eu lieu le « Late Heavy Bombardment » sur Mars*
- *Quand se sont formés les canyons de Valles Marineris ?*
- *Définir le ratio de cratérisation entre la Lune et Mars afin de mieux contraindre la datation par comptage de densité de cratères sur l'ensemble de la planète (Hartmann and Neukum, 2001)*

La datation de quelques sites pourrait apporter des réponses en cascade puisque certains phénomènes majeurs de son évolution sont liés temporellement.

## E. Les missions à retour d'échantillon

Face à la datation absolue in situ, l'autre approche consiste à prélever des échantillons et à les ramener sur Terre pour les exploiter avec des outils et des instruments de laboratoire performants. Ce projet ne s'oppose pas à cette approche qui donnera sûrement des âges très précis. Mais plusieurs raisons font que la datation in situ a des avantages sérieux.

Tout d'abord, on considère qu'il est plus probable de terminer le développement de ce type d'instrument avant qu'une mission de retour d'échantillon soit effective. Deuxièmement, le travail in situ est réactif. Si l'échantillon prélevé se révèle finalement inexploitable il pourra être remplacé. Si les échantillons renvoyés sur Terre présentent les mêmes critiques, ce sera définitivement « perdu ». Le troisième point est plus lié au design de ce projet : le dispositif utilisé se base sur des instruments déjà existants dont quelques caractéristiques ont été modifiées. Ceci signifie que même si dans le pire des cas où le rover ne trouvait pas d'échantillons exploitables, ceci n'empêcherait l'utilisation « classique » des instruments de base.

## 2) Données chronologiques actuelles :

### A. Datation de la Lune

Avant de comprendre comment on mesure les âges de la surface de Mars, nous devons tout d'abord nous intéresser à la Lune. D'un point de vue historique, dès 1949 Baldwin explique que les surfaces volcaniques de la Lune, les maria lunaires, sont des épanchements de laves volcaniques. Son raisonnement le conduit à proposer un lien chronologique entre les zones de densités de cratères différentes et les superpositions de ces différentes zonations. L'idée est simple : les surfaces les plus anciennes sont celles qui ont été exposées le plus longtemps aux météorites et présentent ainsi une densité de cratères d'impact plus forte qu'une surface plus jeune.

Avant de procéder aux comptages, une entreprise lente et fastidieuse, les chercheurs ont commencé par identifier des surfaces qui pouvaient représenter des unités géologiques afin de proposer une première chronostratigraphie classant des « systèmes » et des « séries ». Les comptages de densité de cratères (en anglais size-frequency distribution ou SFD) de ces unités les convertissent respectivement en « ères » et « périodes » qui apportent un indice temporel relatif. Cette technique apporte un point important : des âges relatifs.

Cependant, les incertitudes inhérentes aux comptages sont très nombreuses et encore difficiles à supprimer. C'est pourquoi la datation absolue de ces divisions grâce à la radiochronologie des roches devient primordial pour contraindre chronologiquement les unités géologiques. Dans l'absolu, il aurait surement fallu dater des plus régions dispersées sur toute la surface et appartenant aux unités des plus anciennes aux plus récentes.

Malheureusement, les datations des roches de la Lune ne remplissent pas ces conditions. Les échantillons prélevés par les missions Apollo et Luna provenaient presque tous de l'Imbrien supérieur (-3,8 à -3,2 Ga). Les basaltes rapportés par Apollo 11 ont été datés à  $3,65 \pm 0,05$  Ga par méthode  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  (Albee et al. 1970) et à 3,7 Ga en  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  par Turner (1970). C'est aussi sur la Mer de la Tranquillité (Mare Tranquillitatis) que se posèrent Apollo 16 et 17. Plusieurs missions dont Apollo 12 se posèrent sur l'Océan des Tempêtes (Oceanus Procellarum) dont la surface est principalement composée de basaltes et de brèches. Les échantillons ont été datés à 3,2 Ga ce qui les situe pendant l'Eratosthénien (-3,2 à -1,1 Ga).

Même si ces mesures ont été extrêmement bénéfiques pour améliorer la compréhension de l'histoire de la Lune, ces datations absolues ont contraints les courbes isochrones de la Lune pour des âges allant de 4 à 1 milliard d'années. Avant et après cette période, les courbes sont mal décrites.

Le South Pole-Aitken (SPA) basin et Oceanus Procellarum sont, respectivement, les unités géologiques les plus anciennes et les plus récentes et devraient être des sites prioritaires pour les prochains rovers lunaires pour les raisons cités précédemment. Si un instrument pouvait fonctionner malgré les très faibles taux de potassium présent dans les basaltes ou les anorthosites lunaires, alors les datations in situ de ces régions devraient améliorer la connaissance de l'histoire de la Lune.

## B. Méthode

La première étape est de calculer sur une unité géologique la densité des populations de cratères en fonction de leurs tailles. En reportant sur un graphique les densités de ces populations de cratères en fonction de leurs diamètres, on obtient des courbes appelées « isochrones » puisqu'elles indiquent un âge (que l'on ignore pour l'instant). L'ensemble des populations donne une courbe logarithmique décroissante à mesure que la taille du cratère augmente. Cette observation indique que la fréquence des impacts baisse à mesure que la taille de la météorite augmente. Si on affiche sur un même graphique les isochrones de deux régions d'âges relatifs différent, si l'isochrone de la surface « A » est supérieure à l'isochrone d'une surface « B », cela indiquera que la surface « A » a été plus cratérisée que la surface « B » et qu'elle est donc plus ancienne.

Ce travail de comptage et de classification des cratères lunaires est initié dans les années 70 par Shoemaker, Hait et al. (1970), Hartmann and Wood (1971) et Neukum (1975). En plus des comptages, ce travail demande une connaissance très fine du mécanisme des cratères d'impact et des conséquences sur la géologie et la géomorphologie régionale. Dans certaines zones trop réduites pour les comptages, des méthodes utilisent l'érosion comme marqueur du temps, en se basant sur le raisonnement (ici très simplifié) que pour une taille donnée, un cratère est plus jeune quand il est moins érodé, moins abrasé. Dès les années 70, l'érosion différentielle des remparts de cratères commençait à être utilisé comme repère de datation relative (Soderblom and Lebofsky, 1972 et Boyce and Dial, 1975). Pour les surfaces les plus restreintes Wilhelms et al. (1987) ont développé une méthode basée sur le diamètre des cratères ayant la pente du rempart intérieur qui était de  $1^\circ$ .

Ces comptages sont compliqués en raison des influences environnementales qui modifient les résultats. Parmi les paramètres à prendre en compte, on peut citer le taux d'érosion des cratères de

petites tailles, le comptage des cratères d'impacts secondaires, l'influence de la gravité du couple « Terre-Lune », les variations des flux de météorites, l'évolution orbitale des masses du Système Solaire etc. Ces paramètres existent aussi pour les comptages sur Mars et ils sont parfois difficiles à évoluer. En 2001, Neukum et al., ont proposé un modèle unifié de cratérisation qui s'applique à la Lune comme à d'autres objets du Système Solaire. Bien entendu, ce modèle a été appliqué à Mars.

### **C. Datation de Mars par les comptages de densité de cratères**

La mise en place sur Mars d'un modèle de chronologie par comptage de densité de cratère (Hartmann and Neukum, 2001 et Ivanov, 2001) a été élaborée en ajustant les données lunaires (modèle d'isochrones, taux de cratérisation) et en prenant en compte les caractéristiques martiennes (orbite, géologie, géomorphologie, érosion, minéralogie, altération, resurfaçage, météorites martiennes). Par exemple, en raison de son orbite et de son champs gravitationnel, Mars subi un plus grand nombre d'impacts de météorites que la Lune mais les météorites ont une vitesse plus faible. Ces paramètres influencent directement les fonctions de production de cratères de la Lune et de Mars (cf. Figure II-4).

Les erreurs liées à cette méthode peuvent être assez grandes en particulier pour les surfaces ayant possiblement 1 à 3 Ga (cf. Figure II-5). Même si les différents auteurs revendiquent un âge absolu juste pour certaines unités de surface (les plus anciennes), il reste nécessaire de croiser les mesures. Ainsi, il arrive que les deux méthodes itératives utilisées sur Mars produisent des âges différents de limites d'époques. Michael (2013) souligne que par exemple la limite de l'Hespérien supérieure, datée à partir de cratères de référence de 5 km de diamètre avec une densité de 125 Mkm<sup>2</sup> (Tanaka, 1986; Tanaka et al., 2005 et Wernet and Tanaka, 2011), vaut 3,39 Ga par l'itération Hartmann (Hartmann, 2005) et 3,61 Ga par la méthode de Neukum (Hartmann and Neukum, 2001 ; Ivanov, 2001). C'est pourquoi les datations absolues des roches martiennes sont essentielles pour calibrer la méthode de comptage de densité de cratères.

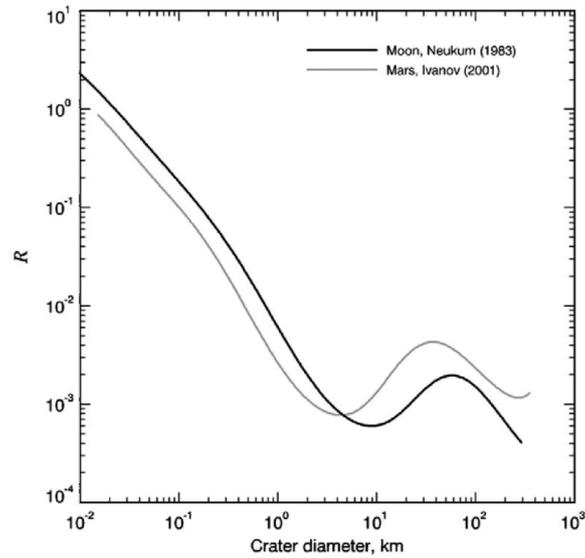


Figure II-4. Fonction de production de cratères d'impact pour la Lune (Neukum, 1983) et Mars (Ivanov, 2001) pour un âge théorique de 2 milliards d'années. Extrait de Michael & Neukum, 2010.

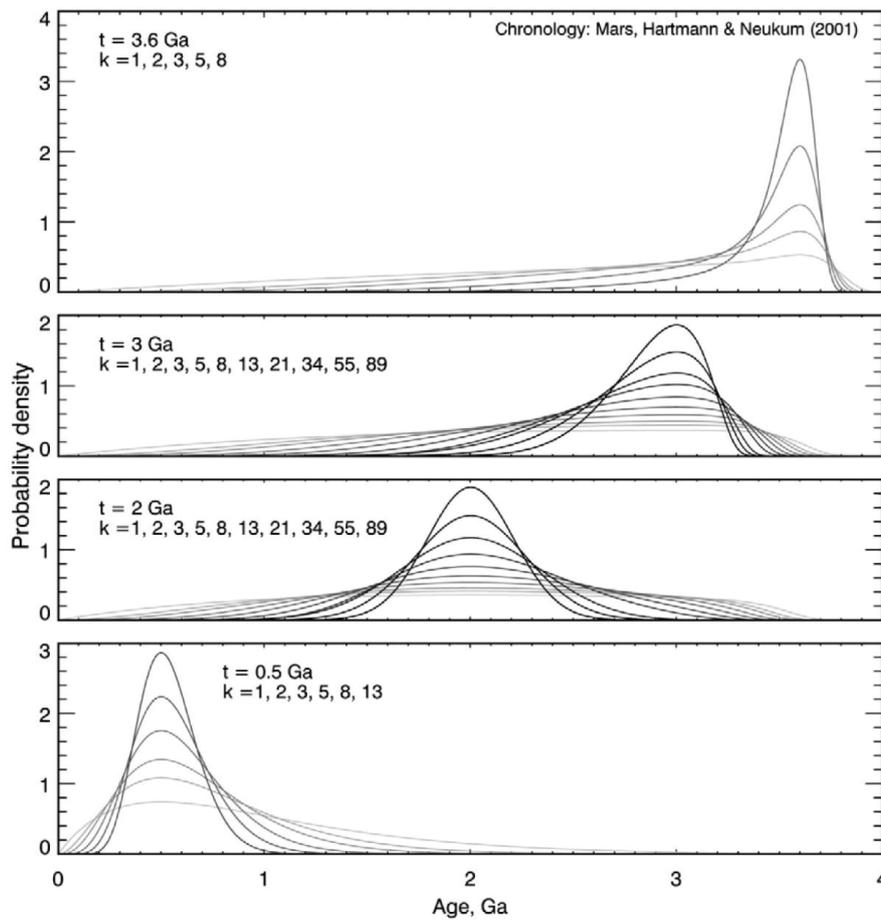


Figure II-5. Erreur statistiques pour des âges mesurés de 0.5, 2, 3, 3.6 Ga en fonction du nombre de cratères comptés ( $k$ ) et d'après Hartmann & Neukum (2001). Plus  $k$  est grand et plus la courbe est foncée.

### 3) Datations radiométriques

#### A. Principe de radiochronologie

Pour contraindre l'âge de roches et des processus géologiques qui leurs sont associés, il existe plusieurs techniques basées sur la décroissance radioactive de certains radionucléides. Toutes ces méthodes se basent sur la désintégration du radionucléide père en isotopes fils (radiogéniques). Cette désintégration suit une loi de décroissance exponentielle qui n'est dépendante que des propriétés de l'élément père. Le nombre de désintégrations de l'isotope père ( $dN$ ) au cours d'une période  $dt$  est donc proportionnel à la teneur en ce radionucléide  $N$  :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2-1)$$

où  $\lambda$  est la constante de désintégration et vaut :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} \quad (2-2)$$

avec  $T$ , la demi-vie ou période, qui correspond au temps nécessaire à la désintégration de la moitié des radionucléides pères et  $\lambda = T^{-1}$

En intégrant l'équation différentielle de la décroissance radioactive on obtient :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2-3)$$

avec  $N_t$ , la quantité d'isotope père restant à l'instant  $t$  et  $N_0$  la teneur initiale en radionucléide père.

Dans cette équation  $N_0$  et  $t$  sont inconnus mais sont accessibles si on considère l'accumulation synchrone de l'isotope radiogénique fils  $D$  à tout instant  $t$ .  $N_0$  est égale à la somme des quantités d'isotopes père et fils à un instant  $t$  :

$$N_0 = N_t + D_t \quad (2-4)$$

On déduit alors que l'équation d'âge pour la datation radiométrique équivaut à :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{D}{N} + 1 \right) \quad (2-5)$$

## B. Le couple K-Ar

Trois isotopes du potassium sont présents dans la nature sont le  $^{39}\text{K}$  (93,258%),  $^{40}\text{K}$  (0,01167%) et le  $^{41}\text{K}$  (6,730%) (Garner et al., 1975). Le  $^{40}\text{K}$  est le seul radioactif et se désintègre en  $^{40}\text{Ca}$  et en  $^{40}\text{Ar}$  (cf. Figure II-6). Les constantes de désintégration sont respectivement :  $\lambda_\beta = 4,962 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$  et  $\lambda_\epsilon = 0,5755 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$  (Steiger et Jaeger, 1977).

Soit avec l'équation (2-6) :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{D}{N} + 1 \right) \quad (2-6)$$

Avec

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_\beta + \lambda_\epsilon \\ &= 5,543 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1} \quad (T=1,25 \text{ Ga}) \\ &\quad \text{(Steiger et Jaeger, 1977)} \end{aligned}$$

$$D = {}^{40}\text{Ar}^* + {}^{40}\text{Ca}^*$$

$$D = {}^{40}\text{Ar}^* + {}^{40}\text{Ar}^* \times \lambda_\beta / \lambda_\epsilon$$

$$N = {}^{40}\text{K}$$

on obtient :

$$t = \frac{1}{\lambda_\beta + \lambda_\epsilon} \ln \left[ \left( \frac{\lambda_\beta \times \lambda_\epsilon}{\lambda_\epsilon} \right) \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right] \quad (2-7)$$

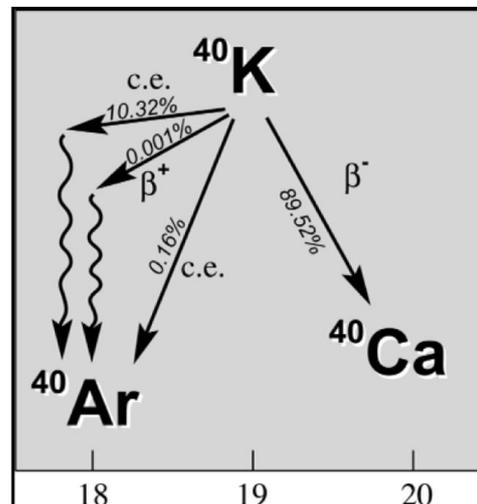


Figure II-6. Modes de désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  $^{40}\text{Ca}$  et en  $^{40}\text{Ar}$ .

L'âge est donc déterminé à partir des inconnues

$^{40}\text{Ar}^*$  et  $^{40}\text{K}$  qui sont mesurées en laboratoire.

Dans ce projet, les données obtenues ne sont pas dans les mêmes unités. L' $^{40}\text{Ar}^*$  sera obtenu en nombre d'atomes grâce à un spectromètre de masse quadrupolaire alors que le  $^{40}\text{K}$  sera déterminé indirectement, à partir des mesures du K par Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Soit :

$${}^{40}\text{K} = \% \text{K} \times 0,01 \times 0,01167 \times Na \times \left( \frac{m_a}{M_K} \right) \quad (2-8)$$

Avec Na le nombre d'Avogadro,  $M_K$  est la masse atomique du Potassium,  $m_a$  est la masse ablatée en gramme. Soit le nombre d'atomes de  $^{40}\text{K}$  correspond au %K normalisé à l'unité multiplié par son

rapport isotopique normalisé. Le tout est multiplié par le produit du nombre d'atomes défini par la constante d'Avogadro et par le rapport entre la masse ablatée et la masse atomique du potassium.

Soit l'équation utilisée dans ce travail pour obtenir l'âge des cratères ablatés et à fortiori de l'échantillon

$$t = \frac{1}{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}} \ln \left[ \left( \frac{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}}{\lambda_{\epsilon}} \right) \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{\% {}^{39}\text{K} \times 0,01 \times 0,01167 \times Na \times \left( \frac{m_a}{M_K} \right)} + 1 \right] \quad (2-9)$$

Dans ce travail, la masse ablatée ne devraient pas pouvoir être déterminée directement, nous procéderons en estimant la masse volumique  $M_v$  (ou densité) de l'échantillon ou du minéral ablaté et en le multipliant par le volume ablaté ( $V$ ) qui devra être mesuré.

$$m_a = M_v \times V \quad (2-10)$$

Soit au final :

$$t = \frac{1}{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}} \ln \left[ \left( \frac{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}}{\lambda_{\epsilon}} \right) \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{\% {}^{39}\text{K} \times 0,01 \times 0,01167 \times Na \times \left( \frac{M_v \times V}{M_K} \right)} + 1 \right] \quad (2-11)$$

### C. Aspects géologiques du couple K-Ar

Typiquement, le chronomètre K-Ar détermine quand une roche ou une phase minérale est passée sous sa température de fermeture et est devenue un milieu clos où s'accumule l'argon radiogénique. Par exemple, dans le cas de roches volcaniques, le magma formé par la fusion partielle d'un pyrolite contient de l' ${}^{40}\text{Ar}$  qui a été produit par la désintégration de  ${}^{40}\text{K}$  du manteau. Lors de la remontée progressive vers la surface, l' ${}^{40}\text{Ar}$  se dissout dans le magma par la détente de pression et en fin de parcours l'argon et les autres gaz sont diffusés dans l'atmosphère. En surface, la coulée volcanique va s'équilibrer avec l'atmosphère tout en se refroidissant. Puis le système va se fermer en ayant la composition isotopique atmosphérique en Ar ( ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 295,5$  et  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar} = 1535$  pour l'atmosphère actuelle d'après Nier, 1950). La roche se refroidissant rapidement, on peut considérer que le chronomètre K-Ar est initialisé. C'est l'âge 0. L'évolution temporelle dt du rapport isotopique de l'argon se définit selon ces équations :

$${}^{40}\text{Ar}_t = {}^{40}\text{Ar}_{am} + {}^{40}\text{Ar}_{dt} \quad (2-12)$$

$${}^{36}\text{Ar}_t = {}^{36}\text{Ar}_{am} \quad (2-13)$$

Pour les roches anciennes, l'apport d'argon atmosphérique est négligeable car il est très inférieur à 1% de l'Ar total extrait. Et comme le signal d' ${}^{40}\text{Ar}$  est déjà très faible, l' ${}^{36}\text{Ar}$  est indétectable. Pour les roches jeunes, la composante atmosphérique est au contraire importante. En effet, la quantité d'argon radiogénique y est faible et la contamination naturelle ou artificielle (lors de la préparation de l'échantillon) en argon atmosphérique est alors non négligeable. Dans ce cas, la quantité d' ${}^{36}\text{Ar}$  doit être mesurée et prise comme référence. En utilisant le rapport isotopique de l'Ar dans l'atmosphère, la déduction de la part atmosphérique pour l' ${}^{40}\text{Ar}$  suffit pour déterminer la quantité d' ${}^{40}\text{Ar}$  radiogénique.

Si cela fonctionne bien en théorie, la complexité et la richesse de l'histoire géologique est en mesure de provoquer des erreurs dans le calcul d'âge. La datation par K-Ar n'est valable que si l'on utilise une roche n'ayant pas connu d'évènements géologiques qui auraient pu rouvrir le chronomètre ou provoquer des pertes en K ou en Ar.

Les comportements physiques et chimiques de ces deux éléments sont différents, ce qui augmente les nombres de causes susceptibles de modifier la datation. L'argon est un gaz rare qui est donc chimiquement inerte. Il ne se lie à aucun réseau silicaté et est donc piégé sous certaines conditions. Cependant, il est capable de se diffuser à travers les structures minérales à conditions que la température de fermeture soit dépassée. Le K est un élément relativement mobile qui est susceptible d'être lessivé par la circulation de fluides.

Plusieurs phénomènes modifient la présence de ces éléments et sont donc susceptibles de changer l'âge :

- *Le lessivage diminue la présence en potassium alors que l'argon rester. L'âge est alors vieilli.*
- *Si lors d'une mesure il y a des inclusions de fluides, l'argon présent dans les inclusions est aussi mesuré ce qui vieillit l'âge.*
- *Si après la mise en place de la roche sa température se rapproche de la température de fermeture voir la dépasse, l'argon radiogénique jusqu'à alors accumulé s'échappe progressivement. L'échantillon daté est rajeuni. Dans le cas de feldspaths, 300 à 400°C suffisent pour que l'argon diffuse (Berger & York, 1981).*
- *Certaines roches magmatiques contiennent des restes d'argon mantellique dans des inclusions, des xénolithes ou des minéraux formés précédemment dans une chambre magmatique et qui ont été emportés de l'éruption. Tous ces apports sont susceptibles de vieillir l'âge.*

Les protocoles K-Ar classique de laboratoire comme le K-Ar sans spike (ou Cassignol-Gillot ; Cassignol and Gillot, 1982 ; Gillot and Cornette, 1986 ; Gillot et al., 2006) optimisent les tris pour n'utiliser que des phases minérales purifiées pour les datations. Grâce à des instruments et à des protocoles précis,

ils mesurent un âge avec une faible incertitude pour ce chronomètre. Puis, le résultat est extrapolé au niveau de la coulée dans le cas par exemple de reconstruction d'édifices.

## D. Pourquoi choisir la méthode K-Ar

Le choix de la méthode radiométrique à utiliser pour la datation des surfaces planétaires se base sur de nombreux critères. Dans le cas où un objectif scientifique de datation serait défini sur la planète Mars, 3 points majeurs sont à discuter :

- 1- **ACCESSIBILITE ET SENS GEOLOGIQUE** : *Il faut utiliser un élément radiogénique qui soit présent sur les surfaces cibles. Un élément majeur présent dans de nombreuses phases minérales et dans les pétrologies est idéal.*
- 2- **AGE** : *Il faut que la durée de sa demi-vie soit adaptée à l'âge attendu*
- 3- **INSTRUMENTAL** : *Il faut que les technologies mesurant les éléments père et fils soit compatibles à la mesure spatiale in situ. Il faut aussi que les limites de détections de ces instruments correspondent aux teneurs connues ou espérées des isotopes à mesurer.*

### **Accessibilité**

Sur Mars, le couple K-Ar présente de nombreux avantages puisque le potassium est un élément majeur. Il est présent dans les basaltes où sa concentration dépasse les 0,1%. Dans certaines phases minérales sa concentration peut atteindre plusieurs pour cents. Sur Mars, la concentration moyenne de K serait d'environ 0,3 - 0,4% (cf. Figure II-7), cependant la distribution n'est pas homogène. Les plaines de l'hémisphère Nord situées entre les longitudes -60°E et 180°E sont les régions les plus enrichies. Les données recueillies in situ (Karunatillake et al., 2007b) indiquent que Pathfinder avait trouvé 0,63% de K, Viking-1 et Spirit seulement 0,22 et 0,284% alors qu'Opportunity a rapporté 0,336% de K. Ces valeurs plutôt faibles pourraient être problématiques si la limite de quantification instrumentale du K était supérieure à ces concentrations. Néanmoins, il suffirait que quelques minéraux de tailles millimétriques concentrassent le K pour qu'alors, en théorie, nous trouvions des conditions favorables à la datation. Quelques mesures de Mars Science Laboratory montrent qu'il existe des cibles plus favorables même si elles sont rares. Stolper et al. (2013) a montré que le premier rocher analysé par APXS avait la composition d'une mugéarite et avait environ 2,12% de K<sub>2</sub>O.

Contrairement au K qui est un élément majeur, en général les éléments radiogéniques pères ne sont présents qu'en très faible proportion et sur des phases minérales très difficiles d'accès. Par exemple, la datation U-Pb est le plus souvent obtenue à partir de zircons qui sont des minéraux peu abondants de roches plutoniques absentes de la surface de Mars et qui ont une taille restreinte. Détecter, recueillir, extraire, préparer et mesurer in situ l'âge des zircons martien est actuellement impossible.

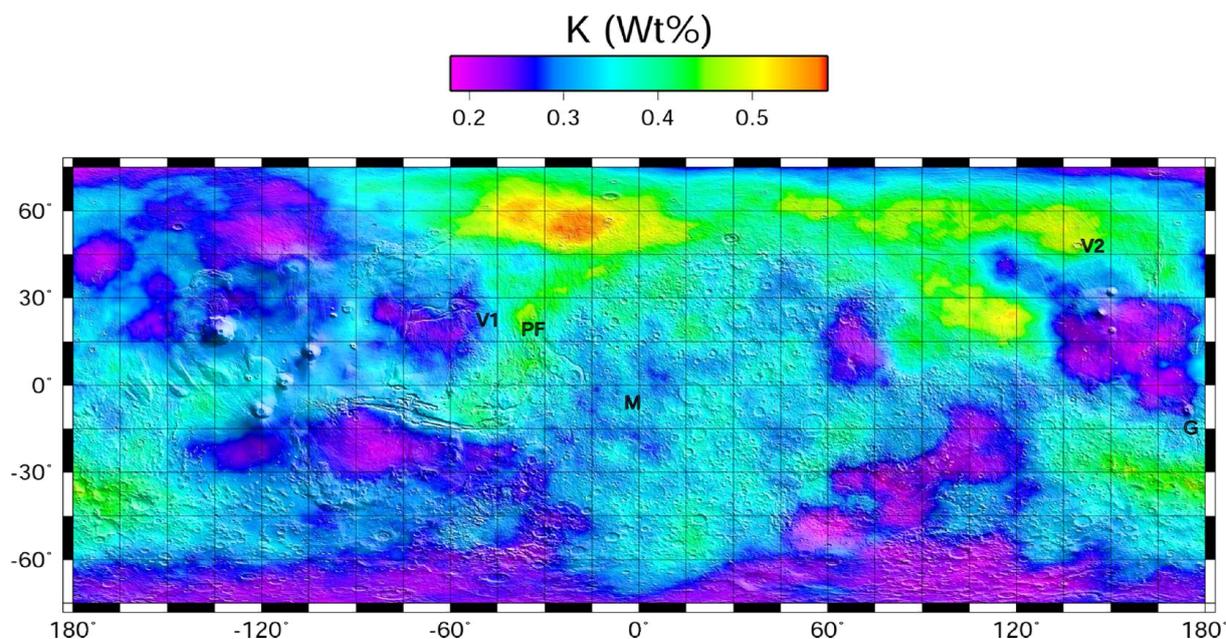


Figure II-7. Carte des teneurs en %K. Données Mars Odyssey gamma ray spectrometer. Extrait de Boyton et al., 2007.

### ***Géochronologie***

En plus de ce qui a été dit précédemment (Pourquoi dater les objets du Système Solaire), sur Mars, les massifs volcaniques ont été actifs tout au long de l'histoire de la planète (Robbins et al., 2011). Ce dernier explique que les derniers épisodes d'activités auraient eu lieu il y a 100 à 150 millions d'années (cf. figures 2 et 3) et il remarque aussi que généralement la transition entre les éruptions explosives et les éruptions effusives s'est produite entre l'Hespérien et l'Amazonien même si cette évolution s'est produit graduellement région par région sur l'ensemble de la planète.

Ces observations indiquent que l'âge à préciser de façon absolue est situé entre 100 Ma et 4 Ga. Le  $^{40}\text{K}$  ayant une demi-vie de 1,25 Ga, le couple K-Ar est idéal pour dater des roches volcaniques de ces âges.

### ***Instrumentation***

La mesure du couple K-Ar peut être réalisée à partir d'instruments différents. En général, le potassium est mesuré par spectrométrie de flamme en laboratoire. Pour des mesures in situ, des prototypes utilisent le XRS (Beagle 2), la fusion associé à des isotopes artificiels (Farley et al., 2013) ou la LIBS (Swindle et al., 2003, Cohen et al., 2012, Cho et al., 2012 et ce travail). Ces technologies ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients. Cependant elles auront toutes comme condition de faisabilité leur limite de détection et leur limite de quantification du potassium.

Quant à l'argon, gaz noble, il est classiquement mesuré par spectrométrie de masse. Le choix se porte vers un spectromètre de masse quadripolaire qui est déjà spatialisé et qui présente de nombreux avantages.

D'autres méthodes de datation d'isotopes rares d'éléments très rares (U-Pb, Rb-Sr,...) sont difficiles à mettre en œuvre car elles nécessitent des protocoles de laboratoire très lourds (plusieurs jours de préparations et de tris minutieux) et des instruments très précis. Dans le chapitre sur le développement instrumental, les différentes tentatives de développement d'instrument pour la géochronologie in situ basées sur la méthode K-Ar sont décrites (il existe aussi deux prototypes basés sur la méthode Rb-Sr (Vroon et al., 2008, Anderson & Nowicki, 2009)).

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

La technique  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (McDougall & Harrison (1988)) est actuellement la plus utilisée pour dater les échantillons volcaniques. La question d'utiliser cette approche sur Mars est souvent posée mais se heurte à de nombreux problèmes technologiques et à l'absence d'intérêt instrumental face à la technique K-Ar proposée.

La technique  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  consiste à placer un échantillon préparé pendant plusieurs dizaines d'heures dans un réacteur à neutron rapide afin d'obtenir grâce à la réaction  $^{39}\text{K} + \text{neutron}$  de  $^{39}\text{Ar}$  et la libération d'un proton. Sachant que le rapport naturel  $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$  est constant, il suffit de comparer le rapport  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  pour déterminer l'âge du chronomètre. Néanmoins, il faut aussi connaître avec précision l'efficacité du flux de neutrons (J) qui est calculé grâce à des mesures sur standards qui sont intercalés avec les échantillons inconnus. En plus de ces interactions principales, d'autres interactions liés aux isotopes du potassium, du calcium et du chlore sont à corriger afin d'améliorer le calcul d'âge. Lors des mesures, les échantillons sont chauffés par plateaux afin d'éventuellement détecter des problèmes de pertes ou d'excès d'argon. De plus, en contrôlant précisément la température et en se basant sur des modèles de diffusion, il est possible de déterminer l'histoire thermique d'un échantillon.

D'un point de vue technique, il est difficile d'imaginer l'intégration d'un réacteur à neutron rapide ou d'un système équivalent miniaturisé pour fonctionner sur un rover. Ce sont des infrastructures nucléaires très spécifiques et déjà complexes à gérer. Étant légèrement radioactifs, sur Terre il faut attendre plusieurs mois avant de pouvoir les manipuler avec sécurité. Sur le rover, le problème serait surtout d'imaginer un dispositif et du matériel électronique résistant au flux permanent de neutrons.

D'un point de vue méthodologique, il n'y a pas d'intérêt à privilégier la technique  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  face au K-Ar. Tout d'abord, la mesure d'un échantillon par  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ne suffira pas pour corriger la contamination d'Ar observée par Bogard (2009) sur les météorites martiennes. Avec des mesures multiples sur un même échantillon, comme le propose ce travail, nous pourrions sûrement mieux estimer et mieux corriger cette faible contamination mantellique. Le deuxième point, sûrement le plus important, est que nous espérons étudier sur Mars des coulées basaltiques qui n'ont pas connus d'événements tectoniques ou thermiques ayant pu les altérer. Les échantillons prélevés sur ces coulées seront alors parfaitement adaptés pour obtenir des âges par la technique K-Ar. Coulié et al (2003) démontre que les deux techniques, utilisées sur des échantillons propices à la datation, fournissent des âges concordant dans leurs incertitudes.

Au final, ces explications corroborent pourquoi les développements instrumentaux actuels n'explorent pas cette voie. Ils sont principalement orientés vers les techniques K-Ar, Rb-Sr, Pb-Pb et U-Pb. Les trois dernières techniques restent encore marginales mêmes si quelques développements sont déjà avancés comme le Laser Induced Mass Spectrometry (LIMS) de l'Université de Bern (Riedo et al., 2013). La partie suivante s'intéresse aux différents développements actuels d'instrument pour la datation in situ par la méthode K-Ar.

## 4) Les développements d'instruments pour la datation in situ

### A. Introduction et contexte historique

Depuis les années 60 et les débuts de l'exploration du Système Solaire, près d'une centaine de sondes et rovers ont envoyées sur différents planètes, satellite, astéroïdes et même comètes. Quand on observe attentivement les équipements qu'embarquèrent les atterrisseurs et les rovers qui ont été déployés dans le Système Solaire, on s'aperçoit que les instruments de géochronologie sont absents. Alors qu'en laboratoire, ce domaine est mature depuis des dizaines d'années, les mesures de datations radiogéniques directement in situ n'ont pas lieu d'être sur Terre. Ceci s'explique par la complexité de la mise en place, des besoins énergétiques de l'expérience et d'une précision qui serait a priori moins bonne qu'en laboratoire. C'est donc en combinant les connaissances et la précision des équipements « lourds » de laboratoires avec la portabilité des nouvelles technologies que l'on pourra

envisager les mesures de géochronologie in situ. Doran et al. (2004) estime que des datations K-Ar, même avec une incertitude de 20% conserveraient leur intérêt scientifique pour le cas de Mars.

A partir des années 90, les technologies des spectromètres de masses « spatialisés » permettent d'entrevoir la géochronologie planétaire. Et c'est au cours de la décennie suivante que les principaux développements de la géochronologie vont être réalisés. La première sonde équipée d'instruments susceptible de déterminer l'âge de roche à partir du K-Ar sera Beagle 2. Lancé en décembre 2003, l'atterrisseur Beagle 2 qui était le produit de nombreux universitaires britanniques, disparu dès son arrivée à la surface de Mars. Parmi sa batterie d'instruments, un spectromètre à rayon X aurait pu mesurer le taux de potassium et un spectromètre de masse de masse spécialisé pour les gaz (GAP) aurait détecté l'argon.

Sa perte relança l'idée de mener une expérience spécialement dédiée à la datation de roches martiennes in situ. Les Etats-Unis furent les principaux acteurs avec en particulier le travail au laboratoire de l'Arizona Geochronology Center impulsé par Swindle et son équipe lors du développement de l'expérience Argon Geochronology Experiment (AGE). Au Royaume-Uni, des universitaires tels que Talboys ou Barber des University of Leicester et de l'Open University conçurent une deuxième génération de l'expérience qui était embarquée sur Beagle 2. Cette concurrence s'explique facilement quand on lit le document états-unien intitulé « The Scientific Context for Exploration of the Moon » (2007, p.54) réalisé par le National Research Council. En effet il y est dit que la datation in situ est l'un des trois objectifs scientifiques les plus importants. Ceci montre bien que ce domaine ne touche pas que les planètes comme Mars, mais aussi la Lune et qu'il en est de même pour certains astéroïdes.

C'est dans ce contexte concurrentiel qu'en 2009, le CNES et le laboratoire IDES envisagent une autre approche méthodologique pour dater les roches martiennes in situ. Et c'est à peu près à la même époque que sont initiés les projets de Cohen (NASA) et de Cho (Université de Tokyo) qui ont des dispositifs expérimentaux voisins.

Avant d'aborder le travail que nous avons mené, nous allons détailler les alternatives proposées pour réaliser des datations in-situ. Ces descriptions ont pour objectif de lister les différentes expériences qui ont été développées ces 10 dernières années en K-Ar. Ces descriptions ne sont pas exhaustives puisque plusieurs prototypes n'ont pas encore fait l'objet d'articles. Cependant, ces descriptions ont pour but de synthétiser les informations les plus pertinentes afin d'avoir un état des lieux représentatif. Certains critères techniques (LIBS, diffusion thermique, mesure de volumes,...) ne sont pas développés ici car ils ont leurs places plus loin dans ce manuscrit. A la fin de cette partie, un tableau compare l'ensemble des expériences directement concurrentes à ce projet.

## B. La datation K-Ar de l'atterrisseur Beagle 2

Beagle 2 était un atterrisseur développé en Grande Bretagne sous l'impulsion de Colin Pillinger (cf. Figure II-8) de l'Open University en collaboration avec l'Université de Leicester. Il possédait une forte concentration d'instruments surtout orientés vers la recherche de la vie martienne et sur la géologie. Il fut lancé le 2 juin 2003 depuis Baïkonour avec la sonde européenne Mars Express sur laquelle l'atterrisseur était attaché.



Figure II-8. Vue d'ensemble de Beagle 3 avec C. Pillinger. Crédit: Beagle 2

La datation n'était pas un objectif principal dans le sens où un instrument n'était pas spécialement dédié à cette recherche. Les scientifiques de cette mission ont plutôt profité des capacités de deux instruments pour combiner indépendamment leurs mesures de  $^{39}\text{K}$  et d' $^{40}\text{Ar}$  pour obtenir une datation approximative. Le protocole était le suivant : après une étude préliminaire du terrain grâce aux caméras stéréo, une première batterie d'instruments aurait étudié la géologie, la minéralogie et la chimie de la roche.

Puis un outil aurait creusé sous la surface et prélevé des échantillons d'environ 100 mg. Ceux-ci auraient été portés dans le four du « gas analysis package » (GAP) et chauffés en plateau jusqu'à environ  $1000^{\circ}\text{C}$  afin de mesurer les isotopes libérés progressivement ; l'argon est mesuré lors de ce processus. Cette technique de dégazage de l'argon pose des problèmes puisque la température atteinte par le four est inférieure à ce qui est nécessaire pour fondre un feldspath ou un basalte sans fondant. En laboratoire, les datations sont acquises avec des fours dont les températures atteignent  $1500^{\circ}\text{C}$ , assurant ainsi un dégazage total de l'argon. Néanmoins, il faut modérer ce propos par le fait que la température de fusion serait plus faible avec une chimie différente. La raison pour laquelle le four n'atteint pas des températures indiquées pour la datation K-Ar s'explique par le fait que ce spectromètre de masse développé par le Planetary and Space Sciences Research Institute de l'Open University (cf. Figure II-9) a été réalisé pour déceler les différents isotopes de carbone contenus dans les carbonates.

La teneur en potassium est mesurée par le spectromètre de fluorescence X (instrument XRS, cf. Figure II-10) qui aurait analysé la composition chimique des roches et des sols.

La précision de ce protocole est d'environ 30% en moyenne (Talboys et al., 2009). Les auteurs notent d'ailleurs que les prochains objectifs seront d'améliorer la précision des instruments, en particulier pour la mesure de la masse des échantillons et dans l'augmentation de la température du four ce qui permettra d'assurer la libération de tout l'argon contenu dans l'échantillon. Selon Park et al. (2009), il existe une relation entre l'argon libéré par des échantillons (basaltes analogues de roches martiennes) et la température du four. Il indique qu'après un chauffage à 1100°C pendant une heure, environ 90% de l'argon 40 est libéré et à 1000°C c'est seulement 70% de l'argon qui est dégazé. Selon eux, une température de 1100°C serait suffisante pour ce type de mesure. Cependant pour Talboys et al. (2009) il reste nécessaire d'améliorer la température du four.

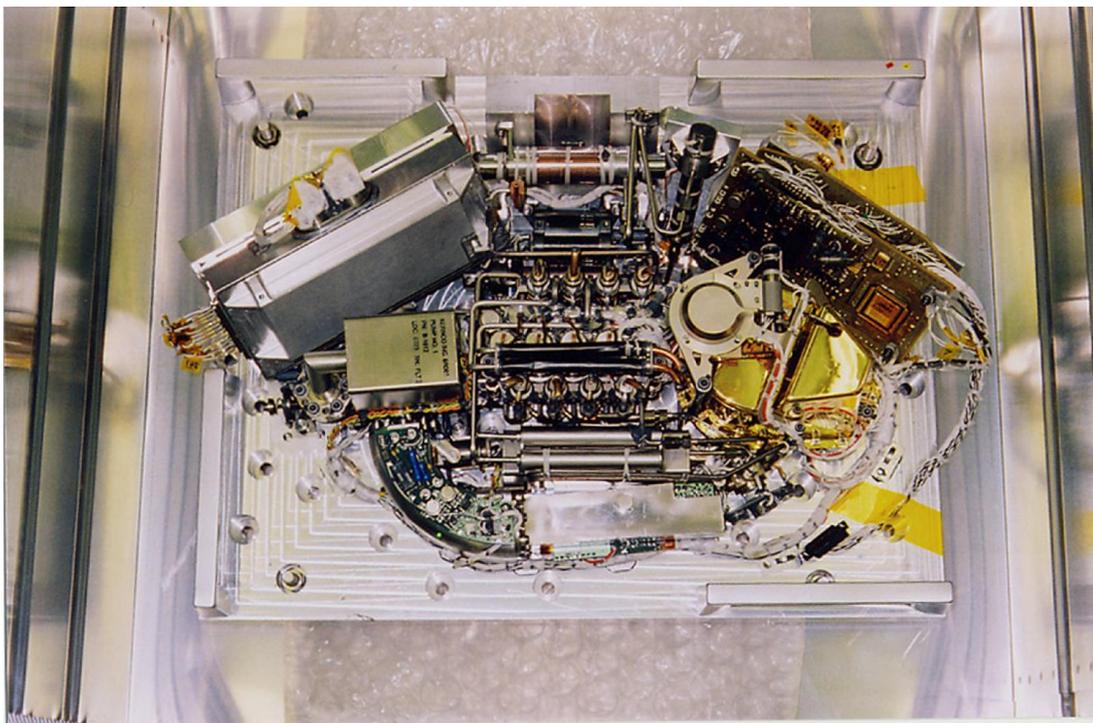


Figure II-9. Vue globale de l'instrument GAP. Crédit: Beagle 2

Il convient d'ajouter que le GAP proposait une autre alternative pour réaliser des mesures d'âges puisqu'il pouvait mesurer les taux du  $^{21}\text{Ne}$  et de  $^{36}\text{Ar}$  qui sont des isotopes issus de l'interaction entre les roches et les rayons cosmiques (CRE). Ces isotopes s'accumulent dans les roches et sont susceptibles d'être utilisés pour des mesures d'âges (Doran et al., 2004 ; Eugster, 2003).

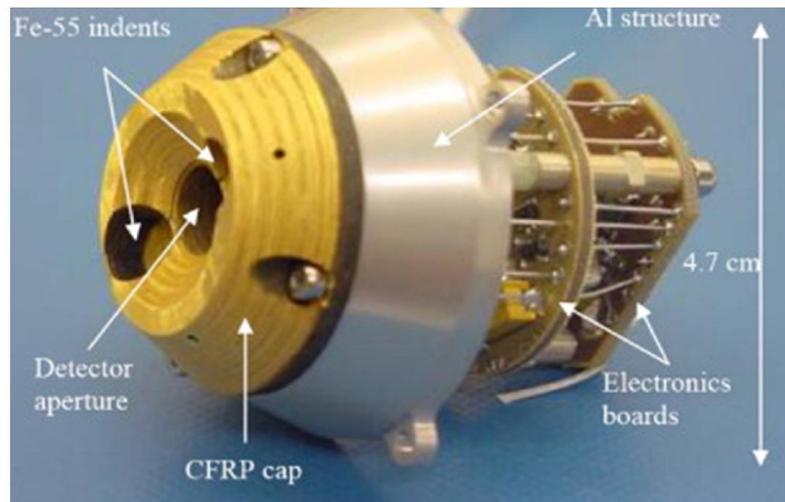


Figure II-10. Instrument XRS. Extrait de Talboys et al. 2009

**Quelques chiffres techniques :**

**Masse de l'échantillon :** 5-15 mg

**Pression (DHA-XRS) :**  $2,10^{-7}$  mBar

**Température maximum du four (GAP) :** 1000°C

**Sensibilité (GAP) :**  $0,4.10^{-4}$  Amps/mBar pour les deux coupelles de Faraday

Utilisation du GAP en mode « statique » (pompe isolée lors des mesures)

**Limite de détection estimée pour l'argon 40 :**  $\sim 10^{-10}$  cc

**Sensibilité :**  $\sim 1$  nA/nmol

**Durée expérience :** 3h XRS + 1h GAP

### C. Double-spike (JPL)

Au Jet Propulsion Laboratory (JPL), California Institute of Technology, une autre approche est engagée par K.A. Farley, J.A. Hurowitz, P.D. Asimow, N.S. Jacobson, J.A. Cartwright (publié Farley et al., 2012). Elle consiste toujours à utiliser la méthode K-Ar mais utilise une technologie très spécifique : le double-spike. Souhaitant s'absoudre des difficultés liées aux mesures de la masse utilisée de l'échantillon et aux fusions à haute température, ils proposent d'utiliser un verre enrichi artificiellement en isotopes de  $^{41}\text{K}$  et de  $^{39}\text{Ar}$  et contenant un fondant permettant la fusion à plus basse température.

L'enrichissement se fait à partir d'un silicate synthétique préparé de façon à contenir des concentrations déterminées de ces isotopes. Ce verre est le fruit du mélange de  $\frac{3}{4}$  d'un verre ayant une composition proche d'une albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) pratiquement pure et d' $\frac{1}{4}$  de  $^{41}\text{KCl}$ . Lors de la fusion, les réactions chimiques avec les gaz font qu'il se forme du  $\text{K}_2\text{O}$  qui représente au final  $7,01 \pm 0,01$  % ( $1\sigma$ ) de la composition chimique globale. A l'issue de cette préparation le  $^{41}\text{K}$  représente 96% du K total.

Le fondant utilisé est un mélange de méthaborate de lithium et de tetraborate de lithium. Il est censé avoir deux rôles : diminuer la température de fusion et diminuer le fractionnement isotopique.

Environ 150 µg de ce mélange enrichi en isotopes et de fondant est ajouté à une préparation de roche basaltique (10 mg de roche broyée et triée avec un maillage entre 100 et 500 µm) et le tout est placé dans le four sous vide. Comme pour toute mesure sous ultravide, la première étape consiste à étuver le four pendant plusieurs heures à environ 100°C pour libérer l'Ar adsorbé. Puis, la température est montée jusqu'à environ 965°C pendant 30 minutes pour tenter de dégazer tout l'Ar présent dans l'échantillon et dans le verre et ce, en limitant la perte de Potassium par volatilisation. Les différents isotopes de l'argon sont mesurés par le spectromètre de masse, puis après avoir monté à nouveau la température de chauffage (à environ 1030°C), le potassium volatilisé est détecté par méthode d'effusion de Knudsen. Ces deux séries de mesures suffisent pour dater l'échantillon.

Les résultats publiés ont été obtenus sur une tholéïte issue d'un dike doléritique des trappes de Viluy. Les plagioclases de cet échantillon ont été datés par des méthodes classiques de K/Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $351,4 \pm 5$  et  $354,3 \pm 5$  Ma. La méthode double spike a obtenu un âge de  $351 \pm 19$  Ma ce qui démontre la faisabilité du projet.

La limite principale citée par les auteurs est la volatilisation d'une faible proportion du potassium durant le dégazage de l'argon qui provoquerait un faible fractionnement des rapports isotopiques de potassium. Ils définissent l'incertitude de ce protocole expérimental à environ 6%, ce qui est faible pour la technique double spike. Ils estiment aussi qu'avec le développement de nouveaux systèmes de corrections, l'incertitude pourrait diminuer.

Lors de la publication de l'article, les mesures de l'Ar et du K étaient réalisées sur des instruments indépendants. Ils souhaitent faire évoluer le système de façon à résoudre ces acquisitions à partir d'un seul système et ainsi se rapprocher d'une conception miniaturisée.

Un autre point soulevé par les auteurs mérite attention. Après avoir daté des météorites martiennes, des shergottites, Bogard and Garrison (1999), Bogard and Park (2008) et Bogard (2009) ont montré que le manteau martien contenait une certaine quantité d' $^{40}\text{Ar}$ . Si pour un âge ancien (en milliards d'années), cette quantité d'argon est faible et ne provoquerait qu'une faible différence d'âge, sur un échantillon jeune de quelques centaines de millions d'années, l'écart serait non négligeable. C'est pourquoi Bogard (2009) propose de procéder à des mesures de datations en nombre suffisant pour obtenir un isochrone qui éliminerait cet « offset ». Ce système expérimental ne semble cependant pas être conçu pour, in fine, produire beaucoup de datations.

J'ajouterai que cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des roches présentant des caractéristiques favorables à la datation et surtout que chaque phase minérale de l'échantillon doit être globalement du même âge. Ce qui ne serait pas le cas, par exemple, dans les régions très cratérisées où les brèches sont pluri-génétiques.

#### **D. Argon Geochronology Experiment (AGE)**

Débuté en 2000, ce projet mené par T. D. Swindle est un instrument de datation développé grâce à plusieurs bourses (« An in situ Geochronology System based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Noble Gas Mass Spectrometry » (NASA PIDDP), 2000-2003, “A study of in situ chronology in the outer solar system” (JPL), 2001-2002 et “Argon Geochronology Experiment (AGE): In Situ geochronology for Mars based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Mass Spectrometry” (NASA MIDP), 2003-2006). Les collaborateurs de ce projet sont : R. Bode et A. Fennema (University of Arizona, Tucson AZ), A. Chutjian, J. A. MacAskill, and M. R. Darrach (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena CA) et S. M. Clegg, R. C. Wiens, and D. Cremers (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos NM).

Contrairement à Beagle 2, AGE est un instrument développé spécialement pour la datation in situ sur un objet éloigné du Système Solaire. Il est constitué d'un système mécanique d'échantillonnage nommé Sample Manipulation Mechanism qui est chargé de prélever des échantillons d'environ 5 à 10 mg, c'est-à-dire quelques grains et de les placer dans un barillet à 6 magasins utilisables deux fois (cf. Figure II-11).

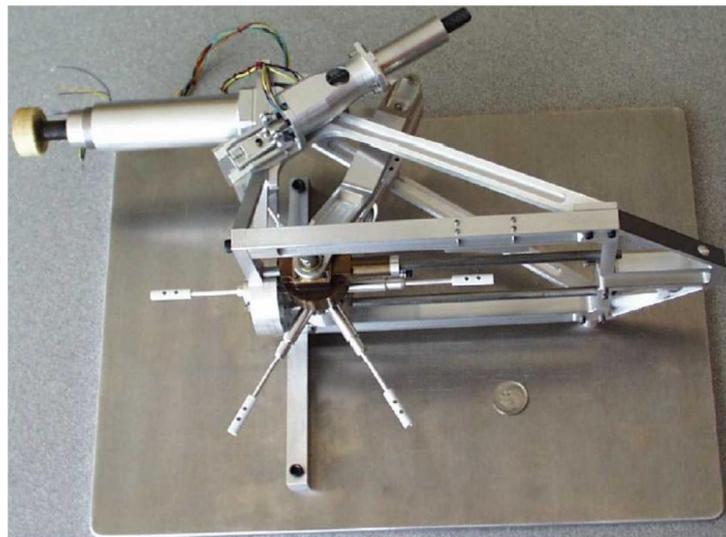


Figure II-11. Détail du Sample Manipulation Mechanism. Crédit T.D. Swindle

Les échantillons sont alors soumis aux rayons laser (Laser Nd:YAG Q-Switch, 1024 nm, 1 Hz, 20-25 mJ par pulse) afin de mesurer le taux de potassium par LIBS. Le LIBS (avec un laser à 1024nm) quantifie les principaux éléments chimiques avec environ 10% d'erreur (Knight et al., 2000) ainsi que le potassium (Rauschenbach et al., 2010). Ces valeurs tendent à s'améliorer au cours de ces dernières années puisque T. Swindle annonçait sur une présentation (PSDS IP2 2009) une précision de 5 à 7% sur le potassium. Stipe et al. (2012) démontraient aussi qu'avec certaines méthodes, et à pression atmosphérique, il était possible de descendre l'incertitude de 0,5 à 5,5% et le seuil de quantification à 35 ppm. Après le LIBS, l'échantillon est chargé dans la ligne pour pouvoir créer le vide nécessaire aux prochaines étapes. Il est placé dans un four qui serait capable d'atteindre les 1500°C avec un minimum de pertes radiatives. Les gaz libérés sont filtrés par les getters puis les gaz tel que  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$  atteignent le spectromètre de masse (QMSA) où ils sont analysés. La dernière étape consiste à mesurer le volume de l'échantillon pour calculer sa masse. Cette dernière étape aurait une erreur moyenne de 10% (Swindle et al., 2003).

En 2009, Swindle listait que les erreurs sur la mesure du K avec le LIBS était de 5 à 7%, que la mesure de l'argon avec le QMSA était d'environ 10% et que la mesure de la masse avait une erreur de 7%. L'erreur globale de l'âge serait donc de 15 à 20% et pourrait être amélioré dans le futur. De plus l'erreur devrait aussi être meilleure pour des roches plus anciennes ou par une mesure des CRE (Swindle et al., 2003 ; Swindle présentation 2009).

En 2009, le développement était bien avancé. AGE est un appareil pesant 5,7 kg pour un volume de 30 x 28 x 16 cm. L'énergie consommée va de 10 W à 180 W sur de courtes périodes quand le four fonctionne. Cette énergie est essentielle pour que 10 à 50 mg de roche atteigne 1500°C. L'amélioration du four est l'une des priorités de ce projet. La technologie utilisé est par AGE est radiative (contrairement à l'expérience de Phoenix TEGA ASTID/LSSO VAPoR qui est conductive). Ces technologies impliquent de grandes pertes de température et le chauffage du matériel voisin, ce qui aurait des conséquences sur leurs mesures. En 2009, le chauffage par laser à diode était envisagé.

Cette même année, la mesure de la masse de l'échantillon était encore problématique. Comment calculer un poids à partir d'un volume de poudre ? Il était considéré de faire fondre l'échantillon et de mesurer son volume puis de calculer sa densité. Cette méthode a une imprécision relative estimée à environ 7%. D'autres méthodes semblaient envisagées : un système piézoélectrique ou la mesure de sa fréquence de vibration, par exemple.

Pour Swindle (Communication 2009), les deux points à améliorer sont le chauffage à 1500°C de l'aliquote de quelques 10 mg d'échantillon et sa pesée. Il espérait aussi pouvoir concevoir d'autres

mesures d'âge complémentaires à partir d'autres méthodes isotopiques comme le Rb-Sr. Ce développement semble avoir été arrêté au profit du développement de l'instrument KArLE :

## E. KArLE

### *Présentation*

Depuis 2011 un projet de la NASA financé par le Planetary Instrument Definition and Development Program (PIDDP) est mené par B. Cohen au Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama. Inspiré par les travaux et les résultats du programme AGE (Swindle et al., 2003) ce projet reprends l'idée de la mesure du potassium par LIBS mais change le concept pour la mesure de l'Argon.

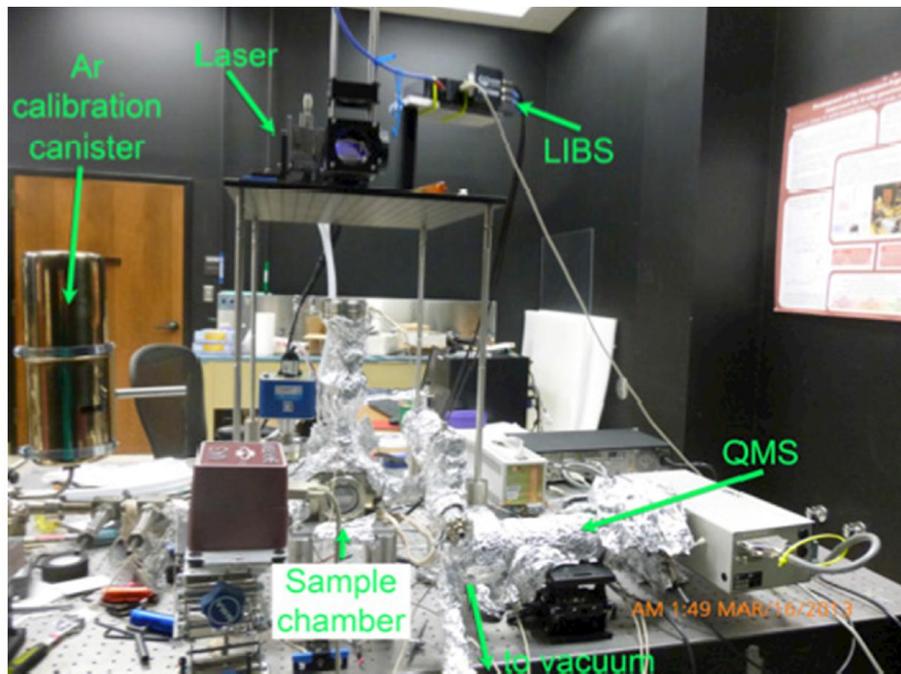


Figure II-12. Vue globale du prototype KArLE. Extrait du poster de B. Cohen présenté au LPSC 2013

Ce projet est très similaire au travail de cette thèse puisque KArLE utilise les mêmes technologies pour dater les échantillons : la LIBS pour obtenir le K (spectromètre optique Ocean Optics d'ouverture spectrale 725-820 nm avec une résolution de 0,1 nm), un spectromètre de masse quadropôle (QMS, Hiden RGA ayant une gamme spectral allant 1 à 50 AMU avec une sensibilité de  $6,03 \cdot 10^{17}$  cps/mol) pour mesurer l'Ar et un système optique (Microscope Laser Confocal Keyence ZX 200) pour estimer le volume ablaté. Comme ces expériences utilisent des technologies identiques, le montage expérimental est relativement proche (cf. Figure II-12).

Quelques différences dans le protocole sont à souligner comme la durée d'ablation, durée de purification, durée d'acquisition d'Argon, puissance du laser,... Mais la principale différence conceptuelle est la longueur d'onde du laser. Ce projet utilise un laser tirant dans l'infrarouge à 1064 nm. Cette différence implique plusieurs conséquences sur l'ablation et sur le plasma. Les spectres LIBS et le volume ablaté seront donc susceptibles d'être sensiblement différents.

### *Difficultés*

Les développements et les résultats présentés lors des différentes conférences (abstracts, posters) indiquent des difficultés similaires pour la mesure LIBS du K puisque certaines concentrations sont mal contraintes. De nouveaux standards sont recherchés afin de compléter et affiner l'étalonnage. L'autre source d'incertitude est l'importance du bruit d'argon dans la ligne due à la désorption naturelle. Parmi les améliorations envisagées, ils songent à intégrer au dispositif expérimental un microscope laser confocal pour mesurer le volume directement après l'ablation.

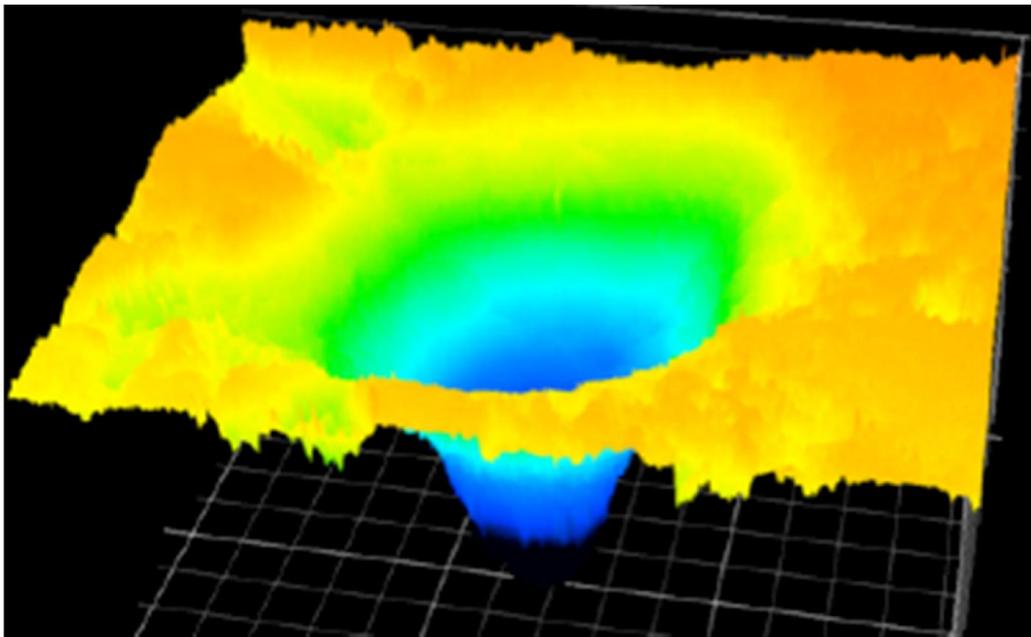


Figure II-13. Exemple de mesure de volume de cratère ablaté par le Keyence X200 de KARLE. Extrait du poster de B. Cohen présenté au LPSC 2013

La taille des cratères ablatés (cf. Figure II-13) est assez similaire aux dimensions obtenues pendant cette thèse puisqu'ils ont un diamètre d'environ 300  $\mu\text{m}$  et une profondeur pouvant atteindre les 500  $\mu\text{m}$ . La forme des cratères est similaire avec un aspect de courbe gaussienne inversée (qui est classique pour ce type de laser). Cependant, malgré les similarités de forme, l'utilisation d'un laser tirant dans l'infrarouge produit une diffusion thermique très importante dans les matériaux ce qui favorise la diffusion de l'argon. Ceci confirmerait l'information affichée sur le poster du LPSC 2013 où

était indiqué que les âges étaient systématiquement vieillis, comme si il y avait de l'Ar piégé dans l'échantillon.

### ***Résultats et perspectives***

Les résultats fournis en 2012 indiquent que pour un échantillon de Fish Canyon Tuff âgé de 28 Ma et contenant entre 8 et 10% de Potassium, KARLE fournit un isochrone de 20,6 Ma. C'est un âge avec moins de 25% d'incertitude par rapport à l'âge connu. Les tirs étant fait sur des feldspaths (sanidine), il est possible qu'une autre minéralogie ait pu donner un meilleur résultat. Les difficultés sont connues et plusieurs développements sont menés. Ils concernent les mesures du K et de l'Ar.

## **F. Projet de datation de Y. Cho, Université de Tokyo**

### ***Présentation***

A l'Université de Tokyo, Yuichiro Cho, Y. N. Miura et S. Sugita développent un système expérimental équivalent à KARLE. Le matériel et leurs configurations sont semblables (cf. Figure II-14), néanmoins la disposition de LIBS est différente puisque la lentille de collimation est placée sur le côté du plasma. Ce positionnement est original par rapport aux dispositifs de KARLE (co-axial au faisceau) et de ce travail (quasi coaxial). Ce dispositif a été choisi après qu'ils aient perçu des problèmes de dépôts de plasma sur le hublot. L'autre avantage (qu'ils avancent) est que cette disposition permet d'approcher beaucoup plus la lentille de collimation du plasma et donc d'avoir un signal plus fort.

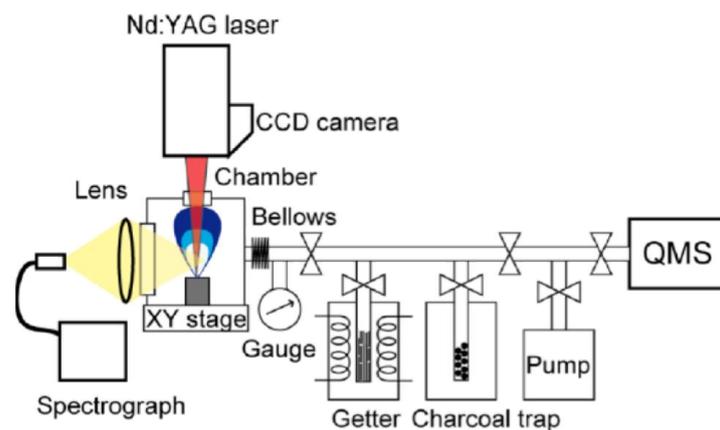


Figure II-14. Schéma du montage expérimental développé à l'Université de Tokyo. Extrait de Cho et al., 2012.

### ***Mesure K par LIBS***

Le travail de cette équipe a abouti à la calibration LIBS la plus complète des 3 systèmes expérimentaux travaillant avec la LIBS (Cho, Cohen et ce travail). La configuration utilisée se base

aussi sur un spectromètre optique HR2000+ Ocean Photonics Inc et sur un laser Nd:YAG à 1064 nm (comme KARLE) avec une durée de pulse de 6 ns et une énergie de 100 mJ se concentrant sur un spot de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La collection de standards est optimale avec 24 échantillons ayant des teneurs de  $\text{K}_2\text{O}$  allant de 30 ppm à 12 %. Les poudres de standards ont été mises en pastilles sous une presse. L'acquisition spectrale se fait en sommant 100 spectres de 1 ms (déclenché avant l'apparition du plasma), ce qui semble améliorer le rapport signal/bruit. Ils utilisent l'intensité des pics et en particulier le pic à 769,9 nm pour quantifier le potassium (à cette longueur d'onde, aucun autre élément chimique n'interfère avec ce pic). En revanche, l'écart-type n'est fait à partir que de 4 spots différents. En normalisant avec le pic de l'oxygène à 777 nm, ils obtiennent une courbe de calibration qui suit cette loi de puissance :  $I = 0,11C^{0,55} - 0,00686$  (abstract LPSC 2013, cf. Figure II-15) où  $I$  est l'intensité de K normalisée par O et  $C$  est la concentration en  $\text{K}_2\text{O}$ . La limite de quantification (LOQ) est d'environ 1% ce qui est classique pour la mesure du K. Notons qu'il y a eu une évolution de leurs perspectives sur les mesures LIBS du K. En 2012, les capacités du LIBS annoncées étaient alors meilleures (LOD : 3,6 ppm, LOQ : 12 ppm et  $I = 0,10C^{0,59}$ ) et prévoient une incertitude de 15 et 10% pour des % $\text{K}_2\text{O}$  respectivement de 1 et 7%. La raison de ce revirement pourrait être qu'ils se sont uniquement basés sur certaines équations mathématiques et que les expériences qu'ils ont réalisées depuis (sur des échantillons géologiques) ont montrés qu'il fallait amender ces valeurs.

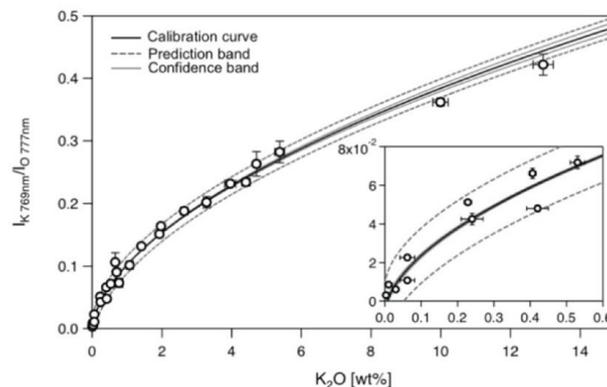


Figure II-15. Courbe de calibration du  $\text{K}_2\text{O}$ . Extrait de Cho et al., 2013

### ***Mesure de l'argon et importance de la longueur d'onde du laser***

La mesure de  $^{36}\text{Ar}$  et  $^{40}\text{Ar}$  est réalisée avec un quadrupole M-201QA-TDM Canon-Anelva. L'ablation sous ultravide par un laser IR est efficace puisqu'avec une puissance de 100 mJ et 500 à 1000 pulses, le volume ablaté est entre  $2,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,4 \text{ cm}^3$  (plagioclase) à environ  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$  (Hornblende, biotite). Cependant, Y. Cho note que l'argon mesuré est supérieur à ce qui devrait être trouvé. Il

attribut cet excès à la diffusion thermique du laser infrarouge dans le matériel. Il évalue aussi que la température monte au-delà de la température de fermeture (situé à environ 300°C pour la biotite et la hornblende) sur environ 100 à 200 µm autour de la zone ablatée.

Cho et al. (2013a) avancent que l'utilisation d'un laser UV devrait limiter le dégazage dû à la diffusion thermique. S'il déployait cette nouvelle configuration, son système expérimental se rapprocherait alors du prototype développé pendant cette thèse.

Récemment, Cho et al., (2013b) montraient qu'ils parvenaient à obtenir des âges avec entre 11 et 15% d'incertitudes respectivement sur des biotites et sur du plagioclase.

## 5) Bilan

Depuis plusieurs années, la communauté a démontré la pertinence de doter un rover d'un instrument de datation absolue in situ. De nombreuses questions scientifiques pourraient trouver des réponses grâce aux résultats de cet appareil.

Depuis l'échec de Beagle 2, les développements d'instrument pour la datation radiométrique in situ basés sur la méthode K-Ar se sont multipliés. Deux orientations se déploient. Le JPL se base sur la technologie du « Double spike ». Trois prototypes, dont ce travail, se basent sur l'association de la LIBS et de spectromètre quadripolaire pour mesurer le K et l'Ar. Cette approche à l'avantage d'être basées sur des technologies déjà spatialisées sur Mars Science Laboratory : CHEMCAM et SAM. En plus de l'Ar et du K, ces développements basés sur la LIBS doivent aussi mesurer ou définir la masse ablatée ce qui impose un instrument de mesure complémentaire ou la démonstration de la reproductibilité de l'ablation par chimie/minéralogie.

Les prototypes de Cho et de Cohen ont eu des difficultés similaires pour la mesure LIBS du K qui est complexe dès que l'on procède à l'analyse sur des échantillons hétérogènes comme les roches. Le cas de ce travail ne fait pas exception puisque la mesure LIBS constitue l'un des plus gros défis (cf. Tableau II-1).

L'un des avantages de cette technique est qu'un grand nombre de mesures peuvent être collectées à partir d'un seul échantillon, ce qui constitue un avantage certain pour l'étude géochronologique de cet échantillon. Il sera même possible, en théorie, de distinguer les âges de différentes minéralogies présentes dans une même roche et même d'estimer la teneur en argon « magmatique ». Cependant beaucoup de travail reste à faire puisque aucun de ces 3 prototypes n'a atteint le TRL 4.

Tableau II-1. Comparaison entre les 3 développements de datation K-Ar LIBS-QMS

Matériel & Caractéristiques	Y. Cho (Univ. Tokyo)	« KARLE » B. Cohen (NASA)	Ce travail
<b>Laser</b> Type	Nd:YAG Surelite Continuum	Nd:YAG	Nd:YAG GCR-130 Spectra Physics
Longueur d'onde (nm)	1064	1064	266
Energie	100 mJ	?	10 mJ
Durée du pulse	6 ns	?	14 ns
M <sup>2</sup>	?	?	?
Diamètre cratère	500 µm	300 µm	300 µm
<b>LIBS</b> Modèle	HR2000+ Ocean Photonics	HR2000+ Ocean Optics	HR2000+ Ocean Optics
Bande spectrale	? < 760 – 780 < ?	725 - 820 nm	385 – 830 nm
Résolution	?	0,1 nm	0,23 nm
Pic utilisé (K)	769,9 nm	766,4 nm	766,4 nm
Axe acquisition	Latéral	Vertical	Quasi-vertical
Protocole acquisition	100 x 1ms	?	5 à 10 x 0,5 à 1 sec
Incertitude sur K	10 à 15 %	10%	8 à 20 % en fonction de la teneur en K
Limite de détection K	0,03% (K <sub>2</sub> O) (abstract LPSC 2013)	?	0,2 ou 0,4 %K selon la normalisation
Limite de quantification K	1% (K <sub>2</sub> O) (abstract LPSC 2013)	?	0,6 à 1,2 %K selon la normalisation
<b>Quadrupole</b> Modèle	M-201QA-TDM Canon-Anelva	Hidden RGA	Fergutec
Spectre	? < <sup>36</sup> Ar – <sup>40</sup> Ar < ?	1-50 AMU	1-50 AMU
Résolution	?	1 AMU	Δm/m = 70 (40AMU)
Sensibilité	SEM = 1200 V 7,1.10 <sup>-3</sup> A/cm STP	6,03.10 <sup>17</sup> cps/mol	SEM = 1020 V 2,82.10 <sup>-21</sup> A/atomes
Limite de détection Ar	2.10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> STP	?	3,5.10 <sup>8</sup> atomes
<b>Mesure de volume</b> Modèle	?	Keyence ZX-200	Keyence ZX-200 et Interferomètre
Champs de vision	?	3308x2506 µm	3308x2506 µm
Profondeur de champ	?	10 000 µm	10 000 µm
Résolution	?	0,5 – 3,67 µm	0,5 – 3,67 µm
Volumes ablatés	3 – 4 .10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup>	?	1,5 – 5 .10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup>
Durée expérience	1 h	?	~20 min

## 6) Abstract

The surface of a planet is the witness and the result of its own evolution and its interaction with the rest of the Solar System. Tectonics, volcanoes, weathering and erosion are ones of the activities that change the morphology of the surface. The meteoritic craters relate the planet to the history of the Solar System and give relative ages as the oldest surfaces must present more craters. Firstly elaborated on the Moon, the method of crater counting used to determinate relative ages, had then been exported on Mars. However, the uncertainties due to this method can be important and it needs to be adjusted by absolute ages.

So to understand the evolution of the different events which occurred on the planet, it is necessary not only to have relative ages but also absolute ages. The solution should be to measure the age of the rocks with a specific instrument on the next generations of rover. We propose to use the K-Ar method mainly for three reasons:

- *It is based on K, a major element composing many rocks and minerals. The martian basalts contains low concentration of K, lower than 1% (cf. figure 2-7)*
- *The half-life of the  $^{40}\text{K}$  decay is 1.25 Ga which is perfect for the old ages that must be found on Mars*
- *The experimental setup used by the other absolute age method should not afford spatialization, miniaturization neither sampling*

So this project is based on the K-Ar method. Basically, the experimental setup uses a UV laser to ablate a basaltic sample put into a vacuum chamber. LIBS and QMS determine respectively the concentration of K from the light emission of the plasma during the ablation and the quantity of argon released by ablation. With the control of the laser energy, the duration of the ablation and thanks to the UV wavelength, we will be able to predict the ablated mass of various basaltic material and mineralogies. Even if it decreases the accuracy of the measure it is very beneficial to simplify the architecture of the instrument.

About the other experimental setup for absolute geochronology in situ:

Except two developments of a Rb-Sr experiment (Vroon et al., 2008, Anderson & Nowicki, 2009)), all the others were based on the K-Ar method. The first approach was designed for the Beagle lander. Nevertheless, the instrument was not especially dedicated to geochronology and was theoretically providing a 30% uncertainty on the measure (Talboys et al, 2009). The measures of K and of argon were done separately by a XRS instrument and the GAP. Finally Beagle never communicated from the surface of Mars.

Recently the JPL had started the development of a new approach. Farley et al., (2012) demonstrated a double isotope dilution technique. The idea of this project is to melt a sample of basalt with a flux enriched in isotopes  $^{41}\text{K}$  and  $^{39}\text{Ar}$  with a known  $^{39}\text{Ar}/^{41}\text{K}$  ratio. A mass spectrometer determines the relative concentration of Ar isotopes after the degassing of the sample. Then, by Knudsen effusion mass spectrometry they determine the ratio of K isotopes. Taken together, the double-isotope spike ratio of Ar and K provides an age with about 6% of uncertainties. They expect to realize many enhancements to the experimental setup. One of the main evolutions will be to combine the two measures into a single analytical instrument which was not the case before. This new setup will induce some difficulties that might change the performance of this method.

Swindle had proposed an intermediary method combining LIBS, to measure the K, and mass spectrometry to acquire Ar after degassing by heating the sample under high vacuum. The method to heat the sample was discussed between the use of an oven or a diode laser. Weighing the sample was also complex and many solutions were explored. One of the options was to measure the volume of the melted sample in the furnace. The uncertainty of the age measurement was expected to be about 15%.

By following this project, the team of the NASA Marshall S. F. C. led by B. Cohen is improving the work of Swindle by unifying the way of measuring the K by LIBS and the method to extract the argon by laser ablation before it is quantify by QMS. This project is called KARLE. By doing this, the quantity of argon released is lowered and the quantity of mass dropped from 10-50 mg to few tens of  $\mu\text{g}$ . To measure the pit volume, they plan to integrate a laser confocal microscope into the prototype, and so they will be able to acquire before and after the ablation, the surface of the sample and thus measure the ablated volume. The wavelength of the laser is 1064 nm, in infrared. This wavelength should have consequences on the released of argon due to the thermic diffusion in the material during the ablation. The first result communicated was a study on the Fish Canyon Tuff and the age of the sanidine was given with an uncertainty less than 25% (Cohen et al., 2012).

At the University of Tokyo, Cho and collaborators are developing a very similar experimental setup. K and Ar are measured by LIBS and QMS and the ablated mass is given by a laser confocal microscope. The LIBS acquisition is different as it acquires the signal from a lateral view (vertical on KARLE and sub-vertical for this work). The measure of K has a limit of quantification (LOQ) of about 1% and the calibration curve indicates a self-absorption effect (cf. Figure 2-15). Their "specialty" is to work on different mineralogies and determine the slope between the results of each mineral thus creating an artificial isochron. By doing this on biotite, hornblende and plagioclase, all previously measured, and by plotting the concentrations of K and radiogenic  $^{40}\text{Ar}$ , the slope of their experimental data gives a

good result (1.78 Ga measured compared to 1.79 known). The uncertainty of the age by mineral is about 11% on biotite and 15% on plagioclase (Cho et al., 2013). They also use a 1064 nm laser and they noticed excess of argon due of thermic diffusion (Cho et al., 2012).

By working at the scale of the laser ablation, the result of the “LIBS-QMS” experiments will be influenced by the heterogeneity of the samples. But in the same time they are able to determine by LIBS the chemistry and the mineralogy of the material and to multiply the measurements.

The experimental setup developed during this Ph.D. is quite similar to the last two prototypes developed by Cohen and collaborators and by Cho and collaborators. In the next chapter we will see how it has been designed and built and what the specificities are.

# III. Développement du dispositif expérimental

## 1) Introduction

Ce chapitre a représenté la majeure partie de mon travail de thèse. M'initiant d'abord aux sciences et aux technologies de la mesure d'argon et du LIBS, cet apprentissage s'est basé sur une bibliographie intensive et sur l'utilisation du matériel déjà présent. A l'issue de cette période de prise en main, une réflexion approfondie sur les besoins du projet a conduit au développement de nouveaux outils et à l'achat de matériel approprié. La période qui a suivi s'est axée sur le développement expérimental. Cette étape a demandé plusieurs mois de travail entre la conception, la validation, l'achat de matériel, les délais de livraison, l'installation et les tests de validation.

L'essentiel du développement du dispositif expérimental s'est déroulé au cours de la première année de thèse même si en réalité, de nombreux ajustements et modifications ont eu lieu tout au long de ces trois années. Ce chapitre reprend en partie la chronologie des étapes de construction et se poursuit par une explication détaillée des différents appareils composant le dispositif expérimental. Ce travail était très varié allant de l'assemblage du matériel pour l'ultravide sans oublier l'électronique et la programmation. Cette diversité a nécessité un véritable travail d'équipe car je n'aurai jamais pu l'accomplir seul. Je remercie à nouveau C. Boukari, J-C Lefèvre et C. Lanoé pour avoir pris le temps de m'aider, de m'écouter et d'apporter leurs idées. Le mélange des compétences a été essentiel pour élaborer l'expérience et pour résoudre les innombrables problèmes qu'il y a eu à résoudre. L'objectif de ce chapitre est d'expliquer les différentes étapes qui ont mené à l'élaboration d'un dispositif expérimental optimisé.

Contrairement aux chapitres plus scientifiques et analytiques qui suivront, le travail de développement est finalement peu mis en valeur. Les jours passés à dessiner, monter, corriger, améliorer sont peu propices à être décrits et commentés. Toutes les erreurs et les tentatives qui se sont révélées être des impasses n'ont pas été comptées et seulement quelques-unes sont expliquées dans ce manuscrit.

Avec le recul, il est possible que certaines décisions n'aient pas été les meilleures. Surement. Cependant, si ces erreurs et les aléas du développement expérimental n'avaient retardé le projet, je

n'aurai pas eu G. Barbier en stage. Hors, je sais bien que ses compétences ont été extrêmement utiles. Et que si au contraire je n'avais pas eu ces difficultés, un autre stagiaire ne m'aurait sûrement pas apporté autant, ce qui au final ne m'aurait pas emmené aussi loin.

## 2) Miniaturisation et simplification de la ligne sous ultra vide

Lors de mon arrivée, l'expérience comprenait les équipements suivant :

- *un laser*
- *une ligne sous ultra vide*
- *un quadrupôle*
- *une baie électrique (getter, commande des vannes pneumatiques)*
- *une installation informatique avec un logiciel affichant le signal du quadrupôle*

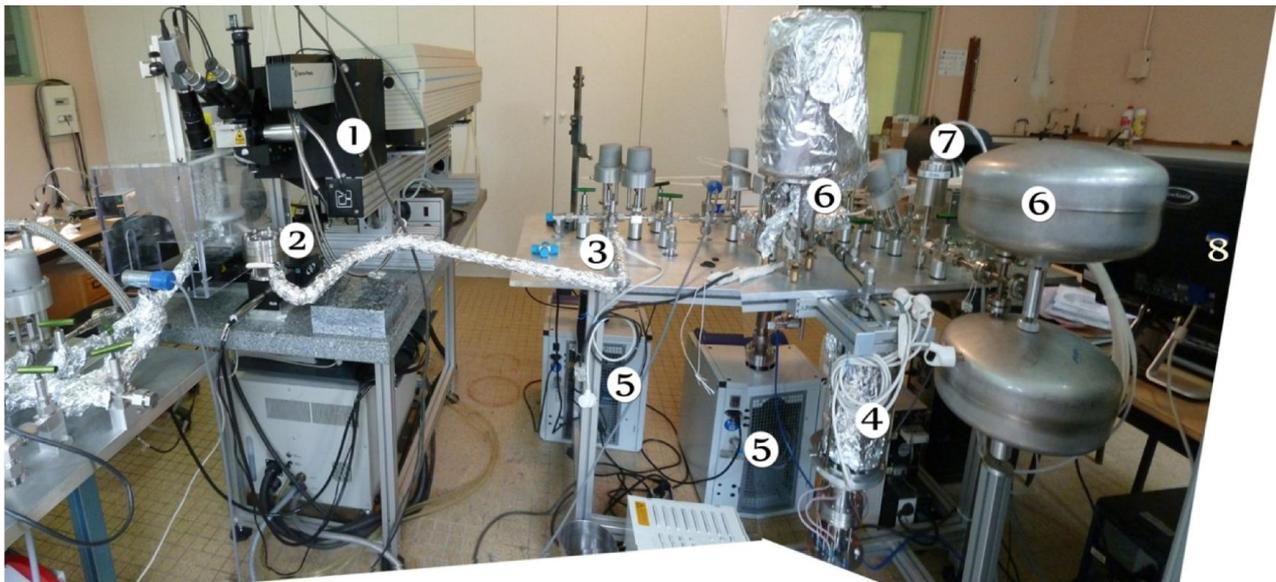


Figure III-1. Vue de l'installation d'origine : 1- Laser. 2- Hublot sur système de déplacement z. 3- Ligne sous ultra vide (à noter la longueur du bras reliant le hublot à la ligne). 4- spectromètre de masse quadrupôle. 5- Systèmes de pompage. 6- Bonbonnes de calibration d'argon. 7- Spectromètre de masse. 8- Installations informatiques.

Cette installation avait été commencée en 2009 et avait été modifiée en fonction des utilisations et des expérimentateurs. Il est important de rappeler que le laser et le quadrupôle avaient déjà été utilisés pour démontrer la faisabilité du projet (présentation New York 2010 Gillot, Lefèvre, Chassefière et Chiavassa) et que le quadrupôle avait aussi fait l'objet d'un article (Rouchon et al., 2007) démontrant l'intérêt et la capacité de ce type de spectromètre de masse pour la

géochronologie. La ligne sous ultra vide visible précédemment (cf. Figure III-1) est une reproduction modernisée d'une autre ligne utilisée par l'équipe pour mesurer l'Argon. Je nommerai conventionnellement cette ligne incomplète la « ligne four » afin de ne pas la confondre avec « ligne laser » qui a été développé dans ce travail.

Lors de mon arrivée, la ligne four n'était pas complètement terminée. Néanmoins elle pouvait détecter l'argon issu de l'ablation laser puisqu'un long bras (3) la reliait au hublot (2). L'installation initiale comprenait des équipements inutiles pour mon application (four HF qui n'est pas visible sur la photo) et des équipements complémentaires (spectromètre de masse à secteur magnétique (7), plusieurs volumes de calibration d'argon (6)). Derniers points importants : la longueur de la ligne four et le nombre des vannes installées était disproportionnés par rapport aux besoins de l'expérience laser et une partie de la ligne risquait d'être polluée par les gaz émis par les échantillons placés dans le four HF. Des modifications auraient donc été de facto obligatoires pour relier les deux lignes. Tous ces éléments m'ont poussé à réfléchir sur une ligne sous ultra vide plus simple et dédiée uniquement à ce projet. Cependant, les deux lignes resteraient, dans un premier temps, raccordées afin de profiter des volumes de calibration pour étalonner le quadrupôle de la nouvelle ligne. La ligne laser, de par sa miniaturisation sera plus efficace à pomper. Cette efficacité pourrait améliorer la fréquence de mesure de datation.

La refonte de l'expérience dans son intégralité a donc été un travail important. Le développement, la recherche de matériel, de solutions et de compétences m'ont permis de connaître avec détail chaque partie de l'expérience et d'établir un réseau de personnes et de fournisseurs dans un milieu qui m'était jusque-là inconnu. Je souhaitais me donner toutes les chances de parvenir aux meilleurs résultats en « refondant » l'ensemble du dispositif expérimental. Le fait que la zone de développement d'expérience emploie des matériaux irradiés a accru l'intérêt de déménager cette expérimentation dans une autre pièce.

La première étape a consisté à dessiner une nouvelle ligne. Pour ce travail, l'aide de Jean-Claude Lefèvre me fut précieuse car nous avons discuté des nombreuses solutions qui s'offraient à nous. C'est aussi lors de cette période que nous avons commencé à travailler en équipe avec Claire Boukari et Claude Lanoé, chacun apportant ses connaissances, ses compétences, ses idées et ses avis. Nous nous sommes concentrés sur des solutions nous permettant de résoudre les problèmes techniques et ergonomiques qui découlaient de ce développement expérimental original. Les difficultés majeures étaient de :

- *maitriser la miniaturisation de la ligne*
- *minimiser la taille du raccord souple (source de dégazage)*
- *placer de façon logique les éléments de la ligne « laser »*
- *placer les deux lignes d'expérience de façon à pouvoir les raccorder dans un premier temps tout en pensant à long terme.*
- *trouver une disposition permettant aux expérimentateurs de pouvoir utiliser sans danger le four HF pour l'ancienne ligne et le laser pour la nouvelle ligne.*

Une douzaine de plans ont été dessinés sur papier ou sur ordinateur. En voici deux exemples (cf. Figure III-2, Figure III-3) créés sur un logiciel de CAO (Solidworks). Puis viennent les dernières étapes avec l'installation (Figure III-4). Enfin voici le dispositif expérimental actuel (cf. Figure III-5) et son schéma (cf. Figure III-6).

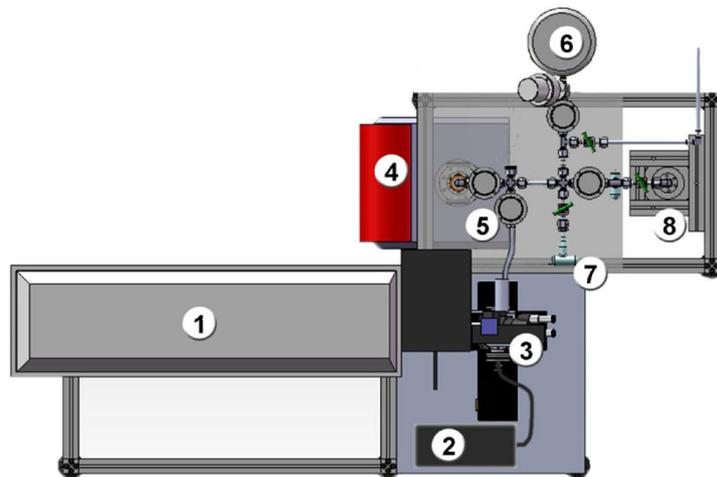


Figure III-2. 1- Laser. 2- Spectromètre optique. 3- Système optique d'origine avec dessous le hublot et le système de déplacement x, y et z. 4- Pompe. 5- Vannes automatiques. 6- Bonbonne de calibration de l'argon. 7- Getter. 8- Quadrupole.

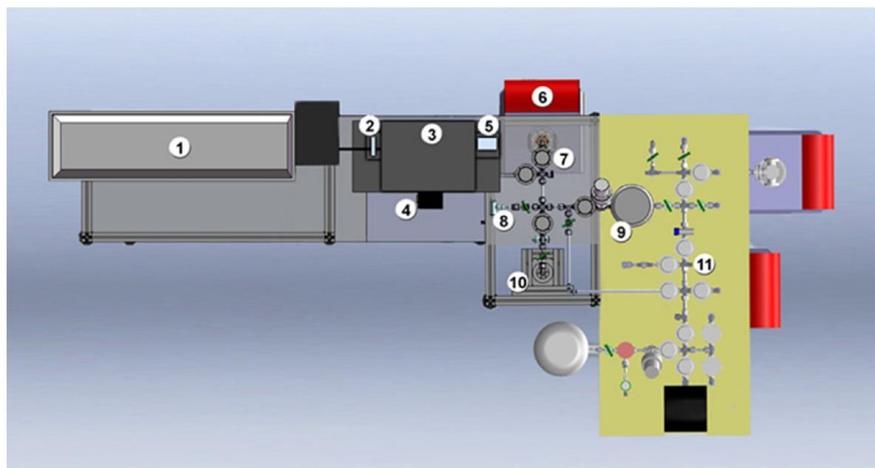


Figure III-3. : 1- Laser. 2- Obturateur de faisceau laser. 3- Boitier optique. 4- Système de déplacement x,y,z. 5- Spectromètre optique. 6- Pompe. 7- Vannes automatiques. 8- Getter. 9- Bonbonne de calibration de l'argon. 10- Quadrupôle. 11- Ligne four.

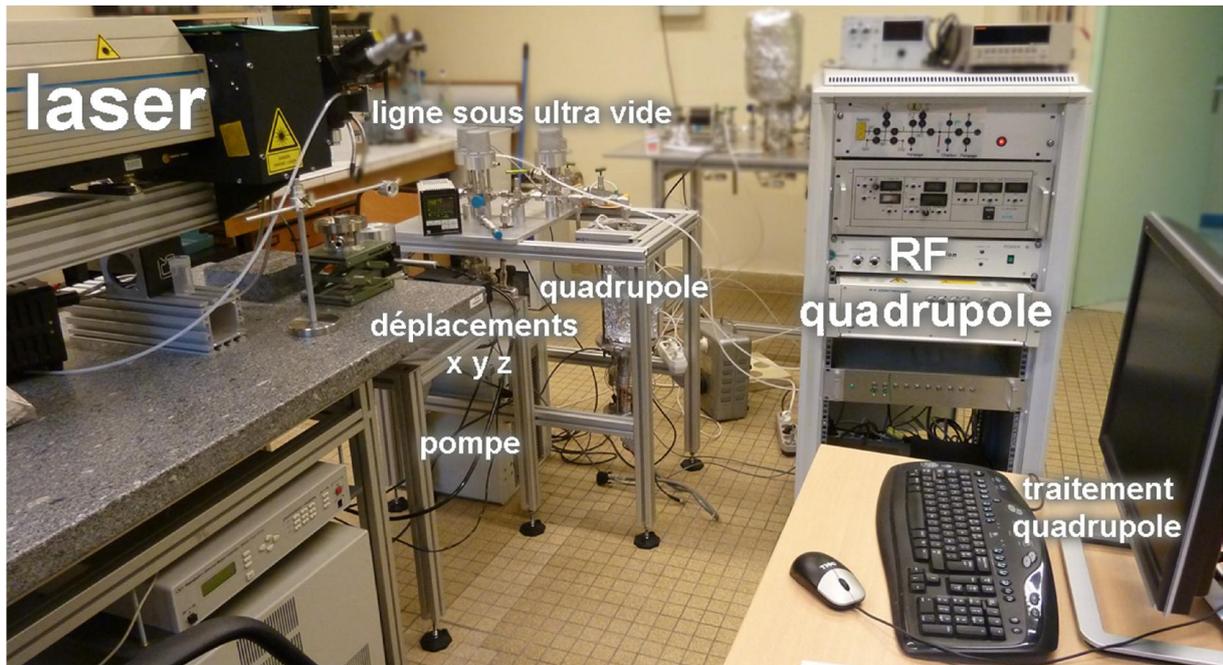


Figure III-4. Dispositif expérimental peu après son installation en avril 2011.

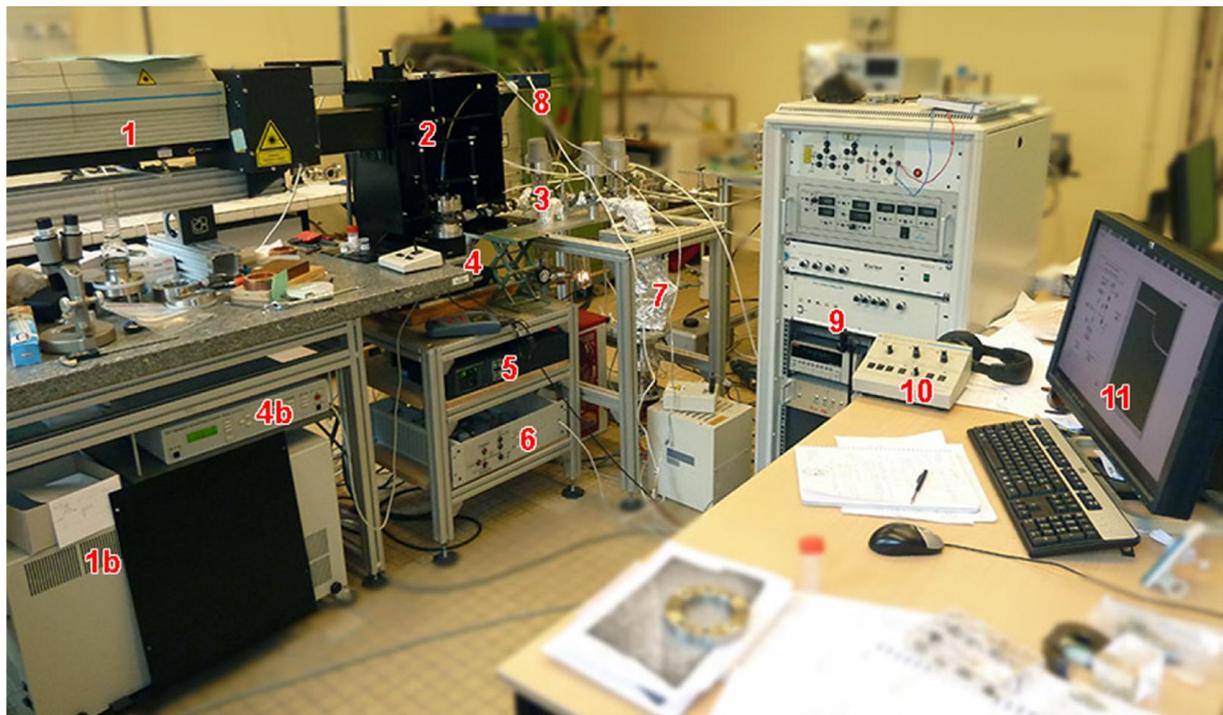


Figure III-5. Dispositif expérimental en configuration finale. 1- Laser. 1b- Alimentation laser. 2- Dispositif optique. 3- Ligne sous vide secondaire et cellule d'ablation. 4- Platinas de déplacements X, Y et Z. 5- Affichage jauge de pression. 6- Interface manuelle/automatique de l'obturateur et des vannes pneumatiques. 7- Quadrupôle. 8- Spectromètre optique. 9- Alimentation filament et RF pour le quadrupole. 10- Console de commande du laser. 11- Ordinateur de commande du dispositif expérimental.

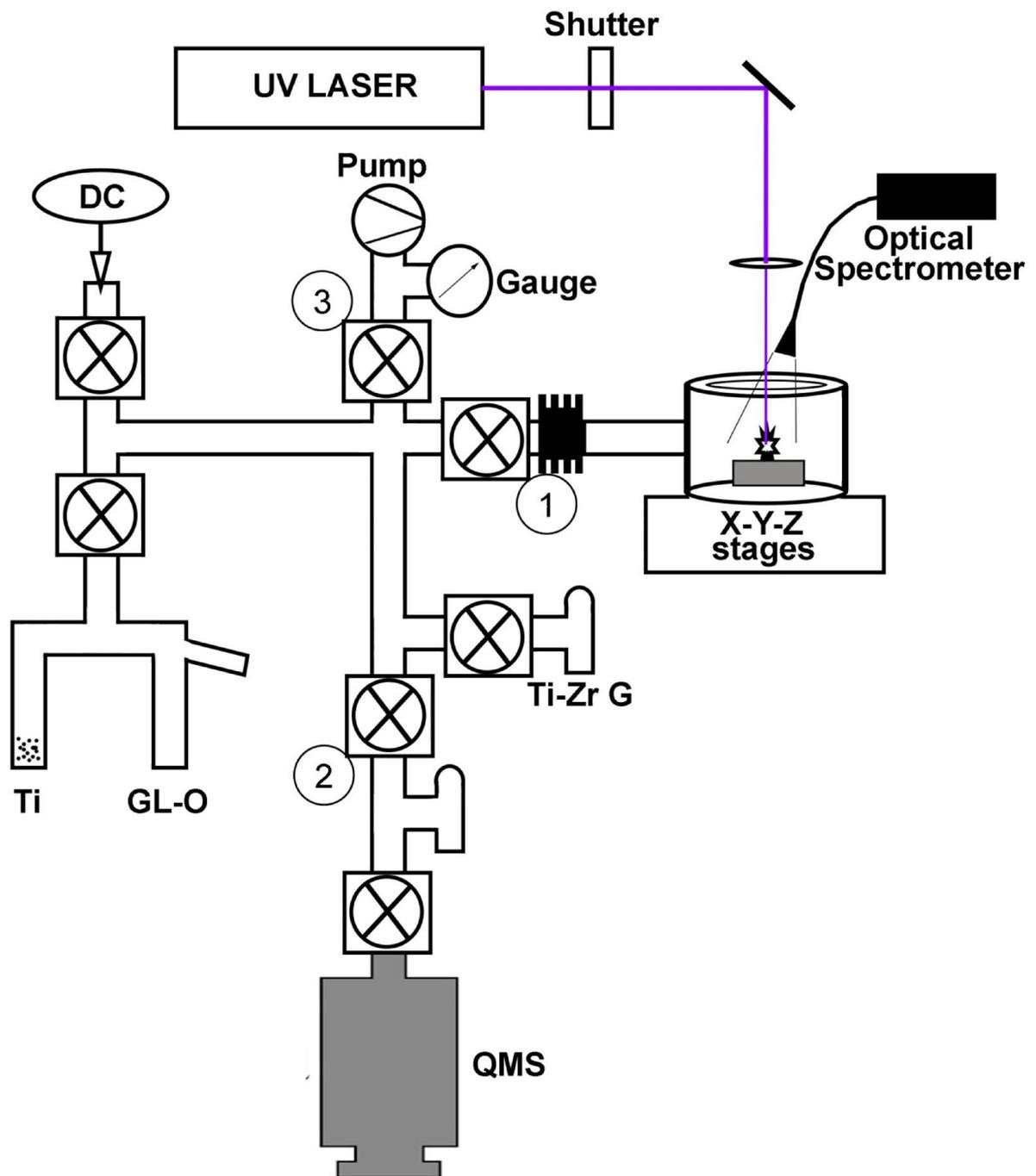


Figure III-6. Schéma du dispositif expérimental.

### 3) Développement du boîtier optique

#### A. Contexte et développements

Dès mon arrivée, j'ai compris que l'installation d'origine était inappropriée pour deux mesures extrêmement importantes : le LIBS et le volume ablaté. Le LIBS est une technique qui demande beaucoup de précision. La reproductibilité dépend de la maîtrise des paramètres qui sont à la source du plasma (laser, configuration optique, matériel cible) et de la configuration du capteur. Un travail entrepris dans la configuration de départ n'aurait pas pu respecter ces exigences.

Pour accompagner cette réflexion sur ce domaine pointu, une rencontre a été organisée en avril 2010 par Claire Boukari afin que je puisse m'entretenir avec Cyril Drag, chercheur au Laboratoire Aimé Cotton et Pascal Pariset, dessinateur industriel dans ce même laboratoire. Cette rencontre m'a fait mieux comprendre le fonctionnement du laser et m'a fait appréhender les difficultés que j'allais rencontrer. Après cette première discussion, Cyril Drag a été consulté ponctuellement pour m'aider à caractériser le laser (diamètre du faisceau, calcul de puissance,...).

Pascal Pariset a aussi participé au développement en dessinant le boîtier sur CAO (cf. Figure III-7, Figure III-8). C'est un travail conséquent qui a pris plusieurs semaines avant d'aboutir. Ce fut aussi le fruit de réflexions menées avec C. Boukari et J.-C. Lefèvre. Puisque le développement de cette interface s'est basé sur les informations, les dimensions et les contraintes de chaque élément communiqué par les fournisseurs de matériel ; nous avons dû apporter de nombreuses modifications et améliorations afin d'ajuster ensemble chacun des éléments. Et c'est autour de la trajectoire du faisceau laser puis des différents objets que s'est construit cette interface.

Une fois l'architecture définie, nous avons commandé les pièces et le matériel destiné à construire ce dispositif. Après un premier montage vérifiant que l'assemblage n'avait pas de problèmes majeurs (cf. Figure III-9) nous l'avons redémonté et nous avons fait anodiser l'ensemble du matériel (cf. Figure III-10). Cette étape est essentielle pour empêcher la réflexion des pulses laser sur l'aluminium. Puis, nous avons reconstruits l'assemblage pour l'installer à sa place entre le laser et la ligne sous ultravide.

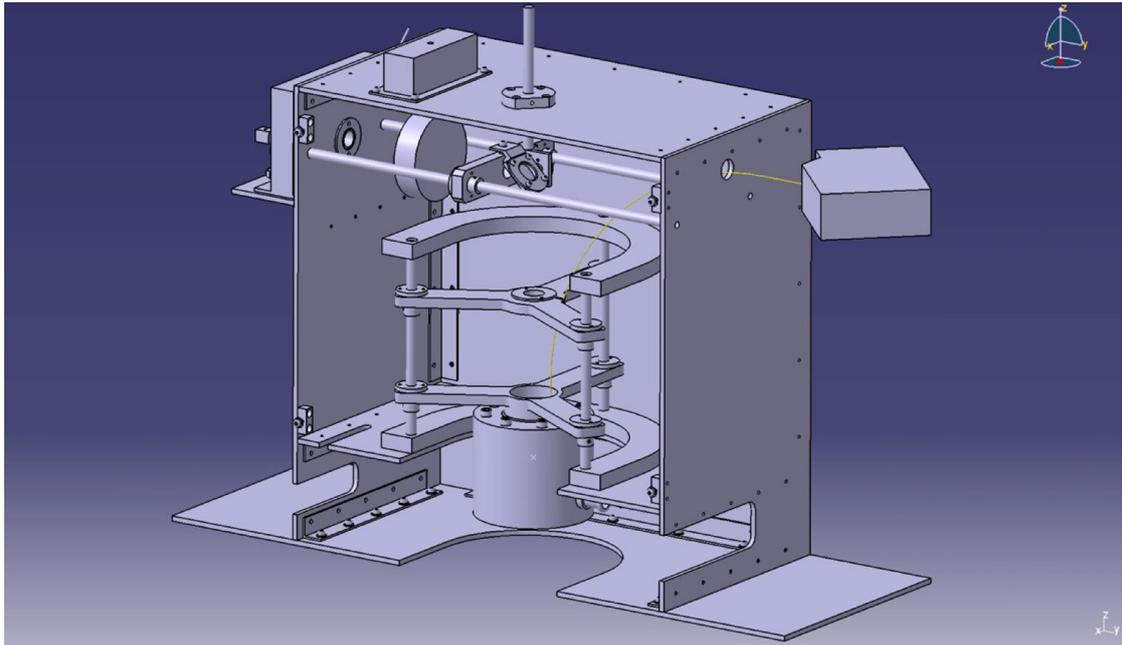


Figure III-7. Dessin technique SolidWorks du boîtier optique. P. Pariset, LAC.

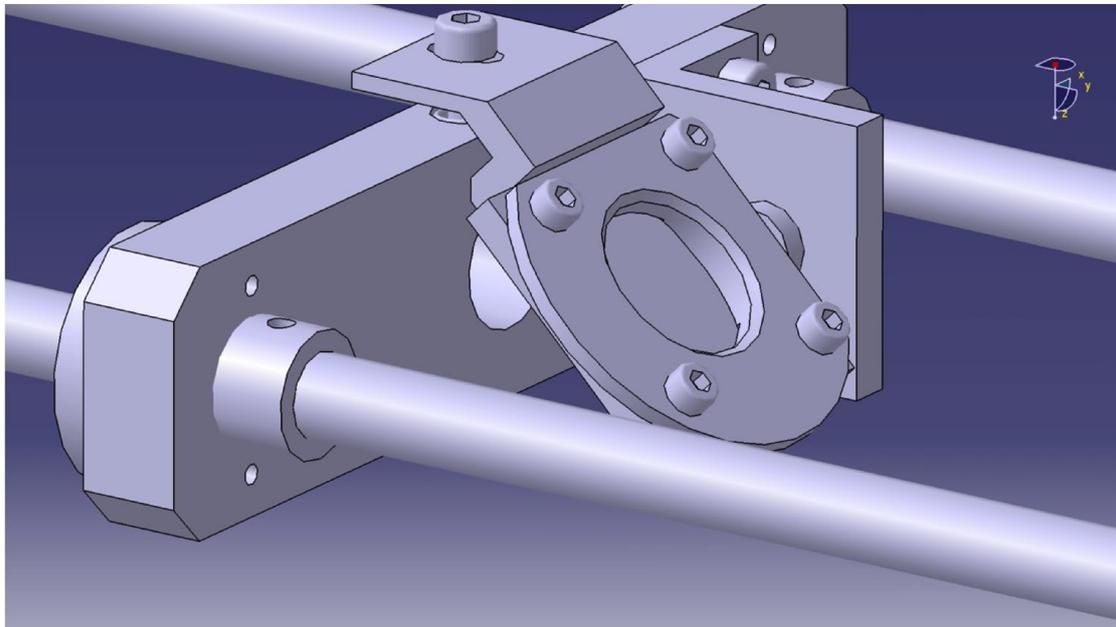


Figure III-8. Dessin technique SolidWorks du système de correction d'angle. P. Pariset, LAC.



Figure III-9. Premier montage de la structure



Figure III-10. Vérification des 40 pièces et des 180 vis avant le montage final.

## B. Sécurité

En plus d'améliorer considérablement le travail scientifique, ce boîtier optique est essentiel pour la sécurité et la santé de l'utilisateur. Sans aucune protection, le laser (de classe 4) émet un faisceau dans l'UV-C et plus précisément à 266 nm. C'est une longueur d'onde qui est très dangereuse pour l'œil et la peau. L'utilisateur porte donc en permanence des lunettes de protections quand le faisceau peut être « vu » par l'utilisateur. Ce boîtier optique cache donc l'intégralité du faisceau dans une boîte afin de l'isoler des expérimentateurs.

## C. Difficultés

Ce boîtier a été complexe à élaborer en raison de la variété et des contraintes du matériel à assembler. Sans ce genre d'assemblage il aurait été très difficile d'élaborer un protocole précis lors des mesures de datation. Cependant, un travail « manuel » avec le boîtier est aussi très difficile à parfaire, c'est pourquoi l'automatisation et l'acquisition des données ont été facilitées par la présence de G. Barbier qui a su les faire fonctionner.

## D. Description du fonctionnement

Le faisceau laser commence son parcours (cf. Figure III-11, Figure III-12) en sortant de la source (1) pour se diriger à travers un boîtier de protection (absent sur la photo) vers l'obturateur (2). Celui-ci, commandé manuellement ou depuis une interface informatique, laisse passer ou arrête le faisceau laser. La maîtrise de l'obturation est essentielle pour la reproductibilité de la mesure. Le faisceau passe ensuite dans le boîtier principal. Là, une jauge (3) peut être déployée manuellement sur l'axe du faisceau afin d'en mesurer directement sa puissance. Quand la jauge n'est pas sur l'axe du faisceau, les pulses laser atteignent une lame diélectrique transparente (5) dans le visible et réfléchissant pratiquement 100% de l'UV et donc les pulses laser. Le faisceau se dirige alors vers le nadir. Une lentille de focalisation (6) concentre le pulse laser vers l'échantillon qui est placé sous le hublot (7). Le plasma créé est observé par une caméra de surveillance (4) et surtout par une lentille de collimation (8) qui améliore le signal transmis par une fibre optique vers le boîtier du spectrophotomètre (9). Cet aménagement complexe offre le montage des objets (5), (6) et (8) sur des systèmes tous amovibles. Ceci permet une adaptation aisée en cas de changements mineurs de systèmes optiques.

## E. Description du matériel



Figure III-11. Vue globale de l'expérience. Encadré en rouge, la partie LIBS.

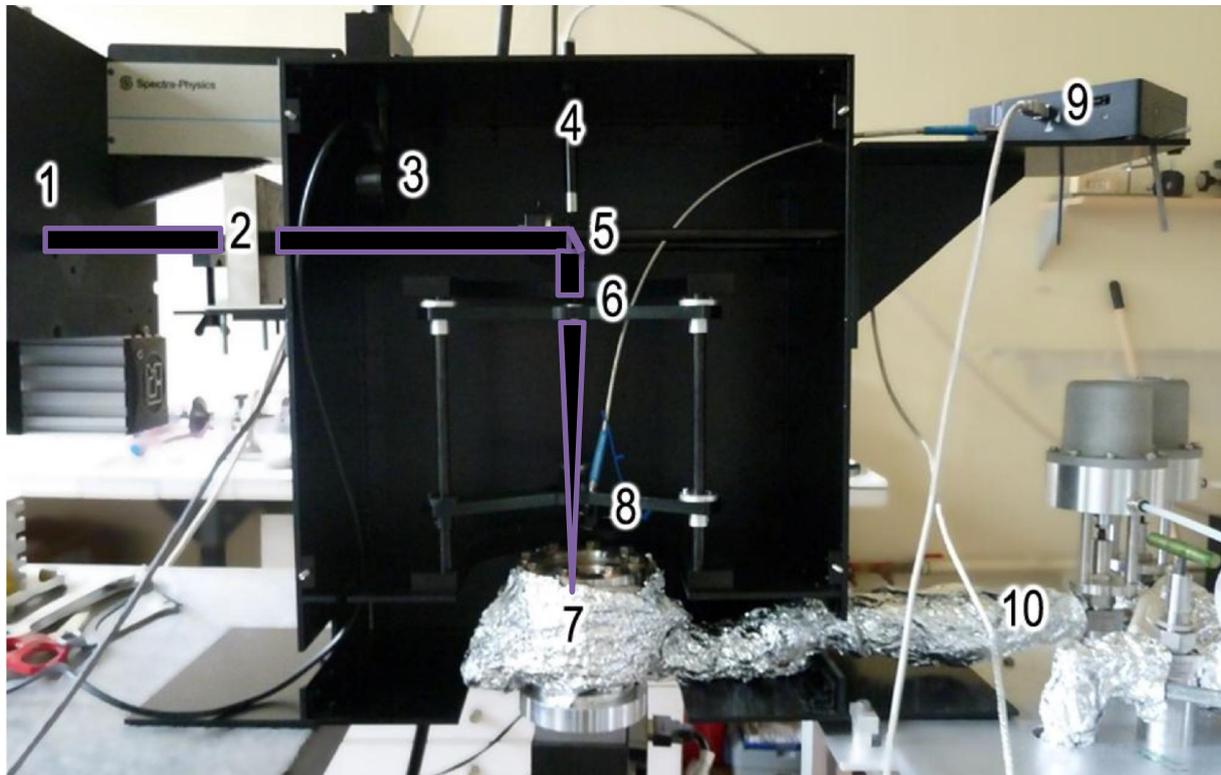


Figure III-12 En violet, le parcours des pulses laser 1- laser. 2- obturateur. 3- senseur de puissance laser. 4- caméra de surveillance. 5- miroir diélectrique. 6- lentille de focalisation. 7- hublot dans lequel l'échantillon est contenu. 8- lentille de collimation et la fibre optique. 9- spectromètre optique 10- Canalisation sous ultraviole

Le laser est décrit au chapitre sur la mesure LIBS (page 134).

### ***La configuration optique***

A la sortie du laser, le faisceau est orienté directement vers la « boîte optique » qui contrôle les pulses laser. L'obturateur se place au début du parcours. Il autorise ou non le passage des pulses laser et peut être contrôlé manuellement ou numériquement. Le faisceau UV est ensuite dirigé vers une lentille diélectrique. Cette lentille est transparente à la lumière visible et réfléchit 97,5% des photons du pulse. Le faisceau descend verticalement vers une lentille plano-convexe Melles Griot de longueur focale de 0,25m, et optimisée pour la longueur d'onde du laser (référence : PLCX-25.4-128.8-UV-266).

### ***Les hublots***

Le rôle du hublot est primordial pour cette expérience. Le hublot idéal serait parfaitement transparent à toutes les longueurs d'onde et serait parfaitement étanche. Le laser, avec une longueur d'onde de 266 nm réduit considérablement le choix en matériaux. Le hublot qui convient dans ce cas est un « fused silica ». Il peut être traité ou non pour améliorer la transparence. Ce n'est pas véritablement utile puisque les dépôts de plasma finiront inexorablement par réduire très légèrement ce gain cette transparence (cf. Figure III-13).

En plus des dépôts, les hublots définissent aussi une autre limite à l'expérience. Pour la mesure de datation, la puissance laser est importante car elle influence toutes les mesures : la masse ablatée, la quantité d'atomes d'<sup>40</sup>Ar ablaté et l'intensité du signal du plasma. Cependant, il faut maîtriser 3 points qui définissent le plafond de puissance à ne pas dépasser :

- *La nature et sa transparence définissent un seuil à partir duquel le laser est susceptible d'ablater le verre. Pour le saphir, il est arrivé de commencer à ablater le verre à 0,2W. Ce seuil est plus haut pour le « fused silica » mais par sécurité, nous ne dépasserons pas 0,1W.*
- *Plus la puissance du laser est forte et plus la quantité de matériel ablatée est grande. Si cela ne pose pas de problème à l'air libre, sous ultravide une grande partie de ce matériel se dépose sur la partie inférieure du verre. Ceci diminue sa transparence ce qui a deux incidences négatives puisqu'on a une perte de signal pour le spectromètre optique et une perte de puissance des pulses laser. Cette perte de puissance est relative puisque sur l'axe du faisceau, les pulses « nettoient » en continue et limite ainsi ces dépôts. La possibilité d'éloigner le hublot du plasma est envisagé mais cela changerait considérablement l'architecture du dispositif. Une autre « géométrie de hublot a été réalisé à cet effet ; elle n'a pas été utilisée pour ce travail.*
- *La LIBS nécessite un spectre reproductible qui ne sature pas le détecteur. Le pic d'intensité maximale évolue en fonction de la minéralogie ablatée et d'autres paramètres comme la pression, la durée d'acquisition du signal ou la puissance du laser.*



Figure III-13. Dépôts de particules lors de l'ablation. Sur cette photographie, la zone de dépôt est de couleur gris claire ce qui contraste bien avec la zone indiquée par la flèche rouge, plus foncée, où passait le faisceau laser lors des différents spots d'ablation et où le dépôt est moindre.

Définir le bon compromis entre la puissance du laser, l'ablation de l'échantillon et l'acquisition des spectres LIBS n'est pas évident. En raison des délais de réalisation de notre expérience, le choix de la puissance laser à 0,1 W a été assez subjectif car basé sur des résultats préliminaires et non exhaustifs. Même si ce choix n'est peut-être pas le meilleur, il a le mérite d'être fonctionnel puisqu'il répond à la plupart des besoins et a permis de réaliser de nombreuses mesures pour la datation dans le peu de temps qu'il nous restait après l'assemblage de notre installation.

### ***Le spectromètre optique HR2000+***

Le plasma créé par l'interaction entre le pulse laser et le matériel situé au point focal de la lentille est observé par une lentille de collimation achromatique (réf : 74-ACR) orientée vers le plasma et située pratiquement à sa verticale. Une fibre optique de 1000  $\mu\text{m}$  de cœur, construite sur mesure, relie la lentille de collimation au spectromètre optique HR2000+ Ocean Optics après 55 cm de parcours (cf Figure III-14). La gamme spectrale de ce spectromètre va de 390 nm à 837 nm pour un détecteur de 2048 pixel, ce qui donne un pixel de 0,22 nm.

### ***Configuration du spectromètre optique :***

<b>DET2B-VIS ILX-511B</b>	Detector, installed, with VIS window
<b>GRATING_#H3</b>	Grating H3, installed, select 410-440 nm, best: 350-850 nm
<b>OF1-GG395</b>	Longpass filter, installed, transmits >395 nm
<b>TUNED</b>	Start at 395 nm (stop at 790nm (limited by multiple diffraction order)
<b>SAG+UPG-HR</b>	Two AgPlus Mirrors Upgrade; installed in
<b>L2</b>	Detector Collection Lens, 2000-series spectrometers, install
<b>SLIT-25</b>	Installed optical bench entrance aperture, 25-micron width

Le spectromètre est paramétrable par l'intermédiaire de logiciel fournis. Cependant, lors de son utilisation pour la datation, seuls 2 paramètres sont gérés par les programmes LabVIEW : la durée d'acquisition et le nombre de spectres moyennés.



Figure III-14. Spectromètre optique HR2000+ Ocean Optics

### ***Obturateur***

Un obturateur de faisceau a été installé pour les raisons suivantes :

- *la sécurité*
- *l'automatisation*
- *la précision temporelle des délais d'ablation*
- *la précision spatiale des spots d'ablation*
- *la précision de l'énergie totale délivrée*

L'idée d'utiliser un obturateur est venue après avoir observé qu'en démarrant et arrêtant les « tirs répétitifs » du laser, la puissance du laser augmentait pendant environ 1 ou 2 minutes avant de se stabiliser. Dans ces conditions, si nous avons utilisé la commande du laser « Démarrage » ou « Arrêt » des tirs répétitifs, il aurait été difficile d'estimer précisément l'énergie totale délivrée pendant l'ablation et nous aurions des variations importantes de spectres LIBS. Nous avons donc convenu que lors d'une journée d'expérience, il valait mieux laisser le laser fonctionner en continu et utiliser un obturateur pour définir le début et la fin de chaque ablation. Ainsi, la puissance du laser reste plus stable et plus facile à définir.

Ce matériel est aussi essentiel pour la sécurité et pour la précision des spots d'ablation. En effet, entre chaque séance de tirs de laser, le faisceau laser doit être coupé pour pouvoir déplacer la cible

et mettre en place le senseur de puissance laser en toute sécurité. De plus, grâce à sa gestion automatique sous LabVIEW, nous contrôlons l'ouverture et la fermeture avec une précision suffisante pour connaître exactement le nombre de pulses qui sont utilisés lors de l'ablation. La référence de l'obturateur, conseillé par le fournisseur, est le LSTXY-W8-4 (nmLaser). Il s'agit de l'obturateur le plus résistant à l'UV 266nm (cf. Figure III-15).

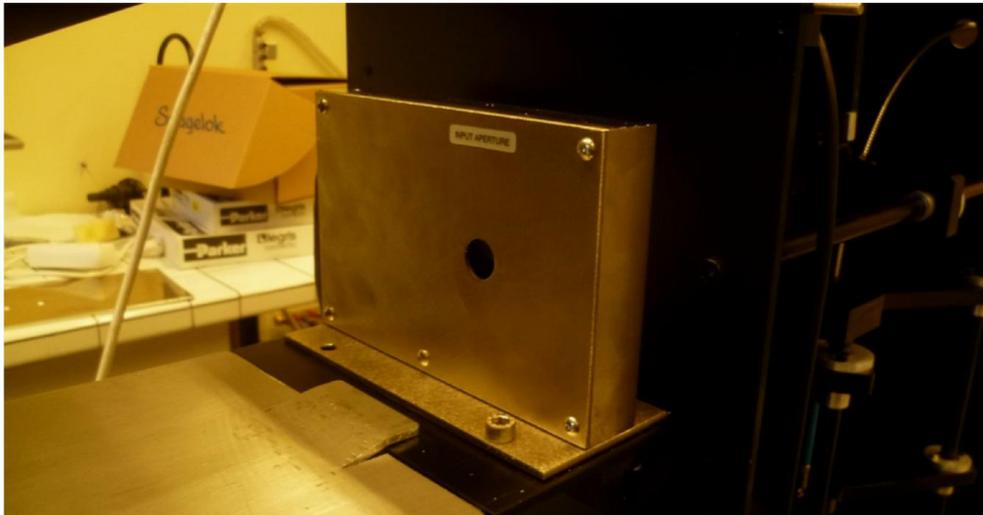


Figure III-15. Obturateur du faisceau laser

### ***Mesure de la puissance des pulses laser***

En toute logique, c'est sur l'axe du faisceau laser et après l'obturateur que l'on positionne le « laser sensor ». Ce détecteur doit avoir deux positions : une pour la mesure avec l'axe du faisceau croisant perpendiculairement la cellule du détecteur et une position en retrait pour libérer la trajectoire du laser. Afin de simplifier son installation, le changement de position du détecteur se fait manuellement depuis l'extérieur de la boîte. Cette installation simple suffit aussi pour modifier légèrement la position où le faisceau laser est capté par la cellule du détecteur, limitant ainsi les dégâts sur la cellule. Sur les conseils des fournisseurs et suite aux informations que nous leur avons fournies, nous avons acquis le modèle PE25BF-C (Ophir Photonics) pour sa haute résistance et pour ses performances de mesures.

### ***Déviatation du faisceau***

Afin de rediriger le faisceau laser sur un axe vertical, nous utilisons un miroir diélectrique (référence Melles Griot : Y4-BW-16.0-2.0-SS-45UNP) qui a la propriété de réfléchir les ondes UV (266nm) quand le miroir intercepte le faisceau à 45° (cf. illustration suivante). Le miroir réfléchit tout le faisceau UV mais est transparent aux longueurs d'ondes visibles, ce qui permet de placer une caméra d'observation sur l'axe vertical afin de surveiller le plasma et l'échantillon. Le miroir diélectrique est

placé sur un système permettant d'orienter manuellement et avec précision l'angle et l'axe du miroir pour qu'il soit à la fois avec 45° d'incidence par rapport au faisceau laser et sur l'axe du centre de la lentille de focalisation (cf. Figure III-8 et Figure III-16 position « 2 »).

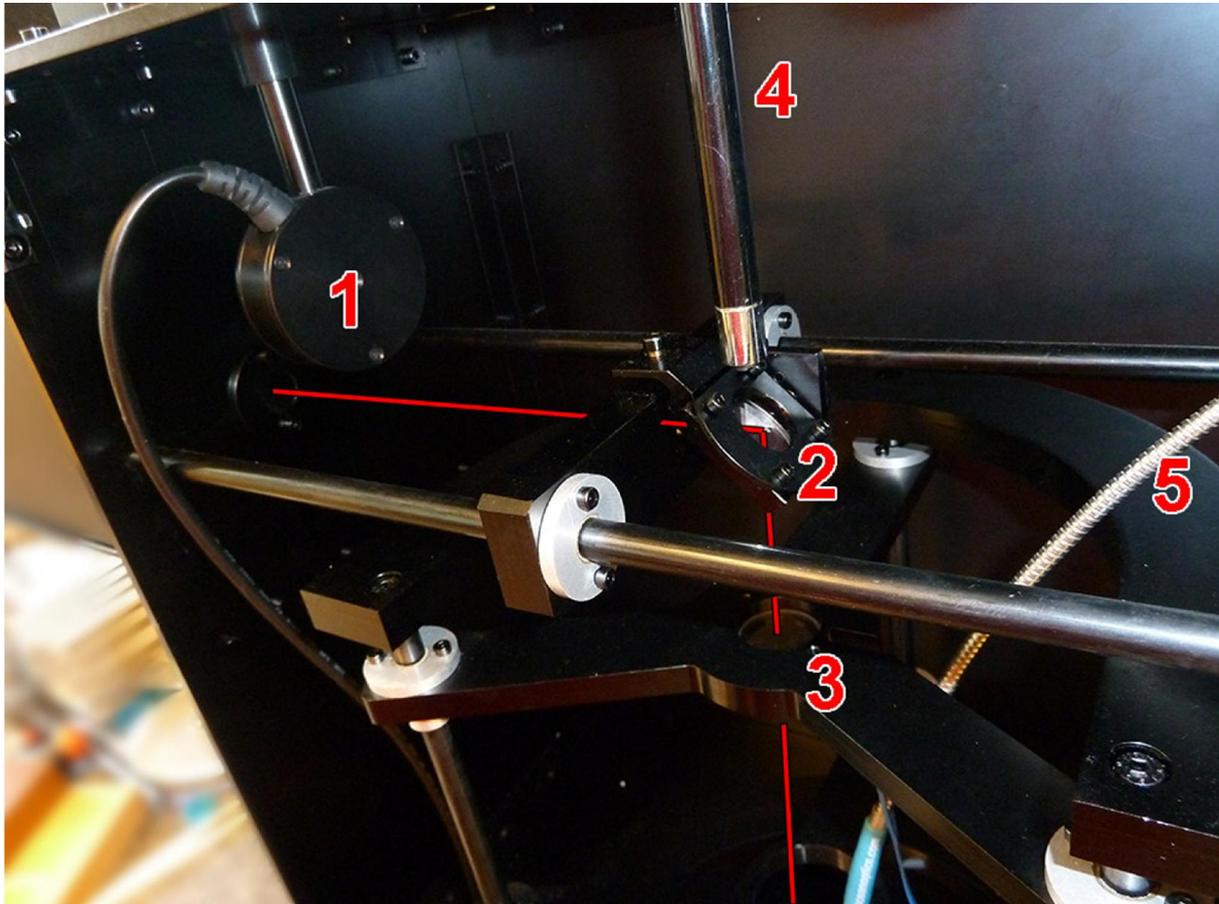


Figure III-16. Détail du système optique. Le tracé rouge représente le parcours des pulses laser 1. Jauge de puissance laser ici en position « hors parcours ». 2. Système de déviation. 3. Lentille de focalisation. 4. Caméra de surveillance. 5. Fibre optique pour le spectromètre optique.

### ***Focalisation du faisceau***

La dernière pièce optique avant le hublot est une lentille plano-convexe qui focalise les pulses laser sur l'échantillon (cf. Figure III-16 position « 3 »). Cette lentille de focalisation est très importante pour le fonctionnement de l'expérience puisqu'elle concentre l'énergie du pulse laser sur une surface réduite au niveau de son point focal. Le choix actuel d'utiliser une lentille de 25 cm de focale est lié à 2 points. Le premier est le dimensionnement expérimental : utiliser une lentille avec une distance focale plus grande imposerait d'agrandir le boîtier optique, devant la lentille de l'échantillon. En

fonction du positionnement du hublot et de la distance le séparant de la lentille, on impose aussi au hublot une énergie plus forte puisque le rapport de distance fait que le rayon y sera plus concentré. Le second point est lié à la taille du cratère qui est inversement proportionnel à la distance focale. Plus la distance focale est courte et plus le diamètre du cratère d'ablation est grand. Une distance de 25 cm offre un bon compromis puisque les cratères font entre 250 et 300  $\mu\text{m}$  de diamètre.

## 4) Les composants de notre expérience (hors LIBS)

### A. Le spectromètre de masse quadripolaire (quadrupôle ou QMS)

Ce spectromètre est un SXP Elite system produit par VG (Fisons Instruments, cf. Figure III-17). Partiellement modifié et réparé avant le début de ce travail de thèse, son électronique a été amélioré par rapport à ses capacités « sortie d'usine ». Il dispose d'un filament en Ir-Th. Les ions produits sont accélérés et orientés vers l'analyseur par un extracteur d'ion. L'analyseur a un volume conséquent (il représente le plus gros volume du dispositif expérimental). Rouchon et al, 2007, l'estiment à environ 1L (26,2 cm de long et 5,6 de large). Les 4 électrodes cylindriques en molybdène font 12 mm de diamètre. Il y a deux détecteurs d'ion : une coupelle de Faraday pour les signaux forts et un multiplicateur d'électrons (EM) pour les signaux nécessitant d'être amplifiés.



Figure III-17. Spectromètre de masse quadripolaire

Le quadrupôle quantifie la composition gazeuse de l'« atmosphère » présente dans la ligne sous ultravide. Malgré la présence de deux getters, de nombreux gaz composent cette « atmosphère ». Le quadrupôle de ce projet (SXP Elite system) identifie tous les éléments ayant une masse atomique située entre 1 et 50 Atomic Mass Unit (AMU). Les gaz majoritaires sont He, O, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar (cf. Figure V-1). Lors de ces travaux, les données proviennent toutes du Keithley branché au SEM du quadrupôle. Cette configuration offre une meilleure sensibilité, une bonne précision et une manipulation facilitée par les interfaces LabVIEW.

Le générateur de radiofréquence VG qui est associé aux électrodes est conçu pour la mesure des masse/charge (N/Z) allant de 1 à 50 AMU. La résolution intermédiaire à la masse 40 est de  $\Delta m/m = 70$ . La résolution spectrale de masse (qui définit la largeur du pic sur une largeur spectrale de masse) fournit une contribution à la mesure de l' $^{40}\text{Ar}$  inférieure à 4 ordres de grandeur.

Lors des mesures de datation, du fait de l'infime quantité d'atomes collectés (quelques dizaines à quelques centaines de milliards), l'EM est le seul détecteur utilisé. Il est connecté à une source de haute tension (Brandenburg 477 HV) qui est réglée manuellement et qui a une meilleure précision que 15 ppm durant les mesures (Rouchon et al., 2007). Un Keithley 6485 pico-ampèremètre (cf. Figure III-18) détecte les infimes variations d'intensité électrique produit par l'EM, puis ces variations sont transmises à LabVIEW via un câble GPIB.



Figure III-18. Keithley 6485 picoampèremètre

## B. Vannes pneumatiques

Le bon fonctionnement d'une ligne sous ultraviolet nécessite la présence de vannes autorisant ou non le pompage de certaines sections. Cette expérience utilise 1 vanne manuelle (pour un getter) et 4 (voire 6 au final) vannes pneumatiques (cf. Figure III-19). Ces vannes pneumatiques sont actionnées par un système d'air comprimé disponible grâce à un compresseur. Un système de contrôleur de vannes actionne leur ouverture et fermeture par commande électronique. Deux interfaces gèrent le contrôle des vannes pneumatiques : soit une interface électronique manuelle, soit l'interface numérique avec LabVIEW.

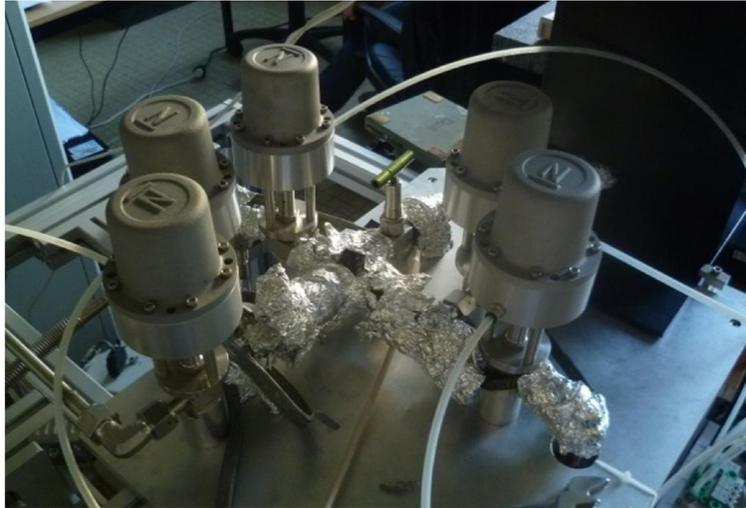


Figure III-19. Détail du système expérimental avec les différentes vannes.

### C. Getter

Afin de purifier les gaz résiduels dans la ligne sous ultravide, plusieurs getters ont été installés. Ce sont des getters fonctionnant par adsorption des gaz non noble par du Al-Zr chauffé à environ 400°C afin de piéger aussi l'hydrogène. Un getter est situé sur la partie centrale de la ligne ; il a pour rôle de la purifier en permanence et de purifier les gaz extraits par l'ablation des échantillons. Un deuxième getter purifie en permanence les gaz du quadrupôle. Un troisième sera installé sur le système qui délivrera des doses calibrées (en projet).

### D. Système de déplacement

Grâce à un système de déplacement en X, Y et Z, le choix précis du spot où aura lieu le tir est possible. Ce système est coordonné par un Newport EPS-300 (cf. Figure III-20). Il dirige 2 moteurs disposés perpendiculairement pour les déplacements horizontaux et un moteur de déplacement vertical (cf. Figure III-21). L'EPS-300 est relié à l'ordinateur par un câble GPIB ; il est contrôlé via une interface LabVIEW. De nombreuses tentatives utilisant divers logiciels ont été faites pour essayer de le contrôler par ordinateur. Mais du fait de l'ancienneté du matériel et de la lenteur des communications du contrôleur, l'efficacité et la stabilité de ces logiciels n'ont jamais été concluantes. Grâce à l'interface LabVIEW nous maîtrisons mieux ses déplacements et définissons un temps d'attente suffisamment long entre les commandes pour qu'il n'y ait presque plus de problèmes. La précision des déplacements est le  $\mu\text{m}$ , ce qui est largement suffisant pour les besoins actuels. Les spots sont en général positionnés tous les 0,5 mm ou tous les mm.



Figure III-20. Contrôleur Newport ESP-300



Figure III-21. Système de déplacement en X, Y et Z avec le système de vissage pour maintenir le hublot

## E. Jauge de pression

Quand la ligne est sous pompage, il est essentiel de mesurer la pression résiduelle. Une jauge de pression a été installée entre le système de pompage et la ligne. Avec cette position, la pression affichée est optimisée. C'est pourquoi même si nous donnons les valeurs qui sont affichées par la jauge, on peut estimer que la pression réelle à l'intérieur de la ligne et dans la chambre d'ablation doit être plus élevée. Néanmoins, quand le logiciel QuadUSB fonctionnait avec le quadropôle, il délivrait une information de pression. Une fois stabilisées, les pressions à l'intérieur du quadropôle et celle de la jauge étaient voisines (dans le même ordre de grandeur, à quelques décimales près).

## F. Turbopompe

La capacité de pompage d'une seule turbopompe suffit pour cette expérience. Le modèle utilisé est un HiCUBE Pfeiffer vacuum. Il intègre un système de pompe à membranes pour les pressions primaires et un pompage turbomoléculaire pour atteindre un vide secondaire. En pratique la pression minimale obtenue est de  $4.10^{-8}$  mbar. A l'exception des périodes de réparation ou lors de l'ouverture de la cible pour changer les échantillons, elle fonctionne en permanence.

## G. Cellule d'ablation

La cellule d'ablation ou cellule de tir, est un assemblage permettant l'interaction entre le laser et l'échantillon qui est sous vide secondaire. Il est constitué d'un hublot en silice fondue vissé par la base de la cellule, l'étanchéité étant assurée par un joint en cuivre. Il est connecté au reste de la ligne sous vide secondaire par un tube flexible Tombac qui permet à la cellule d'ablation de suivre les mouvements du système de déplacement x, y, z. La cellule est vissée sur le support afin d'éviter la rotation de la cellule lors de mouvements (cf. Figure III-22).

L'échantillon à dater est placé sur une structure en aluminium qui facilite le positionnement et l'ajout de standards pour la calibration LIBS.

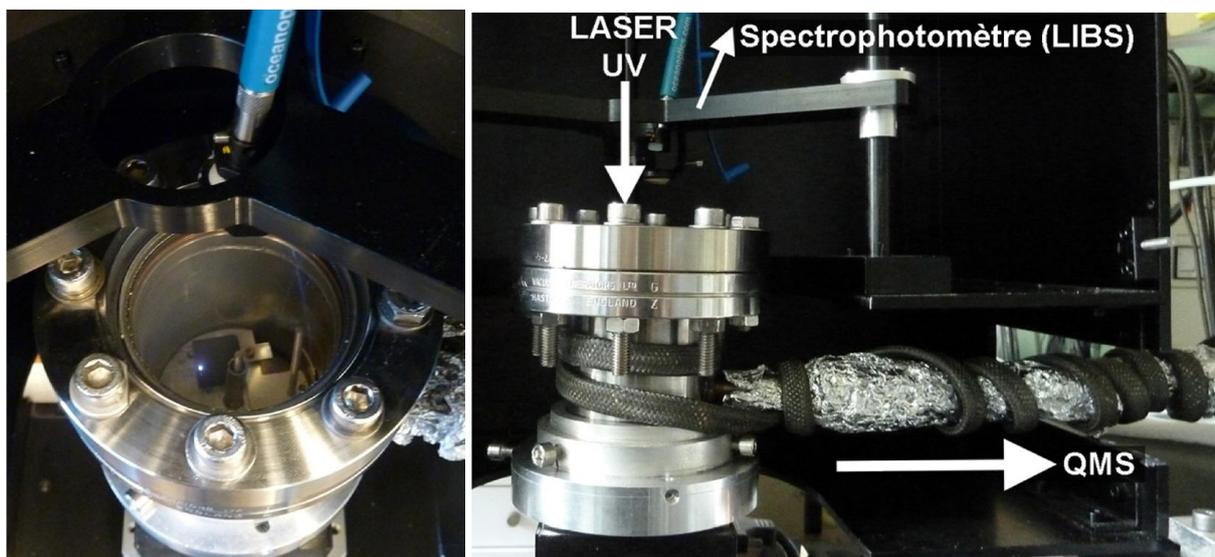


Figure III-22. Cellule d'ablation. A gauche, vue de dessus avec le plasma et l'échantillon. A droite, liaison vers les autres instruments.

## 5) Développement d'interfaces numériques

### A. Contexte

En janvier 2011, après les premiers tests de mesure LIBS, il nous a paru indispensable de communiquer via l'ordinateur vers les instruments et surtout d'automatiser des protocoles d'acquisition et de traitements des données. Lors de ces tests, je devais tout réaliser manuellement. Or, le nombre de variables et de paramètres à gérer est très important. Par exemple lors des premières cartographies (de 50 spots par exemple), il fallait gérer parfois le plus rapidement possible le déplacement avec le joystick, l'obturateur, l'acquisition des données et de la position en x et y, l'enregistrement d'un nouveau fichier de spectre LIBS à chaque position, puis réaliser manuellement 8 étapes de traitement sur l'ensemble des spectres LIBS avec un autre logiciel avant de commencer l'analyse des résultats. Le travail représentait aussi beaucoup de temps : de 3 à 4h lors des premières tentatives la durée diminuait de moitié avec de la pratique. Cependant, face aux difficultés de maîtriser manuellement avec précision chaque instrument et appareil, parfois en quasi-simultané, l'automatisation de l'expérience est devenu obligatoire. De plus pour enseigner cette expérience à un autre utilisateur en incluant l'apprentissage des instruments, des consignes de sécurité et de réparation, la maîtrise des techniques, des technologies et le traitement des données, cela aurait pris au moins plusieurs semaines.

Le logiciel utilisé pour automatiser les acquisitions est LabVIEW. Il est déjà utilisé au laboratoire sur plusieurs dispositifs expérimentaux. Après l'achat de la dernière version de LabVIEW en mai 2012, il est apparu rapidement, vu la quantité et la complexité du travail à réaliser, qu'un stagiaire serait la meilleure solution pour nous aider à réaliser rapidement les nombreux programmes d'automatisation.

### B. Objectifs

Le stage a consisté à installer les communications entre des instruments de mesures et les appareils de contrôle (cf. liste ci-après). L'expérience étant constituée d'éléments variés et de technologies très différentes, le travail à accomplir était considérable et nécessitait une bonne adaptabilité. Vu la complexité et la charge potentielle de travail, le stage fut organisé en plusieurs étapes. Au début, les objectifs étaient de :

- Produire des commandes pour diriger le contrôleur de positionnement
- Intégrer le signal du Keithley (mesure de l'argon)
- Intégrer le signal du spectrophotomètre
- Maitriser l'ouverture et la fermeture des vannes pneumatiques
- Maitriser l'ouverture et la fermeture de l'obturateur de faisceau laser

Puis, en fonction de l'avancement des travaux, une liste de tâches simples (acquisition de la pression, de la puissance laser,...) ajouta une couche « gestion des paramètres de l'expérience ». L'ensemble de ces programmes devait permettre de structurer et de construire des modules complexes comme la cartographie LIBS ou encore les mesures de datations automatisées.

## C. Réalisations

Après 2 mois de travail, les objectifs ont été largement dépassés puisque presque tous les appareils communiquent avec l'ordinateur. Seul le laser, est paramétré manuellement via une console de commande. La gestion de sa puissance est facile à régler manuellement et ne nécessite donc pas d'ajustement via un logiciel.

Geoffrey Barbier a réalisé plus de 70 modules (aussi appelés VI, cf. Figure III-23) et sous modules. Plusieurs modules de protocoles automatisent des acquisitions de mesures. Ce travail est d'une grande utilité puisque dorénavant tous les instruments sont contrôlés via les interfaces LabVIEW.

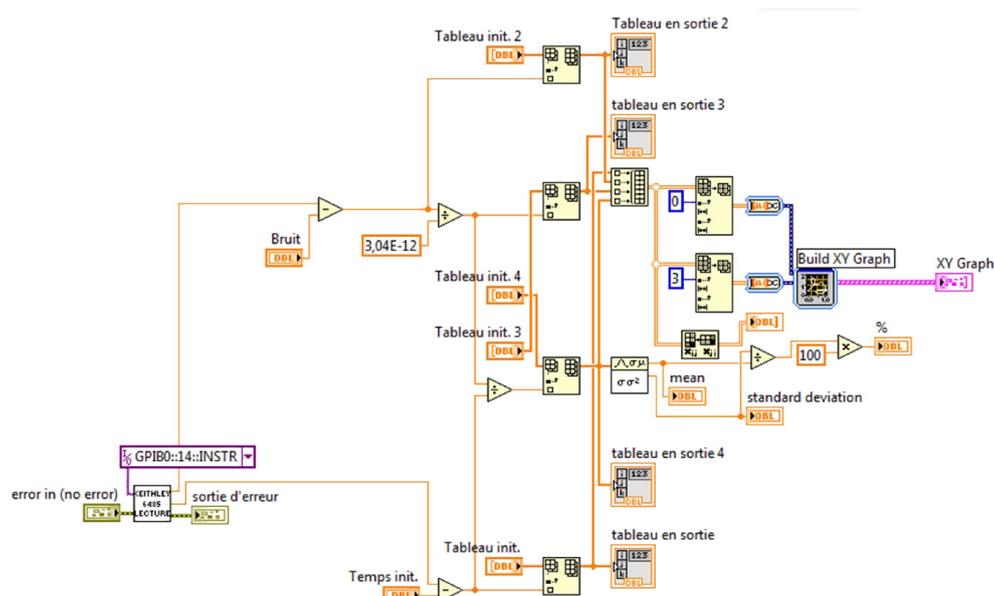


Figure III-23. Exemple de l'interface de programmation LabVIEW pour l'acquisition du signal électrique du Keithley et la conversion en atomes d'<sup>40</sup>Ar.

Pour aboutir à ce résultat, il a fallu préparer l'électronique adéquate pour que le boîtier de relais NI-USB 6525 puisse interagir avec l'ordinateur et les différentes cartes de commande de l'obturateur et du distributeur d'air comprimé pour les vannes pneumatiques. Claire Boukari prépara l'installation présentée ci-dessous et Geoffrey Barbier relia l'électronique aux interfaces numériques.

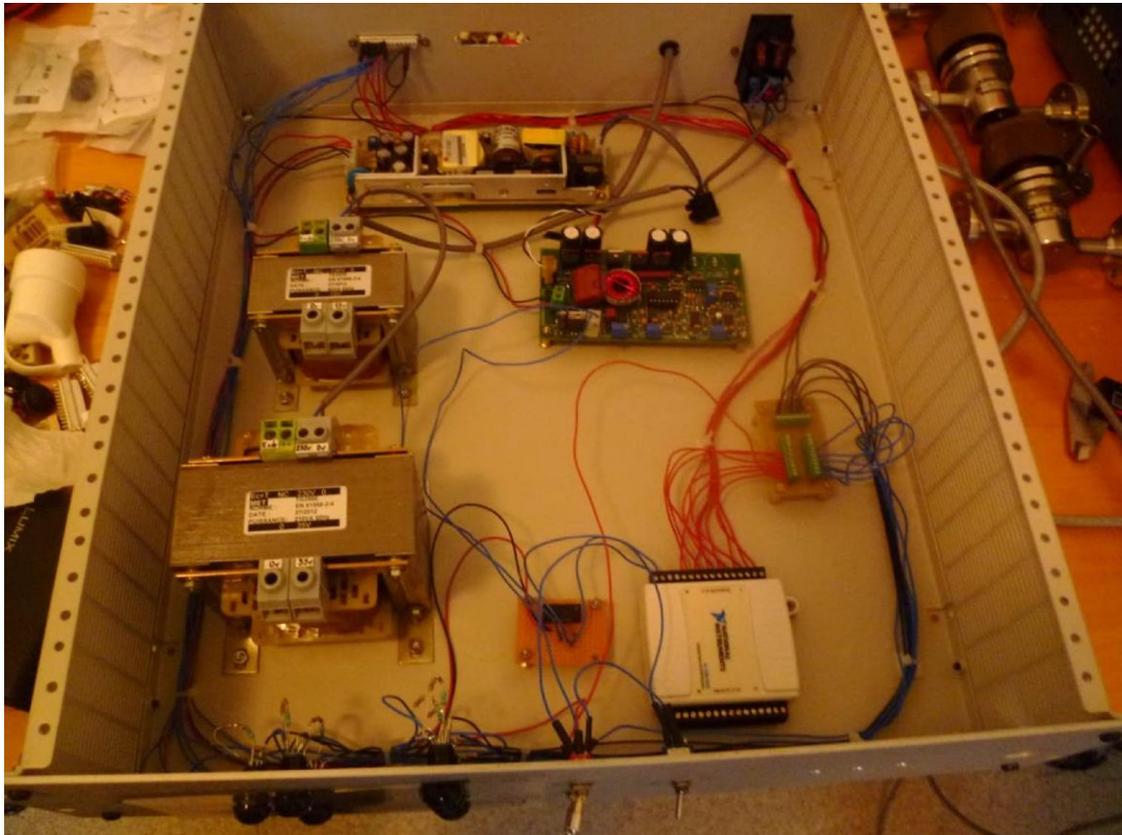


Figure III-24. Installation électrique dédié au fonctionnement (automatique et manuel) de l'obturateur et des vannes pneumatiques.

En comparant le temps pris pour carter des échantillons manuellement ou avec le VI dédié à cette activité, le temps est divisé par 4 et la précision des déplacements est sans équivalent (très difficile avec le joystick). L'automatisation libère l'utilisateur de nombreuses contraintes et il peut désormais se concentrer sur le bon déroulement de l'expérience et sur l'analyse des résultats qui arrivent au fur et à mesure. Le tableau suivant récapitule les VI (modules) les plus importants et leurs utilisations.

Tableau III-1. Principaux programmes LabVIEW.

NOM DU VI	INSTRUMENTS UTILISES	ROLE
<b>MENU</b>	-	Cet exécutable est fait pour accéder rapidement et simplement aux différents VI. Les icones sont organisés de façon à suivre les protocoles. (cf. Figure III-24)
<b>Gestion Expérience</b>	Vannes, obturateur, quadropôle, jauge de pression	Contrôle l'état de la ligne, l'ouverture et la fermeture des vannes tout en affichant la pression du dispositif et le signal d'Ar dans le quadropôle. (cf. Figure III-25)
<b>Taux d'Argon</b>	Quadropôle, vannes	Affiche l'évolution de la quantité d'Ar dans la ligne. Une mesure est acquise par minute et affiche un taux d'atomes d'Ar/sec. - ligne en très bon état : 2 à 4 millions d'atomes Ar/s - ligne avec un échantillon : une dizaine à plusieurs centaines d'atomes d'Ar/s - ligne avec une fuite : quelques centaines de millions à milliards d'atomes Ar/s. (cf. Figure III-26)
<b>Puissance laser</b>	Jauge puissance laser	Mesure la puissance laser comme le faisait le logiciel fournit avec la jauge. (cf. Figure III-28)
<b>Dark (LIBS)</b>	Spectromètre optique	Mesure le dark selon les paramètres de l'utilisateur. En réutilisant le fichier enregistré (dark_date.txt) dans les VI suivantes, on reprend automatiquement ces paramètres. (cf. Figure III-29)
<b>Cartographie</b>	Contrôleur x,y,z, spectro optique, jauge pression, vannes	Cartographie la chimie des éléments majeurs de l'échantillon par LIBS. Classiquement 50 à 100 points espacés de 0,4 ou 1mm. Il permet une approche statistique de la chimie en roche totale de l'échantillon et sert pour décider les positions des spots pour les ablations pour datation. Traitement LIBS complet avec choix de condition « Air libre » et « UHV ».
<b>Blanc1 et Blanc2</b>	quadropôle, vannes, controleur x,y,z	Mesure le signal d'argon pour le soustraire au signal d'Argon issu de l'ablation. Positionne l'échantillon en vue de l'ablation pour la datation. Les paramètres « Durée d'ablation » et « Temps de purification » choisis ici seront transmis dans les 2 VI suivants (Ablation pour la datation et Blanc2)
<b>Ablation pour la datation</b>	Spectro optique, vannes, quadropole	Ablate l'échantillon pour sa datation. Les paramètres sont déterminés par Blanc1 et Dark. Les spectres LIBS sont enregistrés et traités. Affiche statistiques pour Ca, Fe, Mg, Na et K. Mesure l'argon et affiche des statistiques et la première estimation d'âge. (cf. Figure III-27)
<b>Ablation pour la LIBS</b>	Spectro optique, vannes	Ablate l'échantillon dans les mêmes conditions que lors des mesures de datations mais est utilisée uniquement pour étudier les spectres LIBS.
<b>Calcul R</b>		A partir du fichier TDMS archivant les données des VI précédents, on calcul plusieurs paramètres comme le volume ablaté, la masse ablatée, le facteur R ( $m^3$ ablaté par W laser).
<b>Calcul Age</b>		A partir du fichier TDMS et des calculs de calibration fournis par « Calcul R » on peut calculer l'âge de l'échantillon.
<b>Blanc1 Mesure GL-O Blanc2</b>	Vannes, quadropôle	Ces 3 VI ont pour but de calibrer le quadropôle à partir du signal fourni par des boulettes de GL-O dont on connaît précisé la masse.
<b>Calibrations LIBS pour UHV et AirL</b>		Ces 2 VI ont pour intérêt de pouvoir accéder simplement aux paramètres des droites d'étalonnage des éléments que ce soit pour les mesures LIBS à l'Air libre ou sous UHV.

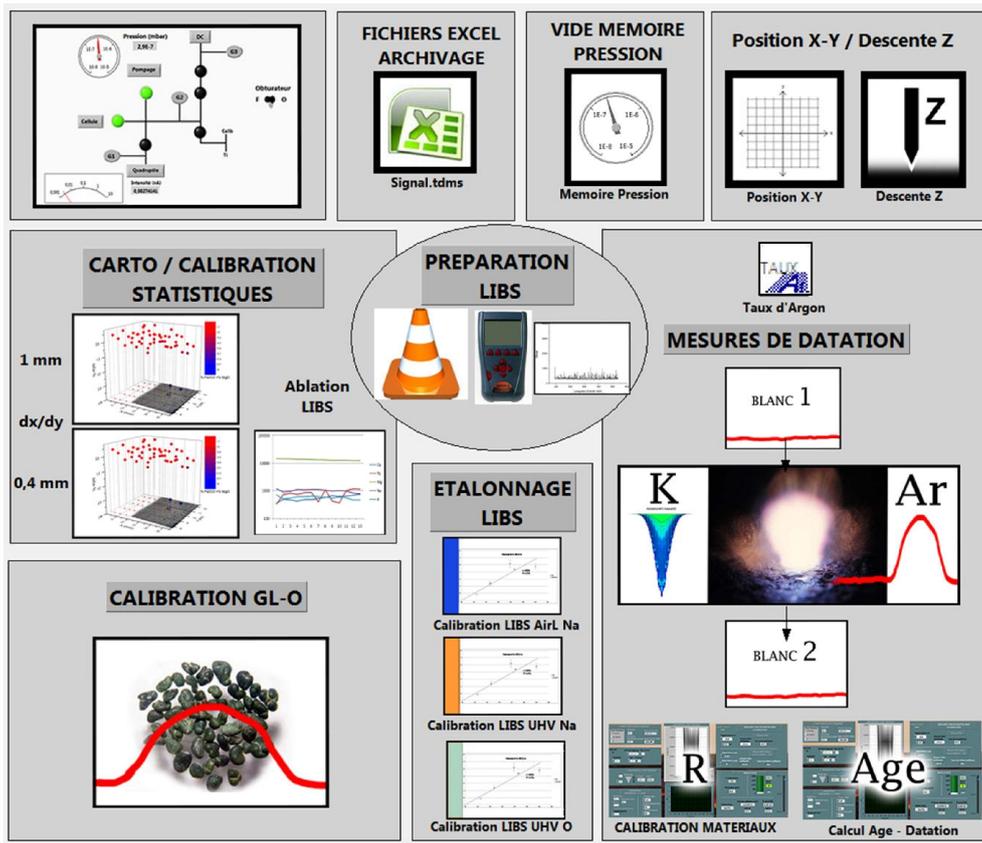


Figure III-25. Interface du VI de Menu.

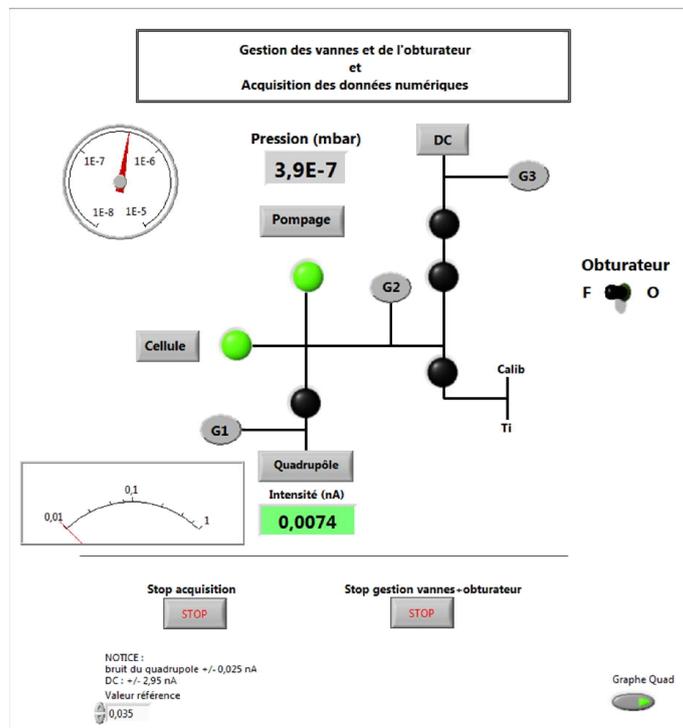


Figure III-26. Interface du gestionnaire de vannes, obturbateur et du signal d<sup>140</sup>Ar du quadrupole

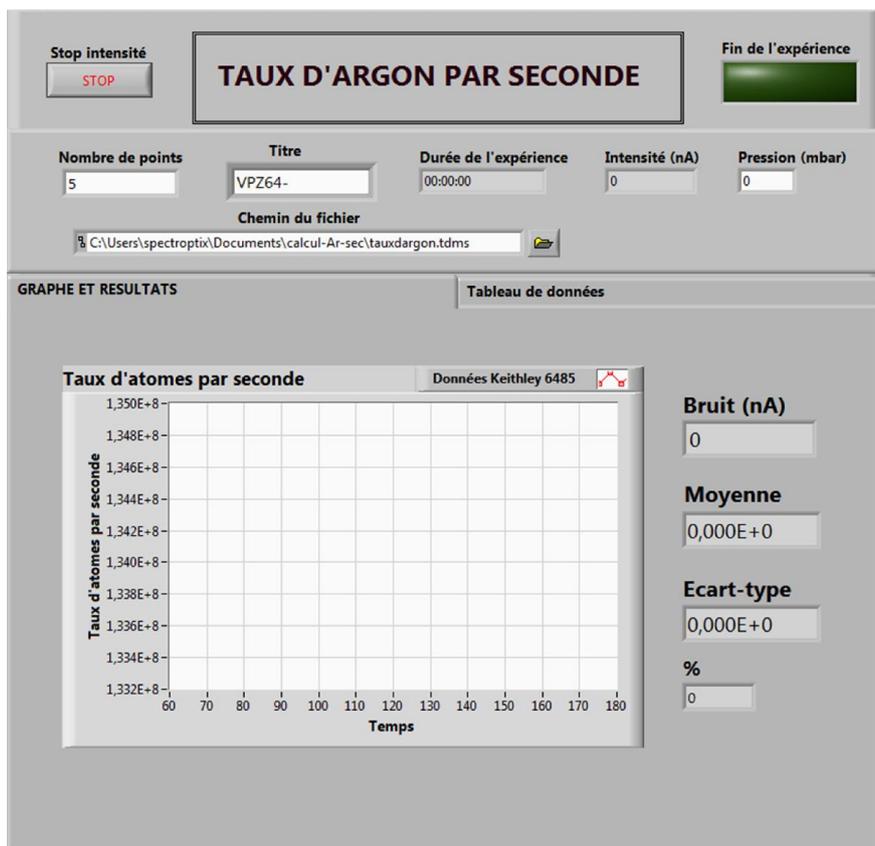


Figure III-27. Interface du VI "Taux d'Argon par seconde" qui mesure l'état de la ligne avant toute mesure au quadropole



Figure III-28. Extrait du VI "Ablation pour la datation". Interface de l'acquisition des spectres LIBS et des traitements en direct.



Figure III-29. Interface du VI de la mesure de puissance laser

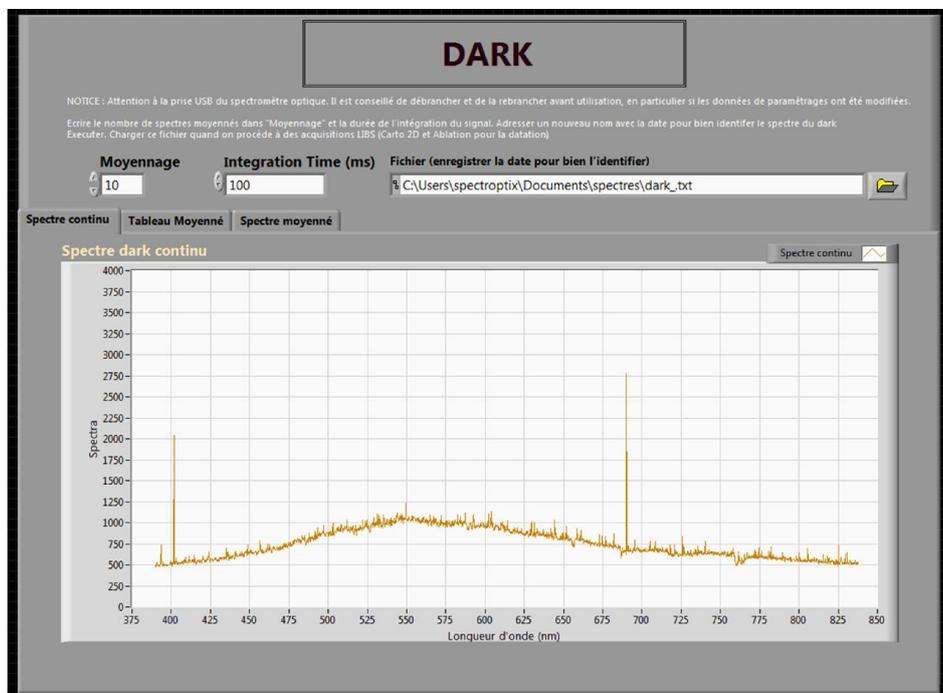


Figure III-30. Interface pour l'acquisition du spectre "dark" pour la LIBS

## 6) Matériel géologique

### A. Matériaux utilisés lors des datations

Les premiers échantillons utilisés pour cette étude ont des âges connus car mesurés au laboratoire par différentes méthodes (K-Ar et Ar-Ar).

#### ***Les Fourneaux (basalte, $212 \pm 3$ Ma ; référence : Brousse, Gillot et Lefèvre, communication personnelle)***

Issu d'un dyke basaltique du camping de Fourneaux (Creuse), cette intrusion située à l'Ouest du Sillon Houiller est datée du Trias à  $212 \pm 1$  Ma. Il est majoritairement constitué d'une mésostase dans laquelle sont dispersés quelques phénocristaux millimétriques de pyroxène. La mésostase est constituée de microcristaux de quelques  $\mu\text{m}$  de long. Il est considéré comme l'un des échantillons de référence pour ce travail car sa mésostase est relativement homogène et il contient en théorie en moyenne un taux d' $^{40}\text{Ar}/\text{g}$  équivalent à un « échantillon martien » âgé de 700 Ma et n'ayant que 0,5% de K. Un premier échantillon préparé et poli a été utilisé dès les débuts de l'expérience avec une cinquantaine d'ablations qui ont permis de définir quelques caractéristiques d'utilisation (puissance laser, durée d'ablation, désorption d' $^{40}\text{Ar}$ ). Une deuxième série d'une centaine de points a affiné les caractéristiques d'ablation, de chimie et d'apprentissage de l'expérience. Une troisième campagne de mesure a été réalisée plus tardivement sur un échantillon épais que de 1 mm, idéal pour limiter le signal d'argon des blancs. Même si ce basalte semble favorable à la datation à l'œil nu, nous verrons qu'il concentre des inclusions de fluide qui polluent le signal d'argon et qui empêchent sa datation.

#### ***Les Vignes (basalte, $162 \pm 3$ Ma) (Gillot, communication personnelle)***

Cet échantillon a été prélevé sur les coulées basaltiques interstratifiées entre les bancs dolomitiques du Bajocien et le calcaire Bathonien dans le massif des Vignes (Sud du Massif Central, France). Sa mésostase est légèrement mésocrate avec des microcristaux feldspathiques de quelques dizaines de micromètre de long. Quelques rares phénocristaux sont aussi présents.

Ce basalte a été utilisé pour tenter une datation selon le protocole proposé. C'est-à-dire à partir des mêmes protocoles d'ablation que ceux utilisés pour « Fourneaux », et ses volumes ablatés n'ayant pas encore été mesurés, nous le datons ici à partir des volumes acquis sur le basalte « Fourneaux » et ablatés dans les mêmes conditions expérimentales. Il sert ainsi d'échantillon « inconnu » test de validation de procédure d'évaluation de la masse évaporée. Puis dans un deuxième temps nous mesurerons ses volumes ablatés afin de calculer son âge à partir des mesures directes.

***TL19a, Trapp de Viluy (385,3 ± 5,5 Ma sur plagioclase ; Ricci et al., 2013)***

Echantillonné sur les bords de la rivière Lena qui traverse le trapp de Viluy, à l'Est de la Sibérie, cet échantillon a été utilisé pour tester la possibilité de cartographier par LIBS sous vide afin de choisir les sites où les ablations pour la datation doivent être effectuées. Si les résultats de la cartographie ont été corrects (cf. Annexes) les datations n'ont pas atteint les résultats souhaités puisqu'elles affichaient une forte dispersion. Une fois sortie de la cible, l'observation de l'échantillon a montré que le pas de tirs de la cartographie était légèrement trop serré ce qui provoque un léger empiètement des spots et la réalisation d'ablation pour la datation sur ces zones déjà légèrement ablatées n'offrait pas les meilleures conditions pour obtenir des volumes reproductibles.

***« GranSen » (Granite, ~2Ga ; Sagna, Gillot communication personnelle)***

Issu du craton situé à l'est du Sénégal ce granite du précambrien a été utilisé pour tester le travail sur des phénocristaux. Les phases minérales utilisées sont la biotite et le feldspath. Les ablations effectuées sur les biotites ont révélé que le dispositif expérimental pouvait avoir des résultats très reproductibles. Cependant la mesure du K par LIBS n'étant pas calibrée pour les forts taux de K des biotites en raison des effets de matrice, la concentration « mesurée » en K se situe entre 3 et 4,6% alors qu'elle devrait être d'environ 8%. L'estimation des volumes ablatés des feldspaths étant actuellement très difficile, leurs datations sont encore hypothétiques.

***9813M-2 (gabbronorite, ~2Ga, amphibole à 0,74% K et 2,02 ± 0,03 Ga ; plagioclase à 0,16 % de K et 1,68 ± 0,02 Ga et biotite à 6,5% K et 1,97 ± 0,03 Ga) (Gillot, communication personnelle)***

C'est une gabbronorite daté d'environ 2 Ga aussi issue du craton sénégalais. Il est composé de phénocristaux de feldspaths et de minéraux ferro-magnésiens comme les amphiboles, les biotites et les pyroxènes. Les minéraux ferro-magnésiens sont difficiles à discerner sur l'échantillon préparé car ils sont très intriqués entre eux. Deux échantillons de 9813M ont été utilisés lors de 2 campagnes. L'intérêt est intermédiaire entre les phénocristaux du granite et la chimie moyenne des basaltes. Dans ce travail, seuls les résultats de mesures de volumes sont détaillés en annexe. Les spectres LIBS sont bien triés et classés mais l'identification des minéraux ferro-magnésiens n'est pas encore complète.

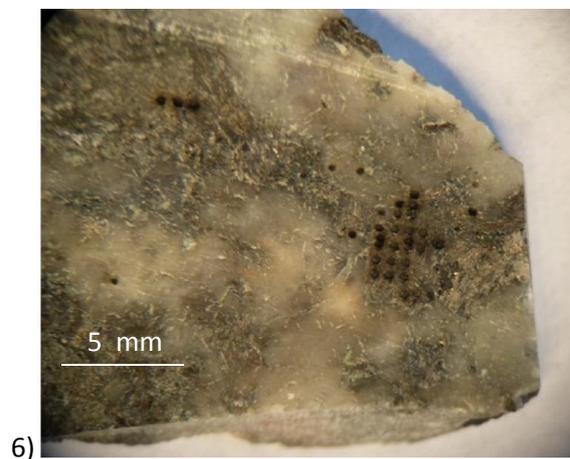
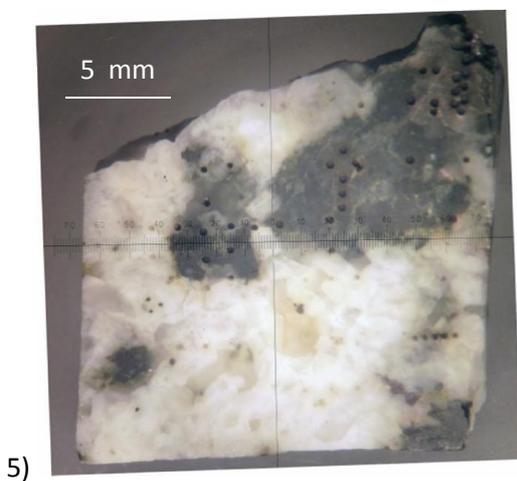
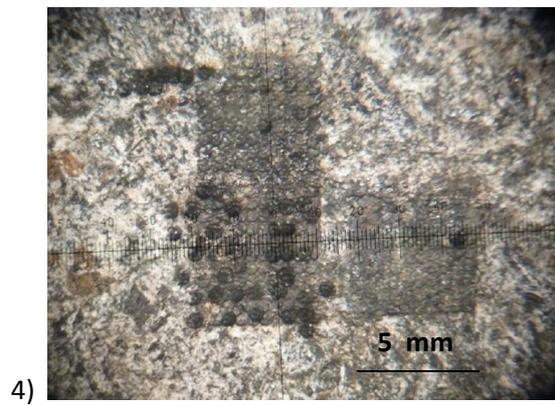
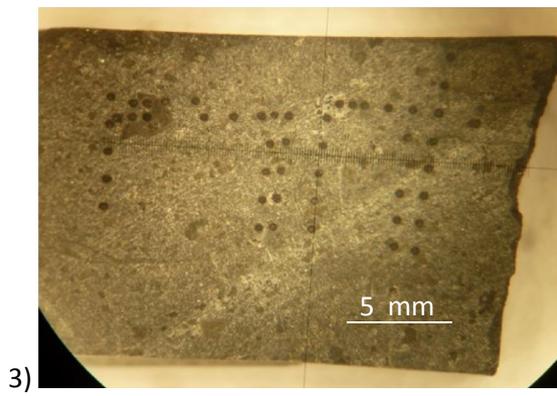
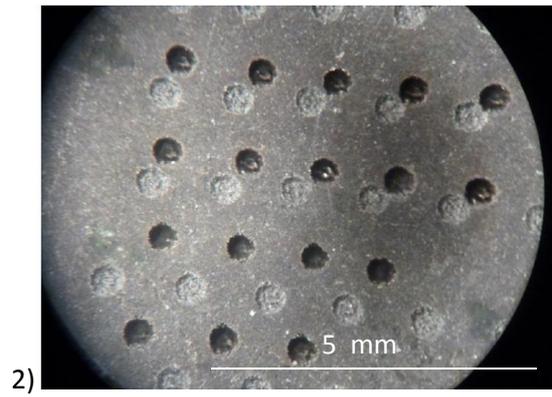
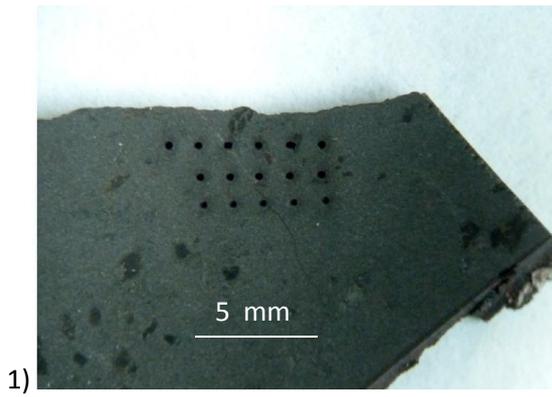


Figure III-31. Différents matériaux géologiques utilisés avec : 1) Fourneaux « lame » : mesures de volumes ablaté selon différentes durées d'ablation et pour la datation. 2) Fourneaux, utilisé pour les tests de datation. 3) Les Vignes. Datation. 4) TL19a, Cartographie LIBS sous vide et datation. 5) GranSen, datation sur phénocristaux. 6) 9813M-2. Datation sur phénocristaux.

## B. Standards LIBS

### Présentation

La calibration LIBS se base sur des mesures obtenues sur les standards géologiques qui ont à la fois une matrice et une chimie proche des échantillons naturels qui sont mesurés. Ces standards doivent avoir une variété chimique suffisante pour établir des droites d'étalonnage. Celles-ci sont construites sur un rapport arithmétique entre les concentrations connues des standards et l'intensité mesurée et normalisée des pics. L'objectif étant de travailler sur des basaltes, les standards géologiques (Brammers) choisis sont :

Tableau III-2. Echantillons standard d'andésite AGV-2 et JA-3. Analyse listée en %massique (données extraites de Brammers Geology)

N°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	LOI
US AGV-2	59,3	16,91	5,2	.	.	6,69	.	.	2,88	1,79	.	4,19	0,48	1,05	.
JA-3	56,42	15,41	6,29	4,34	2,16	6,21	+1,12	-1,25	1,81	7,6	0,108	3,11	0,146	0,66	.

Tableau III-3. Echantillon standard d'obsidienne SRM-278. Analyse listée en %massique

N°	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
SRM 278	14,15	0,98	1,36	2,04	4,16	0,23	0,05	4,84	0,04	73,05	0,25

Tableau III-4. Echantillons standard de basalte BHVO-2, SRM688, BIR-1a, JB2, JB3 et BCR2. Analyse listée en %massique

N°	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
US BHVO-2	49,9	13,5	11,4	.	.	12,3	.	.	0,52	7,23	.	2,22	0,27	2,73
SRM 688	48,4	17,36	12,17	7,64	10,35	.	.	.	0,19	8,4	.	2,15	0,13	1,17
US BIR-1a	47,96	15,5	13,3	8,34	2,06	11,3	.	.	0,03	9,7	0,18	1,82	0,02	0,96
JB-2	53,25	14,64	9,82	9,98	3,33	14,25	0,13-	0,25	0,42	4,62	0,218	2,04	0,101	1,19
JB-3	50,96	17,20	9,79	7,85	3,2	11,82	0,07-	0,18	0,78	5,19	0,177	2,73	0,294	1,44
BCR2	54,1	13,5	7,12	-	-	13,8	-	-	1,79	3,59	-	3,16	0,35	2,26

### ***Préparation des standards***

Ces standards sont reçus sous forme de poudre. Les conserver sous cet état n'est pas possible car tirer avec le laser sous vide sur de la poudre provoque une forte dispersion des résidus et surtout ne correspond pas à la matrice minérale et indurée d'un basalte. Deux solutions sont alors possibles. La première consiste à mettre les poudres sous presse afin de former des « pastilles ». La seconde technique utilise un four pour fondre des quelques dizaines de mg de poudre à quelques 1000 – 1050°C et forme aussi des pastilles de quelques mm de diamètre. Comme lors des fusions à ces températures le Na et le K sont susceptibles de s'évaporer, nous avons entrepris de vérifier la teneur en %K de ces préparations. Nous avons tenté de comparer par spectrométrie de flamme les concentrations en K d'un standard fondu et du standard à l'état de poudre. Le standard BHVO-2, dont la teneur en K est établie à  $0,43 \pm 0,01$  %, a été mesuré ici à 0,42 %K. Le même BHVO-2 fondu a aussi été mesuré à 0,433% ce qui semble indiquer que dans ce cas, la teneur en potassium n'a pas été modifiée par la préparation.

Plusieurs tests ont été faits avec la presse du laboratoire. Cependant les pressions fournies n'étaient pas suffisantes pour obtenir une matrice suffisamment indurée. Les poudres ont alors été fondues dans des moules en alumine grâce au four à moufle du laboratoire. Plusieurs standards ont suivi ce traitement et la plupart présentait des formes bullaires et semblait relativement hétérogène. Les toutes premières calibrations ont été réalisées sur ces essais.

Les dernières versions de standards ont été fondues sous argon dans un four à 1080°C situé au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) grâce à C. Boukari. Le four ayant une atmosphère contrôlée, nous avons choisi de fondre les échantillons sous argon et dans des récipients d'alumine faits sur mesure. Ces dernières productions étaient très satisfaisantes et ont donc été utilisées pour produire la campagne de calibration qui est décrite et expliquée ci-après. Les échantillons produits au four du CSNSM ont un aspect plus perlé, brillant et homogène. Ce sont ces derniers standards qui sont utilisés pour établir les calibrations.



Figure III-32. Comparaison entre deux standards AGV2. A gauche, l'échantillon a été fondu dans le four à moufle et à droite il a fondu dans le four sous argon.

## 7) Bilan du développement expérimental

Après 2 ans d'études, de tentatives, de réflexion, de doutes, de démontages et de remontages, l'installation du prototype est achevée. Ce prototype est ergonomique et efficace. La ligne ultravide atteint très vite des pressions intéressantes puisque la jauge se stabilise à  $10^{-7}$  mbar en 1h30 ou même  $10^{-8}$  mbar en moins de 15 heures quand la ligne ne contient pas d'échantillon. D'un point de vue matériel, la ligne sous ultravide est étanche, son électronique est autonome, l'air comprimé des vannes pneumatiques est fournie indépendamment grâce à un compresseur et comme pour l'obturateur, fonctionnent aussi bien manuellement que via une interface numérique. Tous les instruments sont interfacés et utilisés maintenant en routine. Des améliorations sont ajoutées fréquemment en fonction des nouveaux besoins soulevés par l'expérience.

L'interfaçage numérique facilite l'exploitation du dispositif expérimental et multiplie les solutions pour l'acquisition, les traitements et l'archivage des données. Tout l'équipement est interfacé à l'exception du laser pour raison de sécurité. L'utilisation de logiciel de travail à distance autorise le contrôle et l'expérimentation à distance (fait uniquement pour surveiller l'état de la ligne sous ultravide). L'absence d'interface gérant le laser évite l'allumage et les tirs à distance ce qui serait contraire aux règles de sécurité pour cette salle d'expérimentation.

Les deux lignes (four et laser) sont restées connectées en attendant que la ligne laser possède son propre système pour délivrer des doses calibrées. Ce système devrait être installé à la fin de l'été. Cette modification sera l'occasion de procéder à quelques modifications sur le hublot où a lieu l'ablation puisque on souhaiterait diminuer les dépôts de plasma sur la face intérieure du hublot (des dépôts qui sont susceptible de baisser la puissance du laser et de diminuer le spectre lumineux pour la LIBS). Il est possible aussi que l'installation LIBS soit modifiée de façon à optimiser la quantité de signal reçu par la lentille de collimation.

Le dispositif pourrait encore subir des modifications qui devraient améliorer la mesure LIBS ou de l'argon. Ces aménagements devraient être déployés au cours de l'automne 2013.

## 8) Abstract

The development of this prototype has lasted about 2 years. It has started with the learning of some instruments and of some technics with the original setup (figure III-1). Figuring out that the first setup wasn't appropriate for LIBS and for some other specificity, we decided to design a new prototype (cf. Figure III-2 to Figure III-6). Compared to the original, the new version is yet miniaturized and it simplifies the protocol and the uses of the pneumatic valves. The pumpage is faster and the structure has many possibilities to evolve if a new protocol is proposed.

Among the new features, to enhance LIBS and to assure the security of the experimenter, we created an "optical box". This box isolates the experimental room from the laser beam. Thanks to a logical architecture, several instruments enhance the quality of the ablation by:

- *Determining with high precision the duration of the ablation with a shutter*
- *controlling the power of the pulse with a gauge*
- *controlling the orientation of the beam with an optical setup*
- *controlling the focusing with a focusing lens*
- *controlling the ablation with a camera*
- *collecting the light of the plasma with an collimating lens which sends the signal through an optical fiber to the optical spectrometer*
- *controlling the position of the target with a x,y,z stage*

The laser is a frequency quadrupled Nd:YAG GCR-130 Spectra Physics at 266 nm (the properties are described in the chapter 6). The rest of the material is specific to the ultrahigh vacuum with 5 pneumatic valves, 2 getters, a gauge, a turbomolecular pump and a quadrupole mass spectrometer (described in the chapter 5). The optical spectrometer is a HR2000+ Ocean Optics with a spectral range from 380 nm to 837 nm defined by a pixel size of 0.22 nm.

At the beginning all the material was activated manually. To acquire a map of the chemistry with the LIBS spectra, it took about 4 or 5 hours of work to do 50 spots. We must record one by one each of the spots' coordinates, the LIBS spectra and in the same time, control the shutter and then the x,y stages with a joystick. After that we had to collect all the spectra in another program in order to treat, correct and analyze them. As the protocol used for the K-Ar dating needs high precision and reproducibility, it was necessary to control all the system with a program. We choose to develop an interface with LabVIEW. With the help of an internship, we elaborated a wide and complete set of tens of programs. Some of them are used to automatize complex protocols of LIBS mapping or K-Ar dating. It upgrades many characteristics of the protocols and helps the experimenter to focus on the results. Now, during the K-Ar dating protocol, almost everything is automatic as the LIBS spectra are treated directly by the software.

The ages of all the rocks studied were already known and measured in the laboratory by other instruments. All the ages given are personal communications from Gillot except for "TL19", which was studied by Ricci et al. (2013). The mainly used basalts are: "Fourneaux" and "les Vignes". "Fourneaux" has been sampled in Fourneaux (Creuse, France). It is a basaltic intrusion from the Late Trias ( $212 \pm 3$  Ma). It has a melanocratic groundmass with few phenocrysts of pyroxen. "Les Vignes" comes from the eponymous volcanic complex located in the south of the Massif Central, France. It is an interstratified basalt flow of  $162 \pm 3$  Ma situated between dolomites of the Bajocian and limestone of the Bathonian. The groundmass is mesocratic with a higher content in feldspar. It is used as "unknown" sample to evaluate the procedure of the reproducibility of the ablated mass between similar rocks.

A third basalt "TL19", sampled in the Viluy traps has also been studied. But as the ablation are done on the micro-craters created during the mapping, the ablated volume of the crater are not suitable for the age measurement. The 2 Ga old granite "GranSen" (as it comes from Senegal) has been studied too in order to compare the ablation and the K-Ar dating on phenocrysts with the basaltic groundmass.

# IV. Mesure de la masse ablatée

## 1) Introduction

### A. Objectifs

Dans l'équation de datation (2-11), la 3<sup>e</sup> inconnue nécessaire au calcul de l'âge en K-Ar est la masse ablatée. La particularité de cette expérience est que les masses à peser font entre 5 à 30 µg. En laboratoire, même avec l'aide d'une balance de précision, estimer la masse ablatée par différence de masse n'est pas envisageable puisque l'échantillon a été placé sous ultravide. Or, quand il est remis à l'air sa masse peut augmenter de 20 à 30 µg/min par sorption. Peser directement sous vide avec un système piézo-électrique serait aussi envisageable, mais les incertitudes de mesures liées à cette technique expliquent pourquoi nous n'avons pas abordé cette méthode lors du développement. C'est pourquoi dans le cadre de ce travail nous nous sommes orientés vers une autre approche.

L'hypothèse proposée est la suivante : en se basant sur la maîtrise de la puissance délivrée par le laser et sur l'identification de la minéralogie ablatée, on considère qu'après de nombreuses expériences nous pourrions prédire la masse ablatée moyenne. Pour qualifier et classer chaque ablation, lors des expériences tous les spectres LIBS sont enregistrés. Ceux-ci sont essentiels pour déterminer quelle phase minérale a été ablatée. Avec l'évolution des spectres, nous pouvons aussi discerner si les ablations ont été réalisées sur un volume homogène chimiquement ou non.

Pour utiliser cette approche déterministe, nous devons démontrer dans un premier temps que sur des échantillons géologiques nous obtenons des incertitudes acceptables sur la masses ablatée ( $m_a$ ). Nous la déterminons très simplement en estimant la masse volumique ( $M_v$ ) de la minéralogie/pétrologie ablatée que l'on multiplie au volume ( $V$ ) mesuré du cratère ablaté.

$$m_a = M_v \times V \quad (4-1)$$

Afin de mieux comprendre les propriétés des matériaux lors des ablations, nous allons les caractériser à partir de deux taux moyens d'ablation. L'un est massique et l'autre est métrique. Le taux d'ablation massique moyen ( $\dot{m}$ ), nommé par convention « taux d'ablation », donne la masse ablatée par pulse et se calcule en divisant la masse ablatée du cratère ablaté ( $m_a$ ) par le produit de la

durée de l'ablation ( $t_a$ ) et par la fréquence de pulse du laser ( $F = 10$  Hz). Dans ce travail  $\dot{m}$  est en décrit en ng/pulse.

$$\dot{m} = \frac{m_a}{t_a * F} \quad (4-2)$$

Le taux d'ablation métrique (par convention Average Ablation Rate ou AAR) est lui exprimé en  $\mu\text{m}/\text{pulse}$ . C'est le rapport entre la profondeur maximale du cratère ablaté ( $Z_{\text{max}}$ ) et le nombre de pulses de l'ablation déterminé comme précédemment.

$$AAR = \frac{Z_{\text{max}}}{t_a * F} \quad (4-3)$$

## B. L'ablation par un laser UV sous vide secondaire

Les sciences qui se rapprochent le plus des conditions de travail de cette expérience sont l'étude de l'ablation laser des métaux (approche industrielle avec les dépôts par plasma) et les études d'ICP-MS avec les effets de l'ablation sur les mesures. Parmi les différences notables, l'ICP-MS utilise un flux de gaz qui s'écarte de plusieurs ordres de grandeurs (même si on reste dans le domaine des vides secondaires) les conditions de pression de l'ablation.

Les mécanismes d'ablation par laser sont encore assez mal expliqués (Russo et al., 1995 ; présentation LIBS France 2013). En fonction de la longueur d'onde du laser, de la fluence (puissance laser divisée par la surface ablatée), du matériel laser/optique/cible et du milieu ambiant, les résultats seront différents (cf. « Le laser » p.134).

Pour établir les premières étapes de la compréhension, des matériaux purs ont été ablatés sous différentes fluences et pressions et sous différentes compositions atmosphériques (Vadillo et al., 1999). La Figure IV-1 démontre que pour des matériaux purs et dans les basses pressions, l'ablation est quasi-constante. Cependant on peut noter qu'en utilisant un laser avec une longueur d'onde de 581 nm, les différences d'AAR entre ces matériaux sont considérables puisque l'aluminium est très facile à ablater (AAR  $\sim 4\mu\text{m}/\text{pulse}$ ) alors que le fer a un AAR d'environ 0,35 - 0,4  $\mu\text{m}/\text{pulse}$ .

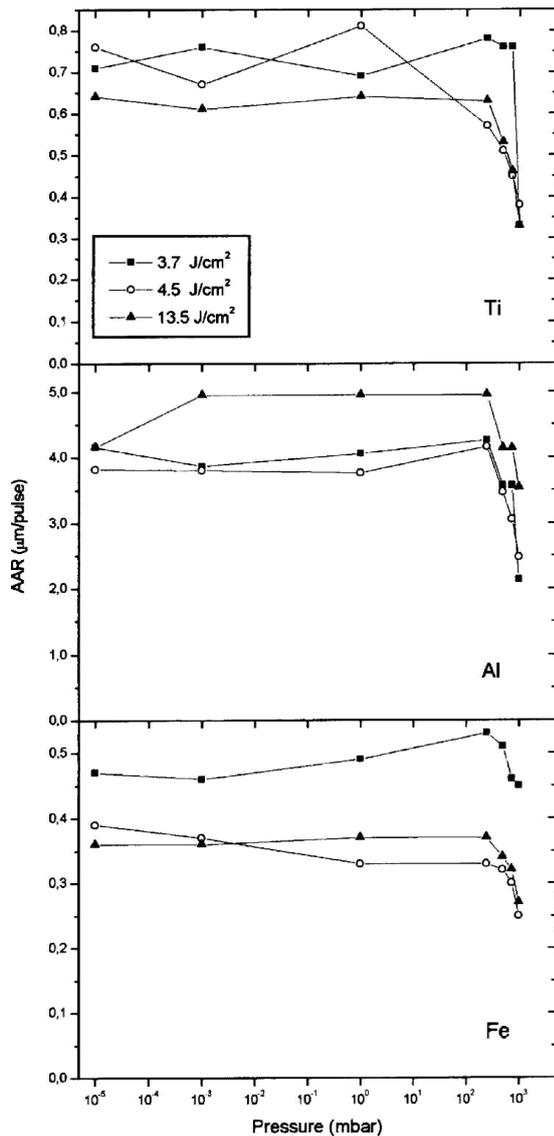


Figure IV-1. Evolution d'AAR en fonction de la pression et de la fluence pour du titane, de l'aluminium et du fer. Laser excimer à 581 nm. Extrait de Vadillo et al., 1999.

Les études « ICP-MS » d'ablation sur des verres par un laser à 266 nm ont été l'occasion d'observer les morphologies de l'ablation (cf. Figure IV-2 et Figure IV-3) et la conséquence sur le fractionnement (Mank & Mason, 1999 et Borisov et al., 2000). Les cratères d'ablation de ces études sont plus étroits (environ 100 µm de diamètre contre 250 à 300 pour ce travail) et ont été ablaté sur des périodes équivalentes à ce travail (Borisov et al., 2000) ou beaucoup longues (Mank & Mason, 1999).

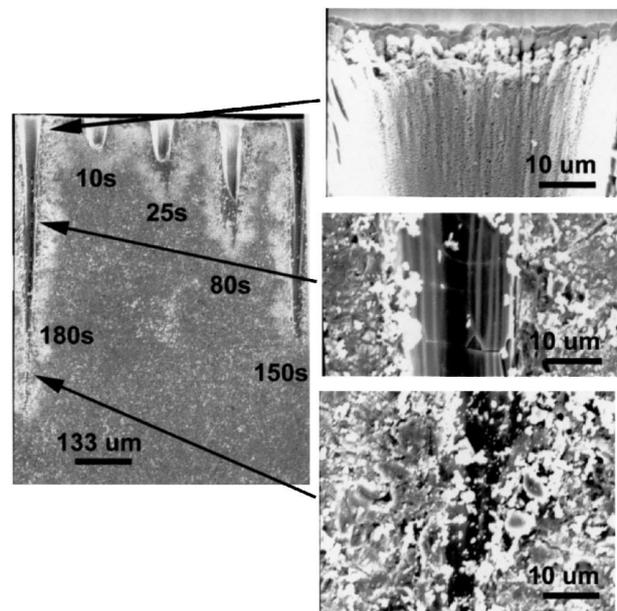


Figure IV-2. Cratères d'ablation sur un verre standard réalisés avec un éclairage de 2,6 GW/cm². Extrait de Borisov et al., 2000.

Pendant la thèse, des lames minces en verre ont aussi été ablatées. La comparaison morphologique avec les résultats documentés par Borisov et al., (2000) a montré que ces cratères d'ablation sont très semblables. A l'occasion de tirs prolongés, les conséquences sont équivalentes à ce qui est décrit par Mank & Mason (1999) puisque l'on distingue au niveau du cratère une morphologie en « chou-fleur » avec des très fines particules fondues déposées autour du cratère.

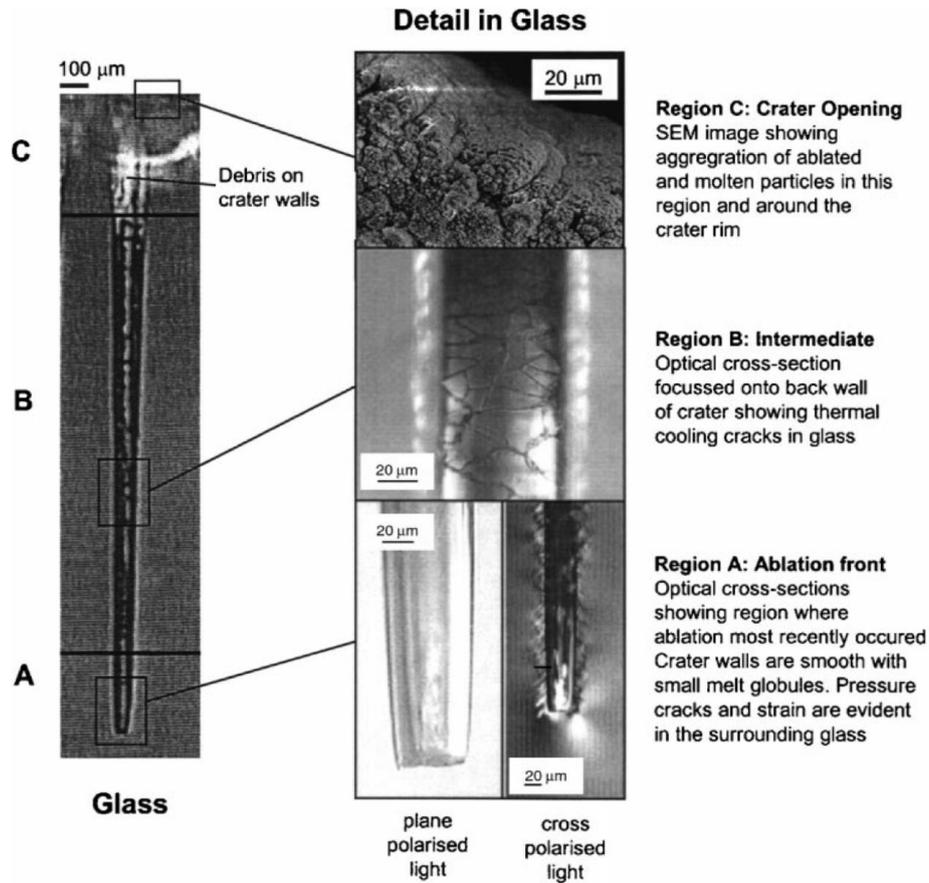


Figure IV-3. Photos de microscope optique et SEM d'un verre à base de silice ablaté par un laser UV et description des trois régions : le cratère, les bords intérieur et le front d'ablation. Extrait de Mank & Mason, 1999.

Il existe de nombreuses approches théoriques qualitatives et quantitatives utilisées pour prédire les ablations d'un laser UV Nd :YAG sous vide. Beaucoup se basent sur des métaux purs car leur ablation est efficace et surtout cela simplifie les modèles. Ces derniers sont souvent « incomplets » car ils peuvent décrire indépendamment les phénomènes comme l'ablation, le comportement des éjectas ou celui du plasma et de l'ionisation. Les équations utilisées se basent sur des modèles de conduction de chaleur (e.g. Amoruso, 1999), des modèles hydrodynamiques (e.g. Vertes et al., 1989) des simulations par Monte Carlo (e.g. Itina et al., 1998), des modèles à base d'éléments finis (e.g. Stafe et al., 2010), des modèles basés sur les caractéristiques du matériau ablaté (e.g. Vadillo et al., 1999) ou plus axés sur les caractéristiques du laser (e.g. Borisov et al., 2000) et même plus globaux (e.g. Bogaerts & Chen, 2005).

Avant que le dispositif expérimental ne fonctionne, je souhaitais disposer d'un modèle d'ablation me permettant d'estimer la masse ablatée et de simuler la forme du volume du cratère. Parmi tous les modèles étudiés, celui qui répondait le mieux à ces critères est décrit dans l'article de Borisov et al., (2000).

## C. Présentation du modèle d'ablation (Borisov et al., 2000)

### **Objectifs :**

Le déploiement d'un modèle numérique d'ablation a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de l'ablation laser et d'obtenir un rendu visuel quasi-réaliste décrivant la formation des cratères. Le modèle doit aussi déterminer la masse et le volume ablaté en fonction de la puissance du laser, de la durée de l'ablation et des caractéristiques du matériel. Dernier point important, ne travaillant pas sur des métaux purs, le modèle doit simplifier au maximum les paramètres relatifs au matériau ablaté.

### **Principe (simplifiée) :**

La méthode se base sur les caractéristiques d'un laser à profil gaussien. La première étape consiste à décrire le modèle gaussien du laser et du système optique. Ce modèle décrit en 2D comment est distribuée la puissance du laser. Puis, à chaque itération/pulse, on fait interagir cette puissance donnée par le modèle avec la surface de l'échantillon (supposée au point focal de la lentille au pulse 0). Cette rencontre est pondérée par la capacité du matériel à être ablaté (R, en m<sup>3</sup>/W) et par la pente qui va se former en conséquence. La forme gaussienne de la puissance du faisceau va, avec le nombre de pulse, augmenter la pente sauf au niveau de l'axe central du faisceau. Cette itération va former un cône dont la largeur et la profondeur seront dictées par les paramètres cités précédemment. C'est donc la valeur R qui définit chaque minéralogie/pétrologie et qui sera réutilisée sur des roches « inconnues » pour prédire leurs ablations.

### **Méthode :**

Supposé gaussien, le laser suit les règles d'optique d'un faisceau gaussien (Equation 7-4). Soit la distribution 2D de l'intensité moyenne (en Watt) du faisceau en fonction de P la puissance du laser, selon r le rayon par rapport au centre du faisceau et z la distance par rapport à son origine et de w(z) défini par (Equation 4-5):

$$I_0(r, z) = \frac{P}{\pi w^2(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)}\right) \quad (4-4)$$

$$w(z) = w_0 \left[ 1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (4-5)$$

Où 
$$z_r = \pi w_0^2 / \lambda \quad (4-6)$$

$$w_0 = \lambda f / \pi w_l \quad (4-7)$$

$w_l$  est le rayon du faisceau au niveau de la lentille de focalisation,  $f$  est la distance focale de cette lentille et  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser.  $Z_r$  est la distance de Rayleigh ou la profondeur de champ. Elle se définit comme la distance à laquelle le diamètre du laser ne dépasse par un rapport de  $\sqrt{2}$ .  $w_0$  est le paramètre confocal qui exprime la focalisation (waist radii).

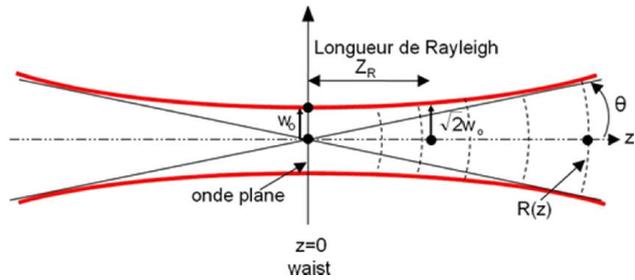


Figure IV-4. Schéma des paramètres d'un faisceau gaussien

La distribution de l'irradiance produit une ablation différentielle entre les bords du faisceau et le centre. L'intensité maximale se situe sur l'axe du faisceau et diminue en s'éloignant. L'interaction entre le laser et la surface se fait avec un angle  $\Theta$  sachant qu'au centre du faisceau l'angle est de  $90^\circ$ . Cet angle  $\Theta$  est caractérisé par la pente et la forme du cratère produit par l'ablation. Ainsi la distribution de l'irradiance est normalisée en  $r$  et  $z$  par la pente de la surface ; elle est définie par :  $I_0(r,z) \cdot \cos \Theta$ . Cette relation est détaillée par les équations 4-8 et 4-9.

$$\cos(\Theta) = \frac{1}{\sqrt{1 + [z'(r)]^2}} \quad (4-8)$$

$$I(r, z) = I_0(r, z) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + [z'(r)]^2}} \quad (4-9)$$

Démontrée expérimentalement par Liu et al., (2000) la relation  $R[I(r,z)]$  définit le volume du matériau ablaté à chaque pulse avec  $R$  qui correspond à la susceptibilité du matériaux à être ablaté ( $m^3/W$ ). A chaque pulse, la forme du cratère évolue et l'irradiance est redistribuée différemment sur la « nouvelle » surface, ce qui modifie très légèrement l'ablation. La forme du cratère après chaque pulse est décrite par l'équation 4-10.

$$z_n(r) = z_{n-1}(r) - R[I(r, z_{n-1})] \quad (4-10)$$

### Exemples de rendus:

Cet algorithme a été produit dans un premier temps sur Excel puis a été déployé sur LabVIEW dont les rendus ont une forme conique, légèrement arrondie à l'extrémité (cf. Figure IV-5 et Figure IV-6). Un profil produit par l'algorithme est comparé à des profils obtenus par les instruments de mesures sur un cratère d'ablation réalisé lors d'une expérience de datation.

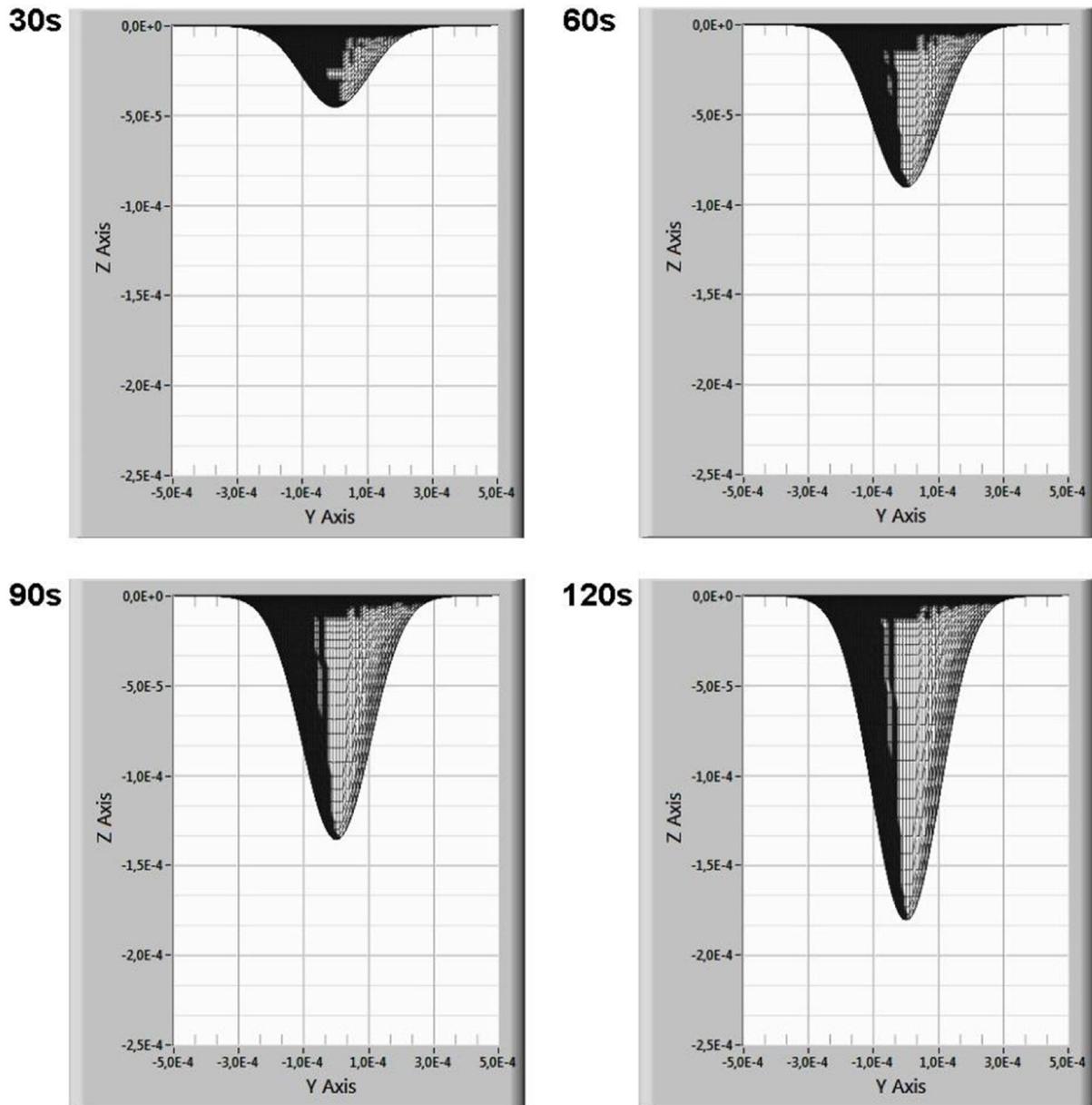


Figure IV-5. Evolution d'un cratère d'ablation en fonction de la durée d'ablation. Algorithme basé sur les paramètres expérimentaux et avec un  $R=1.10^{-13} \text{ m}^3/\text{W}$ . Echelle en mètre.

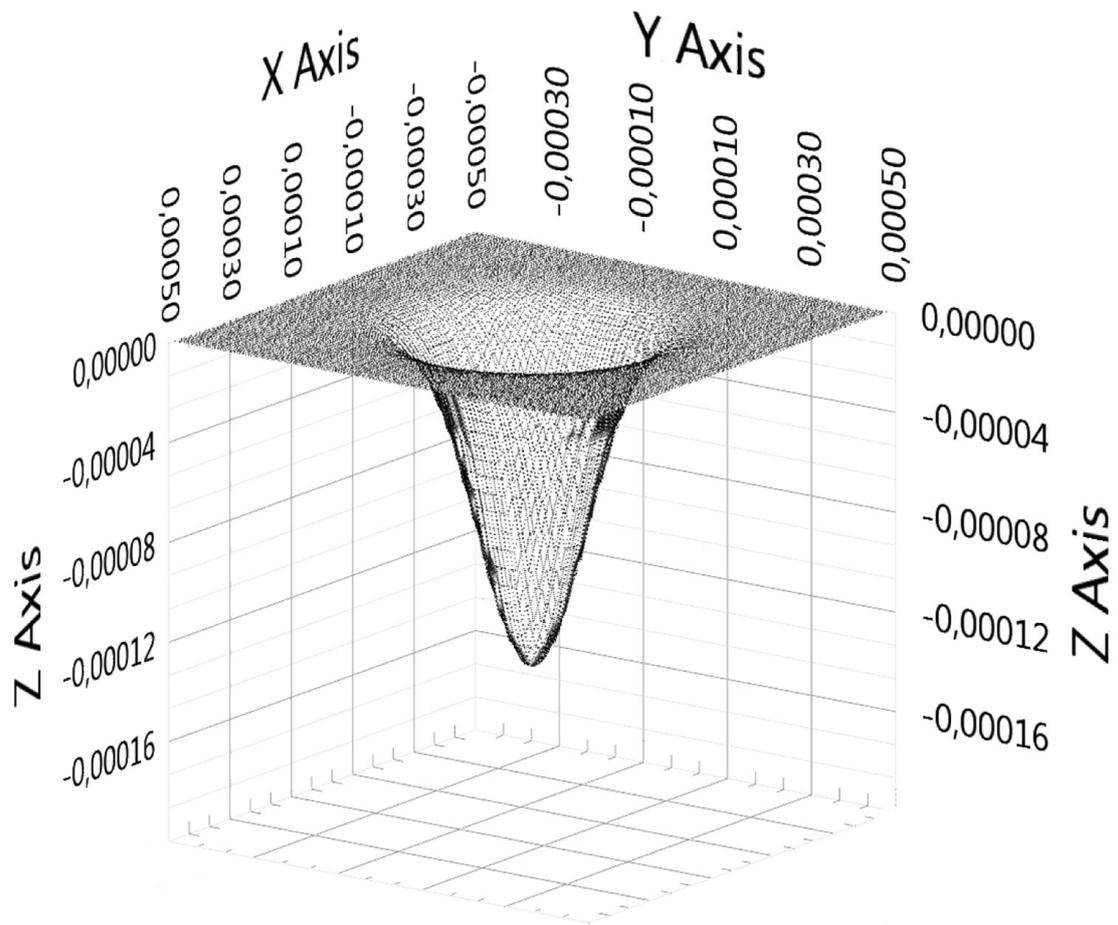


Figure IV-6. Rendu 3D pour un cratère ablaté pendant 90 secondes et  $R=1.10^{-13} \text{ m}^3/\text{W}$ . Echelle en mètre.

## 2) Observations remarquables d'ablations

Contrairement à l'ablation de métaux (cf. Figure IV-7), sur les échantillons géologiques aucun rempart de dépôts n'apparaît au niveau de la surface (cf. Figure IV-9 et Figure IV-10). Néanmoins, sur des matériaux tels que le quartz (qui est quasi transparent à la longueur d'onde de 266 nm) ou sur des obsidiennes, le comportement de l'ablation est mécanique et extrêmement violent puisque les bords des cratères d'ablation d'obsidiennes produisent des éclats d'arrachement aux formes conchoïdales typiques (cf. Figure IV-8). Ce genre de figures apparaissent aussi sur du quartz.



Figure IV-7. Détail sur les remparts formés par l'aluminium ablaté à l'air libre par le laser UV

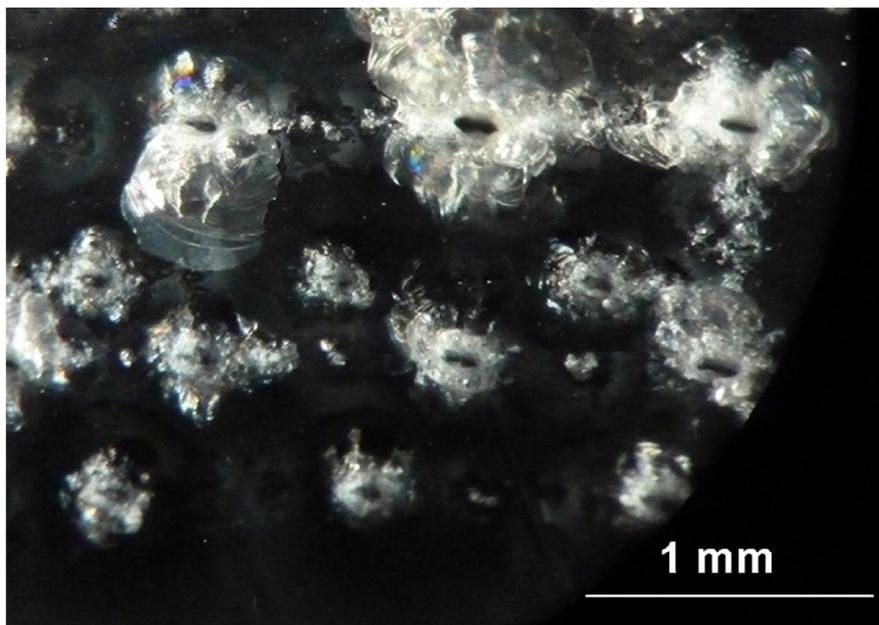


Figure IV-8. Cratères d'ablation et arrachement d'éclats conchoïdaux par le laser UV sur une obsidienne à l'air libre.

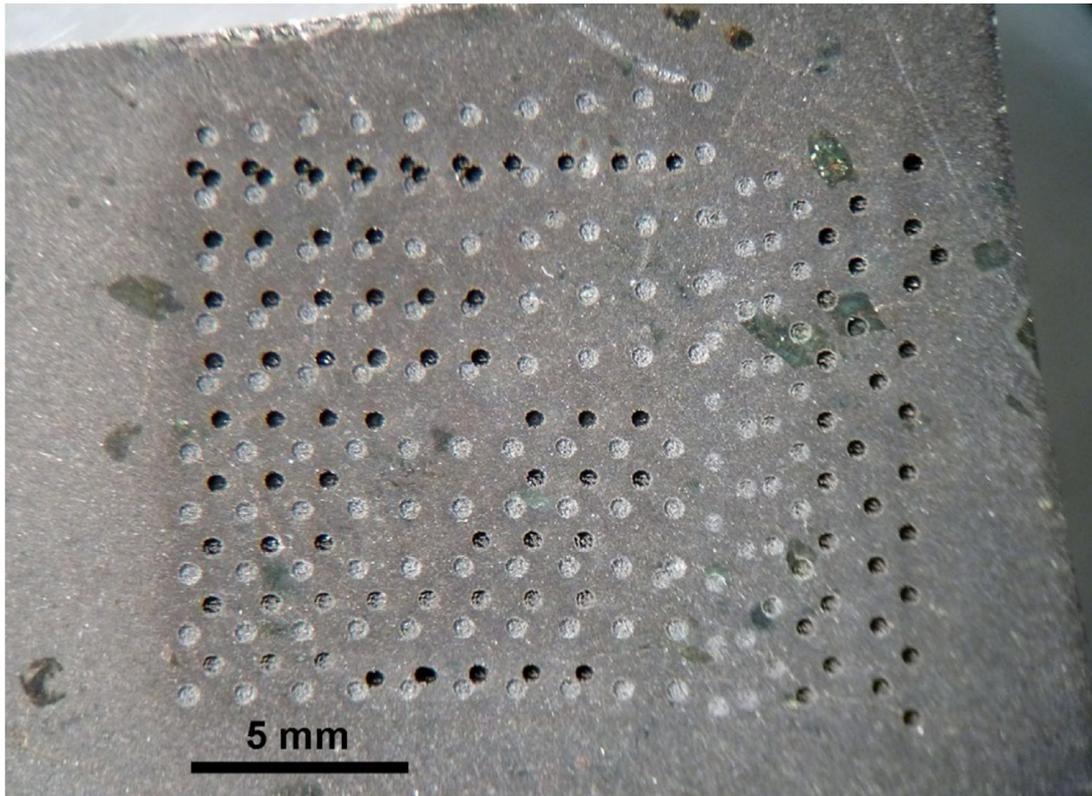


Figure IV-9. Ablations sous ultravide et avec différentes configurations de puissance laser et de nombre de pulses sur un échantillon basaltique « Fourneaux ».

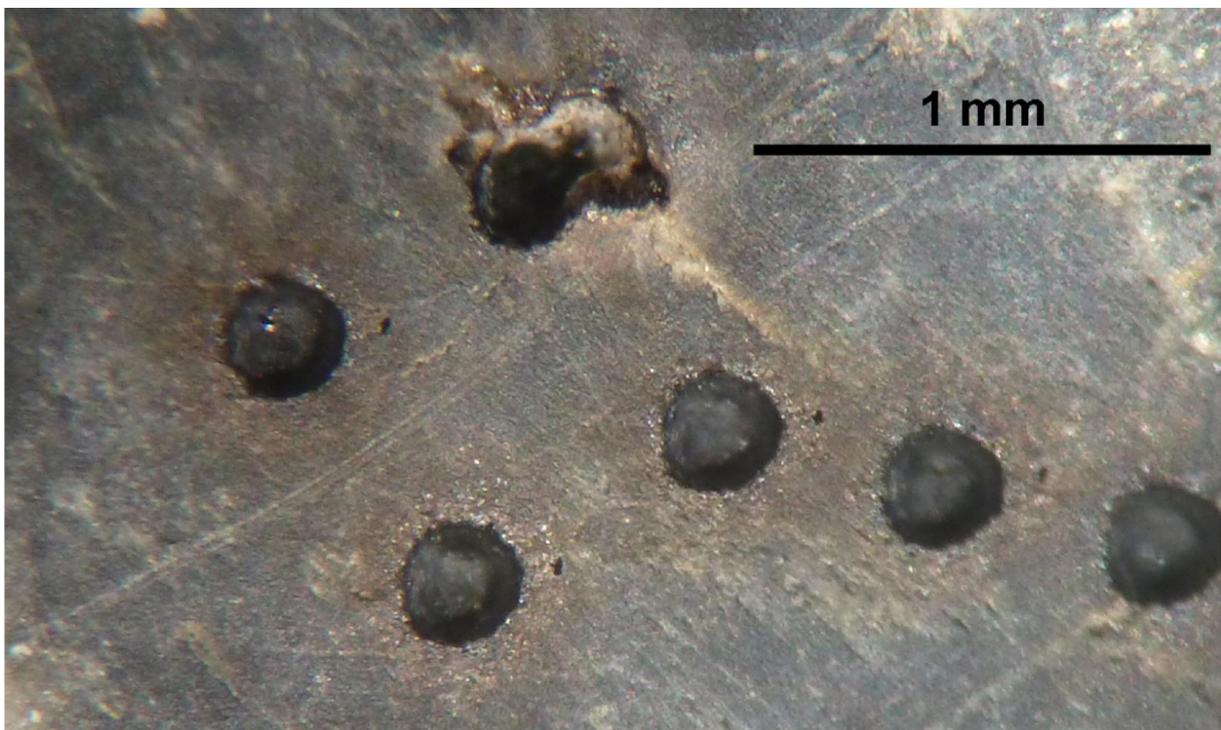


Figure IV-10. Détail d'ablations (dans les conditions de mesures de datation) sur une biotite. On remarque la reproductibilité des cratères et les dépôts les entourant.

## 3) Méthodologie de mesure de la masse ablatée

### A. Instruments et techniques

Afin d'estimer la masse ablatée, plusieurs approches sont possibles. Peser directement la différence de masse de l'échantillon avant et après les ablations, estimer l'AAR par LIBS pour avoir une idée du volume directement pendant de l'ablation ou mesurer les volumes d'ablation après les campagnes de tirs. Pour tenter ces techniques, plusieurs types d'instruments ont été testés. Le laboratoire IDES ne possédant pas certains de ces instruments très spécifique, nous nous sommes tournés vers plusieurs plateformes techniques :

- *la Centrale Technologique Universitaire de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF), UMR de l'Université Paris Sud et du CNRS.*
- *le Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS) à Polytechnique, Palaiseau.*
- *Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE) au CEA.*

Je remercie Hakim Gharbi, Eva Hériprié, Alexandre Tanguy du LMS ainsi que Jessica Picard et Jean-Baptiste Sirven du LANIE pour nous avoir facilité l'accès à leurs instruments. Par leurs discussions sur les résultats voire même pour avoir acquis des données, ils ont contribué à ces travaux.

#### ***Par pesée***

Cette approche directe consiste à peser la masse ablatée de 10 ou 20 cratères réalisées dans des mêmes conditions ( $P_{\text{laser}}$ , durée ablation, pression). Les échantillons de basalte avaient été préalablement taillés sous forme de quadrilatère pesant moins de 5 g. Polis, nettoyés et étuvés, et pesés (pour avoir une référence) nous avons réalisé des ablations sous vide. Après les campagnes d'ablation, les échantillons sont sortis puis pesés.

#### ***Par suivi LIBS de l'ablation***

Nous avons aussi tenté une approche proposée par Agnès Cousin qui lors de sa thèse a travaillé sur CHEMCAM. Elle nous a soumis l'idée de placer une lame de basalte épaisse de 1mm sur un support métallique pour déterminer grâce à la LIBS l'AAR.

#### ***Instrument mécanique***

Le Dektak 8 (IEF) est un profilomètre mécanique utilisant une pointe qui suit la surface afin de donner des variations de hauteur le long d'un axe. Il a une résolution verticale de 5 Å.

## Interféromètres

Les modèles Zoomsurf 3D, Fogale nanotech (IEF) et M3D, IEF-Fogale nanotech (IEF) et ContourGT, Bruker (CEA) utilisent des sources blanches ou monochromes pour obtenir par interférométrie des profils 3D des surfaces. La précision verticale de cette technologie peut atteindre 0,1 nm et la résolution latérale est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . De ces instruments, seul le ContourGT fonctionnant avec logiciel dédié « Vision64 » a fourni des données (cf. Figure IV-11).

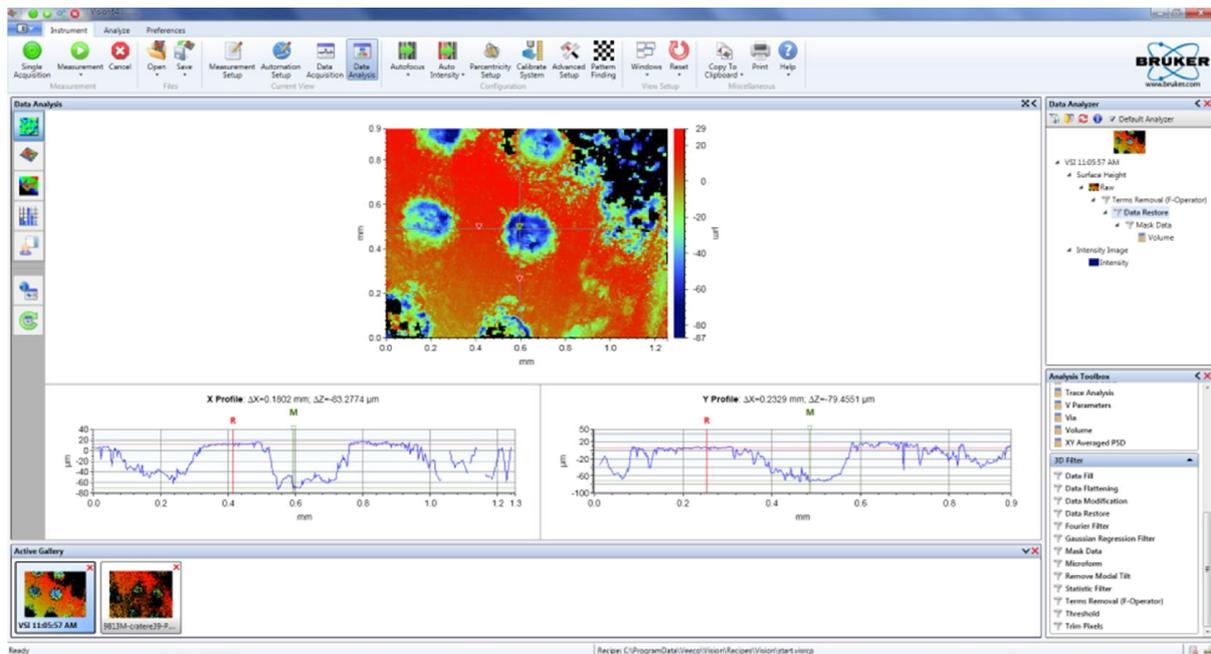


Figure IV-11. Mesure de profil d'ablation par interféromètre ContourGT. Echantillon 9813M-2, cratère d'ablation 34

## Volumétrie par procédé Depth From Defocus (profondeur par évaluation du flou)

Le Keyence VHX1000 (LMS) est un microscope optique très simple d'utilisation. Il analyse le degré de flou zone par zone d'un lot d'images acquises à différentes hauteurs afin de déduire des informations de profondeur sur les flous. Il fournit des images en 3D précises à partir de la composition en profondeur des détails très fins. Un prototype développé par Hakim Gharbi fonctionne qui fonctionne sur le même principe a aussi été testé. Le Keyence est l'appareil qui a eu le moins de difficultés à obtenir des données (cf. Figure IV-12).

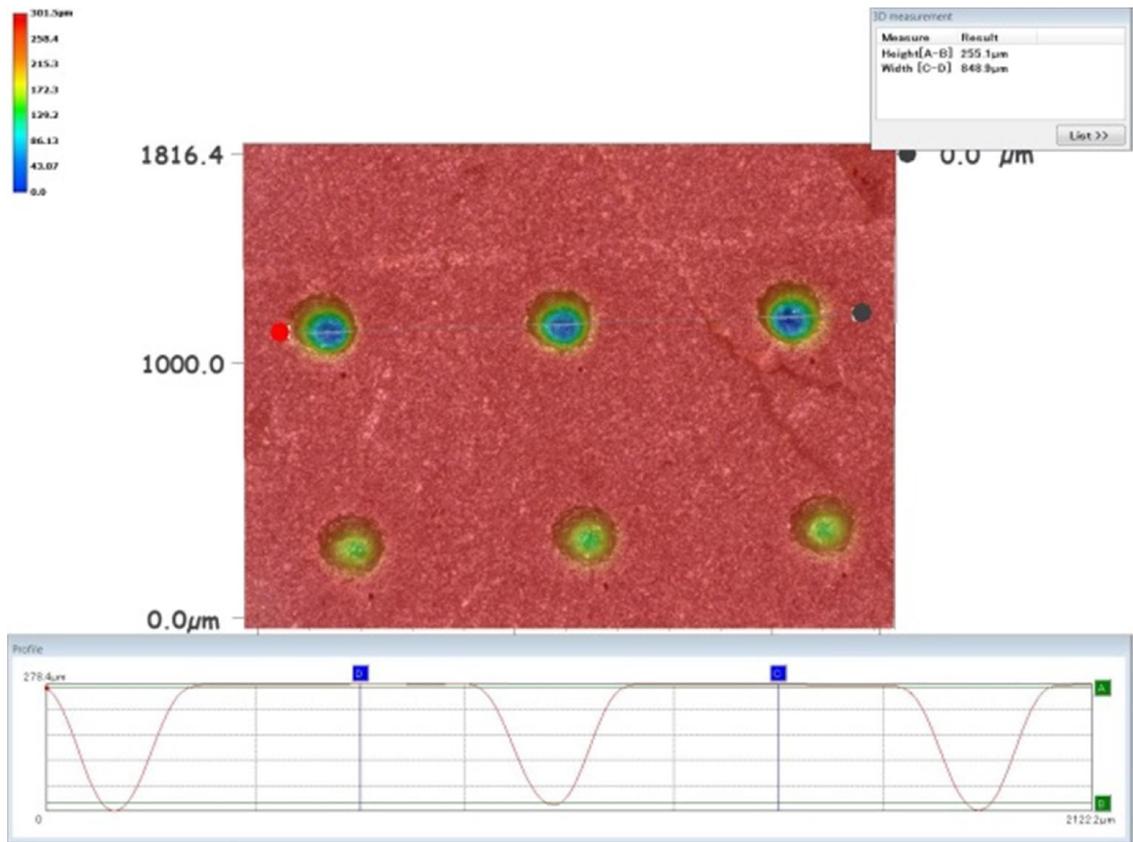


Figure IV-12. En haut: impression écran de la mesure des profondeurs maximales par le Keyence VHX1000. Echantillon Fourneaux, cratères mesurés de droite à gauche : 8, 9, 10. En bas : Impression écran de la mesure du volume par le Keyence. Echantillon : Fourneaux

## B. Difficultés et discussions sur les mesures

### *Acquisition*

La technique de pesée des différences de masses s'est vite révélée une impasse. En effet, même plusieurs jours après leur sortie, les échantillons reprenaient entre 20 et 30  $\mu\text{g}/\text{min}$  de masse du fait de la sorption de l'humidité ambiante. Ceci rend impossible une pesée correcte des masses des cratères d'ablation.

La technique utilisant la LIBS pour déterminer l'AAR n'a pas eu les résultats espérés car même après de nombreuses tentatives le signal LIBS utilisé pour déterminer la transition était trop difficile à estimer.

Le problème principal est lié aux échantillons de roches volcaniques qui combinent généralement deux effets : une faible réflectivité et peu de contraste. Sans point de références, les instruments optiques obtiennent difficilement le relief de l'échantillon. Sur la Figure IV-11, la zone noire de la carte est en réalité une surface feldspathique sur laquelle l'appareil affiche des points discontinus et pouvant être à 50  $\mu\text{m}$  sous la véritable surface.

De plus, lorsque les ablations durent 90 secondes, la profondeur potentielle de certains cratères d'ablation peut atteindre plus de 600  $\mu\text{m}$  pour un cratère d'environ 250  $\mu\text{m}$  de diamètre. Avec cette profondeur dans un matériau homogène et peu réfléchissant, les mesures de volumes sont particulièrement difficiles. Les feldspaths sont les minéraux les plus problématiques en raison de leur aspect très homogène et laiteux qui empêche tout repère.

### *Accès aux instruments*

Les instruments situés à l'IEF ont seulement été testés. Les interféromètres n'ont donné aucun résultat en raison des problèmes cités précédemment. Le Dektak s'est révélé être un instrument avec une acquisition très lente et difficile d'accès puisqu'il est installé dans une salle blanche. Il ne peut pas convenir à une utilisation régulière imposant de nombreuses mesures de volumes d'ablations puisqu'un échantillon est souvent ablaté plus de 50 fois.

### *Solution envisagée*

Afin d'améliorer la réflectance des échantillons, nous allons les préparer avec un métallisé d'or. Nous espérons que les différentes techniques optiques obtiendront des résultats encore plus reproductibles.

Dans ce chapitre, les données de mesures sont issues des instruments Keyence du LMS et ContourGT du LANIE.

## C. Comparaisons entre les solutions Keyence et ContourGT

Peu de volumes ont pour l'instant été mesurés et du fait des difficultés de l'interféromètre, seule une douzaine des volumes ont été dimensionnés à la fois par chacun des deux appareils. C'est sur ce jeu de données que nous allons comparer les résultats fournis par ces instruments.

Les volumes ont été acquis sur l'échantillon 9813M-2 (tableaux de données en annexe A).

### *Comparaison des profils*

Les deux systèmes de mesures ont des technologies différentes qui produisent des profils avec des allures très contrastées (cf. Figure IV-13). Le Keyence a tendance à adoucir les contours pour former un profil très lisse et arrondi. Au contraire, l'interféromètre suit les mêmes tendances globales mais détecte un relief très accidenté avec beaucoup d'irrégularités, sûrement dû à des artefacts. Le troisième profil a été produit par l'algorithme présenté précédemment. Son aspect ressemble beaucoup au profil du Keyence. Tous les paramètres du modèle numérique correspondent à ceux du dispositif expérimental. Seul l'indice R a été adapté pour se rapprocher des données mesurées et décrit la susceptibilité du minéral ferro-magnésien à être ablaté.

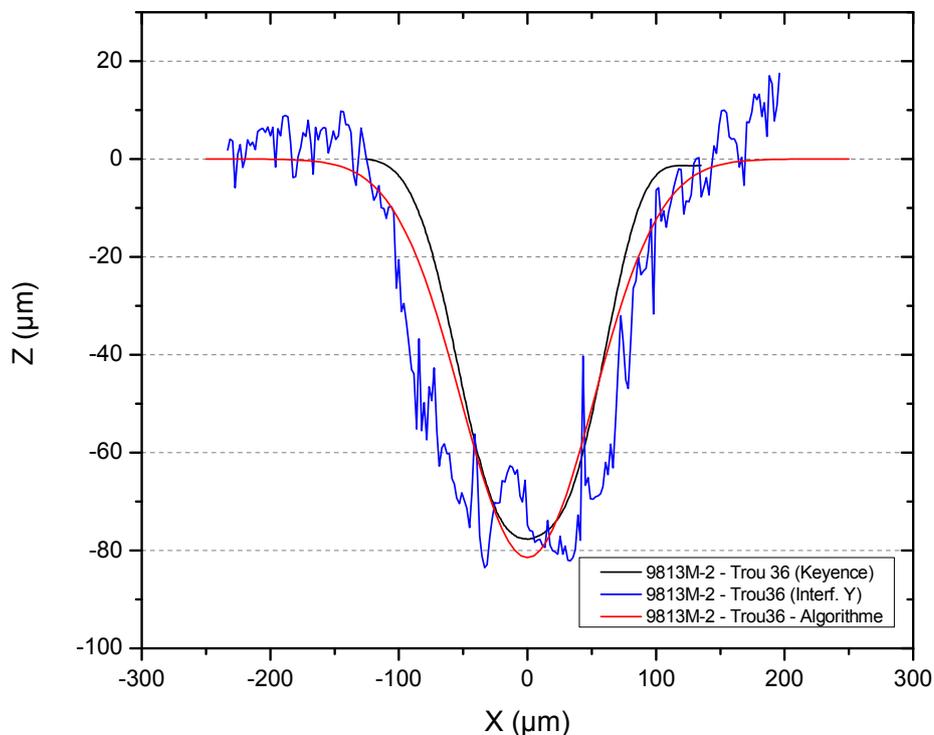


Figure IV-13. Comparaison entre les profils acquis par le Keyence et par l'interféromètre pour le cratère d'ablation 36 et en rouge profil de l'algorithme (Borisov et al., 2001) pour  $R = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ m}^3/\text{W}$  (tous les autres paramètres sont relatifs aux caractéristiques de l'expérience).

### Comparaison des Zmax et des volumes

L'analyse des Figure IV-14 et Figure IV-15 indiquent une très bonne reproductibilité entre les deux instruments. Les 14 points été acquis sur plusieurs minéralogies dont des feldspaths et des minéraux ferro-magnésiens. Pour l'ensemble des acquisitions faites sur les minéraux ferro-magnésiens (dont tous les volumes sont inférieurs à  $2.10^{-6} \text{ cm}^3$ ) les volumes obtenus par les deux techniques sont en moyenne équivalents (à 2% près) à  $1,5.10^{-6} \pm 0,3 \text{ cm}^3$ .

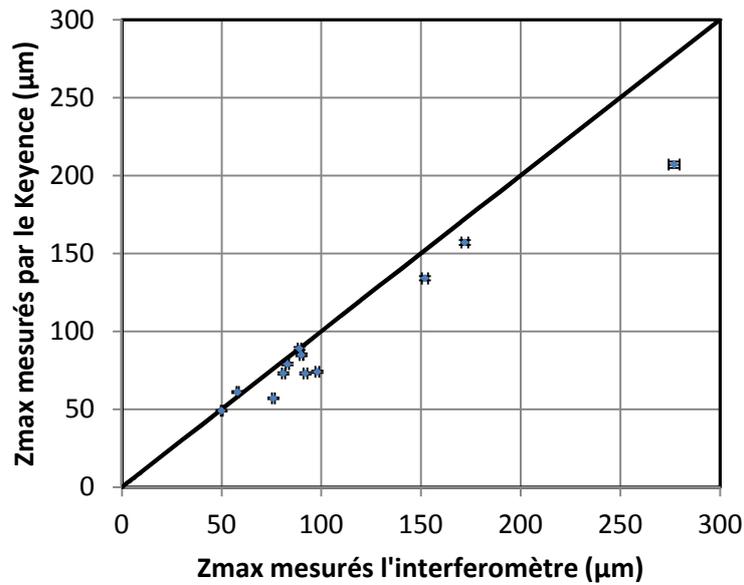


Figure IV-14. Comparaison des Zmax mesurés par les deux instruments.

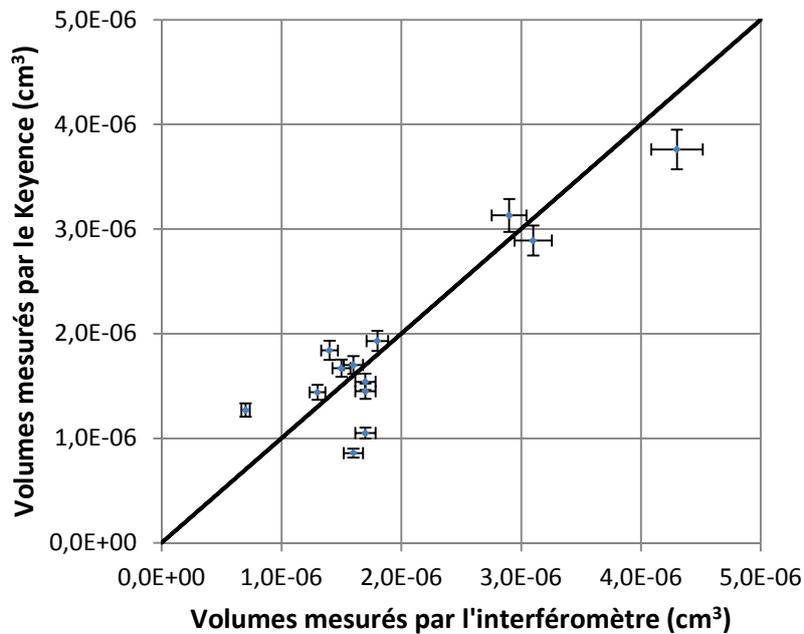


Figure IV-15. Comparaison des volumes obtenus par les deux instruments.

## 4) Calcul des incertitudes

### A. Reproductibilité du Keyence VHX1000

Pour déterminer la dispersion de mesure du Keyence, un cratère d'ablation est déplacé et repositionné avant chaque acquisition et ce à 6 reprises avec les mêmes paramètres instrumentaux :

Tableau IV-1. Dimensions des volumes de cratères d'ablation dans un basalte. Données Keyence X200

# Cratère d'ablation	Durée d'ablation (s)	Minéralogie	Z <sub>max</sub> (μm)	Surface (10 <sup>3</sup> μm <sup>2</sup> )	Volume (10 <sup>6</sup> μm <sup>3</sup> )
5	30	Mésostase	148	79	2,5
5	30	Mésostase	146	78	2,49
5	30	Mésostase	149	85	2,7
5	30	Mésostase	147	85	2,69
5	30	Mésostase	147	79,5	2,53
5	30	Mésostase	148	87,5	2,77
<i>MOYENNE</i>			<b>147</b>	<b>82,3</b>	<b>2,61</b>
<i>ECART-TYPE</i>			<b>1</b>	<b>4</b>	<b>0,12</b>
<i>RSD</i>			<b>1%</b>	<b>5%</b>	<b>5%</b>

Ces résultats indiquent que pour une ablation de 30 secondes sur un basalte, la mesure de la profondeur maximale est reproductible à 1%. La mesure du volume a une dispersion plus forte, de 5%. Cette valeur s'explique par la procédure de sélection du volume utilisé. En effet, on détermine le volume en délimitant un « cube » dans lequel le logiciel va calculer la valeur du volume (cf. Figure IV-12). En raison de la géométrie conique des cratères d'ablation et de la résolution en Z obtenu lors de la mesure, il suffit que l'utilisateur monte ou descende de quelques μm à proximité de la surface pour que le volume change considérablement.

D'autres tests sur le même cratère d'ablation mais avec des paramètres d'acquisition différents montrent que l'un des facteurs déterminant sur la mesure du volume est la résolution verticale de la mesure. Lors des acquisitions automatiques, les pas sont espacés d'environ 30 à 40 μm alors que pour les intégrations manuelles nous avons choisi un pas de 2 μm. La mesure de la profondeur maximale est équivalente (147μm) pour les deux configurations mais un décalage se produit pour l'intégration du volume. Cette différence doit être due à des écarts d'interprétation de surface dans

la partie supérieure du cratère, là où la moindre variation a des conséquences importantes sur le calcul du volume.

## B. Estimation de l'incertitude de la masse ablatée

La masse ablatée est le produit de la densité du matériel extrait par le volume mesuré (ou estimé). L'incertitude de la masse est donc définie par ces deux paramètres.

Les mesures de volumes par le Keyence VHX1000 d'un échantillon ont une dispersion statistique de 5%. Même si ce résultat pouvait être amélioré à l'avenir, nous allons, par convention dans ce travail, définir cette incertitude à tous les volumes obtenus avec le Keyence et avec l'interféromètre Bruker.

Les incertitudes relatives des densités des minéraux sont fixées ici à un maximum de 5%. Il est vrai que certaines minéralogies ont des densités variant considérablement, on suppose ici que le risque de tomber sur ces extrêmes est très faible. Comme dans le cas du plagioclase, un minéral ayant un intervalle de densité plus réduit, l'incertitude relative est plus faible.

Les densités des échantillons « Fourneaux », « les Vignes » et « Viluy » ont été mesurées au laboratoire à partir de plusieurs aliquotes.

<b>Minéralogies ou Pétrologies :</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>):</b>	<b>Incertitude relative :</b>	<b>Intervalle :</b>
Biotite (mica)	3,09 ± 0,15	(5%)	2,8 < 3,09 < 3,4
Orthopyroxène	3,55 ± 0,15	(5%)	3,2 < 3,55 < 3,9
Plagioclase (feldspath)	2,68 ± 0,08	(3%)	2,61 < 2,68 < 2,76
Amphibole	3,3 ± 0,15	(5%)	2,9 < - < 3,4
<b>ROCHES :</b>			
« Fourneaux »	2,58 ± 0,06	(2%)	(Mesuré)
« Vignes »	2,73 ± 0,11	(4%)	(Mesuré)
« Viluy »	3,00 ± 0,01	(1%)	(Mesuré)

Equation de propagation d'incertitude pour le calcul de masse ablatée :

$$\frac{d_m}{m} = \sqrt{\left[\left(\frac{d_{Mv}}{Mv}\right)^2 + \left(\frac{d_V}{V}\right)^2\right]} \quad (4-11)$$

Les calculs d'erreur fournis dans les tableaux suivant dérivent de l'équation ci-dessus. En général, pour chaque cratère d'ablation fait pour une datation, l'erreur de la masse ablatée est d'environ **6 à 7 %**. Cela dépend de l'incertitude donnée pour la masse volumique.

## 5) Résultats des mesures

### A. Echantillon Fourneaux-Lame – ablation de mésostase basaltique

Cet échantillon basaltique a subi 3 durées d'ablations différentes (30, 60 et 90 secondes). Les 2 premières séries ont 5 cratères et la 3<sup>e</sup> en a 6. L'objectif de ce travail est de connaître le volume moyen ablaté en fonction du temps d'ablation et de déterminer s'il y a une relation mathématique liant les dimensions volumiques et massiques à la durée d'ablation.

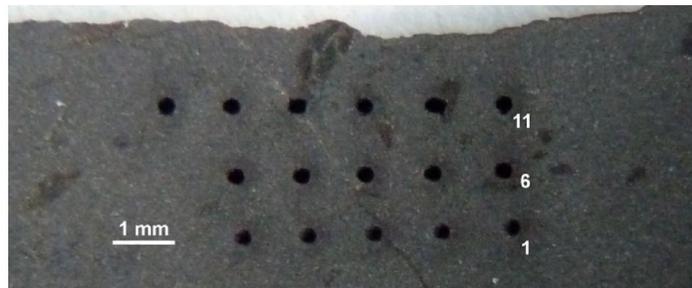


Figure IV-16. Répartition des ablations sur l'échantillon Fourneaux-Lame

Tableau IV-2. Dimensions des volumes de cratères ablatés sur un basalte (Fourneaux3-lame) pour 3 durées différentes d'ablation. Le #13 n'a pu être mesuré en raison de son opacité.

# Cratères d'ablation	Durée d'ablation (s)	Minéralogie	Z <sub>max</sub> (μm)	Volume (10 <sup>6</sup> μm <sup>3</sup> )
1	30	Mésostase	141	2,46
2	30	Mésostase	143	2,43
3	30	Mésostase	140	2,46
4	30	Mésostase	150	2,63
5	30	Mésostase	147	2,54
6	60	Mésostase	279	4,37
7	60	Mésostase	238	3,86
8	60	Mésostase	290	5,07
9	60	Mésostase	270	4,64
10	60	Mésostase	277	4,65
11	90	Mésostase	427	7,38
12	90	Mésostase	414	7,26
13	90	Minéral + Mésostase	-	-
14	90	Mésostase	360	5,9
15	90	Mésostase	500	7,25
16	90	Mésostase	500	8,25

Tableau IV-3. Synthèse des statistiques des dimensions des volumes/masses ablatées pour un basalte.

# Cratères d'ablation	Durée d'ablation (s)	Densité (mesurée)	Z <sub>max</sub> (µm) (Coef. Var. en %)	Volume (10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> ) (Coef. Var. en %)	Masse (10 <sup>-6</sup> g)
1, 2, 3, 4, 5	30	2,58 ± 0,06 (2%)	144 ± 4 (3%)	2,50 ± 0,08 (3%)	6,45 ± 0,26 (4%)
6, 7, 8, 9, 10	60	2,58 ± 0,06 (2%)	271 ± 20 (7%)	4,52 ± 0,44 (10%)	11,7 ± 1,2 (10%)
11, 12, 14, 15, 16	90	2,58 ± 0,06 (2%)	440 ± 60 (14%)	7,21 ± 0,84 (12%)	18,6 ± 2,2 (12%)
1, 2, 3, 4, 5	30	AAR (µm/pusle)	~ 0,48	Taux d'ablation (ng/pusle)	22 (4%)
6, 7, 8, 9, 10	60	AAR (µm/pusle)	~ 0,45	Taux d'ablation (ng/pusle)	20 (10%)
11, 12, 14, 15, 16	90	AAR (µm/pusle)	~ 0,49	Taux d'ablation (ng/pusle)	21 (12%)

Les variances des résultats sont variables. C'est une relation d'hétéroscédasticité. Dans ce cas, plus la profondeur ou le volume mesuré sont grands et plus la dispersion est importante. Ces variations peuvent être dues à 2 facteurs :

- L'erreur de mesure de l'instrument (à mesure que la profondeur augmente le signal faiblit)
- Un changement de minéralogie dans le volume ablaté (ce qui modifie le taux d'ablation et donc les dimensions)

Pour vérifier ces mesures, l'échantillon sera métallisé afin d'améliorer la détection de sa surface.

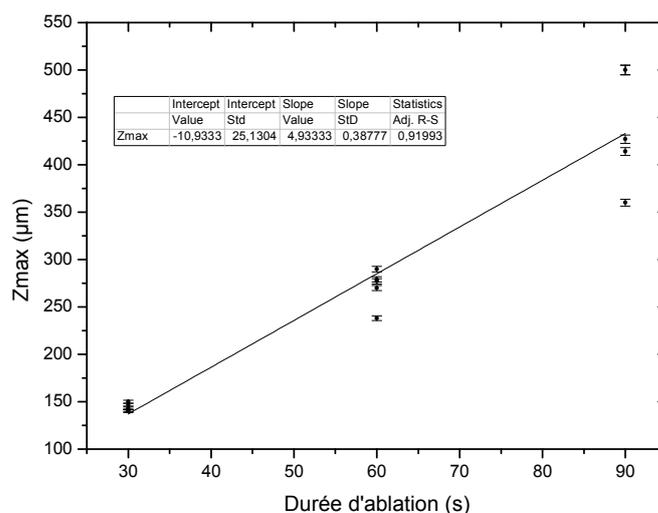


Figure IV-17. Répartition des profondeurs des cratères d'ablation dans un basalte en fonction de la durée. Barre d'erreur = 1σ.

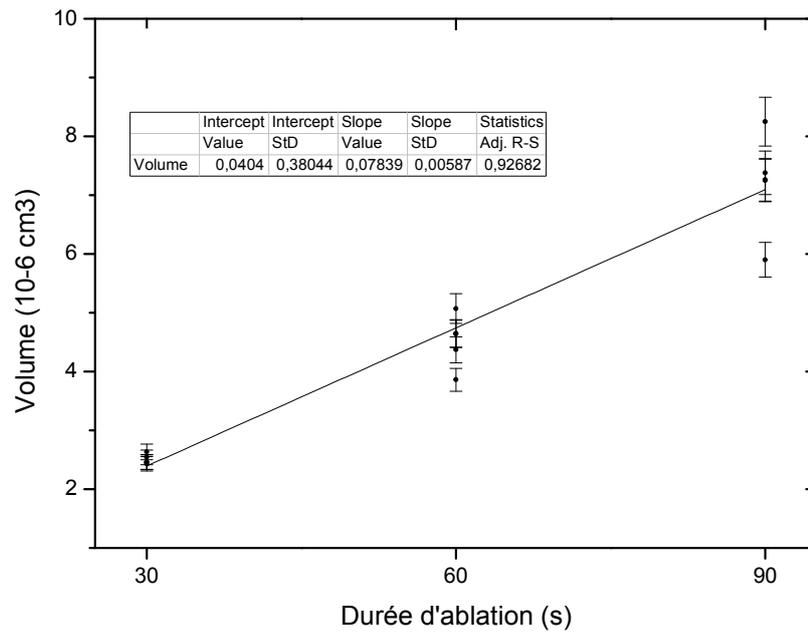


Figure IV-18. Répartition des volumes des cratères d'ablation dans un basalte en fonction de la durée d'ablation.

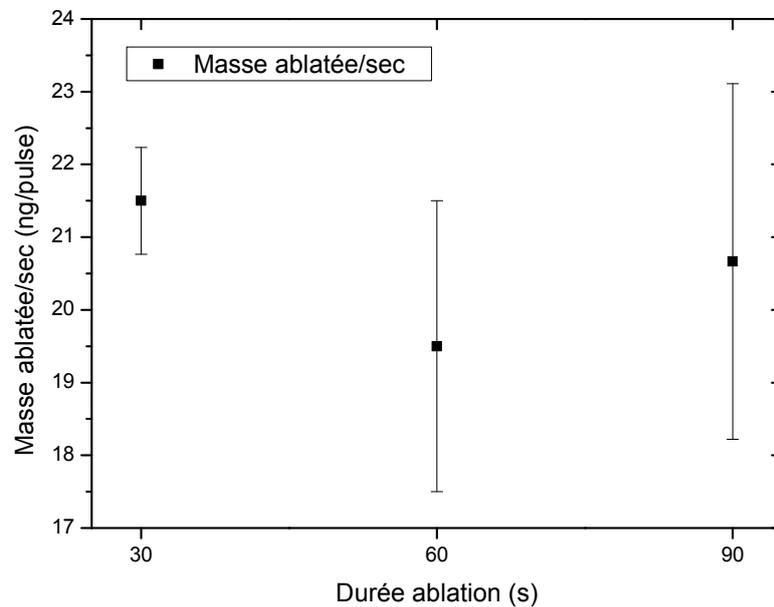


Figure IV-19. Evolution du taux d'ablation (ng/s) en fonction de la durée de l'ablation sur un basalte.

L'un des points importants de ce travail est de déterminer si dans un échantillon géologique, la masse ablatée peut être prédite. D'après Figure IV-19, le taux d'ablation massique moyen ( $\dot{m}$ ) est reproductible pour les 3 durées d'ablations différentes.

Soit avec les paramètres constants d'ablation :

- Pour les cratères de 1 à 16 : *taux d'ablation du basalte (ng/pulse) =  $20 \pm 3$  (15%)*
- Pour les cratères de 1 à 5 (30 sec) : *taux d'ablation du basalte (ng/pulse) =  $22 \pm 1$  (5%)*

Pour les raisons citées précédemment, il est préférable de tenir compte des résultats fournis par les cratères ablatés pendant 30 secondes puisque la mesure du volume est mieux résolue. La référence choisie pour les basaltes est donc la valeur de  $22 \pm 1$   $\mu\text{g/s}$ .

Si à l'avenir, d'autres mesures sur des basaltes nous donnaient des résultats similaires cela signifierait que nous pourrions fixer cette valeur de taux d'ablation pour ce type d'échantillon.

## **B. Echantillon GranSen (Granite Sénégal) – masse ablatée dans une biotite**

Parmi les échantillons qui ont servis aux tests de mesures de datation, ce granite a pour intérêt d'avoir des phénocristaux suffisamment grands pour que plusieurs ablations aient lieu sur un seul cristal. C'est donc un échantillon parfait pour quantifier l'ablation de la biotite. Des tentatives de datations ont été faites sur les biotites et les feldspaths ; les résultats seront présentés dans le chapitre « VII. Datation ». Concernant la reproductibilité de la mesure, les données ont été obtenues lors de 3 campagnes de mesures. Les mesures sur les feldspaths n'ont pas encore pu être exploitées du fait de la difficulté à observer sa surface à l'intérieur des cratères.

Dans l'échantillon GranSen, nous n'avons pu mesurer les volumes que de 8 cratères d'ablation dans 2 cristaux de biotite. Les résultats restent intéressants car il y a une bonne reproductibilité des volumes ablatés (4% de variation) et un taux d'ablation calculé de  $19 \pm 1$  ng/pulse pour une densité supposée de 3,09 (cf. Tableau IV-4). Ces résultats montrent que la biotite est moins sensible à l'ablation puisque son AAR est légèrement plus faible.

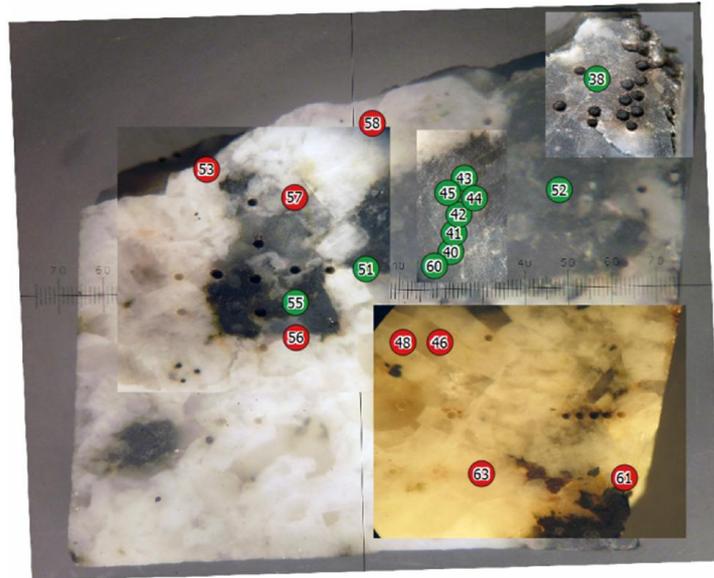


Figure IV-20. Distribution des cratères dont les volumes devaient être mesurés. Seuls des volumes des biotites (en vert) ont pu être acquis. Les cratères sans numéros n'ont pas été sélectionnés pour des raisons d'un protocole différent dans d'acquisition de spectres LIBS.

Tableau IV-4. Dimensions et statistiques des volumes et masses ablatés dans les biotites ( $P_{\text{laser}} = 10 \text{ mJ}$ )

# Cratère d'ablation	Durée d'ablation (s)	Minéralogie	$Z_{\text{max}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Volume ( $10^6 \mu\text{m}^3$ )	Masse ablatée ( $\mu\text{g}$ ) $d=3,09 \pm 0,15$
38	90	Biotite	204	5,86	$18,1 \pm 1,26$ (7%)
40	90	Biotite	200	5,4	$16,7 \pm 1,16$ (7%)
41	90	Biotite	193	5,3	$16,4 \pm 1,14$ (7%)
42	90	Biotite	198	5,19	$16 \pm 1,12$ (7%)
43	90	Biotite	194	5,47	$16,9 \pm 1,18$ (7%)
45	90	Biotite	198	5,27	$16,3 \pm 1,13$ (7%)
52	90	Biotite	192	5,58	$17,2 \pm 1,2$ (7%)
60	90	Biotite	196	5,17	$16 \pm 1,11$ (7%)
<b><u>Biotite :</u></b>		<b>MOYENNE</b>	<b><math>197 \pm 4</math></b>	<b><math>5,41 \pm 0,23</math></b>	-
		<b>Ecart-Type (RSD)</b>	<b>(2%)</b>	<b>(4%)</b>	-
		<b>AAR (<math>\mu\text{m}/\text{pulse}</math>)</b>	<b><math>\sim 0,22</math></b>	-	-
<b>Densité : <math>3,09 \pm 0,1</math></b>		<b>Masse ablatée moyenne (<math>10^{-6} \text{ g}</math>)</b>	-	-	<b><math>16,7 \pm 0,07</math> (4%)</b>
		<b>Taux d'ablation (ng/pulse)</b>	-	-	<b><math>19 \pm 1</math> (4%)</b>

## 6) Bilan

Les données présentées dans ce chapitre n'ont pu être acquises que très récemment ; elles sont encore trop peu nombreuses puisque moins de 10% du total des ablations a été dimensionné. Il reste beaucoup de minéralogies et de pétrologies à étudier pour qualifier et quantifier l'ablation des matériaux géologiques sous ultravide et par un laser UV mais au moins le principe en a été validé. Les instruments utilisés (microscope Keyence, interféromètre Bruker) ont tous les deux eu des difficultés à distinguer la surface de l'échantillon et parfois la forme de l'ablation. Certaines minéralogies sans contrastes ont même rendu la mesure impossible.

La mesure de la masse d'un cratère d'ablation par un de ces instruments a une incertitude de l'ordre de 6 à 7%. La mesure du volume par le Keyence étant manuelle nous avons vu que l'incertitude de la mesure était d'environ 5%. La principale difficulté est de définir précisément le début de l'ablation à la surface sans recouvrir d'autres zones extérieures. Le volume donné par le Bruker est lui directement calculé par le logiciel (après le choix de la zone par l'utilisateur), la part de l'erreur de l'utilisateur est réduite car il ne choisit pas la « hauteur maximale » du cratère. Cependant, au-delà des différences de technologie, l'allure très contrastée des profils des deux appareils indique que les matériaux devraient être préparés en étant recouvert d'un dépôt métallisé afin d'améliorer les acquisitions et trouver des profils avec une morphologie similaire.

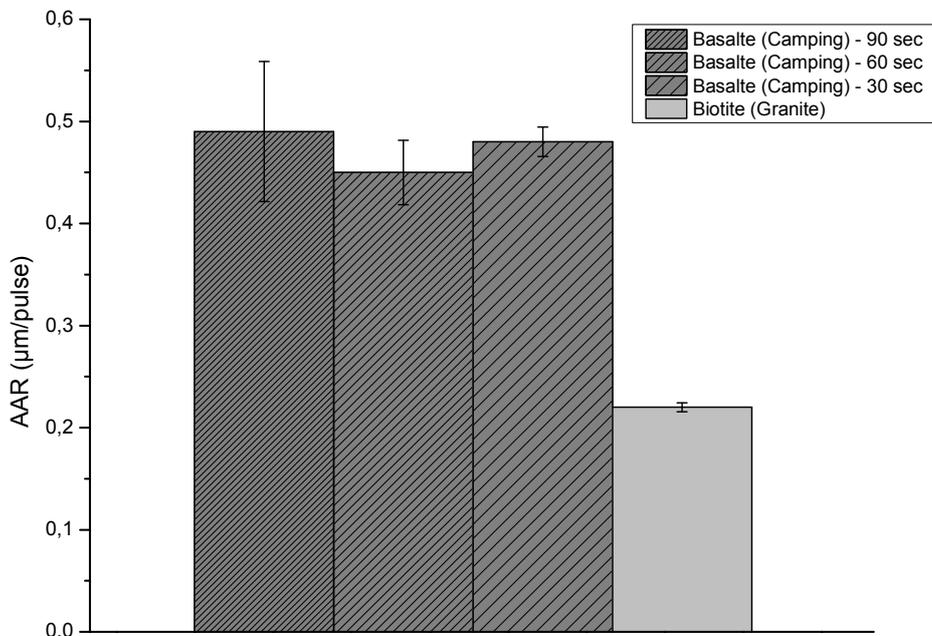


Figure IV-21. AAR des différentes minéralogies/mesures. A comparer avec la Figure VI-18.

Même s'ils devront être complétés par d'autres mesures, plusieurs résultats attirent notre attention. L'AAR de la mésostase du basalte est presque deux fois plus fort que l'AAR de la biotite. Ces valeurs sont néanmoins comparables aux résultats trouvés par Vadillo et al., 1999 sur des métaux purs. Les données (cf. annexes) sur les ablations des feldspaths, même si elles sont encore très mal définies, indiqueraient que ces minéraux sont plus facilement ablatés et qu'ils pourraient avoir un AAR d'environ 0,7  $\mu\text{m}/\text{pulse}$ .

Au contraire, le taux d'ablation (en ng/pulse) est très semblable pour les 2 types de matériaux ablatés (mésostase du basalte et biotite) et ce malgré des temps d'ablations différents (90 secondes pour les biotites, 30 secondes pour l'orthopyroxène et 3 durées pour le basalte). On ne peut pas, à ce stade, proposer un taux moyen d'ablation (avec ici sûrement une incertitude d'environ 9%) mais cette piste semble à intéressante à poursuivre.

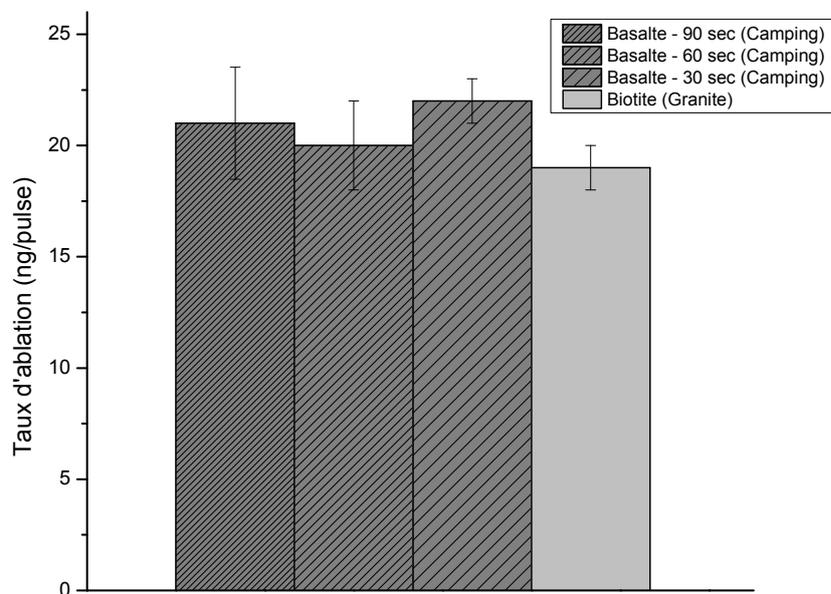


Figure IV-22. Taux d'ablation des différentes minéralogies.

Une fois les échantillons préparés avec un dépôt métallisé d'or par exemple, de nouvelles mesures seront à reproduire afin d'améliorer les résultats présentés précédemment.

L'algorithme développé lors de cette thèse produit des modèles d'ablations réalistes et très ressemblants aux observations fournies par le Keyence. Il sera amélioré à partir des mesures de volumes et pourra fournir in fine des représentations réalistes des cratères ablatés et des prévisions quantitatives basées sur l'expérience.

## 7) Abstract

With the concentration of potassium and the quantity of argon, the measure of the ablated mass is necessary to determine the age of the rock. A very specific instrumentation is needed because the expected mass is about 5 to 30  $\mu\text{g}$ . Nevertheless as we are using a frequency quadrupled UV laser, known for a good reproducibility of its rate of ablation, and as we measure the power of the laser (10 mJ) and the duration of the ablation, we suppose that the ablated volumes are reproducible per mineralogy or chemistry.

In this chapter, we detail the different equation and terminologies used to characterize the ablation. The ablated mass of a pit is the product of the mass density by the volume of the pit. The mass density is given by the experimenter who has identified the mineralogy of the target. The volume is measured by an instrument. The rate of ablation  $\dot{m}$  is the ablated mass per pulse (in ng/pulse). The average ablation rate (AAR) is the ablated depth in  $\mu\text{m}$  per pulse.

The ablation depends on many parameters and is still not well understood. The wavelength of the laser pulse is important: when the wavelength is shorter, better is the reproducibility (Russo et al., 2000). At high vacuum, the variation of pressure has almost no influence on the AAR as it is explained in the Figure IV-1 even if it increases it, compare to the AAR at atmospheric pressure (Vadillo et al., 1999). These factors are really important because they describe the parameters used in this experiment: a short wavelength at 266 nm and high vacuum.

A model of ablation has been developed. Based on the model described by Borisov et al., (2000), it has been chosen because it only uses parameters of Gaussian beam and a parameter "R" describing the ability of the material to be ablated (in  $\text{m}^3/\text{W}$ ). Written with LabVIEW, the model of ablations gives realistic values and results (cf. figure 4-5 and 4-13). It will be used during the next steps of the project and will be enhanced by the result given by the instruments of measure.

Many approaches had been attended in order to find the best solution to measure the volume of the ablated pit. Only two instruments had been validated: a laser confocal microscope Keyence VHX1000 and a interferometer ContourGT. They had been used respectively at the Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS), Polytechnique and at the Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE), CEA. The two instruments had given the same volume with 2% of error for a common set of data (12 pits). The reproducibility of the measure of an ablated volume is about 5% (Keyence). So, when the density is well defined, the uncertainty of the ablated mass is about 6 to 7%.

All of the instruments had problems due to the low reflection of light of the basalt and of the studied minerals. The homogeneity of the surface at this scale impedes the collect of details which help to build the 3D models. Because of these problems, only tens of volumes have been acquired. To enhance the signal, we should metallize the surface of the samples. With this new protocol we hope to complete our work.

The data has shown interesting results. On the basaltic sample "Fourneaux", the value of the AAR and of the  $\dot{m}$  is reproducible between 3 durations of ablations: 30, 60 and 90 second (cf. Tableau 4-3). The global result is  $20 \pm 3$  (15%) ng/pulse. The best precision concerns the 30 seconds ablations pits with  $22 \pm 1$  (5%) ng/pulse. 8 volumes of 90 seconds of ablation had been acquired on a biotite, the results are interesting because the reproducibility is these ablation is good (4%) and the  $\dot{m}$  is similar to the basalt with  $19 \pm 1$  (4%) ng/pulse.

Despite the problems of acquisition, and even if only tens of volumes had been acquired, the first results show that the ablated volume and mass have a good reproducibility for the groundmass and the biotite. The acquisition of the ablated volume of the feldspar is very difficult; however 2 feldspar pits have been measured (cf. annexe A) and show an AAR of about  $0.7 \mu\text{m}/\text{pulse}$ , which is higher than the groundmass.

# V. Mesure de l' $^{40}\text{Ar}$ par le quadripôle

## 1) Le spectromètre de masse quadripôle

Le quadripôle est un instrument capable d'identifier et de quantifier les gaz résiduels présents sous vide secondaire. Parmi les gaz, on remarque la présence d'He, O,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et Ar (cf. Figure V-1).

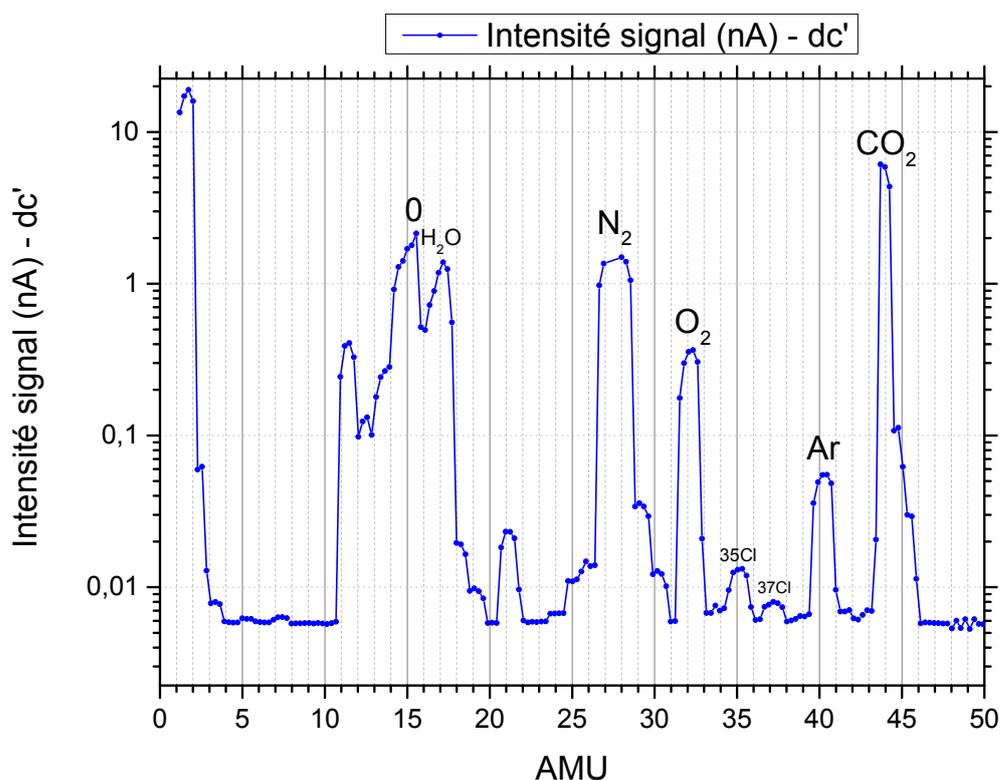


Figure V-1. Spectre global sous pompage avec une pression (jauge de pression au-dessus du pompage) à  $7,8 \cdot 10^{-8}$  mbar. On voit ici le niveau de bruit de l' $^{40}\text{Ar}$  à environ 0,025 nA.

Le point faible du quadripôle utilisé dans ce projet est le logiciel d'origine (QuadUSB). Il gère les paramètres d'acquisition et affiche les spectres. Même si pour plusieurs points il est très fonctionnel (choix du champ spectral, nombre de lectures par point,...) il pose problème quand il s'agit d'extraire

et d'archiver les données spectrales. De plus, à chaque fois qu'il faut redémarrer le logiciel, il arrête le filament qu'il fait ensuite rallumer ce qui réduit sa durée de vie. Etrangement, tous les paramètres et le filament fonctionnent encore après que logiciel ait été fermé. Nous avons donc fait plusieurs choix qui permettent d'éviter ces inconvénients. Nous allumons le filament et réglons des paramètres fixes avec ce logiciel (20 lectures par point, champ spectral de 39,8 à 39,9 AMU), puis on ferme le logiciel afin d'exploiter les signaux et les données grâce à l'interface LabVIEW qui est connectée au Keithley indiquant le signal du SEM. Même si ce système est stable et fonctionnel, il est ensuite difficile de modifier les paramètres et les choix de bandes spectrales puisqu'il faut retourner dans le logiciel original et le relancer. C'est pourquoi lors des acquisitions pour les datations, nous fixons le spectromètre sur une très faible portion du pic de  $^{40}\text{Ar}$  (de 39,8 à 39,9 AMU) de façon à être le plus reproductible possible (cf. Figure V-2).  $^{36}\text{Ar}$  n'est pas mesuré puisqu'a priori, nous n'utilisons que des échantillons très vieux qui sont radiogénique à plus de 99%. De plus, dans le cas où nous aurions eu à le mesurer, vu le faible signal obtenu pour  $^{40}\text{Ar}$ , le signal d' $^{36}\text{Ar}$  aurait été de facto inférieur à la LQ.

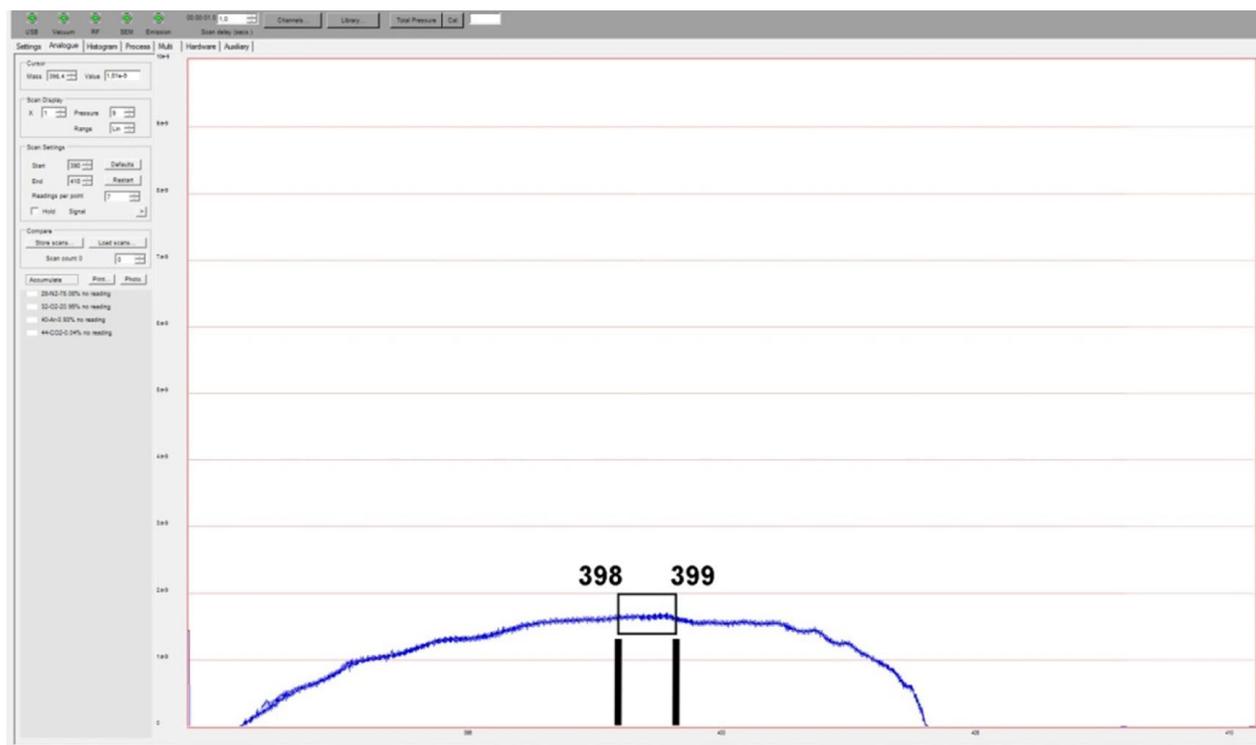


Figure V-2. Impression-écran de l'ancien logiciel du quadrupôle. Pic de  $^{40}\text{Ar}$  d'une dose calibrée enregistré après plusieurs minutes d'acquisition. En noir, l'intervalle choisi par les mesures de datation. En abscisse la masse en AMU et en ordonnée l'intensité du signal électrique de la coupe de Faraday

## 2) Dispersion du signal du quadrupôle (SEM)

Pour 100 mesures du bruit, l'histogramme des données montre une distribution de probabilité qui se corrèle bien à une courbe gaussienne représenté sur les figures suivantes :

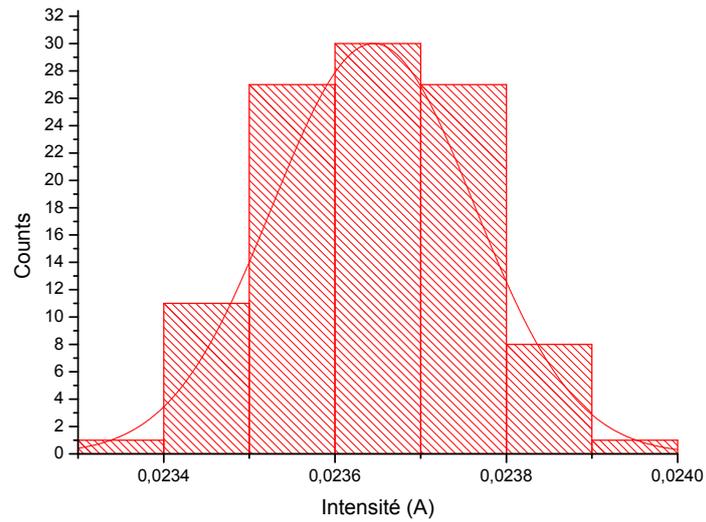


Figure V-3. Histogramme de 105 mesures du signal minimal d'40Ar

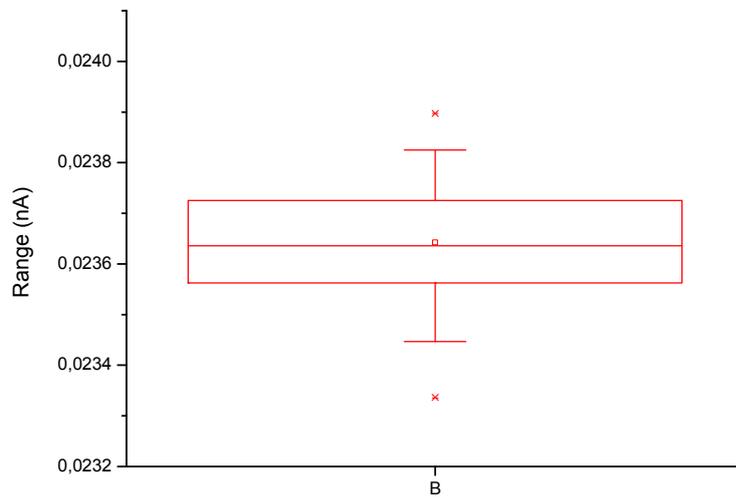


Figure V-4. « Boîte à moustache » des mesures précédentes

**Statistiques (100 points ~3 minutes, après une correction du SEM à 1109 V) :**

Moyenne du signal minimal = 0,02364 nA

Ecart-Type =  $1,15 \cdot 10^{-4}$  nA

Coefficient de Student t = 2,626 (soit  $\alpha = 99\%$ )

Incertitude absolue ( $t.s/(n)^{1/2}$ ) =  $3,03 \cdot 10^{-5}$

Incertitude relative = 0,13%

**Evolution du signal du bruit quand le quadrupole est isolé.**

Le signal du quadrupole est stable. Isolé pendant 6 minutes d'acquisition (200 points), il n'augmente sa valeur moyenne que de 0,00036 nA, soit un écart de 1,5% (cf. Figure V-5).

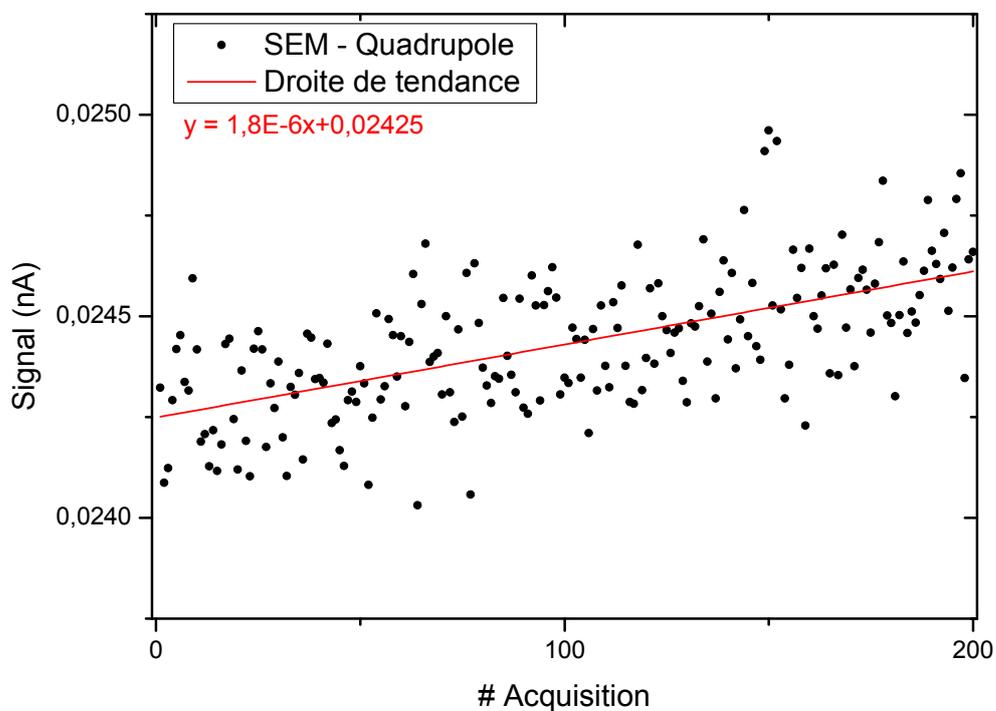


Figure V-5. Evolution du signal du bruit quand le quadrupole est isolé pendant 6 minutes.

Lors des acquisitions des blancs et du signal d'argon extrait par l'ablation, le laps de temps durant lequel le quadrupole est isolé est très court. 2 minutes 10 pour le protocole de 90 secondes d'ablation et 1 minute 30 pour le protocole de 30 secondes d'ablation. Vu ces durées, la très faible augmentation du signal de bruit est à la fois intégrée dans la dispersion du signal et est de facto soustraite du signal d'argon ablaté avec le blanc.

### 3) Limite de détection – Limite de quantification

Une fois le signal calibré par la dose de quantité connue (DC), nous savons que le quadropole aura une réponse électrique normalisée. Sous pompage, en général, la valeur minimale moyenne du SEM est de  $0,024 \pm 0,0001$  nA. A chaque mesure, ce signal est enregistré comme « bruit » et est soustrait à la valeur moyenne mesurée.

La limite de quantification en spectrométrie de masse utilise, en général, la règle : Signal/Bruit  $\geq 10$ . Soit pour un bruit de  $0,0001$  nA, la limite de quantification se situe à  $0,001$  nA.

### 4) Calibration du quadropôle

Depuis son acquisition par le laboratoire, le quadropôle a été utilisé surtout pour la détection des fuites et la mise au point des nouveaux spectromètres secteurs en développement. Il a aussi servi au travail de Virgile Rouchon (Rouchon et al., 2007) dont les acquis ont précédé l'application de cette thèse. Même si depuis le quadropôle a subi des modifications technologiques (le multiplicateur a été changé ainsi que le tiroir d'électronique d'alimentation et de mesure), il est justifié de considérer les résultats de ce travail comme de très bon indicateurs sur les capacités de cet instrument. La sensibilité de l'appareil en 2007 était de  $4,29 \cdot 10^{-22}$  A/at. contre  $2,89 \cdot 10^{-21}$  A/at. Actuellement (les mesures sont effectuées avec le SEM). Les anciennes mesures étaient basées sur des aliquotes de GL-O (Odin et al., 1982) de 50 à 100 mg contre de 1 à 5 mg au cours de ce travail.

#### A. Développement d'une solution expérimentale pour la calibration

La question de la calibration s'est posée dès l'élaboration de la nouvelle ligne sous ultravide puisque sa construction a eu pour effet de modifier les volumes sous vide, l'efficacité de pompage et le protocole à établir pour mesurer l'argon. De plus, le quadropole a subi des modifications peu avant le début de ce projet. Cette nouvelle organisation imposa même d'imaginer une nouvelle solution pour calibrer le quadropôle. Une des tentatives proposait de tirer directement au laser sur des standards pour les faire fondre en utilisant le laser en infrarouge. Cependant cette approche s'est révélée impossible en raison de partie optique de la sortie du laser qui n'est pas compatible pour l'IR. Une deuxième option a été de fondre des standards dans un doigt avec de la mousse d'oxyde de titane

pour obtenir simultanément une fusion du standard et la purification des gaz libérés avec un système minimaliste. Lors de tests, on s'est aperçu qu'à une température supérieure à 950°C le titane libérait des irrégulièrement des quantités de gaz contenant de l' $^{40}\text{Ar}$  ; cette quantité d'argon libérée par le titane rendait caduque cette solution.

L'installation finale est composée de deux fours qui sont reliés ensemble au reste de la ligne. Un premier four a pour rôle de purifier le gaz de la ligne grâce à du titane chauffé à environ 800°C. L'autre four est lui destiné à la fusion des standards géochronologiques qui libèrent l' $^{40}\text{Ar}$ .

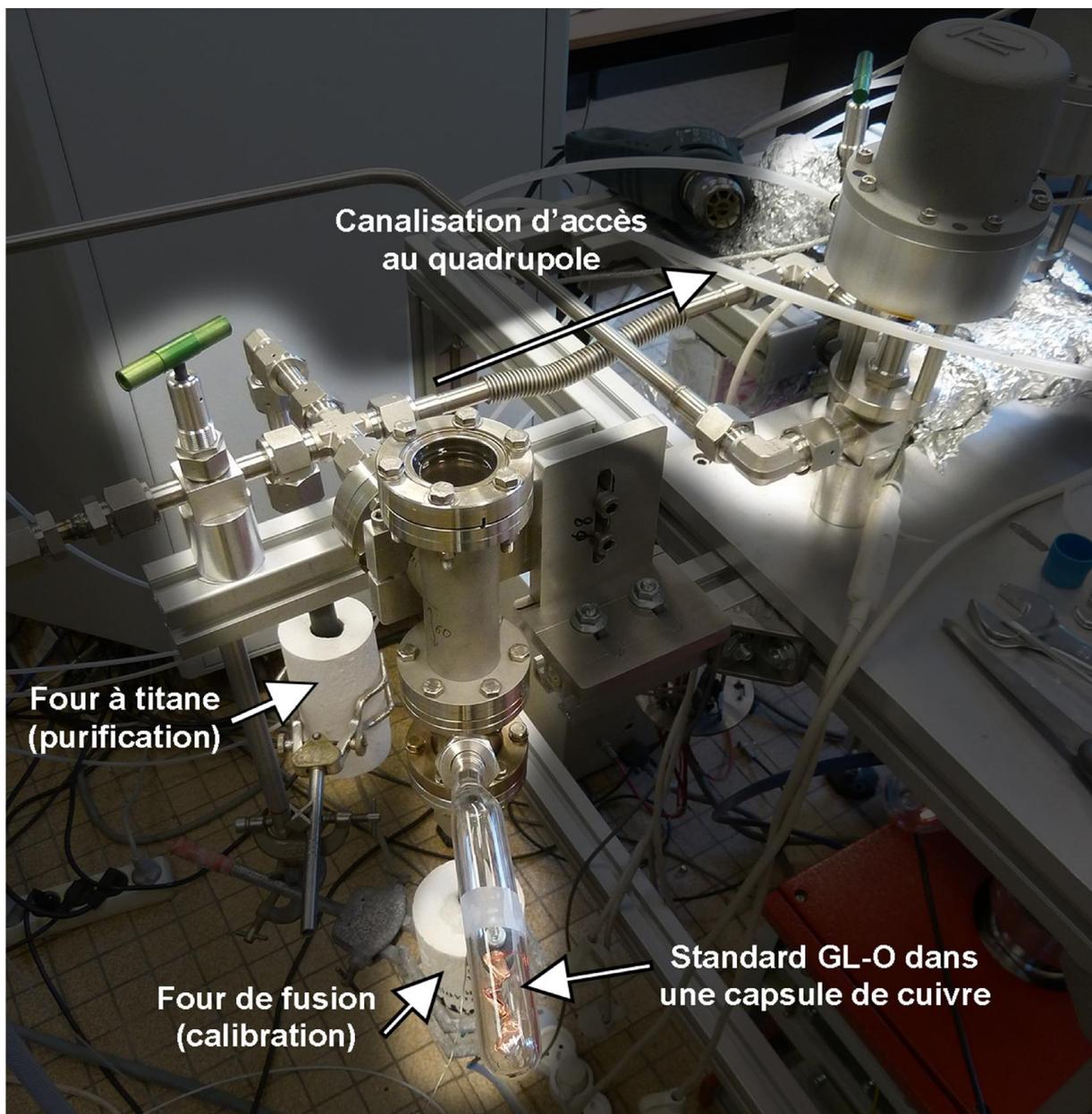


Figure V-6. Installation pour la calibration du quadropôle

## B. Protocole de calibration

### *Préparation des échantillons et installation*

Des aliquotes de grains de GL-O sont pesés pour obtenir des masses comprises entre 1 et 10 mg. Ils sont ensuite soigneusement déposés à l'intérieur de capsules de cuivre qui sont placées dans le chargeur en verre destiné à en contenir 5 ou 6. Une fois les préparations disposées et le bec vissé à la ligne, l'installation est mise sous pompage. Puis lors de chaque mesure de calibration, une boulette est poussée dans le four. Les calibrations devant être étalées dans le temps, le pompage peut dépasser plusieurs semaines, ce qui permet d'obtenir de très bonnes conditions d'ultravide et des blancs très bas.

### *Protocole de mesure*

Les mesures d'argon se font en 3 parties. La première et la dernière étant des blancs pour quantifier le signal ambiant d'argon et la mesure intermédiaire correspondant à l'argon issu de la fusion d'un aliquote et de l'argon ambiant. En permanence, le four contenant le titane est à 820°C. Le quadropôle est en permanence dans une infime portion du pic de l'<sup>40</sup>Ar (conventionnellement 39,8 à 39,9 AMU).

On commence par chauffer le four de fusion en contrôlant la température en continu. Tout le système est ouvert sur le pompage. Lorsque la température atteint 950°C, on isole la partie de la ligne avec les fours et on lance le chronomètre. Après 30 minutes, on éteint le chauffage du four de fusion (qui atteint alors environ 1050°C). A la 40<sup>e</sup> minute, la fermeture des vannes pneumatiques du quadropôle et du pompage est suivie par l'ouverture de la vanne des fours. Le gaz issu de la fusion qui avait déjà été purifié durant toute l'extraction grâce au titane se détend dans ce volume ; sa purification est parachevée par un getter. On mesure le bruit du quadropôle à la 45<sup>e</sup> minute, ensuite on ouvre la vanne du quadropôle pendant 1 minute avant de la refermer afin de mesurer pendant 40 secondes le signal moyen du quadropôle. Ce signal est automatiquement corrigé du bruit minimal enregistré précédemment.

La seule particularité de la deuxième procédure est qu'au moment où la température du four de fusion atteint 950°C et que la vanne isole les fours, on pousse l'une des boulettes dans le four. Les gaz sont libérés lors de la fusion du GL-O.

Pour connaître la quantité précise d'<sup>40</sup>Ar issu de la masse fondue de GL-O il suffit de soustraire au signal obtenu après la fusion du GL-O la moyenne des deux blancs. Pondérée par la masse pesée du GL-O et par le taux d'<sup>40</sup>Ar contenu par gramme de GL-O, on obtient un rapport entre l'intensité

électrique du SEM et la quantité d'atomes détendue jusque dans le quadropole. Dans le travail de Rouchon et al., l'argon radiogénique était déterminé plus précisément grâce à la mesure de l' $^{36}\text{Ar}$ , ce qui malheureusement n'est pas le cas dans ce travail. Cette incertitude sur la contenance en argon radiogénique et atmosphérique du GL-O est la principale source d'incertitude de la mesure.

### Résultats

Tableau V-1. Tableau des calibrations du quadropole par les mesures de GL-O

Standard #	Masse (mg)	Erreur (mg)	Signal (A)	Blanc1 (A)	Blanc2 (A)	Dispersion	Signal corrigé (A)
GLO#5	1,23	0,01	2,50E-09	5,99E-11	7,20E-11	0,13%	2,44E-09
GLO#6	1,55	0,01	3,10E-09	6,80E-11	7,40E-11	0,13%	3,03E-09
GLO#7	1,36	0,01	2,79E-09	8,40E-11	8,50E-11	0,13%	2,71E-09
GLO#8	2,42	0,01	5,08E-09	3,70E-11	5,40E-11	0,13%	5,04E-09
GLO#9	1,97	0,01	4,08E-09	5,30E-11	5,30E-11	0,13%	4,03E-09
GLO#10	3,08	0,01	6,42E-09	4,50E-11	5,10E-11	0,13%	6,37E-09
GLO#11	5,59	0,01	1,17E-08	3,00E-11	1,90E-11	0,13%	1,17E-08

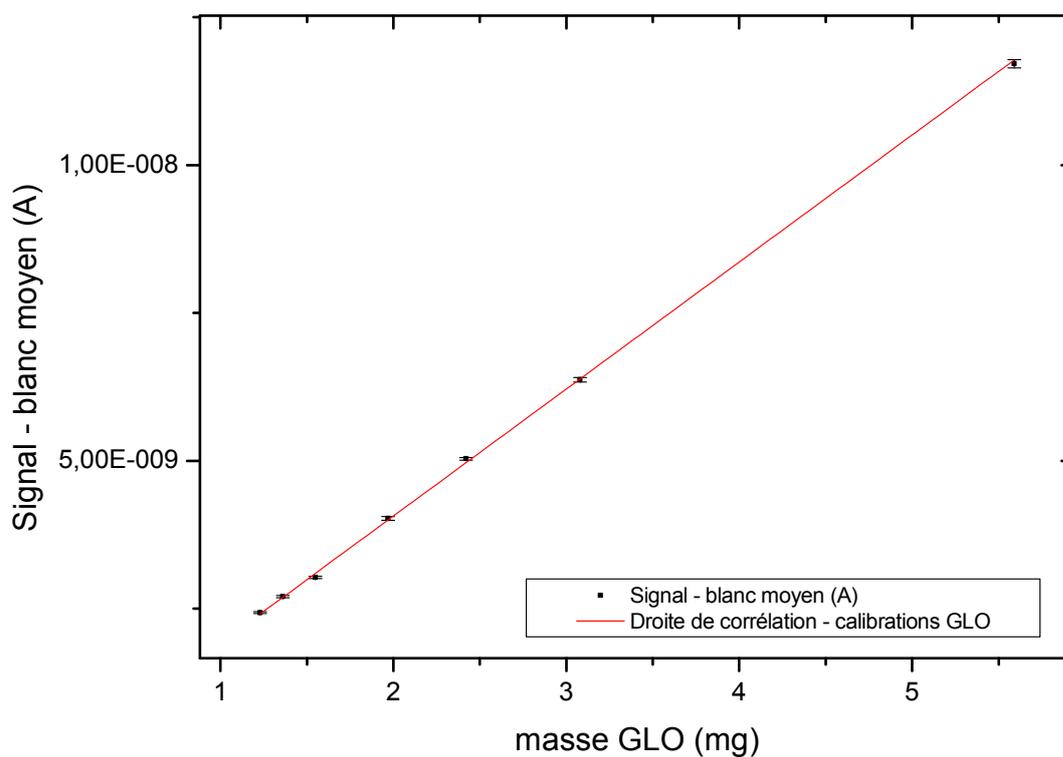


Figure V-7. Rapport entre le signal d' $^{40}\text{Ar}$  issu du GL-O et sa masse

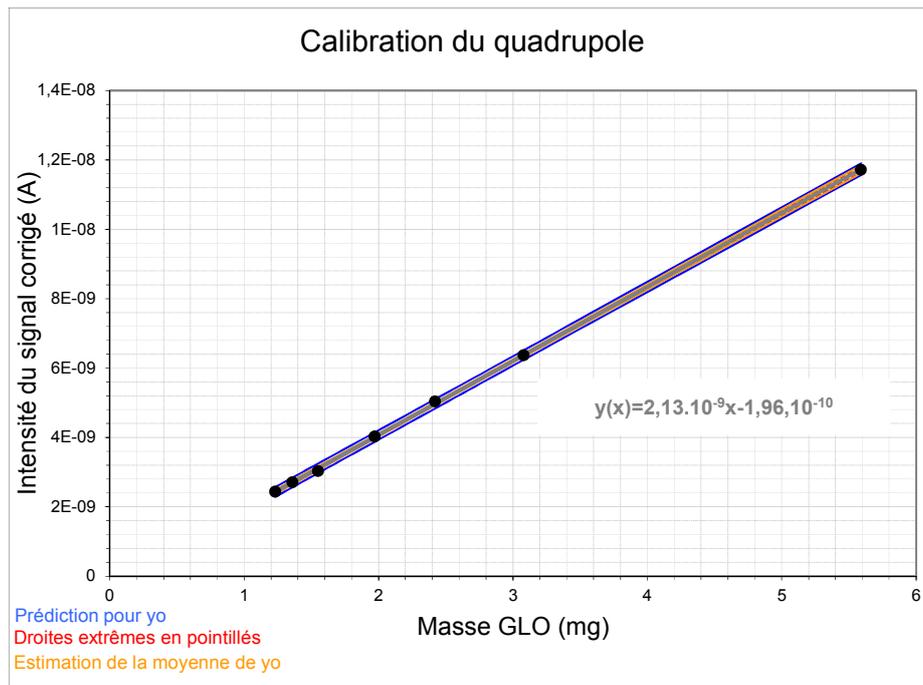


Figure V-8. Calibration du quadrupole : rapport entre l'intensité du signal d'Ar et la masse fondue de GLO. Droite avec un coefficient de détermination de  $R = 0,9998$ .

Le coefficient de corrélation reliant 7 standards de masses différentes et leurs signaux électriques est de 0,9998. Ceci signifie qu'en dépit d'un calcul d'incertitude la réponse de l'instrument est parfaitement linéaire pour cette gamme de mesure. Nous proposons l'hypothèse que même lorsque les signaux sont plus faibles, nous avons la capacité de définir avec une très bonne précision la quantité d'atomes ayant fourni ce signal.

## Calculs

### GL-O

La teneur en  $^{40}\text{Ar}$  radiogénique par gramme dans les grains de GLO est de  $6,68 \cdot 10^{14} \pm 0,06$  atomes/g (Odin et al., 1982) avec une teneur évaluée à  $95 \pm 1,6$  %. Ils soulignent aussi que pour obtenir un standard homogène, il suffit d'utiliser entre 5 et 50 mg de GL-O. Dans ce travail, la gamme des masses utilisées va de 1,23 à 5,59 mg, ce qui est inférieur aux valeurs conseillées. La teneur totale en  $^{40}\text{Ar}$  du GL-O peut donc facilement être calculée (cf. équation ci-après) et ce qui nous donne un  $^{40}\text{Ar}^{\text{total}} = (7,21 \pm 0,06) 10^{14}$  atomes/g (RSD = 1,6%)

$$^{40}\text{Ar}^{\text{total}} = ^{40}\text{Ar}^* \times 100 / \%^{40}\text{Ar}^*$$

## QUADRUPOLE + SEM

Pour déterminer la sensibilité de l'instrument en Ampère/atomes, on divise la différence du signal moins la moyenne des blancs par le produit de l'estimation de la teneur en  $^{40}\text{Ar}^{\text{total}}$  du GL-O (N) et de la masse pesée du standard.

$$\text{Ampère / Atomes} = (\text{signal} - \text{blanc moyen}) / ({}^{40}\text{Ar}^{\text{total}}_{\text{GL-O}} \times \text{masse}_{\text{GL-O}})$$

La dispersion du signal et des blancs est de 0,06%. L'incertitude sur le taux d'argon dans le GL-O est de 1,6% (Odin et al. 1982) et l'incertitude sur la pesée est de 0,01 mg. D'après la feuille de calcul d'incertitude d'IncertitudesLibres.xls la propagation d'erreur sur cette équation augmente peu l'incertitude puisqu'elle est de 1,6%.

Fichier à télécharger : [http://www.incertitudes.fr/Incertitudes\\_fichiers/IncertitudesLibres.xls](http://www.incertitudes.fr/Incertitudes_fichiers/IncertitudesLibres.xls)

Tableau V-2. Tableau de calibration du SEM.

Standard #	Ampère/atome	Std (A/at)	Erreur (RSD)
GLO#5	$2,82 \cdot 10^{-21}$	$9,1 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#6	$2,78 \cdot 10^{-21}$	$8,98 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#7	$2,83 \cdot 10^{-21}$	$9,14 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#8	$2,96 \cdot 10^{-21}$	$9,56 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#9	$2,91 \cdot 10^{-21}$	$9,39 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#10	$2,94 \cdot 10^{-21}$	$9,50 \cdot 10^{-23}$	1,6%
GLO#11	$2,98 \cdot 10^{-21}$	$9,63 \cdot 10^{-23}$	1,6%
<b>MOYENNE</b>	<b><math>2,89 \cdot 10^{-21} \pm 0,08</math> (2,7%)</b>		

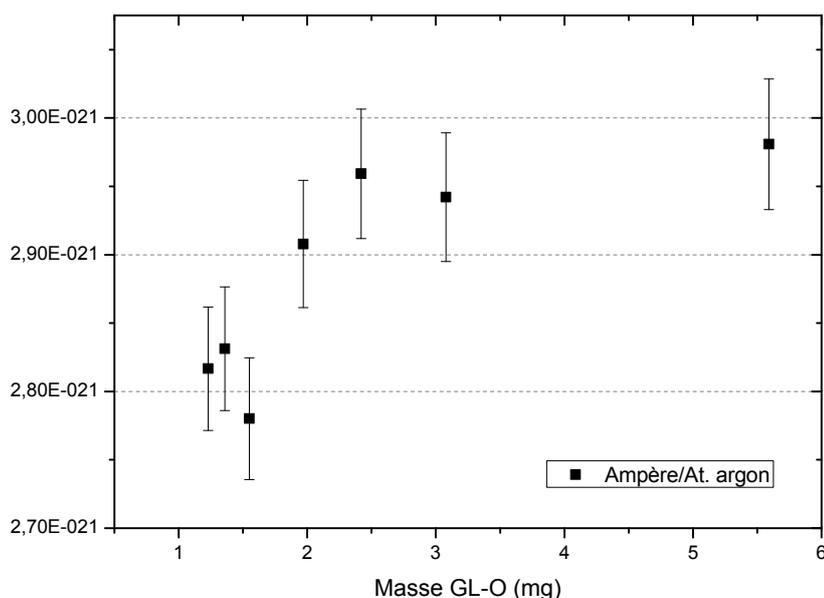


Figure V-9. Evolution du signal évalué d'A/At Argon en fonction de la masse du GLO

## 5) Correction des rapports de volumes pour calibrer la mesure de l'ablation

Les mesures de l'<sup>40</sup>Ar lors des calibrations et des ablations sont faites sur des portions et sur des volumes différents. Pour une ablation libérant autant d'argon qu'une calibration, si le signal ne serait pas corrigé et sa « concentration » en argon serait supérieure ainsi que son signal dans le quadrupole. Une correction des rapports de volumes est donc nécessaire pour normaliser le signal de mesure.

La procédure utilisée est simple. Elle consiste à délivrer à plusieurs reprises une même quantité de signal sur les différentes combinaisons de volumes possible. La correction à apporter pour corriger le signal provenant de la ligne d'ablation est :

$$Corr = \frac{1,11}{1,19}$$

Ce rapport est directement inséré lors de l'acquisition du signal dans les traitements LabVIEW.

## 6) Protocole d'ajustement du quadrupôle

Afin de maîtriser la dérive instrumentale due aux possibles variations d'environnement et au vieillissement des pièces, il est recommandé de vérifier la réponse instrumentale à un signal référent stable dans le temps. Le principe de cette correction consiste à déterminer la réponse de l'instrument et contrôler sa dérive. Cette action doit être effectuée régulièrement et chaque journée où l'on doit quantifier un signal d'<sup>40</sup>Ar.

Dans le cas de cette expérience, le signal référent ou dose calibrée (DC) était déjà développé pour la mesure de datation sur le spectromètre à secteur 180°. Nous nous sommes donc adaptés pour travailler à partir de signaux beaucoup plus petits. Pour se rapprocher du signal obtenu lors des datations (entre 0,05 à 2 nA) il fallut détendre et partitionner le signal à trois reprises afin d'obtenir une DC' plus petite (0,675 nA) que la DC initiale mais qui tiendra le même rôle. Les données issues de ce protocole sont enregistrées dans un fichier autre que celui des datations.

Dans un avenir proche, il est envisagé d'installer un système indépendant de la ligne « four » pour délivrer directement des « DC ». Afin d'ajuster l'instrument sans avoir la contrainte de partager des

portions avec la ligne four. Cette future installation pourrait être entièrement automatisée afin de perfectionner cette mesure qui dans le cas actuel est obtenue manuellement.

## 7) Vérification des contaminations

Afin d'identifier les possibles contaminations du chlore ou du calcium lors de la mesure de  $^{40}\text{Ar}$ , le spectre du quadropôle est ici focalisé sur l'intervalle allant de 34 à 41 AMU. Quelques séries de mesures identifient plusieurs éléments chimiques présents sur ce spectre et surtout affichent leurs présences lors des mesures de calibration ou de l'argon issu de l'ablation.

### A. Lecture de $^{40}\text{Ar}$

Le logiciel gérant les différents paramètres du quadropôle se nomme QuadUSB produit par ESS Quadrupole. Il n'est pas très adapté et ne permet pas de connaître précisément l'intensité électrique en fonction de l'AMU. De plus, la vitesse de lecture du spectre n'est pas parfaitement constante, ce qui complique l'automatisation d'une lecture de cet intervalle lors des mesures d'argon issu de l'ablation. C'est aussi pourquoi lors de ces mesures d'argon, le spectre lu se concentre sur une très fine portion du pic de  $^{40}\text{Ar}$  allant de 39,8 à 39,9 AMU avec les mêmes paramètres de lecture (« 20 read per points »). De cette façon, on assure la meilleure reproductibilité du signal d' $^{40}\text{Ar}$  qui est la mesure sur laquelle se concentre le quadropôle au cours des mesures de datation.

Ce problème d'inconstance lors de la lecture des data donnera les décalages (en abscisse) aux spectres affichés ci-après qui eux s'étendent de 34 à 41 AMU. Ces spectres ont été recalés au mieux pour leur lisibilité, cependant le plus important à retenir de ces informations est l'intensité reçue lorsque les AMU sont de 35 ( $^{35}\text{Cl}$ ) 36 ( $^{36}\text{Ar}$ ) 37 ( $^{37}\text{Cl}$ ) et 40 ( $^{40}\text{Ar}$ ).

## B. Signal de la dose calibrée.

Le diagramme suivant (Figure V-10) affiche deux spectres de couleur verte « bruit1 » et « bruit2 » qui ont été intégrés avec le quadropôle sous pompage avant et après la mesure faite avec une dose calibrée (dc') en bleu. Les « bruits » indiquent le signal minimum perçu par l'instrument et ils sont reproductibles dans le temps. Typiquement, dans la configuration de mesure d' $^{40}\text{Ar}$ , le signal minimal perçu oscille entre 0,024-0,025 nA ce qui est précisément le cas sur ce graphique. Le spectre acquis lors de la dc' fait apparaître un « nouvel » élément, l' $^{36}\text{Ar}$  qui s'intercale entre les deux pics du chlore.

La mesure du rapport  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 256,5$  a été calculée avec cette équation :

$$\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} = \frac{^{40}\text{Ar}_{\text{dc}'} - ^{40}\text{Ar}_{\text{bruit}}}{^{36}\text{Ar}_{\text{dc}'} - ^{36}\text{Ar}_{\text{bruit}}}$$

Ce diagramme indique que même sous pompage, le quadropôle mesure la présence de plusieurs éléments chimiques dont ici le  $^{35}\text{Cl}$ , le  $^{37}\text{Cl}$  et l' $^{40}\text{Ar}$ . Ceci pourrait être dû aux produits de nettoyage chloré utilisés lors du montage du spectromètre. Cependant, on voit clairement ici que la dc' n'apporte du signal dans cet intervalle que pour les deux principaux isotopes de l'argon.

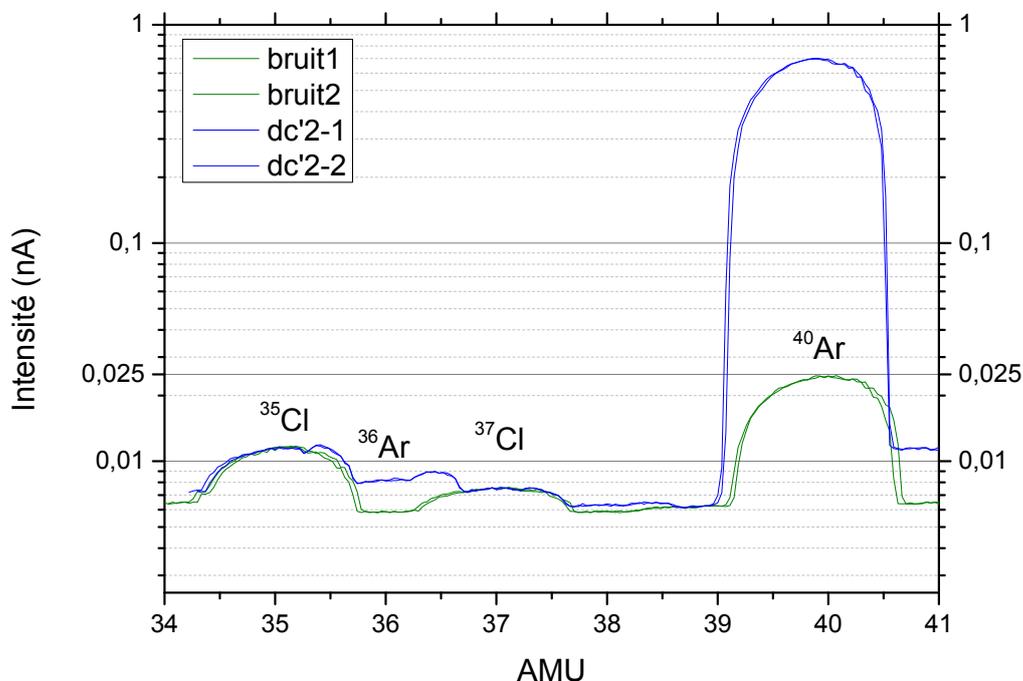


Figure V-10. Spectres du bruit (vert) et d'une dc' (bleu)

### C. Spectrométrie de masse lors de blancs et de la mesure de l'argon issu de l'ablation.

Le graphique suivant (Figure V-11) affiche les différences de spectres de « blanc d'Argon » qui sont ici affichés en noir et les spectres de l'ablation d'une amphibole de 2Ga. Ceci correspond à ce qui se produit lors des mesures d'ablations pour la datation. Les blancs « 1 » sont fait avant l'ablation et les blancs « 2 » sont postérieurs à cette mesure. L'acquisition se fait selon le protocole « classique » (90s d'ablation, 60s de purification, 30s de détente vers le quadropôle, puis l'acquisition des mesures pendant 45 secondes). Le graphique indique clairement que les pics de  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  sont identiques et mêmes équivalents aux bruits affichés sur le graphe précédent (Figure V-10). Ceci indique clairement que le chlore n'est pas issu de l'ablation et que son signal est constant dans le quadropôle. Quant aux spectres produits lors de l'ablation de l'amphibole, la seule différence est l'intensité de l' $^{40}\text{Ar}$ . La différence d'intensité entre les signaux d' $^{40}\text{Ar}$  de l'ablation et ceux des blancs correspond à l'Argon issu directement de l'ablation. C'est cette valeur qui nous intéresse pour les datations. Le signal de l' $^{36}\text{Ar}$  n'est visible ni lors des blancs alors que l' $^{40}\text{Ar}$  mesuré correspond environ 20 milliards d'atomes, ni lors de la mesure d'une amphibole âgée d'environ 2 Ga et ayant ici une teneur en %K estimée à environ 3%.

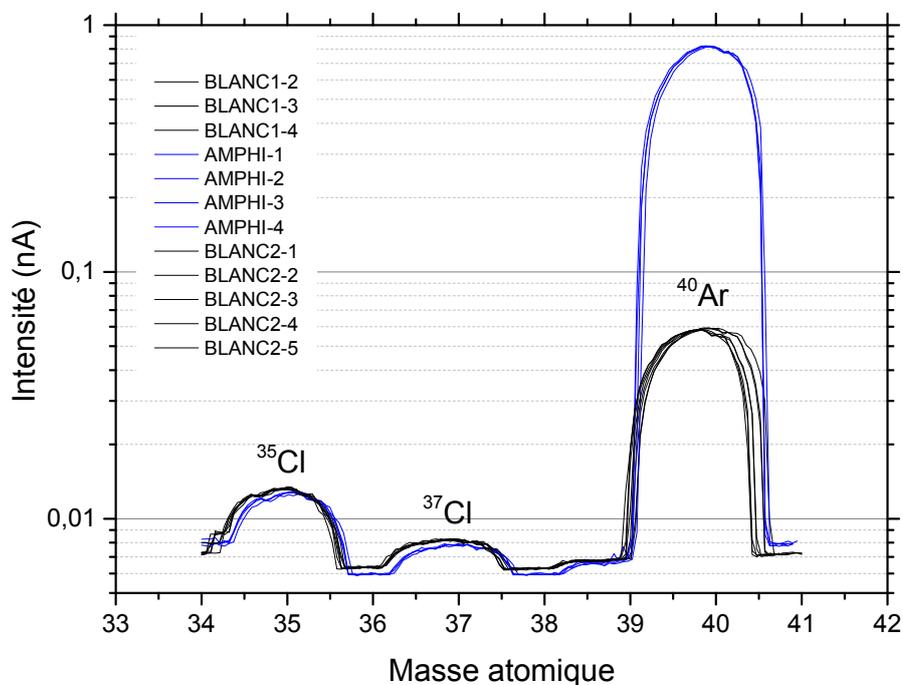


Figure V-11. Spectres du quadropôle entre 34 et 41 AMU. Les blancs de mesures sont en noir et en bleu les spectres issus de l'ablation d'une amphibole.

## D. Comparaison des effets du délai de purification après l'ablation d'échantillon.

L'étape de purification des gaz issus de l'ablation est importante pour protéger le filament du quadrupôle et ainsi prolonger sa durée de vie. La purification sur getter adsorbe les gaz actifs sur des plaques d'alliage Al-Zr chauffées par le rayonnement d'un filament. La composition gazeuse se modifie par piégeage des gaz actifs. Les gaz nobles, dont l'Argon est le plus abondant deviennent des composants majoritaires.

L'idée de la mesure suivante est de considérer l'influence du temps de purification sur la présence des éléments ayant une masse atomique comprise entre 34 et 41 AMU. Cette fois encore, les blancs sont tous comparables entre eux. Les spectres des ablations indiquent que seul le pic de l' $^{40}\text{Ar}$  issu du volume ablaté varie alors que les  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  restent stables.

Bilan : en comparant les spectres entre 34 et 41 AMU lors de mesures de blanc et des mesures d'ablation (cf. Figure V-12), les spectres sont sensiblement équivalents. Les pics à 35 et 37 restent stables et le pic d' $^{40}\text{Ar}$  indique clairement une différence de signal équivalent à l'argon issu du volume ablaté. La purification sur getter ne reflète aucun changement dans cette gamme spectrale. Pour déterminer les véritables effets de la purification, nous devrions recentrer le balayage du quadrupole sur des masses correspondant aux gaz actifs.

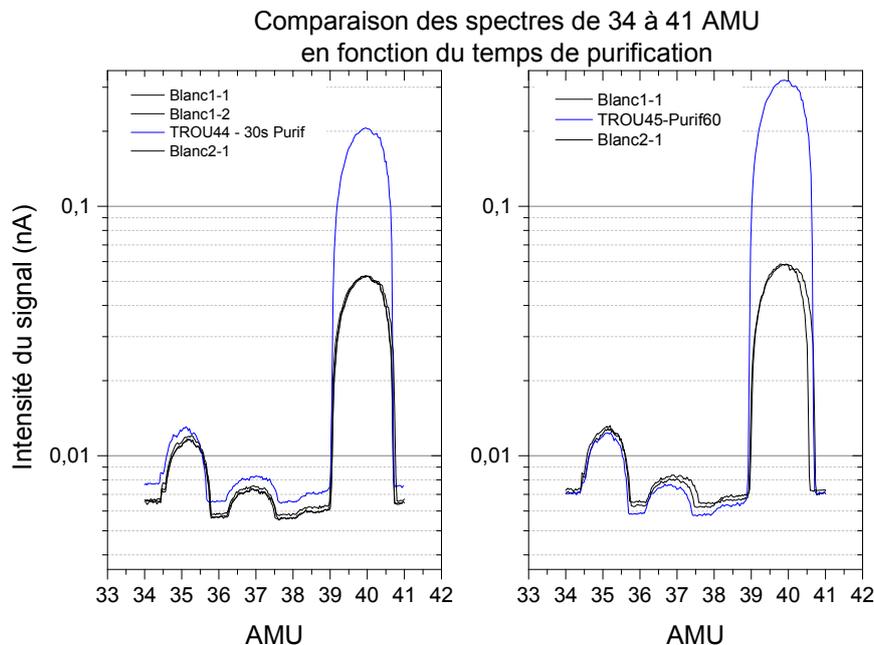


Figure V-12. Comparaison des spectres lors des ablations pour la datation avec 2 délais de purifications 30 secondes (à gauche) et 60 secondes.

## 8) Bilan

Le spectromètre de masse quadripolaire est l'instrument le plus précis du dispositif expérimental. Il fonctionne avec un SEM à environ 1020V et est corrigé par le contrôle du signal de doses calibrées. Il mesure en continu la teneur en  $^{40}\text{Ar}$  sur une gamme spectrale très courte du pic de l'argon de façon à observer un signal stable.

Le QMS a une bonne reproductibilité puisque l'incertitude sur la mesure est d'environ 0,13%. Sa LD et sa LQ sont de  $1.10^{-13}\text{A}$  and  $1.10^{-12}\text{A}$ . Grâce à des calibrations faites sur le standard GL-O (Odin et al., 1982), nous avons déterminé la sensibilité de l'instrument à  $2,89.10^{-21}\text{ A/atomes}$  à 2,7% d'incertitudes. Ceci définit la LQ à environ  $3,5.10^8$  atomes.

L' $^{36}\text{Ar}$  n'est pas mesuré pour deux raisons : (1) ne travaillant a priori que sur des échantillons très vieux et donc radiogénique à plus de 99%, la correction atmosphérique est négligeable et (2) comme le signal d' $^{40}\text{Ar}$  est déjà très faible (de quelques milliards à quelques centaines de milliards d'atomes) pour de telles mesures, le signal d' $^{36}\text{Ar}$  est inférieure à la LQ (cf. Figure V-12).

Plusieurs expériences ont été menées afin de déterminer des possibles sources de contamination du signal d' $^{40}\text{Ar}$ . Le changement de durée de purification ne modifie pas les mesures. Les tests actuels montrent que les pics du chlore sont stables dans le temps. Le dernier contaminant possible, le Ca, n'a pu être pour l'instant vérifié. Cependant, en croisant les données LIBS des ablations indiquant des teneurs en Ca et les signaux d' $^{40}\text{Ar}$ , aucune corrélation positive avec le signal d' $^{40}\text{Ar}$  mesuré.

## 9) Abstract

The quadrupole mass spectrometer (QMS) is used to measure the quantity of  $^{40}\text{Ar}$  released from the ablated mass. The quadrupole uses an electron multiplier (EM) ion-detector. This work is based on the results shown by Rouchon et al., (2007).

The QMS can give the composition of the residual gas with a mass to charge ratio from 1 to 50. So it can quantify gases like  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and Ar. In this work, only the measure of  $^{40}\text{Ar}$  is done and always on a very short mass to charge ratio range: 39.8 to 39.9 (cf. Figure V-2). This range is on a stable "plateau" of the argon peak.

The metrology of the instrument shows that it has for a EM at 1109 V, a noise with an uncertainty of the signal of 0.13%. The LOD and LOQ are determined at  $1.10^{-13}\text{A}$  and  $1.10^{-12}\text{A}$ . Based on calibrations with the international standard GL-O (Odin et al., 1982), we know the sensibility of the EM (the intensity of the signal to the number of atoms ratio) which is at  $2.89.10^{-21}\text{ A/atoms}$  with 2,8% of uncertainty. It means that the LOQ is about  $3.5.10^8$  atoms.

The  $^{36}\text{Ar}$  is not measured in this work for 2 reasons: (1) we expect to work on very old samples with a radiogenic ratio higher than 99% and (2) as the signal of the  $^{40}\text{Ar}$  is already very low (from some few billions to hundreds billions of  $^{40}\text{Ar}$  atoms), the signal of  $^{36}\text{Ar}$  is under the LOQ (cf. Figure V-12).

Some experiments had been realized to check if any contamination of the signal of  $^{40}\text{Ar}$  could occur. We tested if the timing of the purification on getter matters or if  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  could contaminate the signal of the  $^{40}\text{Ar}$ . From these results, the measure of Ar seems not contaminated. We expect to test if the  $^{40}\text{Ca}$  could contaminate even if the results of the ablation on different samples shows no relation between the concentration of Ca (estimated by LIBS) and the quantity of argon released.

# VI. Mesure du %K par LIBS

## 1) Introduction à la technique de la LIBS

### A. Objectifs

Le principe de l'expérience de datation consiste à déterminer à partir d'un même volume ablaté, à la fois l' $^{40}\text{Ar}$  et le K. L'ablation étant produite par des pulses laser de très haute énergie, elle produit un plasma qui grâce à la technique LIBS donne une estimation des concentrations d'éléments majeurs et donc du K. Mais en plus de cette mesure fondamentale, les objectifs de la LIBS sont multiples :

- *Estimer la concentration d'autres éléments majeurs (Ca, Fe, Mg, Na,...) et ainsi déterminer la nature minéralogique de la cible*
- *Déterminer les meilleures « spots » pour l'ablation de datation*
- *Valider si le volume ablaté est suffisamment homogène pour être daté*

Ces trois points améliorent l'identification des phénocristaux présents dans la roche et la connaissance chimie moyenne de la mésostase. Ils sont aussi très utiles pour qualifier l'aptitude de l'échantillon à être daté. Que ce soit avant la datation ou en cours d'expérience.

La première partie de ce chapitre présentera le fonctionnement de la LIBS et les paramètres qui influencent les mesures. Puis, nous décrirons les acquisitions et les traitements des spectres et la calibration du K. Nous présenterons enfin quelques résultats qui seront discutés.

### B. Principe de la LIBS

La LIBS est une technique d'analyse qui utilise un laser et la spectroscopie d'émission atomique (Cremers & Radziemski, 2006). La technique consiste à focaliser un laser pulsé à la surface de matériaux. Lorsque l'énergie est suffisamment intense sur une surface donnée et qu'elle dépasse le seuil d'ablation (éclairage en  $\text{GW}/\text{cm}^2$  pour les échantillons géologiques), la matière est vaporisée. Ces quelques dizaines de nanogrammes de matières sont à l'état de vapeurs, excités et ionisés jusqu'à former un plasma qui se détend dans son environnement et qui dure au-delà de l'impulsion laser. Puis le plasma se refroidit, se désexcite et produit un rayonnement caractéristique des

éléments qui le constituent ; l'analyse spectrale détermine qualitativement et quantitativement sa composition élémentaire (cf. Figure VI-1).

Les trois principaux processus physiques qui composent l'analyse LIBS sont :

- les mécanismes d'ablation
- l'expansion du plasma
- la collecte du signal d'émission du plasma.

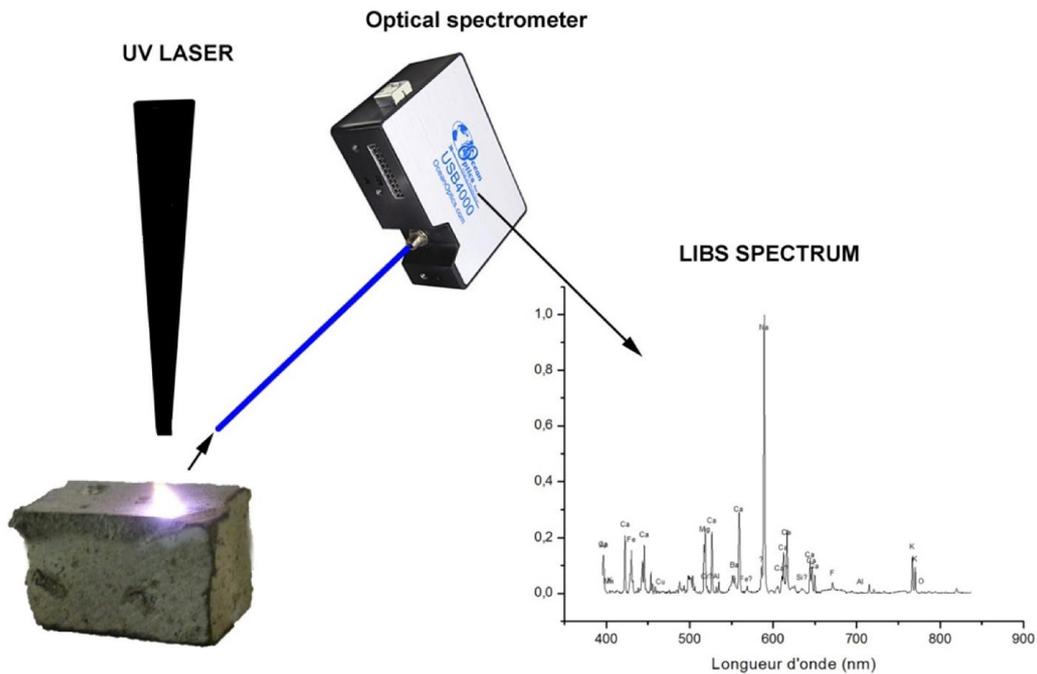


Figure VI-1. Schéma simplifié de l'acquisition des spectres LIBS.

### C. Avantages technologiques et intérêts scientifiques

Les avantages de cette technique sont nombreux. Tout d'abord, c'est un outil plutôt simple à installer et très polyvalent puisque pratiquement l'ensemble des éléments chimiques peut être identifié et quantifié, et ce quel que soit l'état de l'échantillon (liquide, solide ou gaz). Les limites de détection (LDD) sont différentes en fonction des éléments chimiques et des systèmes analytiques. Autre avantage : la rapidité de mesure. Les échantillons n'ont pas besoin d'une préparation spécifique, si ce n'est d'être placé dans des conditions correspondant aux calibrations. Puis la mise en action de l'expérience s'échelonnant avec l'acquisition des spectres, leurs traitements et leurs synthèses sont

réalisables en quelques secondes avec des procédures automatisées. Il existe depuis le début du XXI<sup>e</sup> siècle des LIBS portables et autonomes. Ils sont encore relativement lourds et moins précis que ceux de laboratoire. Malgré cette baisse de précision, ils sont des atouts indispensables pour l'aide à la décision lors de prélèvement d'échantillons.

Plusieurs domaines d'activité développent cette technologie. L'intérêt se concentre sur ces quatre atouts majeurs : mesures in situ, chimie « tout terrain », résultats immédiats, limites de détection très faibles. En France, le CEA est l'un des acteurs historiques. Les militaires ont aussi amélioré la LIBS afin d'identifier très rapidement la nature de gaz chimique, d'explosif ou même d'agents biologiques. Dans le domaine civil, la LIBS se développe dans de plus en plus de domaines. On recense par exemple des analyses in situ de polluants dans des sols, l'analyse des pigments de peintures sur des monuments historiques, de contrôle qualité sur des lignes de production de l'industriel, de lignes de valorisation de déchets, dans l'agroalimentaire, le biomédical, etc.

#### **D. LIBS SUR MARS – ChemCam**

Depuis août 2012 et l'atterrissage de Mars Science Laboratory, l'instrument ChemCam procède à des expériences de LIBS à la surface de Mars. Cet instrument est basé sur un laser Q-switched Nd:KGW tirant dans l'infrarouge des pulses de 15 mJ et de 5 ns à 10 Hz, et sur trois spectromètres optiques placés en parallèle ce qui autorise une étude d'un domaine spectral large avec une bonne résolution. Après environ 1 an de travail, plusieurs dizaines de milliers de spectres (cf. Figure VI-2) ont été enregistrés par ChemCam. Cette collection spectrale est très importante pour mieux connaître la pétrologie et la géochimie des roches martiennes. Les mesures de %K qui peuvent être faites à partir de données de ChemCam seront utiles pour mieux estimer les besoins de la LIBS lors des expériences de datation.

C'est aussi grâce à Agnès Cousin et à Sylvestre Maurice, de l'équipe ChemCam, que les premiers pas de la LIBS sur l'expérience de datation ont pu être posés.

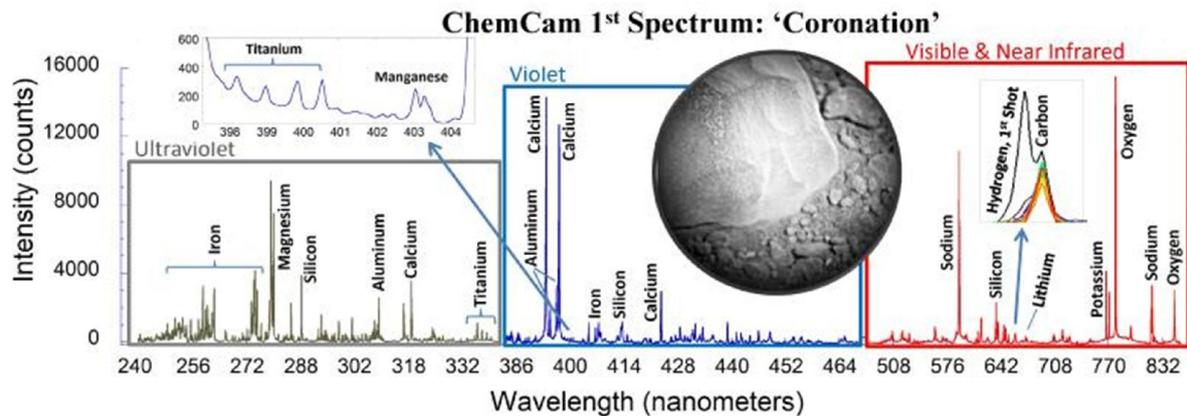


Figure VI-2. Premier spectre LIBS de l'instrument ChemCam. Crédit NASA.

## E. Autre mesures du K par LIBS pour la datation in situ

Les premières étapes prouvant la possibilité de mesurer du K par LIBS sous vide secondaire ont été apportées par Harris et al., (2005) qui a démontré la détection de  $K_2O$  à 0,7% à  $4.10^{-4}$  mbar et à environ 5 m de distance. Actuellement, les seules expériences de LIBS travaillant aussi sous vide secondaire sur des échantillons géologiques sont les expériences développées par Y. Cho et B. Cohen cependant ils ont des agencements optiques différents et travaillent avec un laser à 1064 nm. Si B. Cohen fait part des difficultés à mesurer le K avec précision, Y. Cho communique ses premiers résultats (cf. Projet de datation de Y. Cho, Université de Tokyo). Sa calibration se base sur de nombreux étalons et son installation LIBS est particulière puisque le capteur est positionné sur le côté du plasma. Il utilise la calibration  $I(K770)/I(O777)$ . Par convention I signifie l'intensité du pic (A aurait été l'aire du pic) et entre parenthèses sont indiqués le symbole de l'élément chimique et la longueur d'onde de la raie utilisée. Il obtient une loi de puissance démontrant une forte auto-absorption du signal. Il précise que sa limite de quantification du K se situe à environ 0,8%K et que la mesure est précise à 10-15%.

Actuellement, les mesures les plus précises ont été faite par Stipe et al., (2012) à l'air libre et avec un laser Nd :YAG quadruplé à 266 nm. Sur des échantillons de basalte il parvient à des limites de quantification de 0,03 et 0,26% pour respectivement des méthodes de régression pondérée et non pondérée. De plus sa précision serait de 0,5 à 5,5% RSD pour une concentration de K entre 0,025 et 3,63%. Contrairement à calibration de Y. Cho, le protocole de Stipe fait que jusqu'à 3,6 %K et à l'air libre, l'auto-absorption est négligeable.

## 2) Paramètres d'optimisation

Comme pour toute mesure scientifique, la maîtrise des paramètres est essentielle avant de considérer un résultat. Pour la LIBS, les paramètres à prendre en compte sont assez nombreux. Sur la figure suivante (cf. Figure VI-3) on distingue 6 familles de paramètres. Le premier est le laser. En tant que source d'énergie, il faut connaître au mieux ses caractéristiques et sa stabilité. Les paramètres liés à l'échantillon sont importants. Un autre domaine à prendre en compte est le milieu. L'interaction laser/matière provoquant un plasma de plusieurs milliers de degrés et qui ne persiste dans cet état qu'une fraction de seconde, le milieu environnant jouera sur l'évolution spatio-temporelle de ce plasma, et donc sur la qualité et l'intensité du signal reçu. Les deux familles suivantes s'adressent à la mesure et aux traitements des données. Les choix de mesures avec les délais d'acquisition, le nombre de tirs accumulés, etc. est assez complexe. Quant à l'opérateur, comme pour chaque système expérimental, il reste un facteur à prendre en compte. La question du traitement des données est détaillée par la suite.

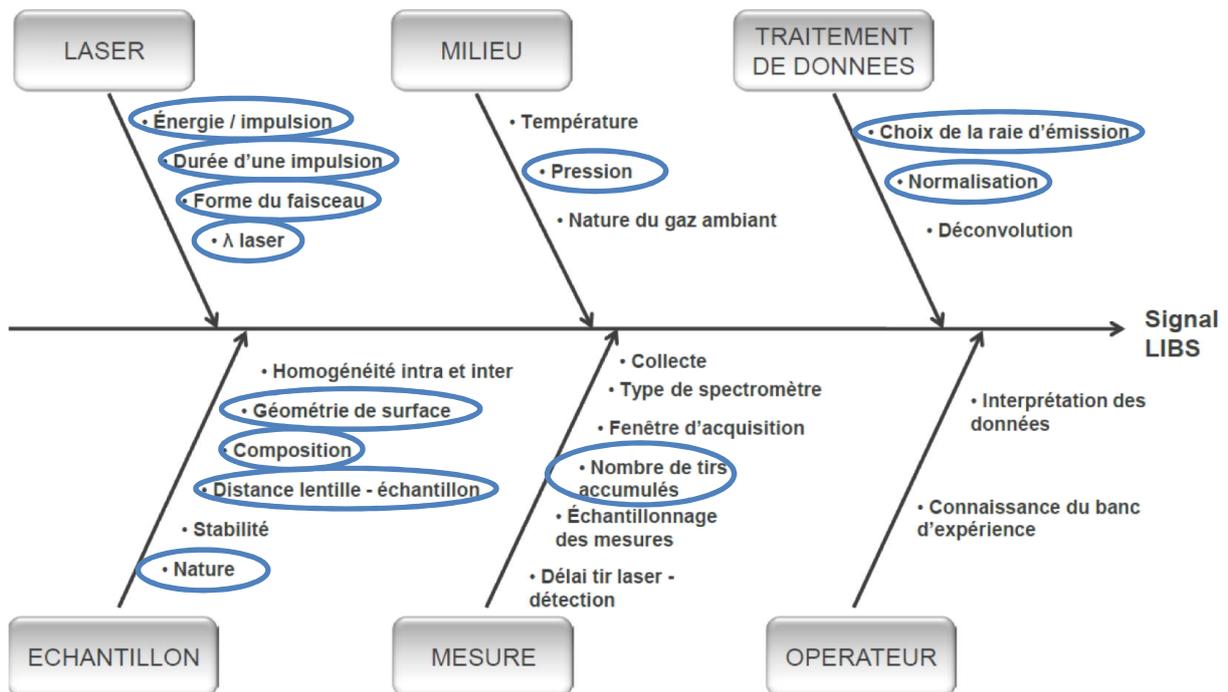


Figure VI-3. Paramètres d'optimisation et contrôle qualité du LIBS. Les paramètres entourés en bleu sont détaillés ci-après. Extrait d'Ismaël (2011).

La durée de l'ablation, entre 30 et 90 secondes, rends la procédure d'acquisition et de traitements des spectres LIBS encore plus complexe. Plusieurs paramètres varient au cours de cette période et sont susceptibles de modifier plusieurs aspects des spectres LIBS :

- *La pression augmente de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  mbar*
- *La profondeur du cratère ablaté augmente*
- *Sur des échantillons naturels, la chimie peut-être hétérogène à cette échelle*

La maîtrise et la compréhension de l'ensemble de ces paramètres sont essentielles pour améliorer les datations. Ce chapitre a pour but de décrire qualitativement et quantitativement l'environnement des mesures LIBS avant d'établir les calibrations pour la datation.

## A. Le laser

### *Présentation générale*

Le laser est l'élément clé du montage expérimental. La mesure finale de datation dépend en grande partie de ses caractéristiques. Le laser Spectra Physics GCR-130 est un laser Nd-YAG fonctionnant avec une longueur d'onde initiale de 1024 nm ; elle est quadruplée pour atteindre 266 nm. Il fonctionne donc dans le domaine ultraviolet à 266 nm à une fréquence de 10 Hz et pour une durée de pulse de 14 ns. Avant la focalisation, le diamètre du faisceau est de 3 mm. Sa puissance moyenne maximale atteint environ 0,6 W. Le faisceau a une taille d'éclairage maximale de 6 mm pour un diamètre efficace de 3mm avec un profil gaussien. Lors des séances de quelques secondes d'ablation, il est possible de voir des figures circulaires concentriques dans la zone ablatée, soulignant les harmoniques du laser. La forme du faisceau et son homogénéité sont susceptibles d'être altérées avec le temps et/ou si l'alignement des lentilles optiques est dégradé. Un contrôle régulier suffit pour rétablir une forme optimale. En cas de problème avec le faisceau, la solution consiste à manipuler l'orientation de l'« Harmonic Generator » du laser ou à déplacer très soigneusement la « boîte optique » et certains de ses composants pour réaligner l'optique.

### *Durée du pulse*

Déterminée avec l'aide de Cyril Drag (LAC, Université Paris-Sud), la durée du pulse est de 14 ns, soit une durée classique en LIBS. Un pulse laser, défini en « nanoseconde », a une influence sur la durée du plasma et sur la qualité de l'ablation. En effet avec cette durée, le matériel ablaté a le temps d'être vaporisée et ionisé. L'interaction entre la fin du pulse laser et l'apparition du plasma permet à ce dernier de rester très énergétique et d'exciter les ions présent (cf. Figure VI-4; Cremers and Radzimeski, 2006).

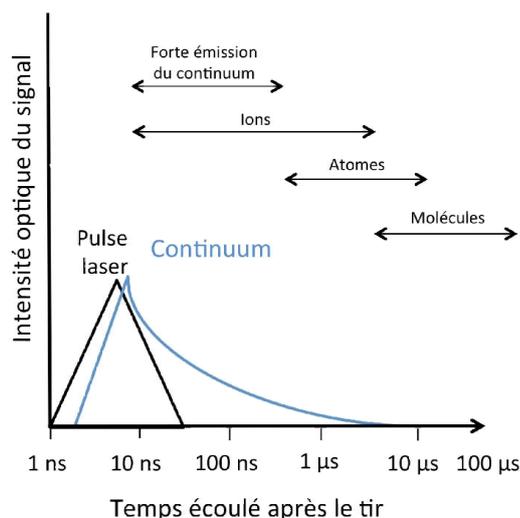


Figure VI-4. Schéma décrivant l'ordre d'apparition des principaux effets liés à la formation du plasma. Extrait de de Cremers & Radzimeski (2006)

### ***Puissance / Impulsion***

Le laser utilisé, le GCR-130 a la capacité d'atteindre environ 600 mW par pulse dans les conditions maximales. Dans ce cas, le laser est plutôt stable puisqu'il y a 3% ( $1\sigma$ ) d'incertitude relative quand la puissance est d'environ 400mW. Cependant, cet écart-type est sensiblement plus grand quand la puissance diminue (cf. Tableau 6-1). Cette tendance de dispersion assez forte est à considérer puisqu'elle renforce l'importance de la normalisation des spectres. Dans l'avenir de notre système expérimental il pourrait être envisagé de modifier la « boîte optique » de façon à acquérir la puissance du laser simultanément à l'ablation et ainsi normaliser les spectres avec la puissance du laser. Une seconde amélioration consisterait à insérer un dispositif optique réduisant la puissance émise par 4, permettant au laser d'être utilisé à 400 mW quand il a une faible incertitude relative. Il est important de préciser que le laser GCR-130, malgré la dispersion de la puissance moyenne, devient très stable dans le temps après quelques minutes d'utilisation. La moyenne varie de  $\pm 2\%$  dans le temps.

Tableau VI-1. Evolution de la dispersion de la puissance du laser

Puissance (mW)	Ecart-type (mW)	Incertitude relative (%)
<b>400</b>	12	~3
<b>100</b>	<b>10</b>	<b>~10</b>
<b>75</b>	8	~10
<b>50</b>	5	~10
<b>25</b>	3	~10

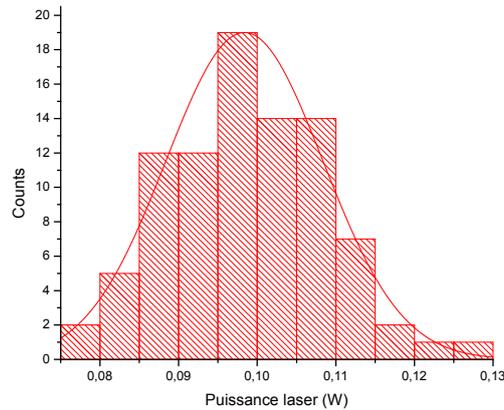


Figure VI-5. Histogramme de la puissance laser pour une puissance souhaitée de 0,1 W. Moyenne = 0,098 W ; écart-type = 0,01 W ; RSD = 10%

La puissance laser a une influence importante sur le signal reçu et donc sur l'ablation du matériel. Cependant dans cette étude, nous n'avons pas eu le temps d'explorer en détail les conditions de puissance optimale pour améliorer la LIBS et l'ablation et, en même temps, limiter les dégâts sur le hublot et les problèmes de dépôts de sublimés. Des campagnes d'études seront lancées à court terme pour déterminer quelle est la puissance optimale d'utilisation. Dans le cadre de ce travail, la puissance laser utilisée sous ultraviolette est de 10 mJ (cf. Figure VI-5). Avec un hublot transparent à 90% et les diamètres moyens des cratères d'ablation d'environ 250  $\mu\text{m}$ , la fluence moyenne est donc de 45 J/cm<sup>2</sup> et l'éclairement moyen est de 3,3 GW/cm<sup>2</sup>.

### **Longueur d'onde du laser de 266 nm**

#### *Influence de la longueur d'onde du laser sur l'ablation :*

Le laser Nd :YAG est quadruplé pour produire des pulses laser à 266 nm. En général plus la longueur d'onde est courte et plus le taux d'ablation est reproductible (Russo et al., 2000) et fort (e.g. Russo et al., 2002). Ceci s'explique d'après l'équation (6-1), la proportion du rayonnement absorbé dépend de la réflectivité du matériau R, du coefficient d'absorption  $\alpha$ , de la profondeur d'ablation z et de l'intensité incidente  $I_0$  :

$$I(z) = (1 - R) I_0 e^{-\alpha z} \quad (6-1)$$

Où  $\alpha$  est défini par la longueur d'onde du laser  $\lambda$  et k le coefficient d'extinction du matériau.  $\delta$  est alors l'épaisseur optique d'absorption est définie par l'équation (6-3).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6-2)$$

$$\delta = \frac{2}{\alpha} = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (6-3)$$

Les pulses UV pénètrent mieux jusqu'à la cible que dans l'infrarouge et pénètrent dans un volume plus petit, ce qui suffit, à fluence équivalence, pour obtenir une plus haute densité d'énergie dans le matériau (Cabalin & Laserna, 1998). De plus, comme les photons ont une énergie plus élevée à 266 nm (4,3 eV) qu'à 1064 nm (1,16eV) la fluence minimale pour déclencher l'ablation est inférieure.

*Influence de la longueur d'onde du laser sur la diffusion thermique dans le matériau :*

C'est la longueur d'onde du pulse laser qui définit la pénétration optique et la profondeur de diffusion thermique à travers les matériaux. Dans l'UV et le visible, la diffusion thermique n'est efficace que sur la surface de « contact ». Ainsi dans le cas du silicium et d'un pulse ayant une durée de quelques nanosecondes, la profondeur de diffusion thermique est d'environ 1 µm alors que la pénétration optique est de 10 nm. Pour ce travail, l'<sup>40</sup>Ar mesuré lors de l'ablation provient donc exclusivement du volume fondue.

Lorsque la longueur d'onde du laser est dans l'infrarouge, un autre phénomène se produit. Le matériel interagissant avec le laser est chauffé en volume. Ceci signifie que la diffusion thermique peut atteindre 100 à 200 µm (Cho. et al, présentation LSPC 2012). Cette diffusion peut doubler voire tripler le signal attendu d'<sup>40</sup>Ar. L'utilisation d'un laser à 1064 nm complique l'estimation précise de l'<sup>40</sup>Ar issu de la masse fondue du fait de l'incertitude liée à la délimitation du volume chauffé.

*Influence de la longueur d'onde du laser sur le plasma et sur le spectre LIBS :*

L'ionisation des éléments présents dans la vapeur est activée principalement par deux mécanismes : l'ionisation multiphotonique (ionisation par absorption simultanée de plusieurs photons) et par ionisation par impact électronique (ou Bremsstrahlung inverse, quand les électrons absorbent l'énergie des photons et sont accélérés pour entrer en collision avec des atomes neutres). Or les photons à 266 nm sont très énergétiques ce qui améliore, en rapport de puissance laser, l'efficacité de l'ionisation. Selon Ho et al., (1997) à l'air libre et sur des liquides, le signal du sodium obtenu avec une impulsion laser à 193 nm est de plusieurs ordres plus fort que celui reçu après une impulsion à 532 nm et à fluence égale. De plus, le continuum formé par le Bremsstrahlung (les électrons sont ralentis ou accélérés lors des collisions, émettant alors des photons) est réduit quand la longueur d'onde du pulse laser diminue, ce qui constitue un avantage pour l'étude des spectres LIBS.

### *Influence de la puissance laser sur les données LIBS normalisées*

Pour mieux comprendre quel effet pourrait avoir la puissance laser sur les spectres LIBS. Un échantillon standard AGV2 a été placé sous vide à  $10^{-7}$  mbar, à distance fixe de la lentille de focalisation et a été ablaté sur une nouvelle surface intacte à différentes puissances laser. Chaque point correspond à 10 spectres LIBS qui ont acquis pendant 1s et moyennés 5 fois. Les valeurs obtenues sont les normalisations des pics de K à 766,5 nm et Mg à 518,4 nm par les valeurs des pics de l'O à 777 nm et du Na à 588,9 Na.

Sur la Figure VI-6, les rapports normalisés par Na restent stable quel que soit la puissance laser utilisée entre 0,03 et 0,125 W. Au contraire les normalisations par l'O à 777 nm souffrent d'une augmentation de la normalisation quand la puissance du laser baisse sous les 0,09 W et s'accélère pour les faibles puissances. Dans l'intervalle 0,1 à 0,125 W les rapports sont mieux stabilisés.

Cette figure nous indique que la normalisation par la Na n'est pas sensible à la variation de puissance puisque les pics réagissent de façon semblable, la normalisation par le pic de l'O est au contraire sensible à ce paramètre. La puissance utilisée lors des protocoles d'ablation pour la datation est fixé à 0,1 W ce qui la situe dans la zone stable.

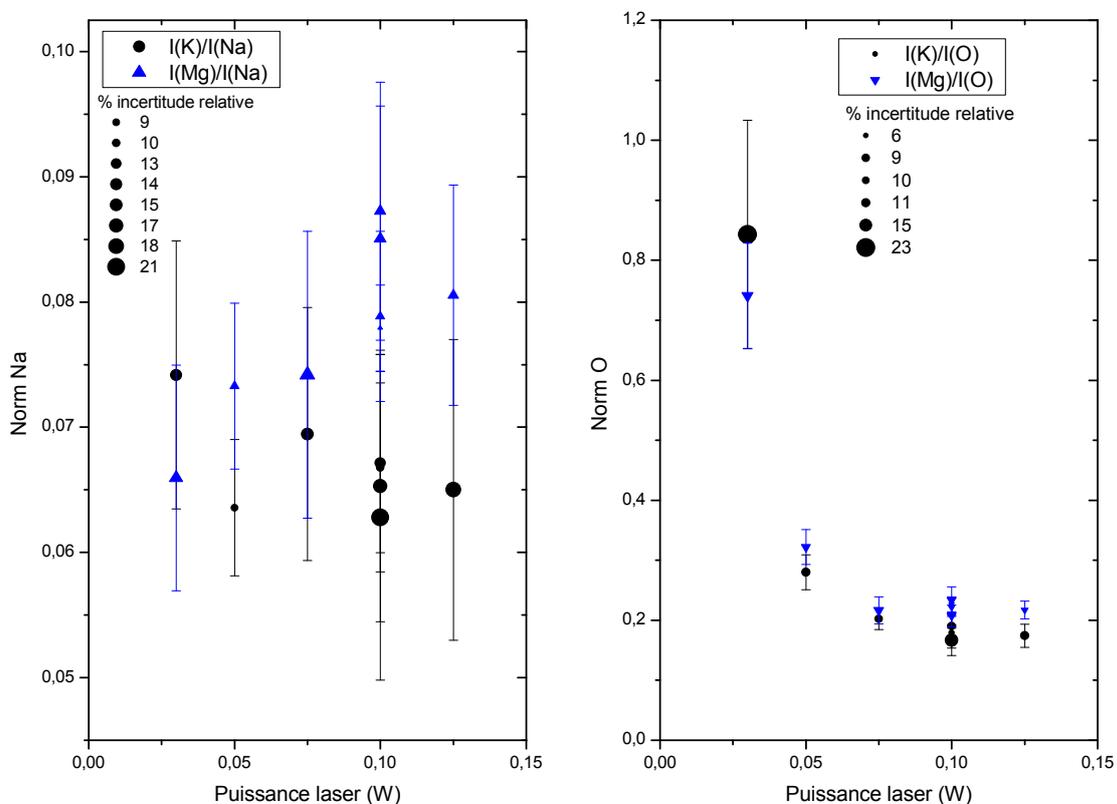


Figure VI-6. Comparaison de l'influence de la puissance laser pour les normalisations du K et du Mg par Na ou par O.

## Récapitulatif des caractéristiques et des paramètres fixes du laser :

---

Modèle :	GCR-130 Spectra-Physics
Année de production :	1995
$P_{\text{laser}}$ moyen :	0,1 W (max 0,6 W)
Longueur d'onde :	266 nm
Durée du pulse :	14 ns
Rayon du faisceau laser :	3 mm
Fluence :	45 J/cm <sup>2</sup>
Eclairement :	3,3 GW/cm <sup>2</sup>

## B. L'échantillon

### *Composition, nature, effets de matrice*

Les spectres LIBS sont aussi liés aux propriétés chimiques et physiques de l'échantillon. Si on considère deux matériaux ayant des assemblages cristallins différents et une chimie identique, il est probable que les spectres soient légèrement différents et que l'intensité des pics de ces éléments varie. C'est ce que l'on appelle l'effet de matrice. Dans le cas d'un échantillon géologique, on est susceptible d'avoir de grande variété chimique et même physique. Au cours des mesures, et afin de pouvoir comparer les spécimens entre eux, il est donc nécessaire de les identifier clairement par leurs pétrologies, minéralogies et chimies et de les comparer à des standards de même nature.

### *Positionnement de l'échantillon dans la zone de travail*

Pour s'assurer d'une position à peu près fixe de la Lens To Surface Distance (LTSD), le système de positionnement du point focal offre une précision inférieure au millimètre. Le protocole de mise en place est simple : après avoir mesuré l'épaisseur de chaque échantillon grâce à un pied à coulisse à (erreur  $\pm 0,01$  mm), il suffit d'entrer la valeur dans l'interface LabVIEW (VI « Ablation pour la datation ») pour qu'il soit positionné à une même LTSD situé dans la zone travail décrite ci-après.

### *Choix de la distance focale de travail par la technique LIBS*

La LTSD qui est déterminée par l'axe Z du contrôleur de déplacement a une influence sur :

- la qualité et la reproductibilité des calibrations des spectres LIBS
- l'ablation de l'échantillon.

L'objectif de cette calibration est de définir la « zone de travail de LTSD » pour optimiser les mesures de datation. Vu le peu de données acquises sur les masses ablatées, nous n'avons pu définir la zone de travail qu'à partir des données LIBS. Les tests pratiqués pour obtenir cette zone de travail sont simples : il suffit d'acquérir des spectres LIBS à différentes positions puis, définir à partir de ces

données quelles sont les positions qui donnent les spectres LIBS les plus stables et les plus reproductibles.

Les référents utilisés sont les rapports normalisés du K à 766,5 nm et du Mg à 518,4 nm par les pics de l'oxygène à 777 nm et du sodium à 588,9 nm. Un échantillon standard d'AGV2 est placé sur l'axe du faisceau laser on le déplace ensuite sur l'axe Z avec l'aide du contrôleur de positionnement. A chaque position, l'échantillon est légèrement décalé de façon à ablater une nouvelle zone intacte à la surface du standard. A chaque point correspondent 10 ou 20 spectres LIBS qui sont acquis pendant 1s et moyennés 5 fois.

Les résultats affichés sur la Figure VI-7 indiquent que les deux types de normalisations ont un comportement différent en fonction de la position en Z. Les normalisations du K et du Mg par le Na sont relativement stables quel que soit la LTSD. Cette approche n'est pas discriminante mais indique que la normalisation du K et du Mg par Na n'est pas sensible à la position LTSD et que cela ne sera pas une source d'erreur sur la quantification du %K. Au contraire, les normalisations par l'O montrent une tendance assez spécifique puisqu'au-delà de « -5mm », les valeurs s'accroissent considérablement. L'observation des spectres explique cette tendance par la diminution progressive du pic de l'oxygène à 777 nm ce qui fait augmenter le rapport normalisé.

Basé sur ces résultats, la zone de travail pour le LIBS s'étale sur environ 1 cm d'amplitude et est fixée entre -5 et +5 mm. Cet espace est suffisamment grand pour n'être pas considéré comme une source d'erreur sur la mesure.

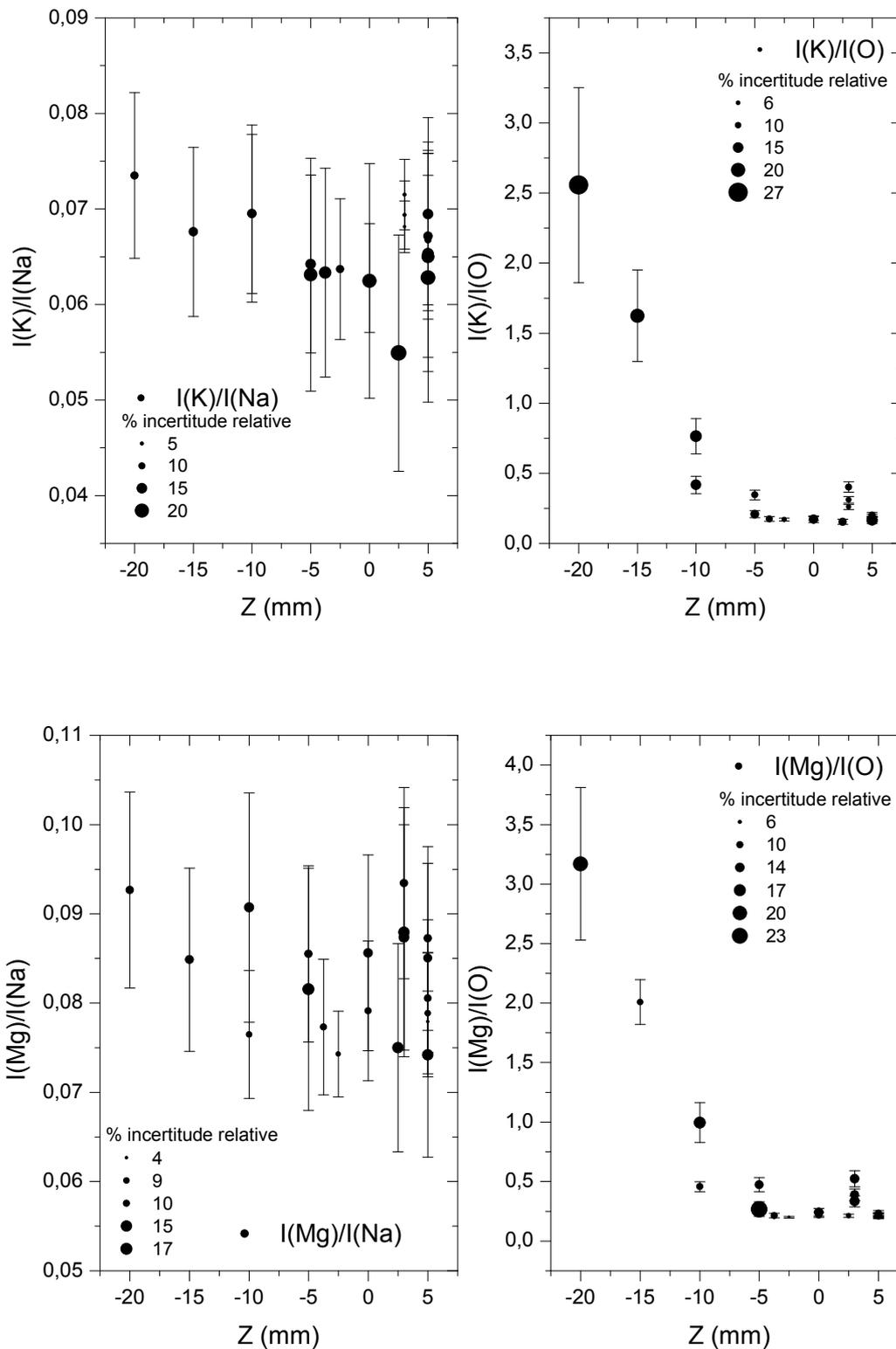


Figure VI-7. Relation entre les rapports normalisés du K(766nm) et du Mg en fonction de la position sur l'axe Z. Erreur :  $1\sigma$ . Le 0 en Z correspond à peu près au point focal et la lentille est positionnée à -250. Z indique seulement la position du système de déplacement. L'épaisseur de l'échantillon (AGV2 = 2,5 mm) doit être ajoutée. L'axe négatif indique la direction de la lentille.

### **Choix de la distance focale de travail par la technique du taux d'ablation**

La seule incertitude qui reste à définir porte sur la performance de l'ablation : pour quels « z » le taux d'ablation est-il le plus fort et/ou le plus reproductible ? On ne peut répondre à cette question qu'à condition de comparer les volumes ablatés lors d'ablations faites à différentes LTSD.

Guillong et al. (2002) a étudié les performances de l'interaction laser UV-matière. Avec une configuration proche de la nôtre : laser à 266 nm, faisceau « flat top » homogénéisé, hublot en « fused silica » et puissance laser de 0,075 mW. Le taux d'ablation a été mesuré comme constant pour une distance focale donnée.

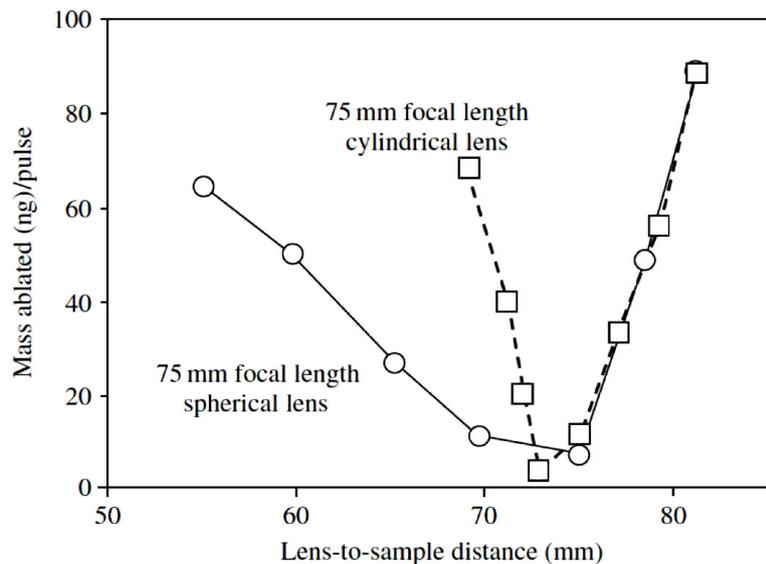


Figure VI-8. Evolution de la masse ablatée d'aluminium par pulse en fonction de la distance focale et de la lentille. Extrait de Multari et al., 1996.

Multari et al., (1996) (cf. Figure VI-8) ont aussi montré que la masse ablatée variait en fonction de la distance focale et du type de lentille utilisé. Les mesures indiquent que le minimum se situe vers le point focal. Dans le cas de cette expérience, la lentille est sphérique pour une distance focale de 25 cm et la zone de travail décrite par les spectres LIBS, d'après la normalisation par O, fait environ 1 cm de long (cf. Figure VI-7). Il est possible que sur cet intervalle il y ait un optimum à trouver pour l'ablation. Ce travail fait partie des perspectives à court terme.

### **Influence de la géométrie de l'ablation sur les spectres LIBS.**

L'ablation de l'échantillon produit un changement de la forme de la surface ablatée. Au premier pulse, la surface est plane. Puis, chaque pulse ablate entre 0,2 et 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. Mesure de la masse ablatée). Ainsi, dans le cas d'un basalte, un peu moins de 50  $\mu\text{m}$  est arraché toutes les 10

secondes d'ablations. La géométrie de l'ablation est particulière puisqu'elle forme un cratère conique proche d'une gaussienne (cf. Mesure de la masse ablatée).

Etant donné la faiblesse du signal et la dimension très réduite du plasma, il est important de déterminer si l'évolution de la géométrie de l'ablation peut modifier la signature spectrale du LIBS. Pour acquérir cette information, un échantillon standard AGV2 a été ablaté dans les conditions identiques au protocole d'ablation pour la datation, sauf que dans ce cas le système reste ouvert sur le pompage. On approche alors d'un système où la pression n'est plus considérée comme un variable (cf. Pression environnante) mais comme une constante. Avant la période d'ablation la jauge de pression indique une pression de  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Pendant les 5 premières secondes de l'ablation, la pression monte jusqu'à  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar puis diminue très lentement, décimale par décimale pour atteindre environ  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar après 90 secondes.

La Figure VI-9 décrit le résultat de ce protocole à partir de spectres « bruts » (seule le spectre « dark » a été soustrait) pour deux ablations différentes. On remarque que le continuum augmente en intensité à mesure que les spectres s'accumulent ; les pics aussi semblent gagner en intensité. Le point le plus haut du continuum est situé à peu près vers 500 nm. Une fois les spectres corrigés du continuum, pour chaque élément, la valeur du pic du premier spectre normalise les pics des autres spectres. De cette façon on distingue clairement l'évolution de l'intensité des pics de chaque élément au cours de l'ablation. Pour les deux expériences menées sur l'échantillon standard AGV2 (cf. Figure VI-10), les mêmes tendances sont retrouvées : à mesure que le cratère s'approfondit, les pics du Ca et du Fe augmentent d'intensité et doublent pratiquement après 90 secondes. Le K, O, et Mg progressent aussi, mais dans une moindre mesure puisque leur intensité normalisée pour ce dernier spectre varie entre 1,2 et 1,4. Le sodium reste lui plus constant lors de l'ablation, ne dépassant pas 1,1. Pour décrire plus en détail chaque tendance, il faudrait disposer d'un jeu de données plus étoffé et comparer aux données d'autres échantillons standards.

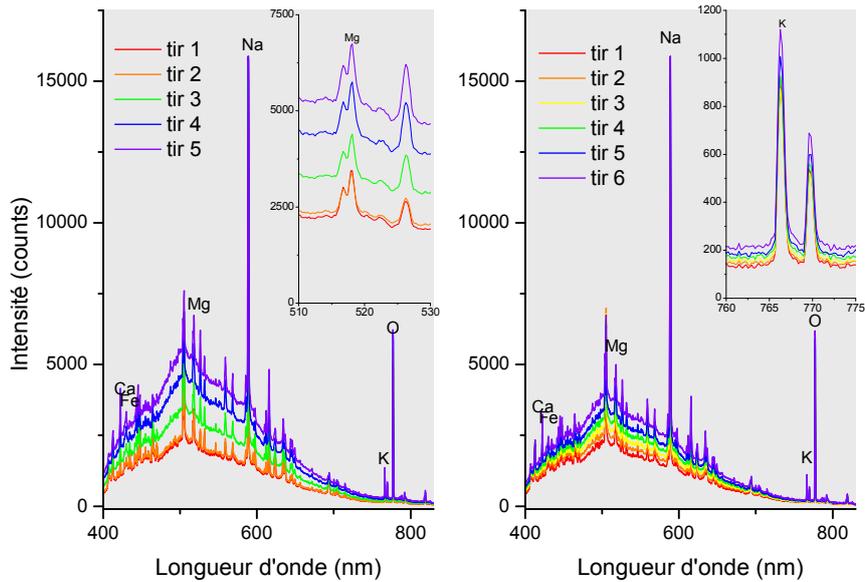


Figure VI-9. Evolution spectrale lors de l'ablation d'un cratère pendant 90 secondes sur le standard AGV2 et à pression quasi-constante ( $10^{-6}$  mbar). Spectres corrigés du dark.

Sous ultravide et sur un échantillon standard, l'influence de la géométrie/profondeur de l'ablation se traduit par une augmentation du continuum du spectre LIBS et par une augmentation de l'intensité des pics de chaque élément à l'exception du Na qui reste stable. Ces résultats montrent l'inverse des effets de cratères observés par A. Cousin à pression martienne (Mémoire de thèse, chapitre 6).

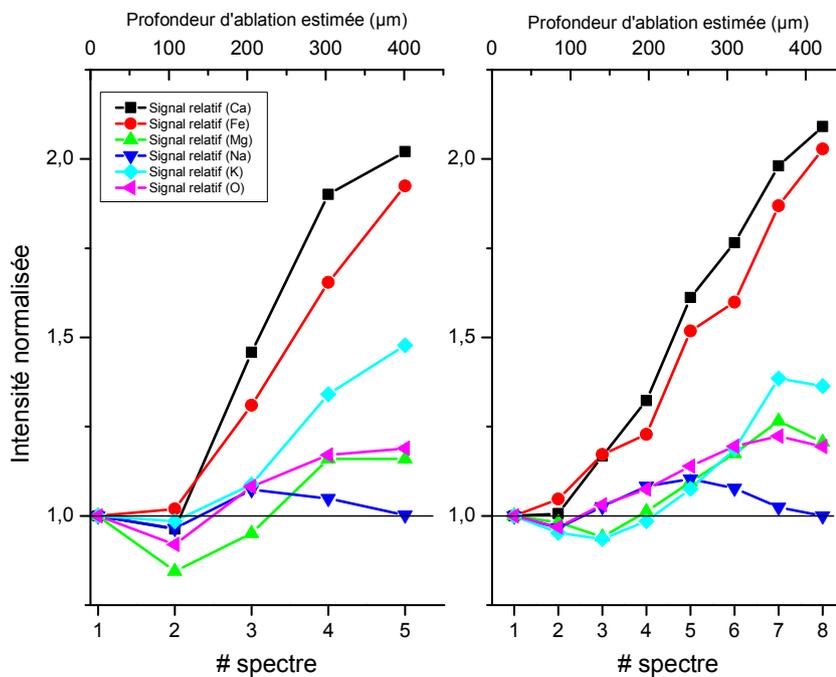


Figure VI-10. Evolution relative de l'intensité des pics des éléments lors de deux ablations de 90 secondes sur un standard AGV2 et à pression quasi-constante ( $10^{-6}$  mbar). (Données issues des spectres traités mais non normalisés cf. Les traitements de données).

## C. Pression environnante

La pression joue un rôle très important sur les effets de l'ablation appliqués à la LIBS. La grande majorité des recherches sur la LIBS est réalisée à la pression atmosphérique. Dans la littérature, la baisse de pression est associée avec une diminution de la taille du plasma (Radziemski, 2005 ; Vadillo et al., 1999), augmentation du taux d'ablation (Vadillo et al., 1999) et à l'amélioration du rapport signal/bruit (Effenberger et al., 2010).

Effenberger et al., (2010) synthétise les effets de la pression entre pression ambiante et le vide primaire (1000 à 1 mbar) et souligne que certaines données, parfois, se contredisent. Si cette synthèse est pertinente pour exploiter les résultats de CHEMCAM dans les conditions de l'atmosphère martienne, elles n'envisagent pas ce qui se produit sous vide secondaire ( $10^{-3}$  à  $10^{-7}$  mbar) et a fortiori sous ultravide ( $10^{-7}$  à  $10^{-12}$  mbar). C'est pourquoi de nombreux tests ont été produits pour essayer de comprendre les effets de la variation de pression de vide secondaire lors de l'ablation.

### *Rapport signal/bruit*

Le rapport signal/bruit est l'un des seuls bénéfices apportés par le vide, bien que l'intensité des signaux l'intensité soit beaucoup plus faible (cf. Figure VI-11). En effet l'absence de gaz modifie la dynamique et la forme du plasma et surtout limite l'interaction avec les éléments chimiques présents sous forme de gaz. En conséquent, le S/B est amélioré (Effenberger et al., 2010 et Cowpe et al., 2008).

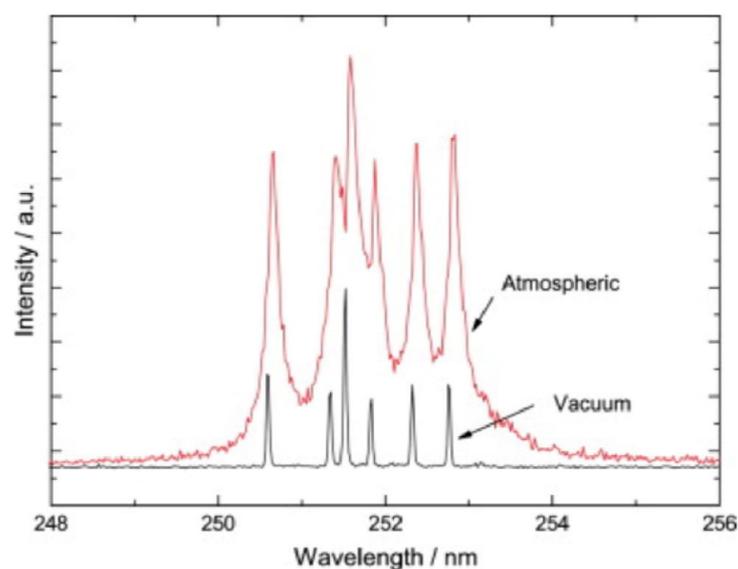


Figure VI-11. Comparaison entre deux spectres de silice réalisés à deux pressions différentes (atmosphérique et  $10^{-6}$  torr). Extrait de Cowpe et al., 2008

### ***Variation de l'intensité du signal lumineux avec la variation de pression de vide secondaire***

L'intensité du signal de la LIBS est étroitement liée à la taille et à la densité du plasma (cf. Figure VI-13). Bien sûr, ce facteur dépend aussi de la fluence du laser, qui dans cette approche est « normalisée ». Dans un milieu avec une pression élevée ou à pression ambiante, le plasma est confiné par l'air (cf. Figure VI-12). Il est dense et a un volume d'environ 1 mm<sup>3</sup>. Quand la pression baisse sous quelques mbar (équivalent à l'atmosphère martienne), l'intensité du signal lumineux est optimale. Le plasma trouve un équilibre optimal entre sa dimension et sa densité. Le « cœur » du plasma atteint aussi sa dimension maximale. Puis quand la pression baisse encore et atteint le vide secondaire, la dimension du plasma régresse. N'étant plus confiné par les particules ambiantes, le plasma se diffuse sous la forme d'un cône. Le volume du « cœur » du plasma est très réduit. (e. g. Cremers & Radziemski, 2006, Yalcin et al., 2004 et Harris et al., 2005)

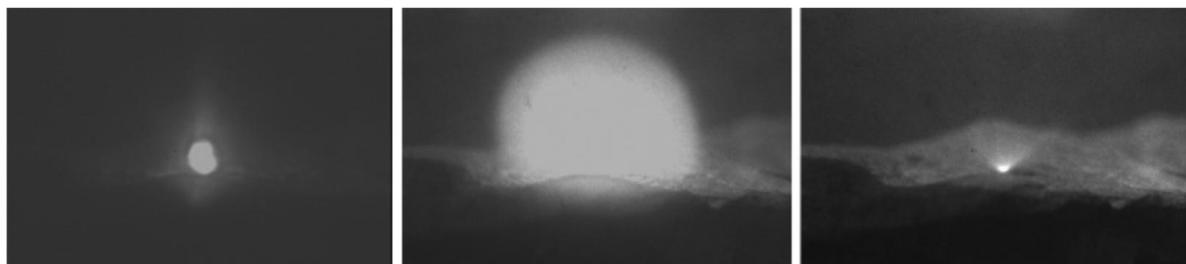


Figure VI-12. Plasma de basalte sous différentes pressions. A gauche à 585 torr, au centre 7 torr (pression martienne) et 0,00012 torr à droite. La luminosité des photos du centre et de droite ont été rehaussées par un gain d'un facteur 7. L'acquisition a duré 80 ms et a été déclenché 2  $\mu$ s après le pulse. Extrait de Singh & Thaku, 2007.

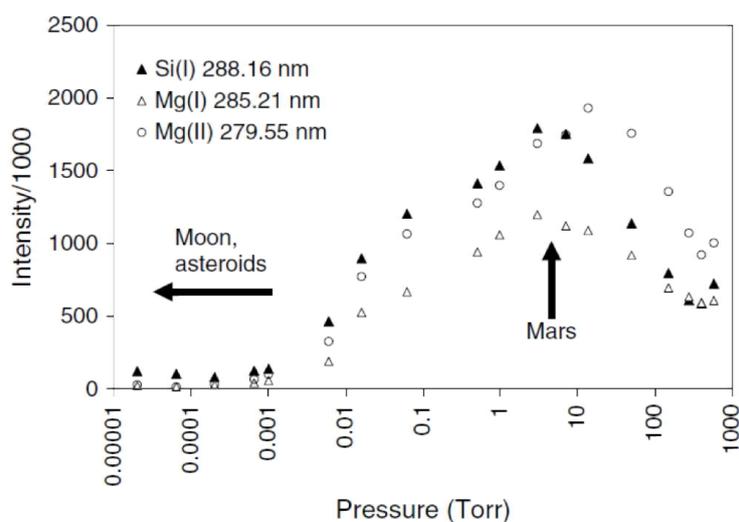


Figure VI-13. Evolution du signal du Si et du Mg en fonction de la pression entre 1000 et 1.10<sup>-5</sup> torr (soit entre 1,3.10<sup>-5</sup>mbar et 1,3 bar). Extrait de Singh & Thaku, 2007.

On constate que la variation du plasma et de son intensité lumineuse est très importante entre l'atmosphère et le vide secondaire (e.g. Singh et Thaku, 2007, Cousin et al., 2012). Ceci a des conséquences importantes sur l'intensité des raies (cf. Figure VI-13) qui diminue drastiquement vers les très basses pressions (e.g. Vadillo et al., 1999).

Cette perte de signal entre une pression atmosphérique et le vide secondaire est tel qu'il faut changer la puissance du laser pour retrouver un plasma suffisant pour les mesures par LIBS. Ainsi dans le cas de tirs sur la mésostase d'un basalte, pour une même configuration LIBS, basés sur un temps d'acquisition du spectre d' 1 seconde et moyenné 5 fois, à l'air libre la puissance idéale délivrée par le laser se situe entre 0,02 W et 0,04 W. A travers un hublot et toujours à pression atmosphérique, la puissance doit être augmentée à environ 0,05 W. A travers le hublot et à  $10^{-7}$  mbar, la puissance doit encore être augmentée jusqu'à 0,1W par pulse. Ceci s'explique par 2 phénomènes :

- *la transparence du hublot qui dans le cas de « fused silica » se limite à 90%*
- *les effets de pression sur le plasma.*

### ***Influence de la variation de la pression ( $10^{-7}$ à $10^{-5}$ mbar) sur le spectre LIBS lors de l'ablation pour la datation***

Lors de l'ablation, qui dure 30 ou 90 secondes suivant le protocole, la pression dans la cellule d'ablation augmente considérablement. Avant les tirs laser, la pression indiquée par la jauge est inférieure à  $3.10^{-7}$  mbar. La vanne pneumatique isole la cellule de tir du pompage lors de l'ablation donc la pression à l'intérieur de la cellule de tir augmente régulièrement avec la libération de nombreuses molécules solide et du gaz. A la fin de l'ablation, lorsque la vanne est ouverte, la jauge de pression elle indique une remontée qui atteint l'ordre des  $10^{-5}$  mbar.

Un protocole a été établi pour vérifier si ce changement de pression de 2 ordres de grandeur est un paramètre susceptible de modifier les spectres LIBS et les quantifications du K et des autres éléments. Un standard géologique AGV2 chimiquement homogène est placé sous vide secondaire dans les mêmes conditions que lors de l'ablation pour la datation. Cependant au lieu d'ablater en continu un spot pendant 90 secondes, plusieurs cycles de 10 acquisitions successives sur des positions différentes vont être effectués. Entre chaque cycle la vanne est ouverte entre les cycles pour que la pression redescende à environ  $10^{-7}$  mbar puis elle est fermée à nouveau pour 10 acquisitions durant lesquelles la pression va augmenter. Chaque cycle dure environ 300 secondes et le temps total d'ablation dépasse souvent les 80 secondes (le reste du temps correspond aux

déplacements de l'appareil qui est très lent). Le spectre LIBS est obtenu avec une durée d'acquisition de 5 secondes sans moyennage. L'intérêt de ce test est qu'il évite les effets de la géométrie d'ablation puisque les 10 spots sont tous répartis à la surface de l'échantillon.

Les résultats de ces mesures sont décrits sur les Figure VI-14, Figure VI-16, Figure VI-17 et Figure VI-15. La Figure VI-14 décrit l'évolution de 10 spectres réalisés lors d'un cycle d'acquisition. Le 1<sup>er</sup> spectre a été fait avec une pression minimale de  $10^{-7}$  mbar et le dernier avec une pression maximale d'environ  $10^{-5}$  mbar, la croissance est logarithmique, la pression doit atteindre  $10^{-6}$  mbar dès le 2 spectres puis progresser jusqu'à  $10^{-5}$  mbar. On remarque que l'ensemble des spectres diminue graduellement en intensité.

La Figure VI-15 synthétise l'évolution relative des pics de chaque élément. Les valeurs sont normalisées par la valeur du pic de l'élément au spectre #1 ce qui permet de caractériser, élément par élément, l'influence de l'augmentation de la pression. Cette figure montre clairement que l'intensité de tous les pics baisse avec l'augmentation de pression. A  $10^{-7}$ mbar, le spectre est composé de pics de plus forte intensité qu'à  $10^{-5}$  mbar. On note même que le pic de l'oxygène à 777 nm est celui qui est le plus influencé par la variation de la pression puisque son intensité peut diminuer de moitié entre le premier et le dernier spectre.

Les Figure VI-16 et Figure VI-17 comparent les valeurs utilisées pour les quantifications des éléments majeurs, c'est-à-dire le rapport de leur pic de référence divisé par le pic de normalisation (Na ou O). On voit très clairement que lorsque la normalisation est basée sur le pic de l'oxygène, les rapports normalisés ont tendance à s'accroître à mesure que la pression augmente. Au contraire, la normalisation par le pic du sodium est peu dispersée et relativement constante malgré l'augmentation de la pression.

Par conséquent, lors de l'ablation pour la datation, l'augmentation de la pression a tendance à faire baisser l'intensité des pics. Tous les éléments ne réagissent pas dans la même proportion, car par exemple la raie de l'O à 777 nm a tendance à être plus sensible et à diminuer plus vite que les autres pics. Si la variation de la pression était le seul paramètre à évoluer au cours de l'ablation pour la datation, alors la quantification des éléments chimiques devrait être basée sur la normalisation par le Na qui est plus stable que la normalisation par l'O.

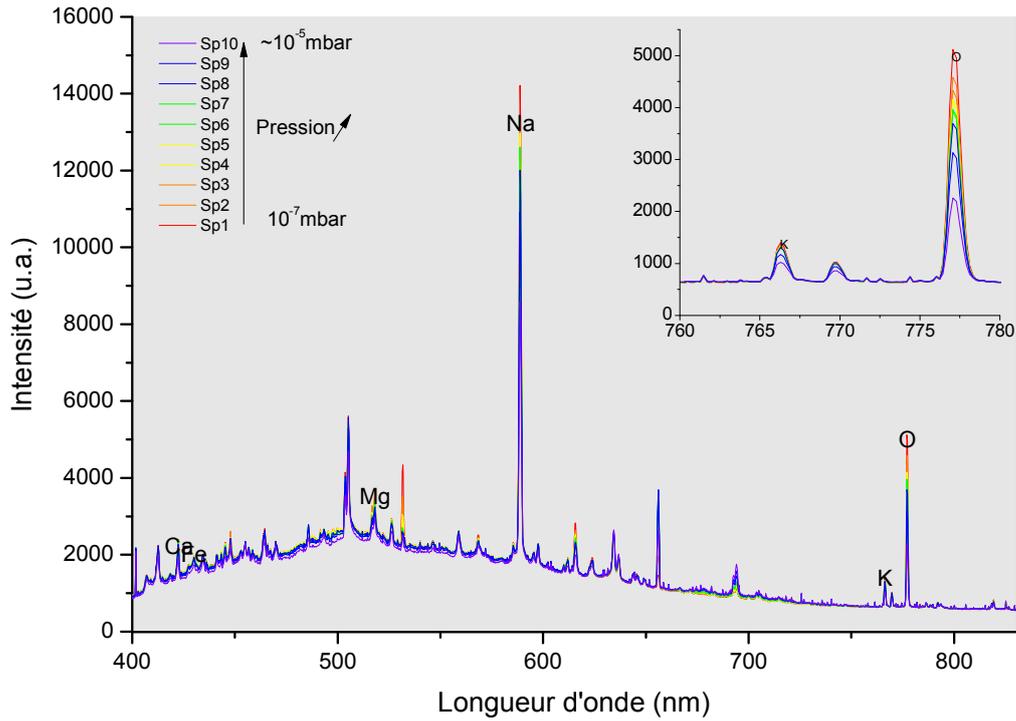


Figure VI-14. Evolution de 10 spectres (traitement arrêté avant la correction du continuum, cf. Les traitements de données) avec l'augmentation de la pression.

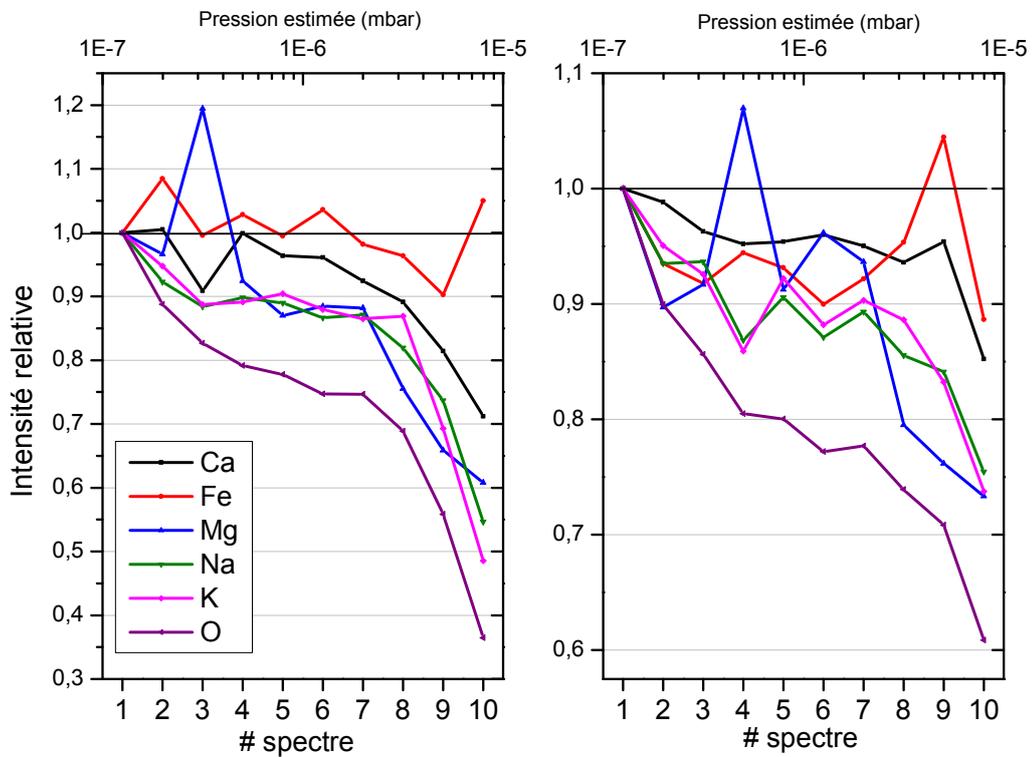


Figure VI-15. Représentation graphique de l'évolution relative de chaque pic d'éléments en fonction de la pression.

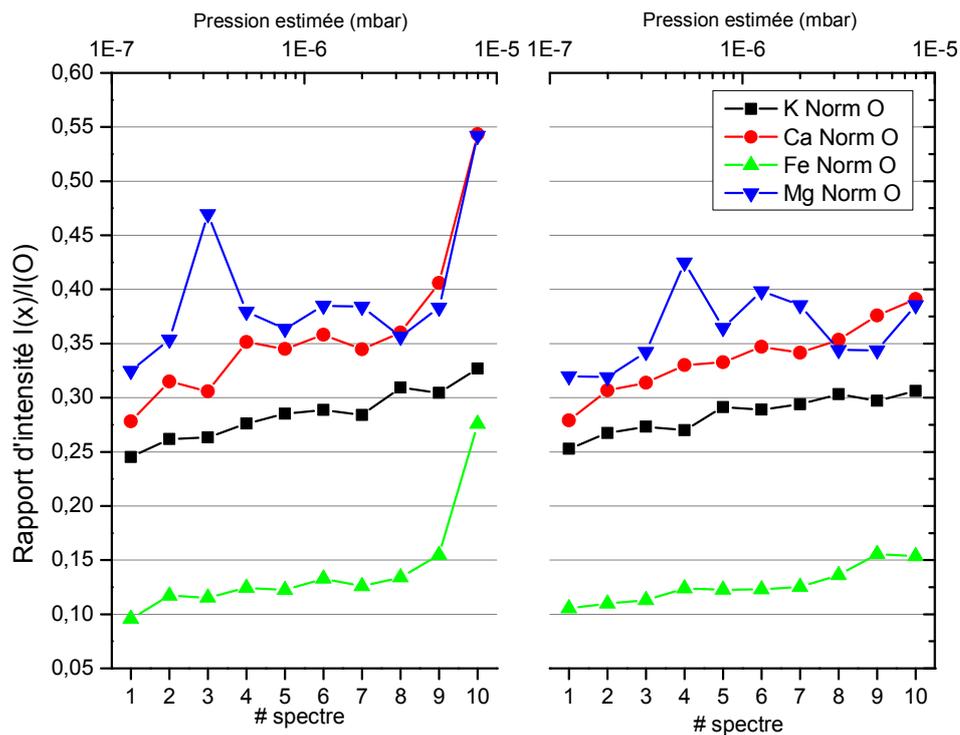


Figure VI-16. Evolution des pics de K, Ca, Fe et Mg normalisés par O en fonction de la pression pour un standard AGV2.

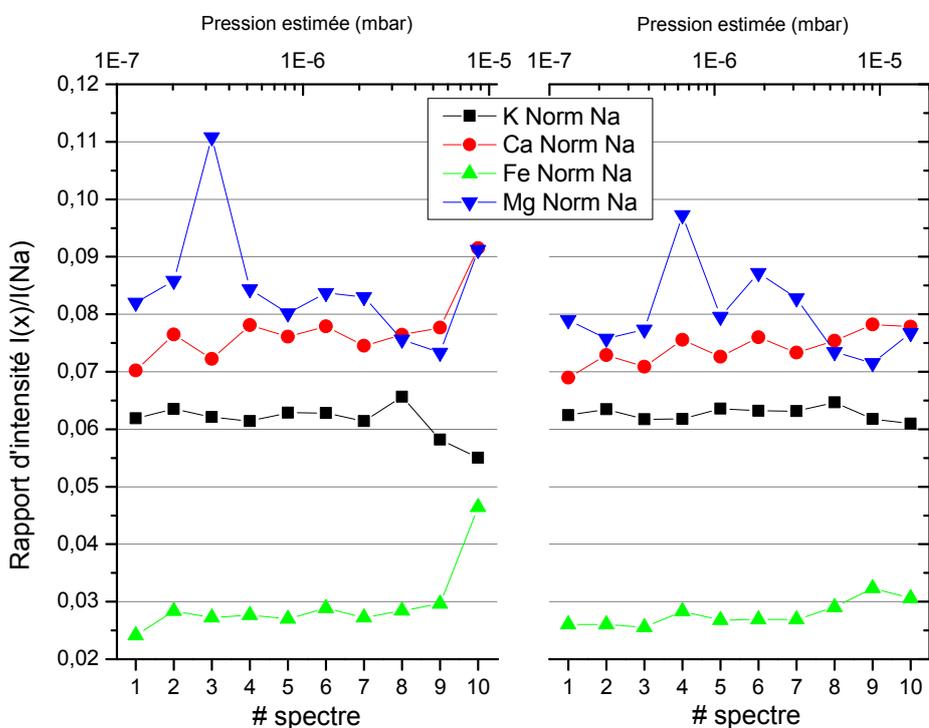


Figure VI-17. Evolution des pics de K, Ca, Fe et Mg normalisés par Na en fonction de la pression pour un standard AGV2.

### Taux d'ablation

La pression a aussi une influence sur le taux d'ablation du matériau par le laser. Vadillo et al., (1999) a montré que, sur des métaux purs, entre la  $10^3$  et  $10^2$  mbar, plus la pression baissait et plus le taux d'ablation s'élevait. Puis pour des pressions inférieures, le taux d'ablation était assez constant (cf. Figure VI-18).

Ces résultats permettent de proposer l'hypothèse que malgré une variation de pression entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  mbar lors de l'ablation pour la datation, le taux d'ablation n'est pas influencé par la variation de la pression.

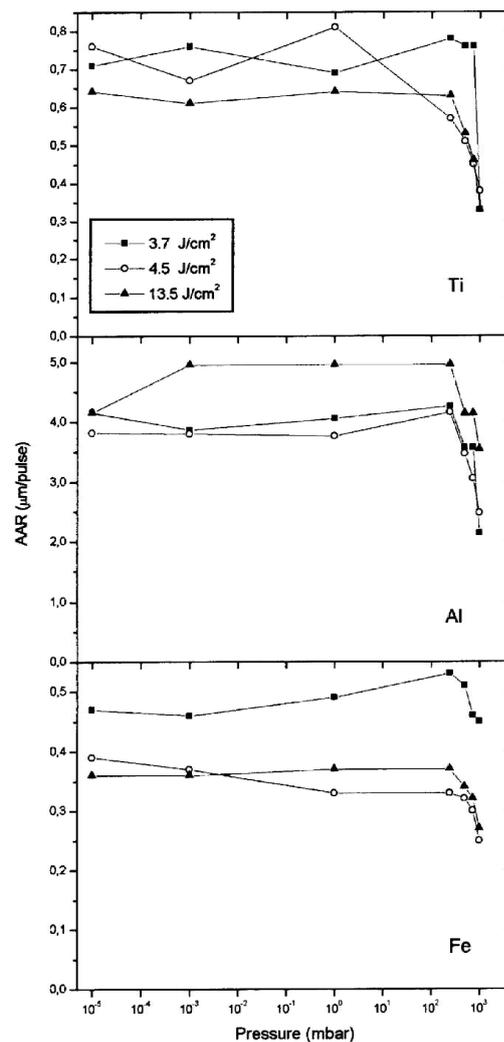


Figure VI-18. Evolution des taux d'ablation pour des métaux purs à des différentes pressions et puissances laser. Extrait de Vadillo et al., 1999.

## D. Paramètres de capteurs et de normalisation LIBS

En règle générale, les paramètres définissant les délais d'ouverture et la durée de l'ouverture pour l'acquisition du signal LIBS sont optimisés pour limiter le bruit et d'autres phénomènes comme le Bremsstrahlung. Cependant pour ce travail, il n'y a pas de gestion du délai d'ouverture après le pulse laser. De plus, quand l'échantillon est placé sous ultravide la faiblesse du signal du plasma oblige un temps d'acquisition assez long, de l'ordre de la seconde. De ce fait, chaque spectre accumulera le signal lumineux de plusieurs plasmas. Les seuls paramètres actuellement gérés sont la durée d'acquisition du spectre et le nombre de spectres moyenné.

### ***Durée d'acquisition***

Pour obtenir les meilleurs spectres qui seront ensuite traités, il a fallu déterminer (cf. Paramètres d'optimisation) les conditions idéales. Quand les paramètres sont fixés, pour ajuster le bon contraste, l'une des solutions consiste à ajuster la durée d'acquisition du signal LIBS. Dans le cas du LIBS, le capteur HR2000+ fournit des spectres avec une intensité allant de 0 à 16000 (u.a.) en fonction de la longueur d'onde (entre 385 et 835 nm). Pour obtenir un spectre « brut » optimisé, la durée d'acquisition du signal doit être réglée de façon à ce que le pic ayant la plus forte intensité (souvent le Na à 589 nm) se situe entre 8000 et 15999 points, 16000 étant le signal maximal du capteur.

L'une des difficultés pour cette expérience réside dans le fait qu'en fonction de la stœchiométrie du minéral qui est ablaté, le pic le plus intense sera différent. Par exemple, dans des paramètres laser tout à fait identique, un feldspath ablaté a un spectre avec un pic du Na à 588 nm atteignant facilement les 12 000 u.a. alors que le spectre d'un pyroxène sera marqué par le pic du Mg à 518 nm qui n'atteint que 8 000 u.a.

La durée d'acquisition est fixée afin de faciliter l'approche quantitative. Cependant lors de l'ablation pour la datation, l'évolution spectrale pose souvent des problèmes. Et si une configuration de « durée d'acquisition = 1 sec » convient parfaitement aux pyroxènes, il peut poser problème au feldspath. En effet, en général lors des tirs sur les zones feldspathiques riches en Na, les premiers spectres acquis répondent aux critères d'acquisitions mais le pic de Na à 588 nm augmente et sature très vite le capteur, rendant la normalisation par le Na impossible (cf. Figure VI-19).

Par conséquent, le suivi des spectres LIBS lors des ablations pour la datation est essentiel pour déterminer si les conditions sont idéales pour le traitement et pour la normalisation de ces spectres. Grâce à l'expérience acquise lors de divers protocoles, une durée d'ablation de 30 secondes limite ce genre de problème puisque la durée est souvent insuffisante pour que le signal sature le capteur.

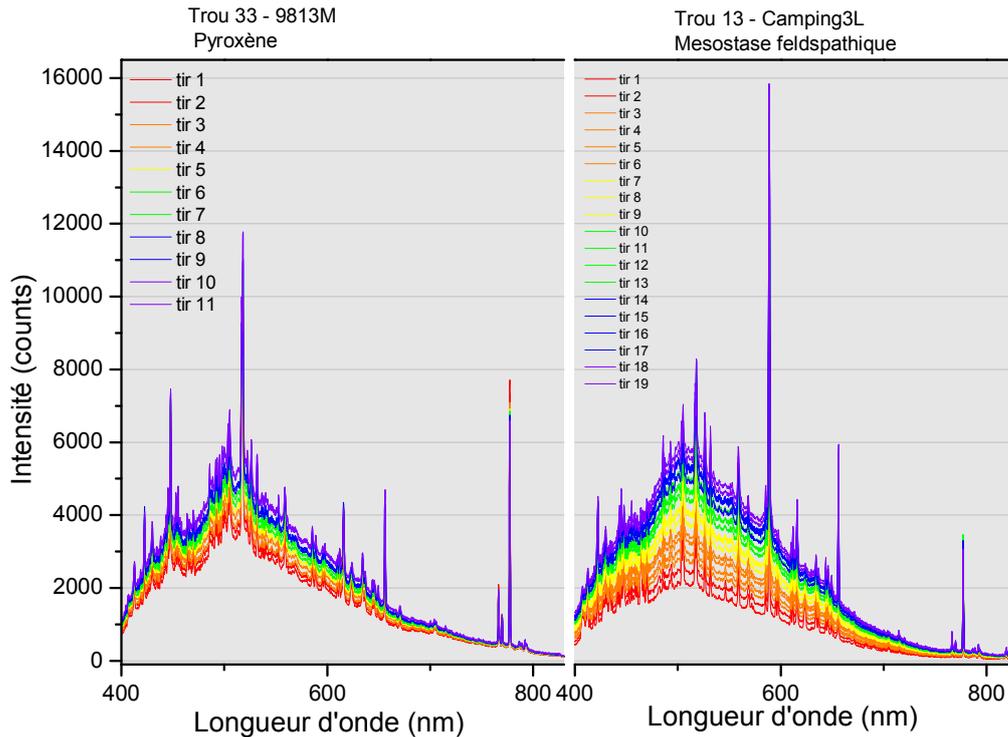


Figure VI-19. Comparaison de spectres LIBS de deux stœchiométries différentes lors d'ablations ayant durées 90 secondes. A gauche chacun des spectres (acquis en 1s) est exploitable alors qu'à droite, les spectres sont très proches de saturer le capteur en raison de l'intensité maximale du pic proche de 16 000 u.a.

### ***Moyennage des spectres***

Le deuxième paramètre de capteur LIBS est le moyennage des spectres. Il permet d'améliorer le rapport Signal/Bruit. Pour diminuer le bruit, il suffit de moyennner plusieurs fois ces spectres acquis. On obtient ainsi un spectre « brut » optimisé et prêt à être traité. En règle générale quand l'ablation est faite sous vide secondaire, la durée d'acquisition est déjà longue d'environ 1 seconde et correspond à 10 plasmas moyennés et sommés entre eux. Le moyennage de ce spectre par d'autre multiplie le temps d'acquisition globale ce qui limite la surveillance de l'évolution de l'ablation. Donc le moyennage utilisé est le « x5 » qui au final synthétise un spectre équivalent à 10 plasmas mais qui en synthétise 50 (cf. Figure VI-20). La configuration « 1s x5 » est très fonctionnel pendant l'ablation car il permet d'obtenir un nombre correct de spectres de bonne qualité. Lors des calibrations à l'air libre, le plasma est beaucoup plus lumineux ce qui oblige à diminuer la durée d'acquisition à en général 0,2 secondes.

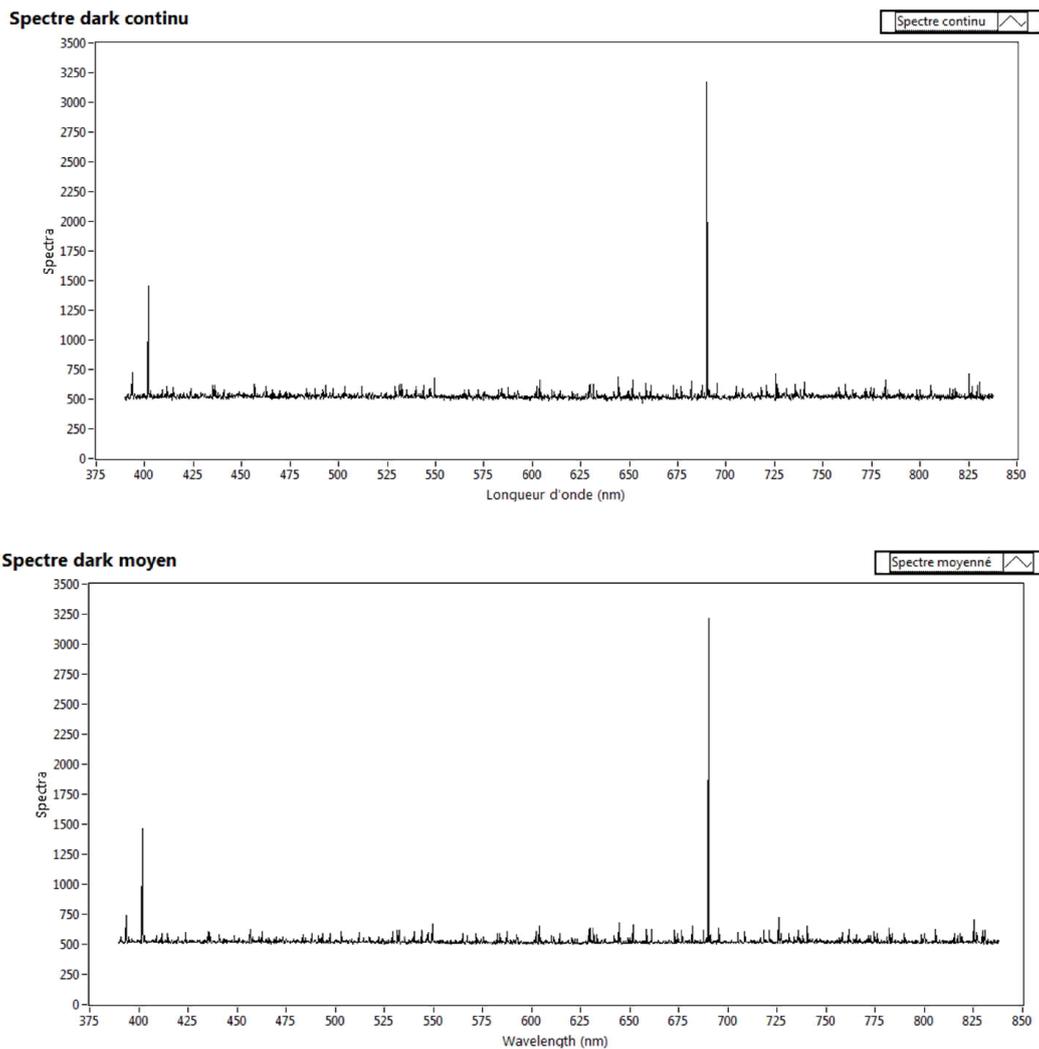


Figure VI-20. Spectre « dark » acquis en 1 s sans moyennage (en haut) et moyenné 5 fois (en bas). Le spectre moyenné 5 fois est sensiblement plus lisse que le spectre sans moyennage.

## E. Bilan des paramètres

Le dispositif et les paramètres utilisés pour cette expérience sont particuliers pour ce qui concerne la LIBS. Le laser Nd :YAG est quadruplé pour avoir une longueur d'onde de 266 nm et pulsé à 14 ns ; il possède des caractéristiques propices à une ablation mécanique avec très peu de diffusion thermique dans le matériau et des taux d'ablations réguliers et forts. L'éclairement choisit est bas ( $3,3 \text{ GW/cm}^2$ ) pour des raisons matérielles mais suffisant pour obtenir un plasma observable et un taux d'ablation régulier.

La question de l'optimisation passe aussi par une définition précise de la LTSD. Actuellement la profondeur de champ est estimée à 4 mm et la limite de la « zone de travail » pour les normalisations

LIBS est relativement large puisqu'elle s'étire sur environ 1 cm. La surface de l'échantillon est toujours positionnée dans cette zone avec une précision millimétrique ce qui favorise la reproductibilité du taux d'ablation. Notons que c'est d'ailleurs le dernier facteur qui reste à définir pour optimiser la LTSD et qu'il serait intéressant de définir la LTSD proposant à la fois le plus fort taux d'ablation et des bonnes conditions pour la LIBS.

Travaillant sous ultravide et en statique, lors de l'ablation la pression augmente très vite et atteint une dynamique de 2 ordres de grandeurs allant de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  mbar. L'augmentation de pression dans le vide secondaire influence les spectres en leur faisant perdre de l'intensité. D'après le

Tableau VI-2 la normalisation par O a une incertitude relative de 6 à 9% alors que la normalisation par Na est plus précise (2 et 5%). Le deuxième paramètre est lié à l'évolution de la géométrie du cratère d'ablation. Ce paramètre influence davantage la normalisation par Na qui perd en reproductibilité (18% RSD).

Tableau VI-2. Comparaison des incertitudes des normalisations Na et O du K en fonction des variations de pression et de géométrie.

AGV2 sous ultravide  <b>(%K = 2,39)</b>	Normalisation de K (766nm) par O (777 nm)			Normalisation de K (766 nm) par Na (588nm)		
	X <b>(%K)</b>	Ecart-type	Incertitude relative (%)	X <b>(%K)</b>	Ecart-type	Incertitude relative (%)
Variation Pression	0,285 <b>(3,02)</b>	0,02	9	0,062 <b>(2,34)</b>	0,003	5
	0,284 <b>(3,02)</b>	0,02	6	0,063 <b>(2,40)</b>	0,001	2
Variation Géométrie	0,234 <b>(2,41)</b>	0,022	9	0,068 <b>(2,78)</b>	0,012	18
	0,230 <b>(2,36)</b>	0,023	10	0,068 <b>(2,79)</b>	0,012	18
Variation Pression + Géométrie	0,236 <b>(2,73)</b>	0,04	15	0,062 <b>(2,40)</b>	0,04	7
	0,268 <b>(2,84)</b>	0,035	13	0,061 <b>(2,34)</b>	0,04	7
Variation Pression + Géométrie (éch.naturel Fourneaux3)	0,184	0,041	22	0,036	0,003	8
	0,194	0,035	18	0,038	0,002	5

Alors que la variation de pression diminue l'intensité de tous les pics étudiés (cf. Figure VI-21, courbes bleues et violettes) dans le même temps la variation de géométrie rehausse l'intensité de tous ces pics (courbes grises et noires). Dans les conditions expérimentales de datation, deux paramètres varient considérablement et se mutualisent différemment selon les pics des éléments (cf. Figure VI-21, les courbes orange, rouge et verte) :

L'évolution des pics de Ca et du Fe sont surtout influencés par le mécanisme de l'ablation. Le Mg est assez chaotique même s'il semble qu'après quelques dizaines de secondes les effets se neutralisent. Les pics du K et du Na ont des tendances assez proches, lors des mesures sur les standards, les pics ont une légère tendance à croître alors que sur l'échantillon naturel la tendance suit une légère baisse. L'O est lui très fortement influencé par la variation de pression et son pic diminue d'intensité lors des 90 secondes d'ablation. En prenant en compte tous les spectres acquis lors d'une ablation pour la datation (qui cumulent les deux effets cités précédemment), c'est la normalisation par le Na qui serait retenue puisqu'elle a une plus faible incertitude relative plus que faible que la normalisation par l'O aussi bien lors de mesures sur un standard que sur un échantillon naturel basaltique : entre 5 et 8% contre 13 à 22% de RSD.

De telles variations rendent assez approximatif l'évaluation de la concentration en %K à partir de l'ensemble des spectres acquis lors des ablations pour la datation. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, les données utilisées lors des datations utilisent uniquement le premier ou le deuxième spectre (s'il y a eu un problème sur le premier) puisque les conditions initiales de l'ablation pour la datation sont les plus proches de celles utilisées lors des calibrations.

La Figure VI-22 récapitule les principaux effets qui fonctionnent durant l'ablation. L'énergie du laser est le facteur principal de la mesure. Le laser tire dans l'UV à 266 nm avec une puissance de 100 mW et une durée de pulse de 14 ns passe à travers le hublot en « fused silica ». Sa transparence est d'environ 10% à cette longueur d'onde. Les configurations du système optique et du laser définissent le taux d'ablation et sa géométrie. Durant l'ablation, des particules vaporisées sont éjectées et sont déposées sur la face interne du hublot. Leur accumulation peut faire légèrement baisser la transparence et donc réduire à la fois la puissance du laser qui parvient sur l'échantillon, le taux d'ablation et l'intensité du signal des spectres LIBS. Le plasma libère aussi des particules et des gaz qui change la pression de la cellule d'ablation, modifiant les spectres LIBS. Pulse après pulse, la géométrie du cratère d'ablation évolue en s'approfondissant et influence aussi les spectres LIBS. Puis, les gaz purifiés sont mesurés par le QMS et donne l'<sup>40</sup>Ar extrait durant l'ablation. Comme la longueur d'onde du laser est dans l'UV, il n'y a pas de diffusion d'argon lors de l'ablation.

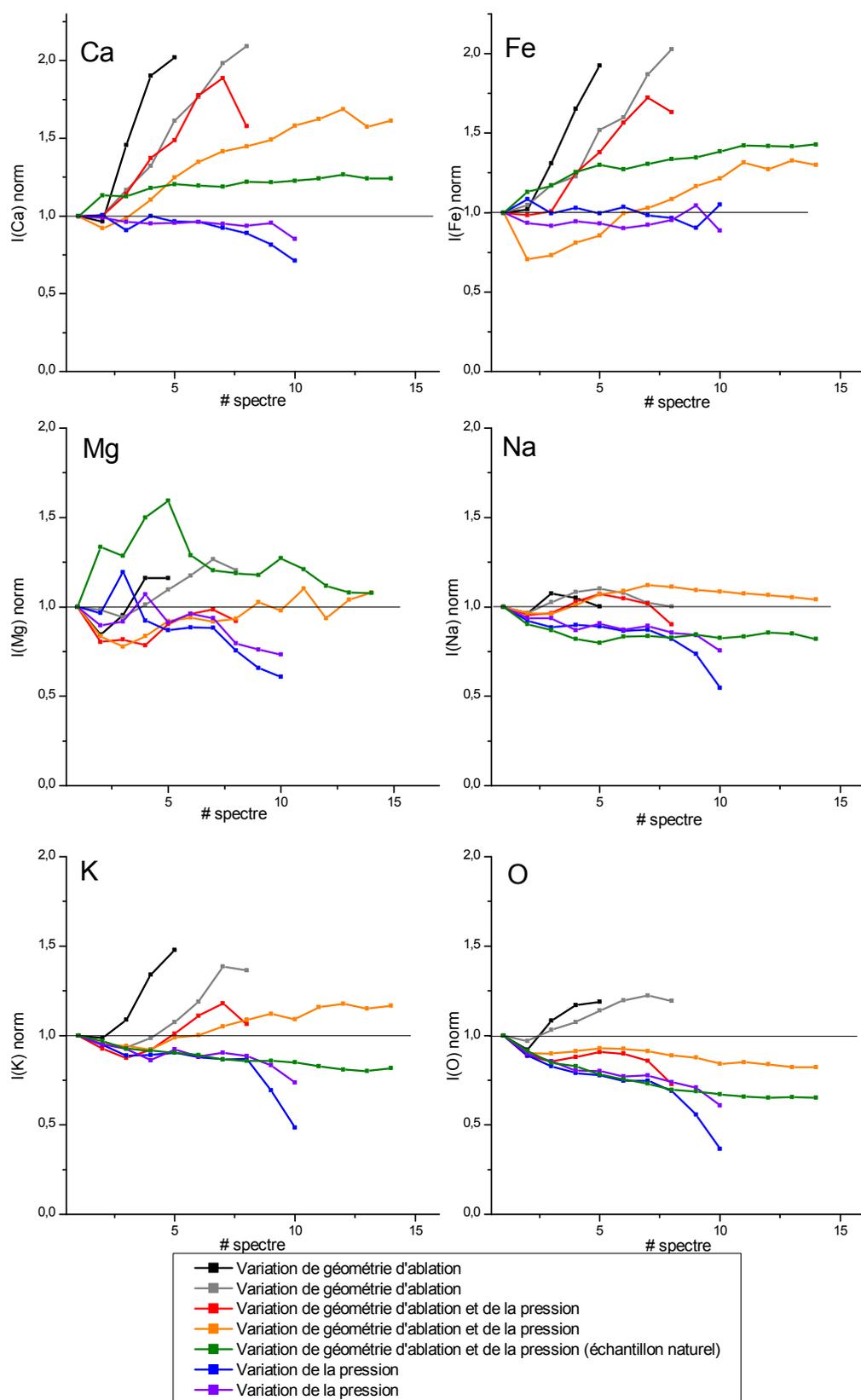


Figure VI-21. Evolutions de l'intensité spectrale de différents éléments pendant 90 secondes d'ablation sur un standard AGV2 et sur la mésostase d'un basalte (en vert) en fonction de la

variation de pression (de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  mbar) en bleu/violet, de la géométrie d'ablation en noir/gris et des deux paramètres en rouge/orange.

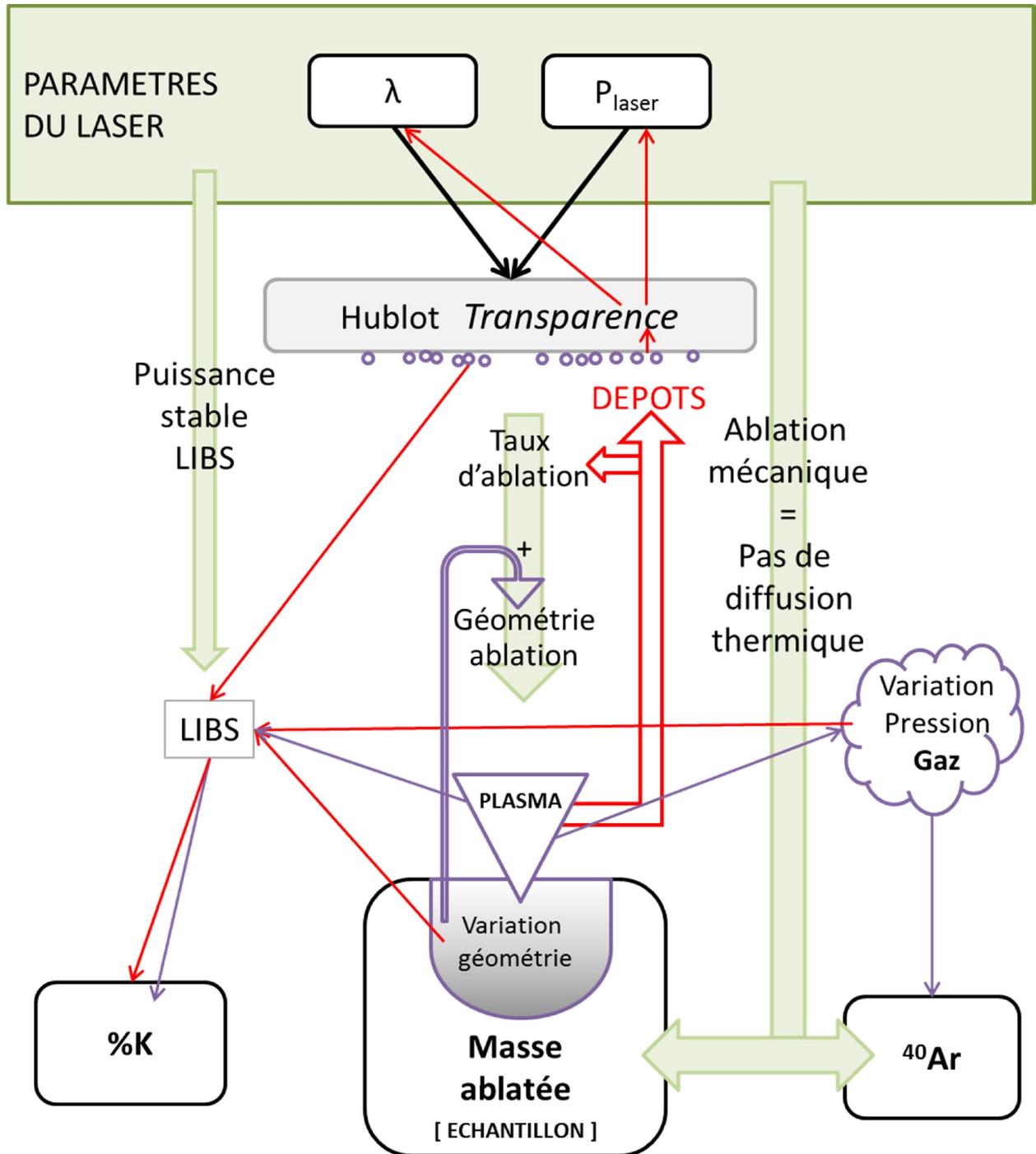


Figure VI-22. Schéma de la dynamique de mesure. La durée d'ablation est le seul paramètre dynamique important manquant au schéma. L'écrantage du laser par le plasma est aussi un paramètre qui peut évoluer lors de l'expérience. En bleu clair : les effets du laser. En rouge, les effets négatifs, en violet, les sous-produits et les effets de l'ablation et du plasma.

### 3) Méthodologie de la calibrations LIBS

Dans ce projet la calibration de la LIBS est sûrement l'un des objectifs les plus difficiles à atteindre. La LIBS est une technique qui pour être précise, nécessite une bonne maîtrise instrumentale et l'optimisation de nombreux paramètres. Or, avec les effets décrits précédemment, la mesure LIBS de l'expérience de datation est loin de correspondre aux paramètres idéaux pour la mesure LIBS. C'est donc avec dans les conditions inhérentes au protocole de datation que doit être estimé le %K. Après avoir décrit les paramètres qui influencent le plus la LIBS, cette partie détaille la méthodologie de la calibration de la LIBS.

Les objectifs « LIBS » de cette expérience sont :

- *Mesurer la concentration en éléments majeurs (Ca, Fe, Mg, Na) pour déterminer la nature du minéral cible*
- *Mesurer la concentration en K pour la datation*

La calibration de la LIBS s'est déroulée en trois étapes répondant à plusieurs objectifs. Le premier objectif a été d'apprendre à maîtriser l'outil et les techniques, le suivant a consisté à optimiser les protocoles d'acquisitions et de traitement et finalement la dernière étape a été d'acquérir suffisamment de données pour mener aux calibrations présentées ci-après.

Dans ce chapitre, seules les calibrations de K seront détaillées en décrivant les résultats des normalisations des deux raies du K à 766 et 770 nm par la raie du Na à 588 nm et de l'O à 770 nm. Les informations sur les autres éléments majeurs (Ca, Fe, Mg) sont présentées dans les annexes B.

#### A. Choix des raies d'émission

Le spectre du HR2000+ s'étend entre 385 et 835 nm, c'est-à-dire sur le spectre visible et le début du proche infrarouge. Le choix de cette gamme spectrale répond au besoin de disposer d'une variété de pics suffisante pour pouvoir interpréter des minéralogies et d'une bonne résolution spectrale pour mesurer l'aire de pics de référence. Cette gamme n'est pas optimale pour certains éléments chimiques mais la contrainte des pics du K (situé à la limite « rouge » du visible) limitait de facto la gamme spectrale.

Actuellement la LIBS n'a pour priorité que de discriminer les minéralogies et de quantifier certains éléments majeurs dont le K pour la mesure de datation. Pour travailler sur ces éléments chimiques,

des raies spectrales ont été sélectionnées suivant les choix déjà faits par l'équipe ChemCam (Cousin et al., 2011) ou par Tucker lors de son étude pour la calibration de Chemcam pour la raie du Fer (Tucker, 2009) qui sont reportés dans le tableau 6-6. Les raies de Ca et de Fe ne sont pas optimales puisque des raies d'autres éléments sont présentes dans les mêmes longueurs d'ondes et sont susceptibles de diminuer la pertinence de l'information.

Tableau VI-3. Liste des éléments et de leurs raies utilisés pour les calibrations. Extrait du site NIST. Basée de données « Vacuum ».

ELEMENT	Raie choisie (nm)
Ca I	422,79
Fe I	430,04
Mg I	518,50
Na I	588,99
K I	766,7
K I	770,11
O I	777

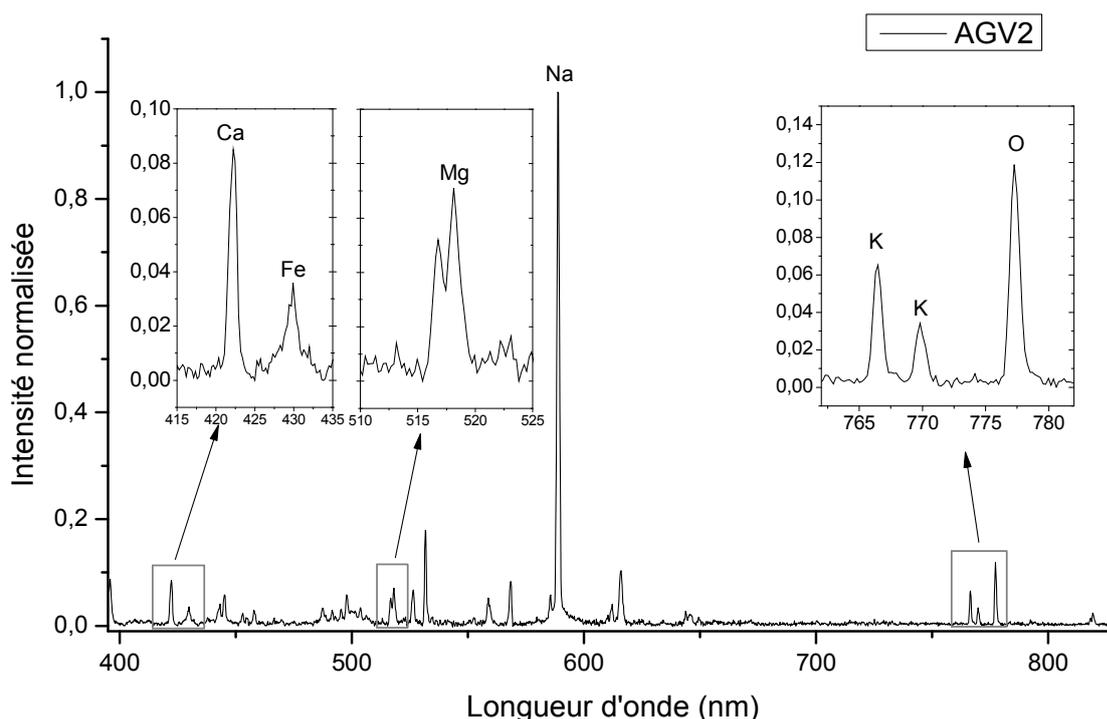


Figure VI-23. Spectre du standard AGV2 acquis sous vide secondaire avec la position des pics utilisés.

Le pic du K à 766,7 nm doit être observé avec soin en raison de la présence de raie du fer à 766,62 nm qui peut contribuer au signal. L'observation des autres raies du fer sur le spectre et l'absence du

deuxième pic du K à 770 nm suffit en général pour supposer que le pic à 766 est lié au fer ou au potassium.

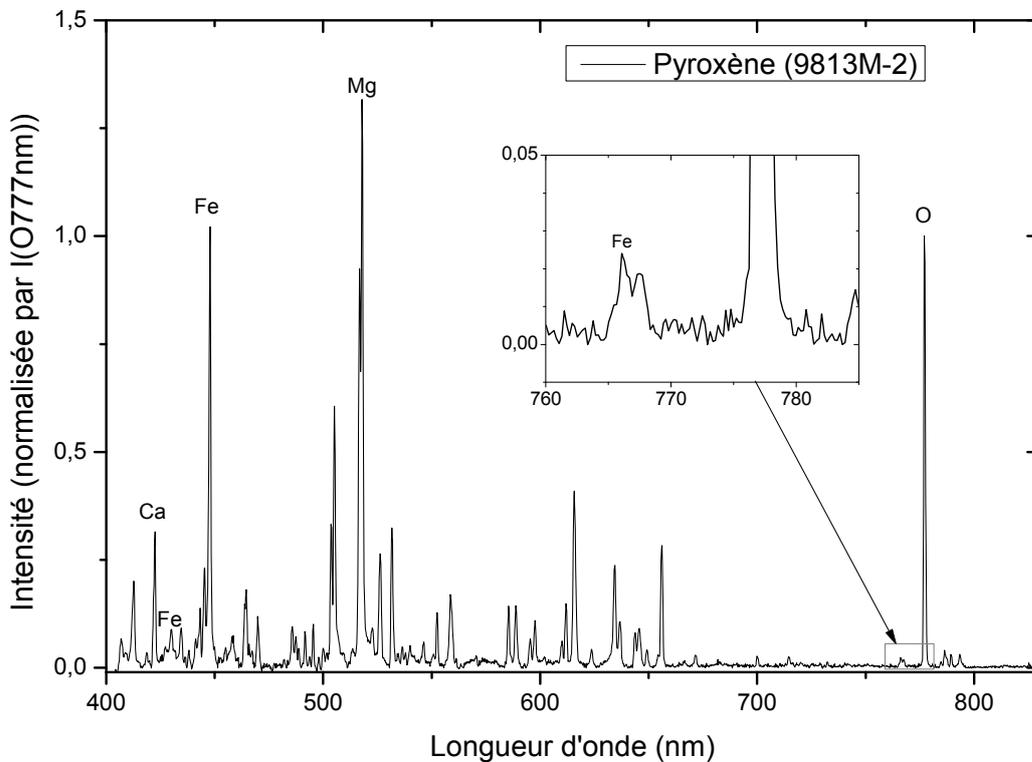


Figure VI-24. Spectre d'un pyroxène normalisé par la raie de l'oxygène avec en détail, le pic du Fer à 766 nm à ne pas confondre avec le pic du potassium.

## B. Acquisition des données

### *Variables*

Pour obtenir une calibration à partir d'un échantillon de référence, ce sont 10 ou 20 spectres qui sont enregistrés. Chaque spectre a été produit avec un temps d'acquisition d'1 seconde et moyenné 5 fois pour au final obtenir un spectre issu de 50 « plasmas ». Travaillant sous vide, après chaque spectre acquis, l'obturateur du laser se ferme pour laisser le temps au système de se déplacer pour que le laser ablate une nouvelle surface. Dans le même temps la vanne pneumatique est ouverte pour faire baisser la pression accumulée durant l'ablation précédente à une valeur de pression définie par l'utilisateur (valeur usuelle est de  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar).

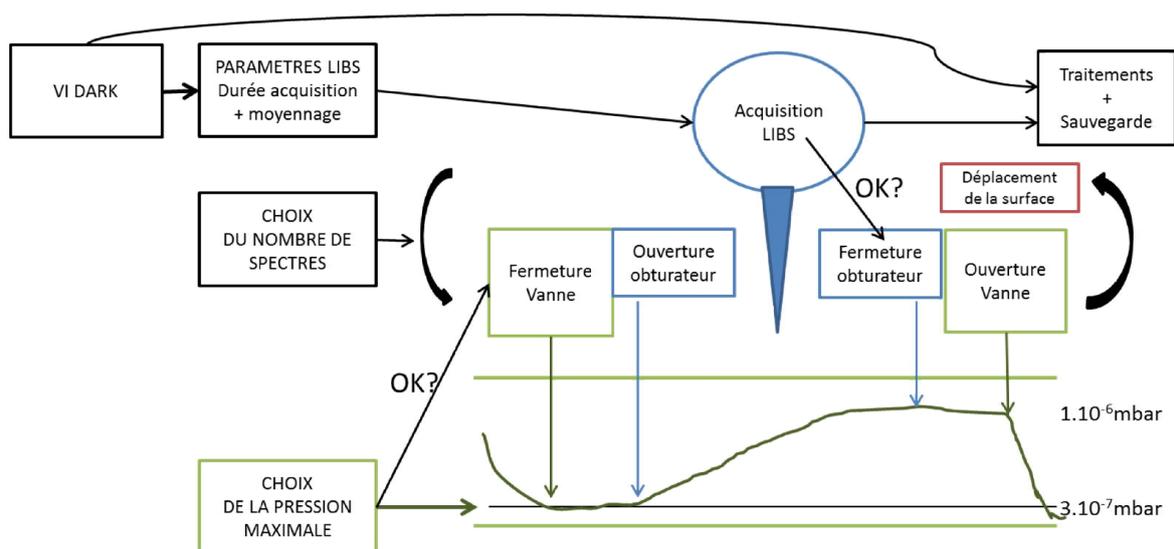


Figure VI-25. Schéma de l'acquisition des spectres de calibration

### C. Les traitements de données

Pour expliquer le protocole utilisé pour traiter les données, voici la liste détaillée des étapes. Ce traitement est basé sur le protocole fait pour CHEMCAM à quelques exceptions près. Voici les différents niveaux de traitements :

- 1- Un spectre dark est acquis pendant « T » seconde et est moyenné « N » fois.
- 2- Ce spectre dark moyenné est enregistré. (les étapes 1 et 2 sont réalisées à plusieurs reprises lors d'une journée de mesure)
- 3- Les spectres LIBS sont acquis avec les mêmes paramètres que le dark.
- 4- Le spectre dark est soustrait au spectre LIBS
- 5- Chaque spectre contient 2 pics « chauds » (des pics liés à l'instrument pas assez constants pour être bien soustraits par le dark) qui s'étalent sur 2 ou 3 pixels. Pour corriger ces points (qui sont peu importants qualitativement mais qui peuvent influencer les résultats mathématiques des étapes suivantes) la méthode utilisée consiste à recopier la valeur normale précédente et de la coller à la place des valeurs « de pics chauds ».

#### EXEMPLE DE VALEUR DES PICS CHAUDS SUR UN DARK ET LA CORRECTION

(nm)	Counts	Counts corrigés
401,29	245	245
401,52	242,2	242,2
401,76	5352	242,2
401,99	669,4	242,2
402,22	280	242,2
402,46	251,4	251,4

- 6- Suite à cette étape, le continuum est soustrait. Le continuum est la ligne de base qui est due à l'émission « Bremsstrahlung » et aux processus de recombinaison des ions et des électrons (Bastiaans & Mangold, 1985). Ne contenant que peu d'information, le continuum est soustrait en utilisant une procédure automatique mais à paramétrage manuel d'OriginPro :

*Signalprocessing/envelope/lower envelope indice 20 du paramètre « smooth point ». Cette valeur est optimale pour imiter le continuum fait lors des traitements des données de CHEMCAM. Exemple ci-dessous :*

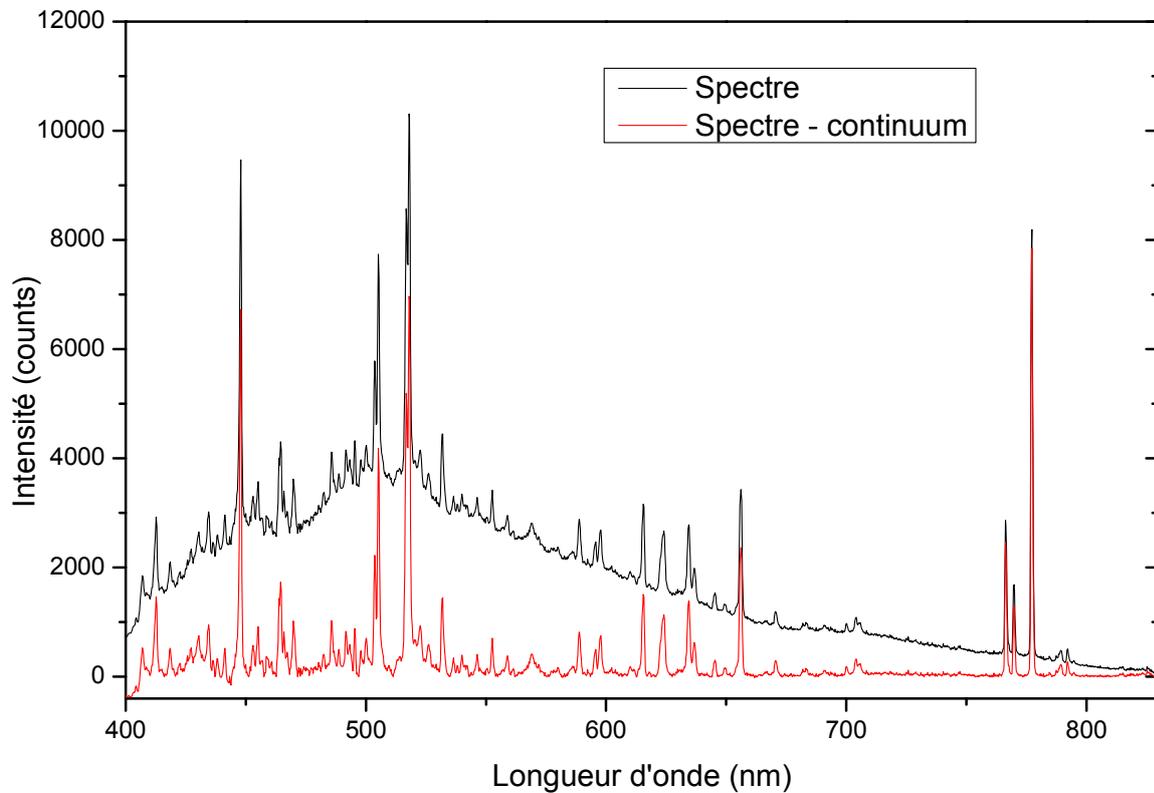


Figure VI-26. Comparaison de spectres avec et sans continuum.

- 7- Suite à la soustraction du continuum, les 25 premières valeurs des spectres sont éliminées car elles ne correspondent qu'à du bruit. De plus, après les corrections précédentes, ces valeurs « de bords » ont des allures anormales dues aux processus mathématiques de la soustraction du continuum.
- 8- Normalisation : l'avant-dernière étape correspond à la normalisation. Il s'agit d'utiliser une donnée qui apporte une stabilité aux spectres. Dans ce travail, on utilise l'intensité de la raie du Na (588,99 nm) ou de l'O (777 nm) pour diviser chaque valeur du spectre (cf. Figure VI-27).
- 9- Quantification : ce sont ces rapports d'intensité de raie d'émission de référence sur la raie de normalisation qui donnent des indices qui, via les droites de calibration, fournissent le % de certains éléments.

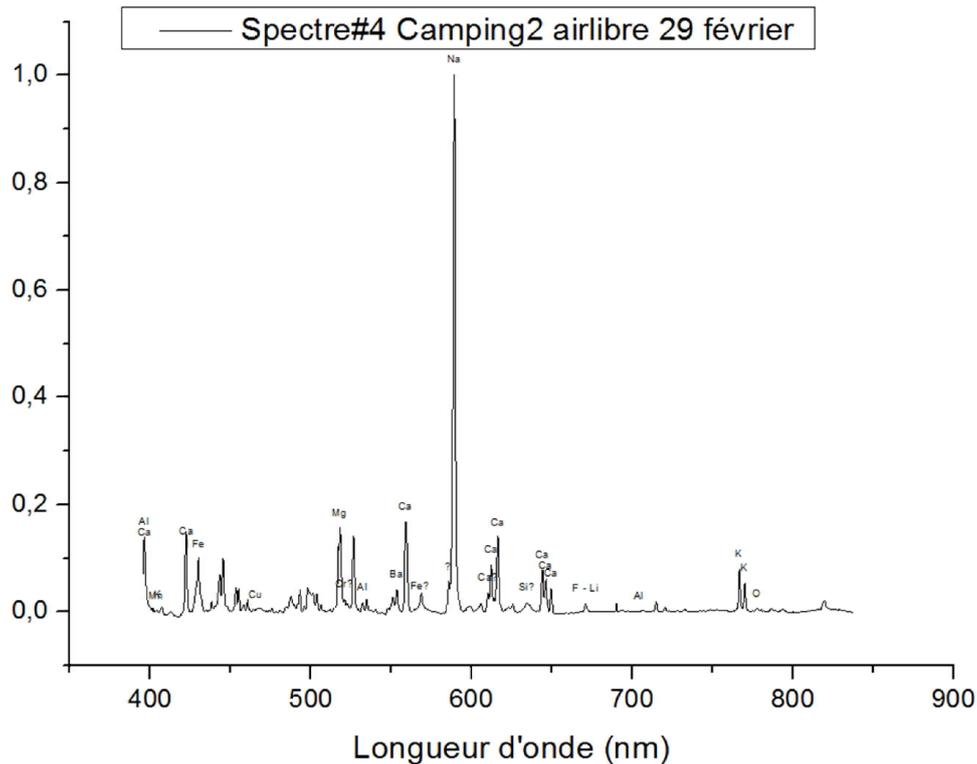


Figure VI-27. Spectre traité et normalisé d'un basalte à l'air ambiant

## D. Normalisations

Comme nous l'avons vu, la LIBS est une technique très sensible aux paramètres d'environnement, aux variations de puissance du pulse laser et aux effets de matrice. Plusieurs méthodes ont pour objectif de limiter les effets de matrices, la plupart ont été testées par Tognoni et al. (2006) et Sallé et al. (2006). En voici une liste non-exhaustive :

- Normalisation par une raie (Aragon et al., 1999)
- Normalisation par un spectre de référence ou « External Standard Normalisation » (Panne et al. 1998)
- Normalisation par un élément toujours présent ou « Internal Standard Normalization » (Chaleard et al., 1997)
- Normalisation par l'aire du continuum
- Normalisation par l'aire totale spectrale
- Normalisation par l'écart-type du spectre
- Normalisation « Standard Normal Variate »
- Normalisation par la masse ablatée
- Normalisation par la température du plasma
- Calibration free
- Equilibre thermodynamique local ou LTE (Ciucci et al., 1999)

Selon les mesures effectuées par Agnès Cousin (communication personnelle) les normalisations les plus intéressantes à utiliser pour ce travail sont des « Internal Standard Normalization » basé sur deux raies :

- Raie du sodium à 588 nm
- Raie de l'oxygène à 777 nm

La raie du sodium a l'avantage d'être la raie la plus intense du spectre de la mésostase basaltique. La raie de l'oxygène a la particularité d'être présente dans tous les spectres obtenus puisque l'oxygène est présent dans toutes les roches basaltiques. Ces normalisations sont intéressantes par la simplicité de leur mise en œuvre. Les normalisations peuvent aussi être réalisées en prenant en compte les aires des pics, la largeur du pic à mi-hauteur ou même la largeur à la base du pic (Stipe et al., 2012).

Actuellement seule la hauteur du pic est utilisée. Il s'agit de la première étape de calibration de LIBS. Pour compléter cette étude, d'autres approches sont envisagées comme utiliser les rapports d'aires des pics.

## E. Construction de la courbe d'étalonnage

La construction de la courbe d'étalonnage se base sur la relation entre l'intensité du signal de potassium normalisé et la concentration en potassium des standards géochimiques (cf. Figure VI-28). Seuls 7 standards sont utilisés pour la calibration du K car le standard SRM 688 qui possède la plus faible teneur en K avec 0,18% ne présente pas de doublet typique du K (cf. Figure VI-36). Le pic visible appartient très probablement au fer qui est très concentré dans ce standard (14,8% de Fe).

La première étape consiste à proposer une droite de régression. Chaque point correspond à la moyenne des spectres obtenus pour chaque échantillon étalon. On considère que l'incertitude sur les valeurs de concentration des étalons est négligeable. La réponse linéaire d'un instrument s'écrit ainsi :

$$y = a_0 + a_1x + e \quad (6-4)$$

Avec  $y$  la réponse instrumentale,  $a_0$  est l'ordonnée à l'origine ou le blanc qui indique la réponse sans analyte,  $a_1$  est la sensibilité ou la pente du modèle d'étalonnage et  $e$  est le bruit de fond et équivaut à une erreur instrumentale. Les calculs de régression sont effectués soit par le logiciel OriginPro ou par une macro de calcul dédiée sur Excel qui fournit aussi les intervalles de confiance, les intervalles de prédiction (à 95% de confiance) et les résidus. Même s'il existe des méthodes mathématiques plus

précises, l'observation de la position relative des points par rapport à la droite de régression et sur la figure des résidus normalisés (cf. Figure VI-29) indiquent qu'une régression polynomiale du second degré peut en être la meilleure définition. Si c'est le cas, une régression polynomiale est faite sous OriginPro.

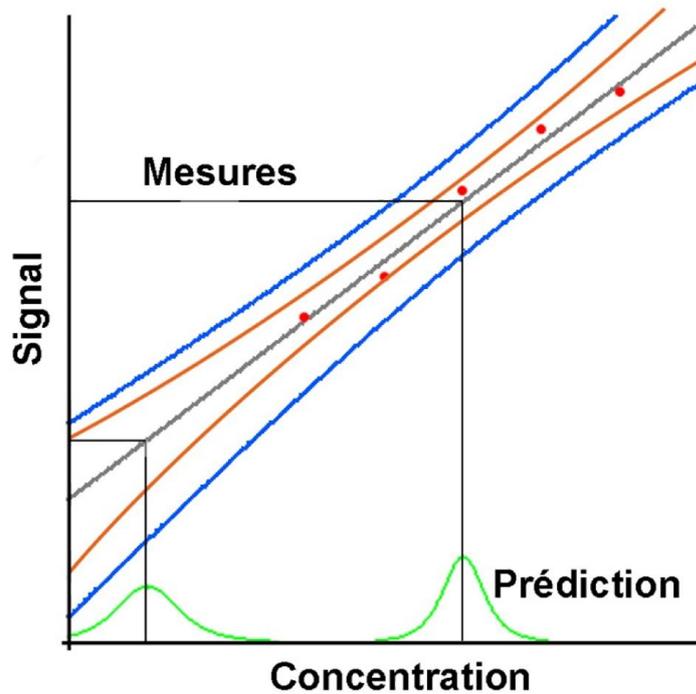


Figure VI-28. Exemple d'une droite d'étalonnage avec ses intervalles de confiance en orange, de prédiction à 95% de confiance en bleu et la prédiction de la concentration et sa précision relative en vert.

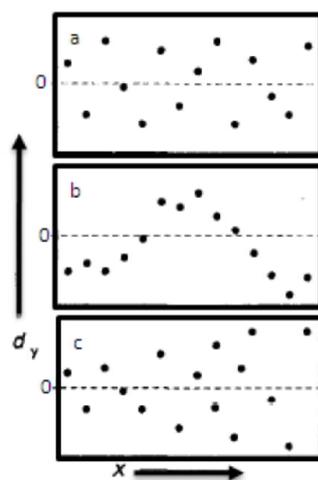


Figure VI-29. Exemples de distributions de résidus en fonction de la concentration : a/ distribution normale. b/ corrélation curviligne c/ hétéroscédascité. Extrait de Danzer & Carrie (1998).

## F. L'auto-absorption

Le plasma n'est pas un corps optiquement transparent. L'auto-absorption concerne principalement les plus intenses des raies du plasma qui sont branchées sur le niveau fondamental. Les photons émis sont réabsorbés dans le plasma et produisent une déformation du pic qui en est élargi. Dans les cas les plus remarquables, l'absorption est telle qu'elle engendre une raie auto-inversée avec le centre du pic qui est plus bas que les bords, formant ainsi un pic bifide. Cependant en général cet effet est plus discret et ne génère qu'une légère distorsion de la raie d'émission.

La technique la plus utilisée pour vérifier ce phénomène consiste à faire les ratios d'intensité des raies d'un même multiplet. Soit pour deux raies faiblement auto-absorbées :

$$\frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} = \frac{(A_{ki} g_k e^{-E_k/kT})_2}{(A_{ki} g_k e^{-E_k/kT})_1} \quad (6-5)$$

Avec  $A_{ki}$  la probabilité de transition du niveau haut  $k$  vers le niveau inférieur  $i$  et  $g_k$  la dégénérescence du niveau  $k$ . Dans le cas où deux raies sont du même multiplet, les niveaux supérieurs sont soit égaux soit très proches. L'équation 6-5 peut alors être simplifiée :

$$\frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} = \frac{(A_{ki} g_k)_2}{(A_{ki} g_k)_1} \quad (6-6)$$

Des bases de données telles que le NIST fournissent les valeurs de  $A_{ki}G_k$  ce qui suffit pour déduire le rapport d'intensité des raies. Dans le cadre de ce travail nous nous intéressons au rapport des raies du K à 766 nm sur le K à 770 nm qui appartiennent toutes les deux au même doublet. D'après  $K_{766\text{ nm}}(A_{ki}G_k) = 1,52 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  et  $K_{770\text{ nm}}(A_{ki}G_k) = 7,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , donc le rapport des raies du K vaut:

$$\frac{I_{K766\text{nm}}}{I_{K770\text{nm}}} = 2$$

Si les rapports des raies obtenues expérimentalement s'écartent sensiblement du rapport théorique alors cela signifie que la raie la plus intense est auto-absorbée. La Figure VI-30 décrit l'évolution du rapport de raies expérimentales en fonction de la teneur en K de l'étalon standard. Tous les rapports acquis sous ultravide sont proche de 2, ce qui signifie que dans ces conditions expérimentales l'auto-absorption est négligeable.

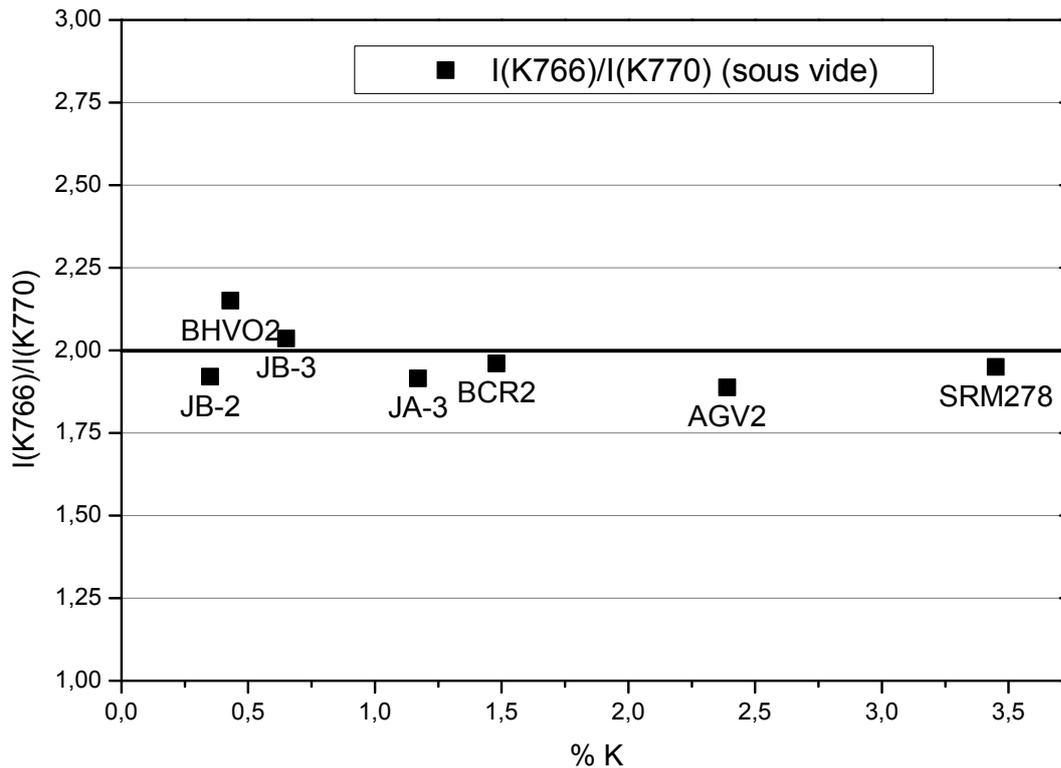


Figure VI-30. Rapport d'intensité du doublet de raies d'émission du K à 766 et 770 nm. La ligne noire symbolise le rapport théorique entre les raies.

## G. Limite de détection et limite de quantification

La limite de détection (LD) est calculée selon la définition de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) d'après laquelle la courbe du signal en fonction de la concentration est considérée comme une droite dans la partie linéaire des basses concentrations soit :  $y = a_1x + a_0$ . La limite de détection est apportée par  $\sigma_{a_0}$  l'écart-type d' $a_0$  fournie par la régression. Soit LD :

$$LD = \frac{3 \sigma_{a_0}}{a_1} \quad (6-7)$$

La limite de quantification (LQ) aussi proposée par l'IUPAC est la concentration au-delà de laquelle la RSD de la mesure est significativement différent de la LD. Elle est correspond en général à 3 fois la LD.

$$LQ = 3 LD \quad (6-8)$$

## H. Reproductibilité dans le temps

Les mesures de calibrations sont ajoutées irrégulièrement dans le temps et parfois avec une configuration matérielle différente. Lors de l'ablation de nombreuses particules se déposent sur la face intérieure du hublot ce qui provoque la baisse de transparence. La Figure VI-31 montre l'évolution du signal en fonction du temps et montre que, dans l'ensemble les calibrations sont moyennement reproductibles et que des campagnes de mesures de datations peuvent légèrement altérer la reproductibilité en modifiant la transparence des hublots.

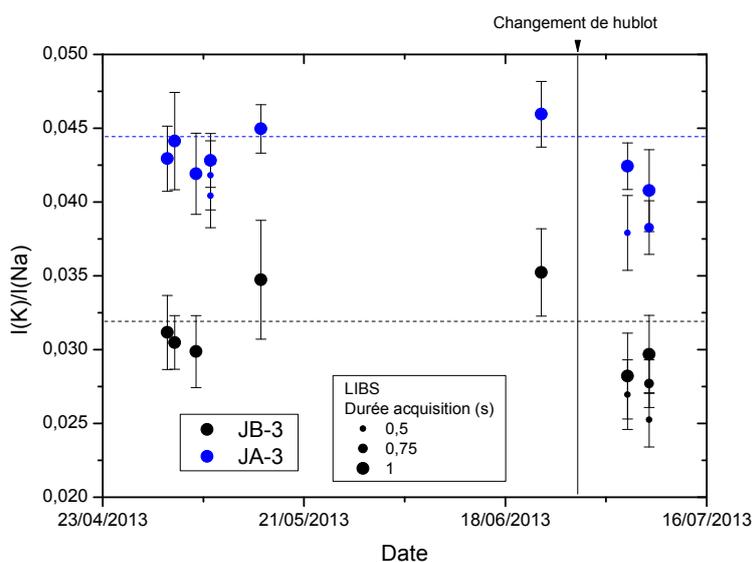


Figure VI-31. Evolution du signal normalisé K/Na pour deux standards en fonction des dates d'acquisition

L'étude de l'évolution des calibrations au cours du temps indique que la normalisation du K par le Na est reproductible (cf. Figure VI-32) alors que les normalisations par l'O (cf. Figure VI-33) présentent parfois une évolution du signal. Lors de trois campagnes successives du 02/05, 03/05 et 06/05 respectivement en violet, bleu et bleu claire, les standards AGV2 (à 2,49 %K) et SRM278 (à 3,45 %K) voient leurs signaux diminuer que 15 à 20% campagne après campagne. Cette baisse de signal pourrait être due au dépôt de particules sur le hublot, ce qui diminuerait à la fois la puissance du laser et l'intensité du spectre. Pour confirmer cette hypothèse il faudrait comparer des spectres passifs obtenus avec un hublot propre et un hublot obscurci par les dépôts.

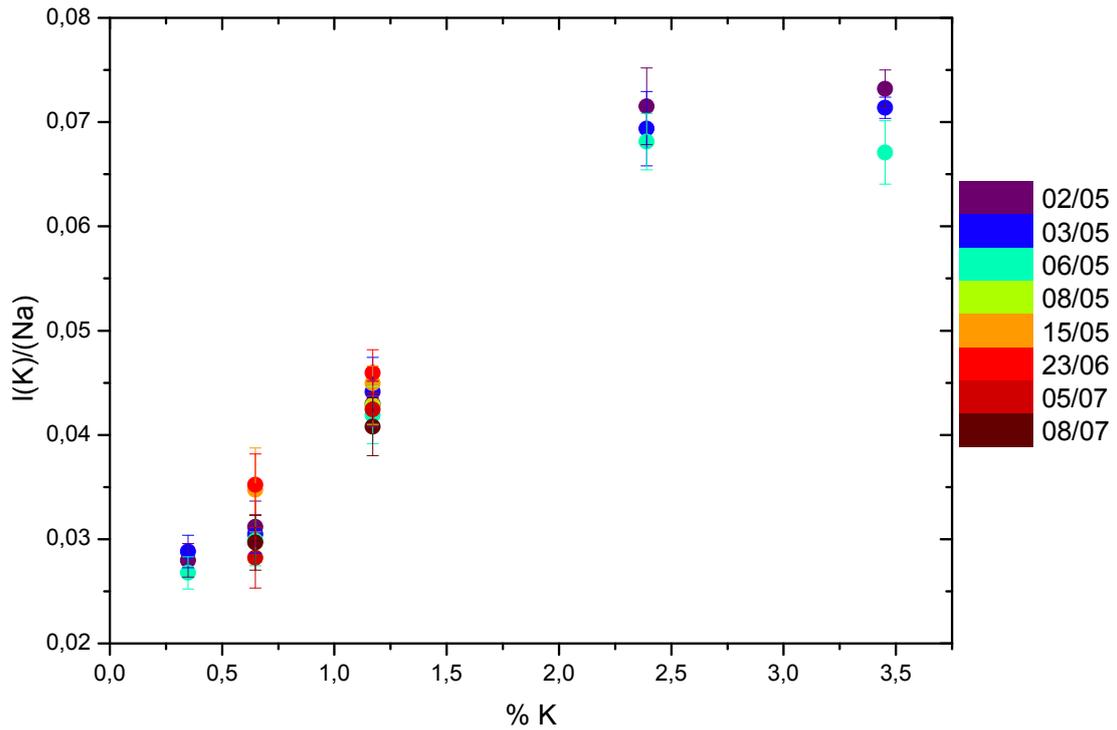


Figure VI-32. Résultats de calibrations du K normalisé par le Na en fonction des journées d'acquisition.

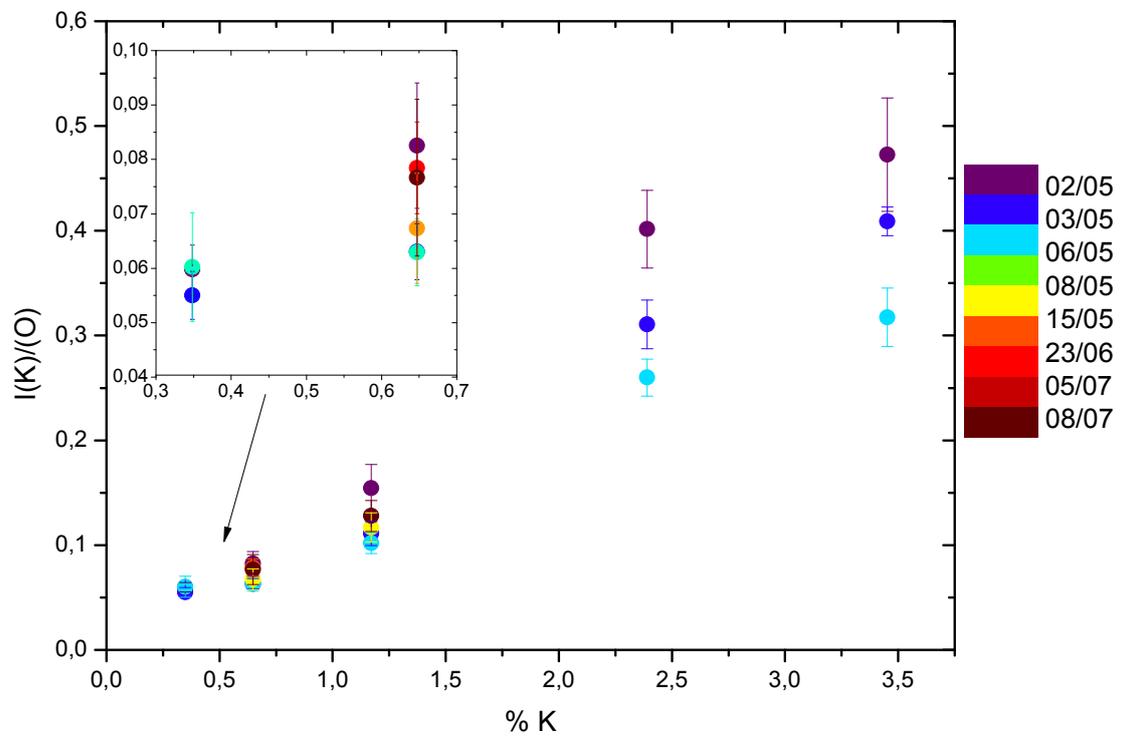


Figure VI-33. Résultats de calibrations du K normalisé par l'O en fonction des journées d'acquisition.

## 4) Résultats de la calibration du K LIBS sous vide secondaire

### A. Répétabilité

#### Répétabilité sur des étalons standard

La répétabilité de la mesure LIBS a été testée en considérant toutes les données normalisées  $I(K766)/I(Na588)$  et  $I(K766)/I(O777)$  des échantillons JB3 et JA3 lors des campagnes de calibrations. 94 et 84 données (respectivement pour JB3 et JA3) ont ainsi été acquises lors de 7 mesures de calibrations échelonnées sur 4 campagnes espacées de plusieurs semaines.

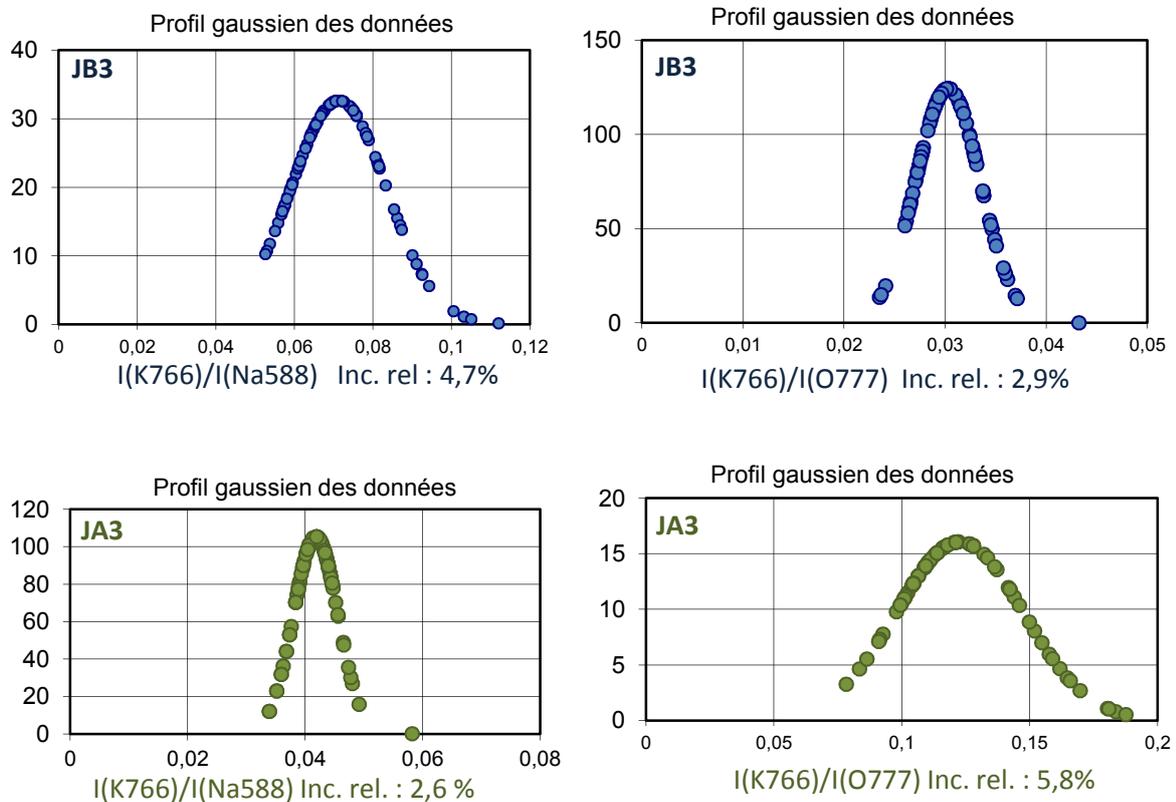


Figure VI-34. Représentation des profils gaussiens et des incertitudes relatives des raies de K766 des échantillons JB3 et JA3 normalisées par les raies du Na à 588 nm et de l'O à 777 nm.

La dispersion est relative à chaque mesure et à chaque normalisation. Même si elle peut-être plus forte pour certains étalons, on peut estimer, à partir de ces résultats, qu'en moyenne la dispersion soit de 4%.

### Répétabilité sur des échantillons naturels

La plupart des roches ont une composition hétérogène. Ici sont décrits deux cas ; le premier est optimal puisque les tirs sont produits sur la mésostase alors que le second souligne l'hétérogénéité minérale de certains échantillons naturels. Le premier exemple a été réalisée sur un échantillon naturel de basalte « Fourneaux ». Deux campagnes de 50 points ont été faites ; sur l'ensemble des points la répétabilité est de 5%, puis si l'on écarte 6 spectres issus de phénocristaux, la dispersion n'est que de 1,1% (cf. Figure VI-35). Ce type de mesure peut optimiser les connaissances sur la chimie moyenne de la mésostase. Dans le cas de l'échantillon 00GU54 (90 points), la dispersion est beaucoup plus forte et marquée par une teneur en K variée due aux différents minéraux qui compose cette andésite.

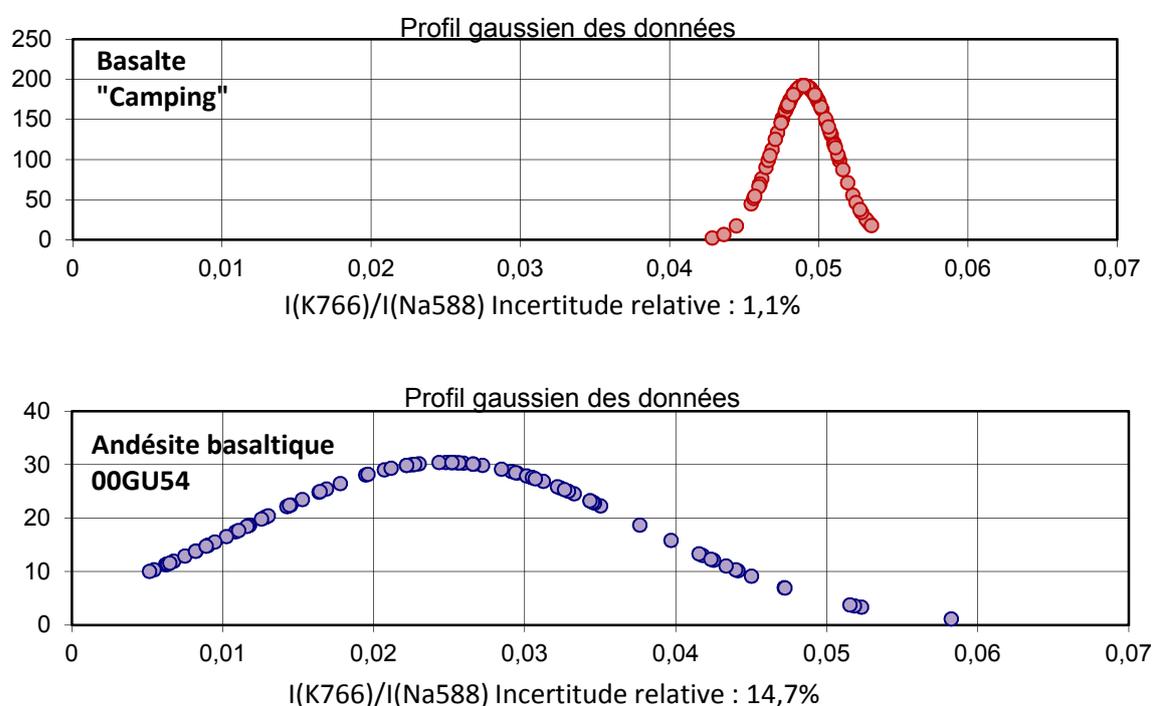


Figure VI-35. Représentation des profils gaussiens et des incertitudes relatives des normalisations  $I(K766)/I(Na588)$  pour deux roches différentes.

### B. Spectres normalisés des échantillons étalons.

Avant de décrire précisément les calibrations, les deux pages suivantes affichent les spectres moyens de tous les étalons utilisés lors des calibrations normalisées selon la raie du Na à 588nm et de l'O à 777nm. Les résultats obtenus pour les autres éléments majeurs sont données dans l'annexe. Seuls les étalons BIR-1A (non préparé) et SRM688 (le pic du Fe766 est visible car la concentration en fer est de 14,8% alors qu'il n'y a pas de doublet de K, dont la teneur n'est que de 0,18%) ne sont pas présentés.

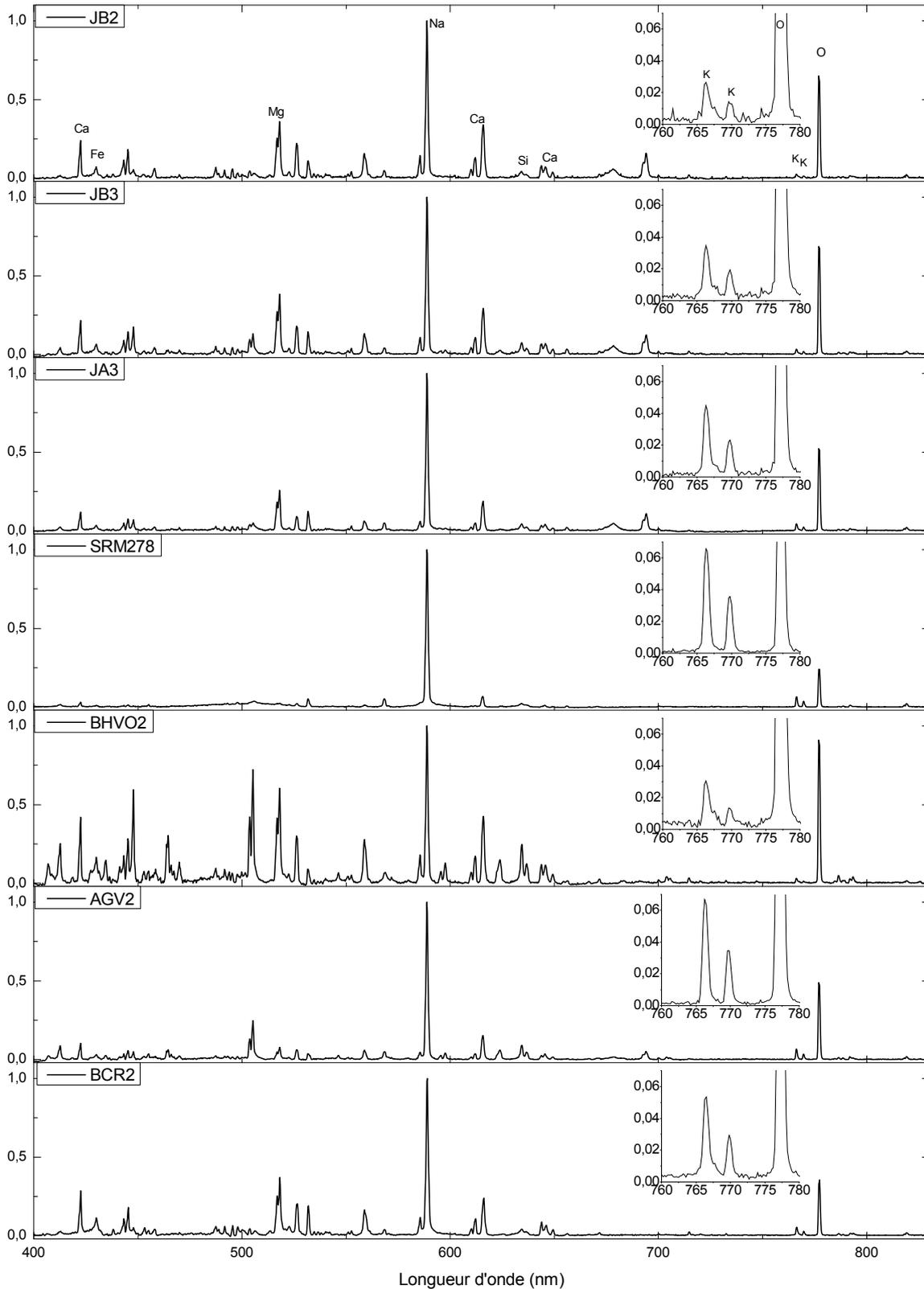


Figure VI-36. Spectres normalisés par le pic du sodium de spectres moyennés de standards lors de calibrations sous vide secondaire.

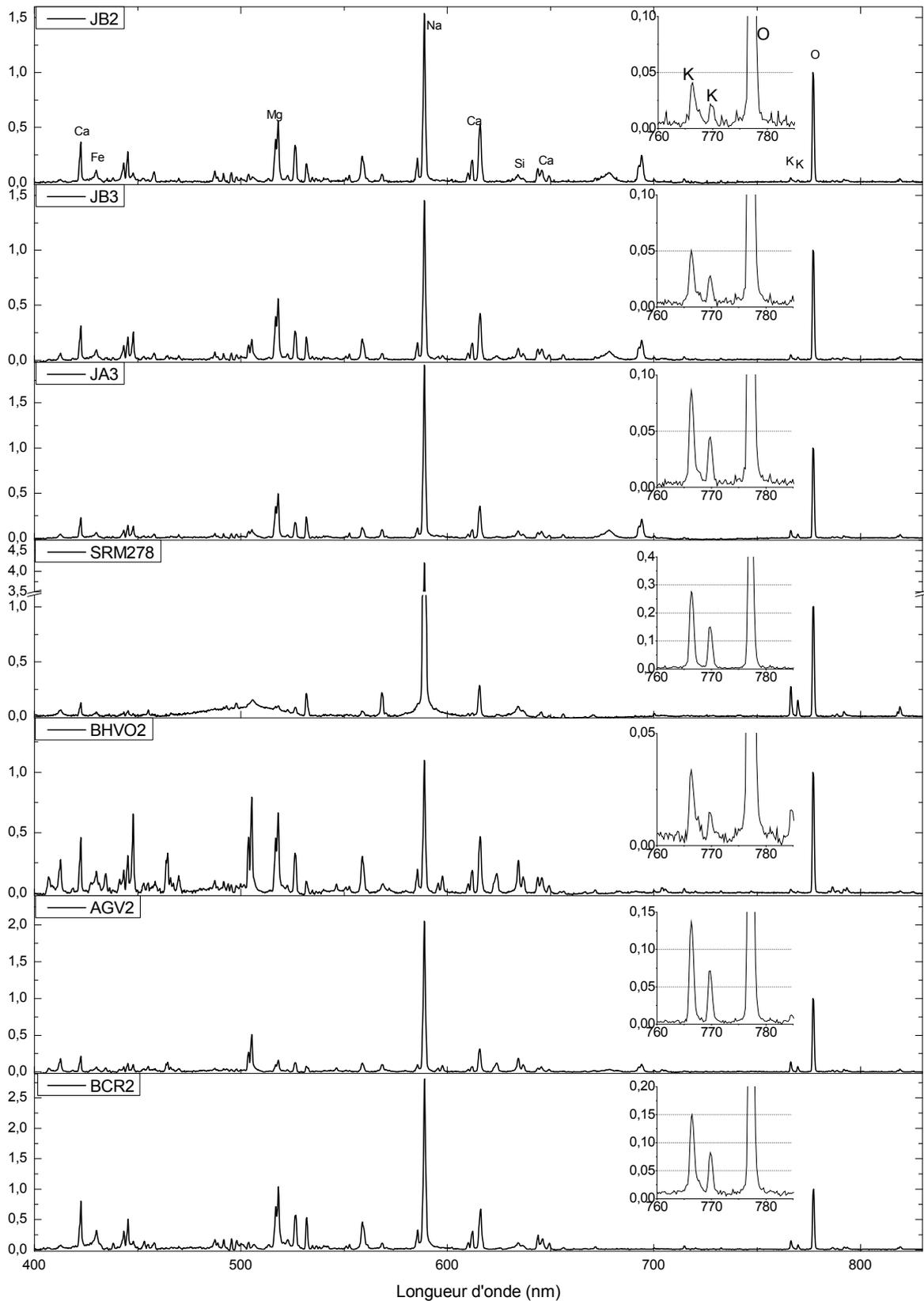


Figure VI-37. Spectres normalisés par le pic de l'oxygène de spectres moyennés de standards lors de calibrations sous vide secondaire.

## C. Calibration du Potassium (K766nm) par la normalisation Na

### Régression linéaire sur l'ensemble des étalons

La première étape consiste à intégrer l'ensemble des résultats des échantillons standard avec une droite de régression :

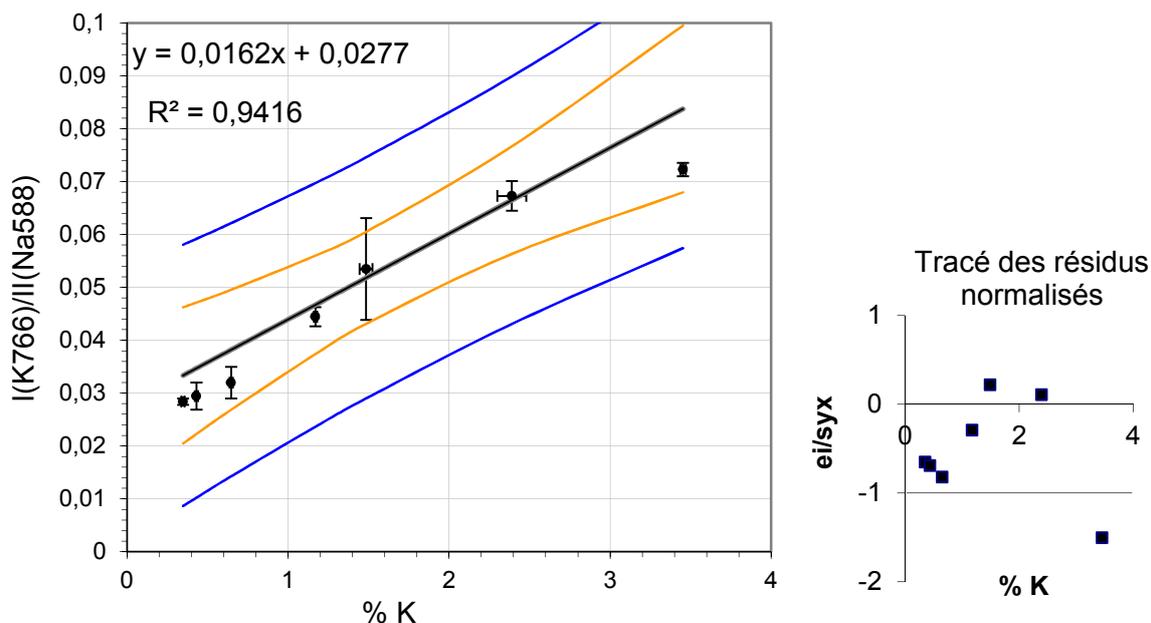


Figure VI-38. Droite de régression de  $I(K766)/I(Na588)$  et ses résidus normalisés

Tableau VI-4. Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(K766)/I(Na588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K766)/I(Na588)$ Regr. Linéaire	$0,0154 \pm 0,00171$ (11%)	$0,02492 \pm 0,00304$ (12%)	0,59 ; 1,78

Même s'il y a peu de points, l'analyse des résidus semble indiquer qu'une courbe de régression serait plus appropriée pour intégrer le point produit par l'étalon SRM278 à 3,45 %K. L'incertitude sur l'estimation est environ de 15% dans le meilleur des cas.

### Régression polynomiale

Une régression polynomiale ( $y = a_2x^2 + a_1x + a_0$ ) intègre mieux la courbure induite par ce qui pourrait être un problème d'auto-absorption ou un problème de matrice :

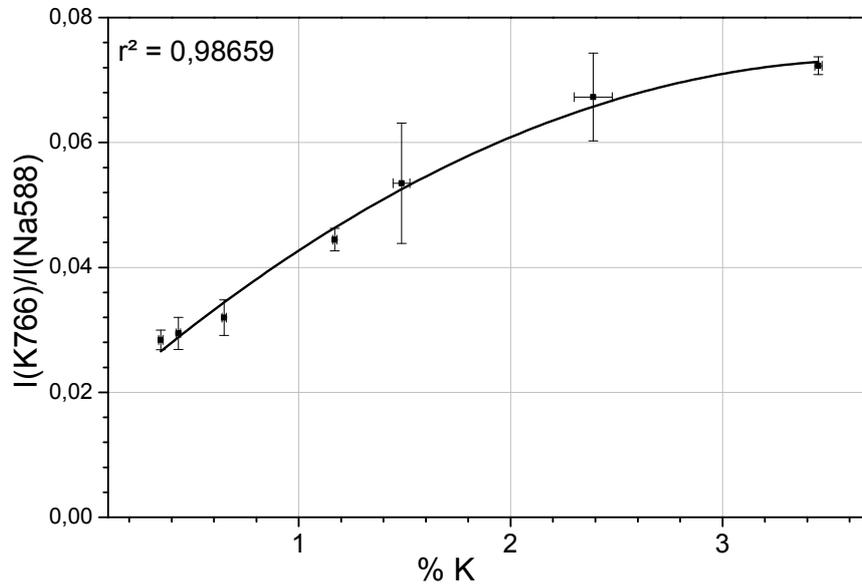


Figure VI-39. Courbe de régression de  $I(K766)/I(Na588)$

Tableau VI-5. Paramètres et incertitudes du polynôme de régression de  $I(K766)/I(Na588)$

	Pente ( $a_2$ ) Valeur $\pm$ std ( $1\sigma$ ) (RSD)	Pente ( $a_1$ ) Valeur $\pm$ std ( $1\sigma$ ) (RSD)	Intercept ( $a_0$ ) Valeur $\pm$ std ( $1\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K766)/I(Na588)$ Regr. polynomiale	$-0,004 \pm 0,0008$ (20%)	$0,0302 \pm 0,0032$ (11%)	$0,0165 \pm 0,002$ (12%)	$\sim 0,2 ; 0,6$

Cependant, même si la régression polynomiale améliore la continuité de la quantification en particulier dans la zone où la teneur est la plus forte, l'incertitude reste équivalente au résultat de la régression linéaire évoquée précédemment avec des RSD de 11 et 12% pour  $a_1$  et  $a_0$ .

### Régression linéaire sur l'intervalle 0,35 - 2,49 %K

Sur l'intervalle des teneurs K des basaltes on constate que les étalons (donc à l'exception de SRM278) produisent une droite de régression de meilleure qualité que précédemment.

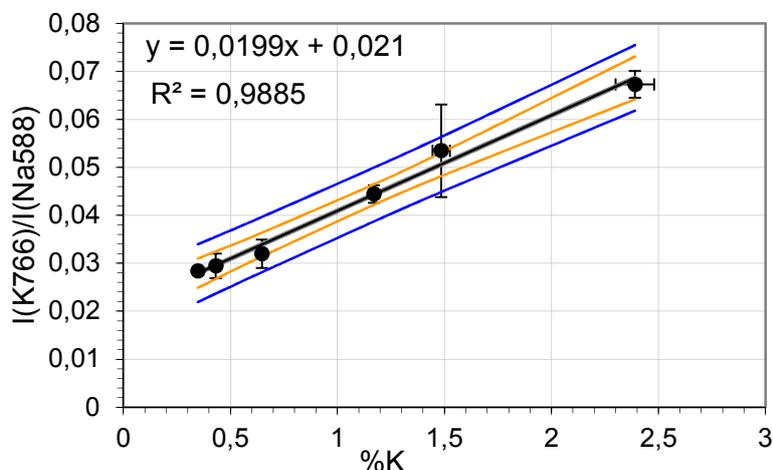


Figure VI-40. Droite de régression réduite de la normalisation  $I(K766)/I(Na588)$

Tableau VI-6. Paramètres et incertitudes de la droite de régression réduite de  $I(K766)/I(Na588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K766)/I(Na588)$ Regr. Linéaire réduite	0,01994 $\pm$ 0,00108 (5%)	0,02099 $\pm$ 0,00139 (7%)	0,21 ; 0,63

L'utilisation du rapport du K à 766 nm normalisé par la raie du Na à 588 pour quantifier le %K compris entre 0,028 et 0,067 peut avoir sa concentration moyenne estimée à environ 8% au mieux et avec une prédiction (à 95% de confiance) d'environ 15%. Les % de K correspondant sont situés entre 0,4 et 2,5%. D'après ces paramètres, il serait même possible de détecter un %K d'environ 0,21% et sa LQ serait alors définie à 0,63%.

Tableau VI-7. Incertitudes sur la quantification du %K par la normalisation de  $I(K766)/I(Na588)$

$I(K766)/I(Na588)$ mesuré	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07
%K moyen	0,46	0,95	1,45	1,95	2,44
% incertitude estimation moyenne	31	11	8	9	9
% incertitude prédiction à 95% de confiance	65	29	20	16	14

## D. Calibration du Potassium (K770nm) par la normalisation Na

Les pics du K à 766 et 770 nm qui appartiennent au même multiplet, sont très fortement corrélés ; leurs répartitions relatives sur les droites de régressions sont donc quasiment identiques. En travaillant sur le même intervalle que précédemment on obtient :

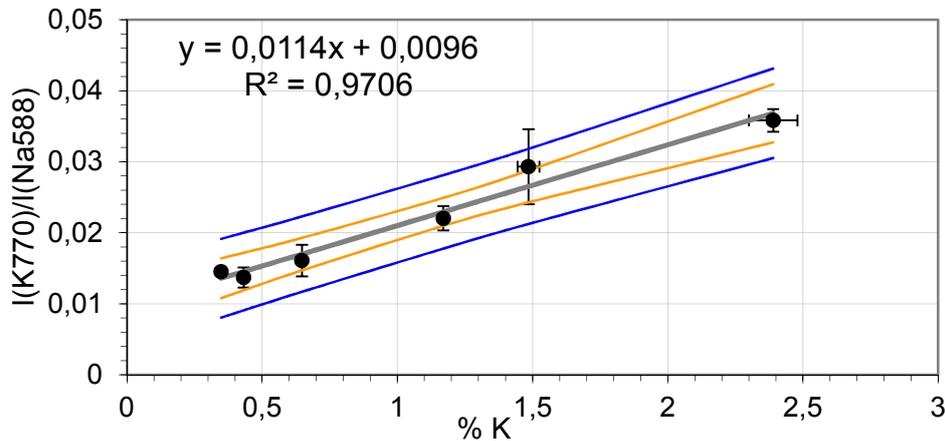


Figure VI-41. Droite de régression réduite de  $I(K770)/I(Na588)$

Tableau VI-8. Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(K770)/I(Na588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K770)/I(Na588)$ Regr. Linéaire réduite	$0,01138 \pm 0,0009$ (8%)	$0,00963 \pm 0,00128$ (13%)	0,16 ; 0,49

Tableau VI-9. Incertitudes sur la quantification du %K par la normalisation  $I(K770)/I(Na588)$

$I(K770)/I(Na588)$ mesuré	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035
%K moyen	0,49	0,92	1,34	1,77	2,20
% incertitude estimation moyenne	45	19	13	13	14
% incertitude prédiction à 95% de confiance	96	49	34	27	24

## E. Calibration du Potassium (K766nm) par la normalisation O

Afin de compléter les calibrations du K normalisé par la raie du Na, la normalisation par l'O s'impose du fait de l'omniprésence de l'oxygène dans les minéraux. Cependant, comme il a été expliqué précédemment, la raie de l'oxygène est très variable ce qui donnera une calibration avec une incertitude assez forte. Il est possible que lors de l'acquisition de certaines de ces calibrations, des paramètres aient influencés cette raie de l'oxygène ce qui a augmenté les incertitudes.

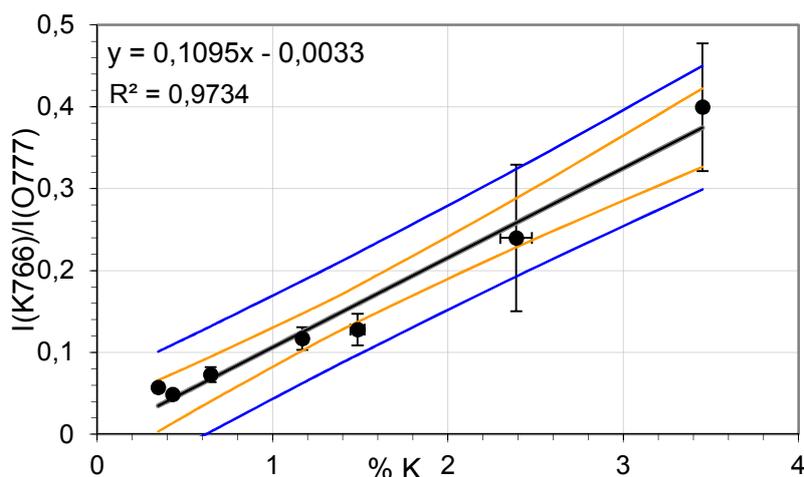


Figure VI-42. Droite de régression de  $I(K766)/I(O777)$

Tableau VI-10. Paramètres et incertitudes de la droite de régression de la normalisation  $I(K766)/I(O777)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K766)/I(O777)$ Regr. Linéaire	0,1095 $\pm$ 0,0081 (7%)	-0,0033 $\pm$ 0,01433 (434%)	0,39 ; 1,18

Tableau VI-11. Incertitudes sur la quantification du %K par la normalisation  $I(K766)/I(O777)$

$I(K766)/I(O777)$ mesuré	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
%K moyen	0,51	0,96	1,84	2,73	3,62
% incertitude estimation moyenne	51	23	12	12	13
% incertitude prédiction à 95% de confiance	115	59	31	23	19

## F. Calibration du Potassium (K770nm) par la normalisation O

La calibration du deuxième pic du K à 770 nm par la raie de l'oxygène apporte peu d'informations supplémentaires puisqu'elle présente pratiquement les mêmes caractéristiques que la calibration précédentes avec la raie du potassium à 767 nm.

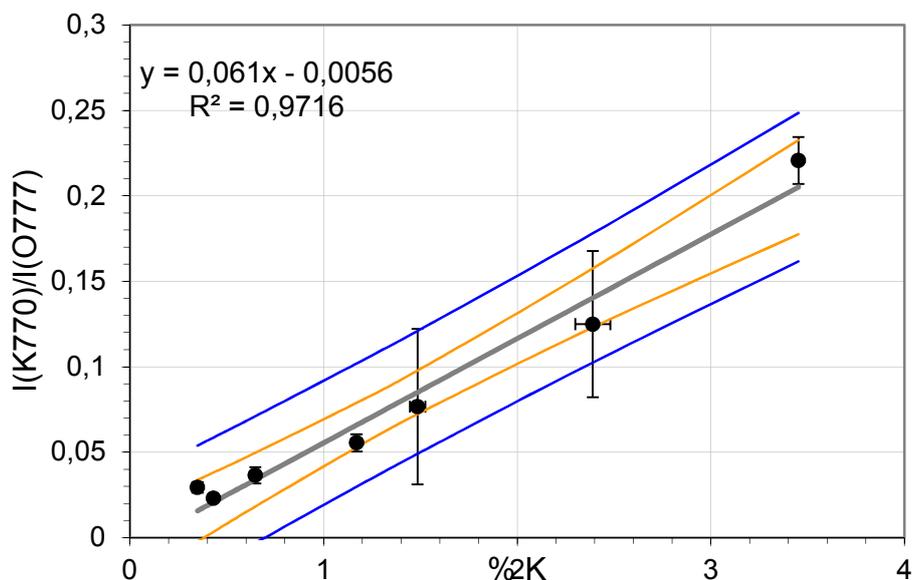


Figure VI-43. Droite de régression de  $I(K770)/I(O777)$

Tableau VI-12. Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(K770)/I(O777)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)	LD ; LQ (%)
$I(K770)/I(O777)$ Regr. Linéaire	0,061 $\pm$ 0,0047 (8%)	-0,0056 $\pm$ 0,0083 (148%)	0,41 ; 1,22

Tableau VI-13. Incertitudes sur la quantification du %K par la normalisation  $I(K770)/I(O777)$

$I(K766)/I(O777)$ mesuré	0,025	0,05	0,1	0,15	0,2
%K moyen	0,52	0,93	1,72	2,52	3,32
% incertitude estimation moyenne	51	25	12	12	13
% incertitude prédiction à 95% de confiance	115	64	34	25	21

## G. Bilan sur la quantification du %K par LIBS sous vide secondaire

Les mesures démontrent que la quantification du %K par la LIBS sous vide secondaire dépend de nombreux paramètres. Sa reproductibilité varie de 2,9 à 5,8% en fonction des échantillons et des normalisations choisies ; elle peut même être plus importante sur des étalons comme l'AGV2.

La justesse de la mesure dépend étroitement des normalisations choisies. Actuellement, seules des régressions linéaires sont utilisées ; elles offrent un RSD inférieur à 15% quand la concentration en K dépasse 1,5% (cf. Figure VI-44). La meilleure calibration utilise la régression linéaire établie sans tenir compte l'étalon SRM 278. Dans ce cas, justifiable si on se limite à l'intervalle des étalons, le RSD diminue pour atteindre 8 à 9%.

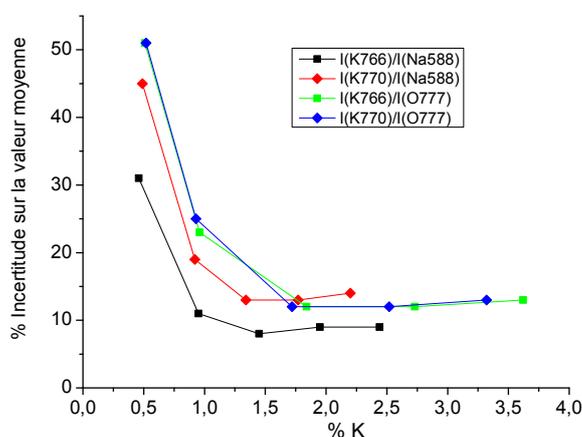


Figure VI-44. RSD des %K estimé en fonction du %K pour différentes normalisations

Au-delà de 2,5 à 3% de potassium, une mesure précise semble pour l'instant difficile. Il peut y avoir l'effet d'auto-absorption et les effets de matrice qui sont non négligeables avec les différents minéraux. Dans l'exemple d'une mesure LIBS d'une biotite dont le %K est estimé à 7-8 %, la normalisation I(K766)/I(O777) apporte une valeur moyenne de 0,39. Or, d'après la calibration vue précédemment cette valeur correspondrait à une concentration en %K d'environ 3,5%. Ceci signifie que la normalisation par l'O a ses atouts mais ne permet pas pour l'instant d'établir une prédiction précise dans le cas de certaines minéralogies à teneurs riches en K.

La calibration via la normalisation par O est l'une des seules solutions pour estimer la concentration en K dans les différentes minéralogies mais c'est aussi une solution « instable ». L'une des difficultés provient de sa variabilité de la raie de l'O lors des campagnes d'acquisition. Une puissance laser légèrement différente, d'un temps d'acquisition trop long pour des raisons logicielles et une

augmentation de la pression environnante entraînent de fortes variations des résultats des calibrations.

Les limites de détection et de quantification est meilleure avec la normalisation par le Na. Respectivement d'environ 0,2 et 0,6% elles sont bien inférieures aux LD et LQ obtenues avec la normalisation par l'O : environ 0,4 et 1,2%.

Dans l'avenir, d'autres techniques de régression seront à tester comme la régression quadratique. Elle pourrait améliorer la précision sur les faibles concentrations mais ne résoudra peut-être pas les incertitudes pour les plus forts %K. Pour améliorer les prédictions pour les fortes concentrations, des calibrations faites sur de nouveaux étalons sont à envisager. Il sera intéressant de confirmer ou non la présence d'auto-absorption pour des teneurs de plus de 3% puisque actuellement les calibrations de Cho et al., (2013) avec un laser à 1064 nm met en évidence de phénomène.

## 5) Exemples d'acquisitions de spectres LIBS

Après avoir obtenu les équations de quantification, il est désormais possible de proposer des estimations de dosages chimiques sur différents échantillons basaltiques. L'un des intérêts de la LIBS est de pouvoir cartographier la surface d'un échantillon afin d'en déduire une chimie moyenne, la présence éventuelle de phénocristaux et de proposer des minéralogies selon leurs spectres. Cette cartographie est importante pour l'expérience de datation car elle doit s'opérer sur la mésostase afin de limiter les risques d'argon hérité.

L'étape de cartographie est généralement faite avec 50 ou 100 spots espacés régulièrement sur la surface de l'échantillon. Plutôt que de travailler sous vide secondaire, il est possible de travailler avec l'échantillon sous le hublot mais à pression atmosphérique. De cette façon la cartographie permet de connaître les différentes minéralogies de l'échantillon et les coordonnées des points les plus intéressants pour les mesures de datation. Travailler à pression atmosphérique a aussi pour intérêt de limiter les dépôts sur le hublot et d'avoir un plasma plus brillant que sous vide. Pour procéder de la sorte, il faut qu'une calibration des éléments chimiques ait aussi été réalisée sous cette configuration expérimentale. Dans l'exemple suivant les cartographies ont été faites à partir d'un même jeu de 50 spectres acquis sous vide secondaire. Elles montrent que les concentrations ne sont pas justes vers les extrêmes, cependant ils indiquent clairement la position des phénocristaux de

pyroxène (riche en Ca, Fe et Mg) dispersés au milieu de la mésostase qui elle est assez homogène chimiquement.

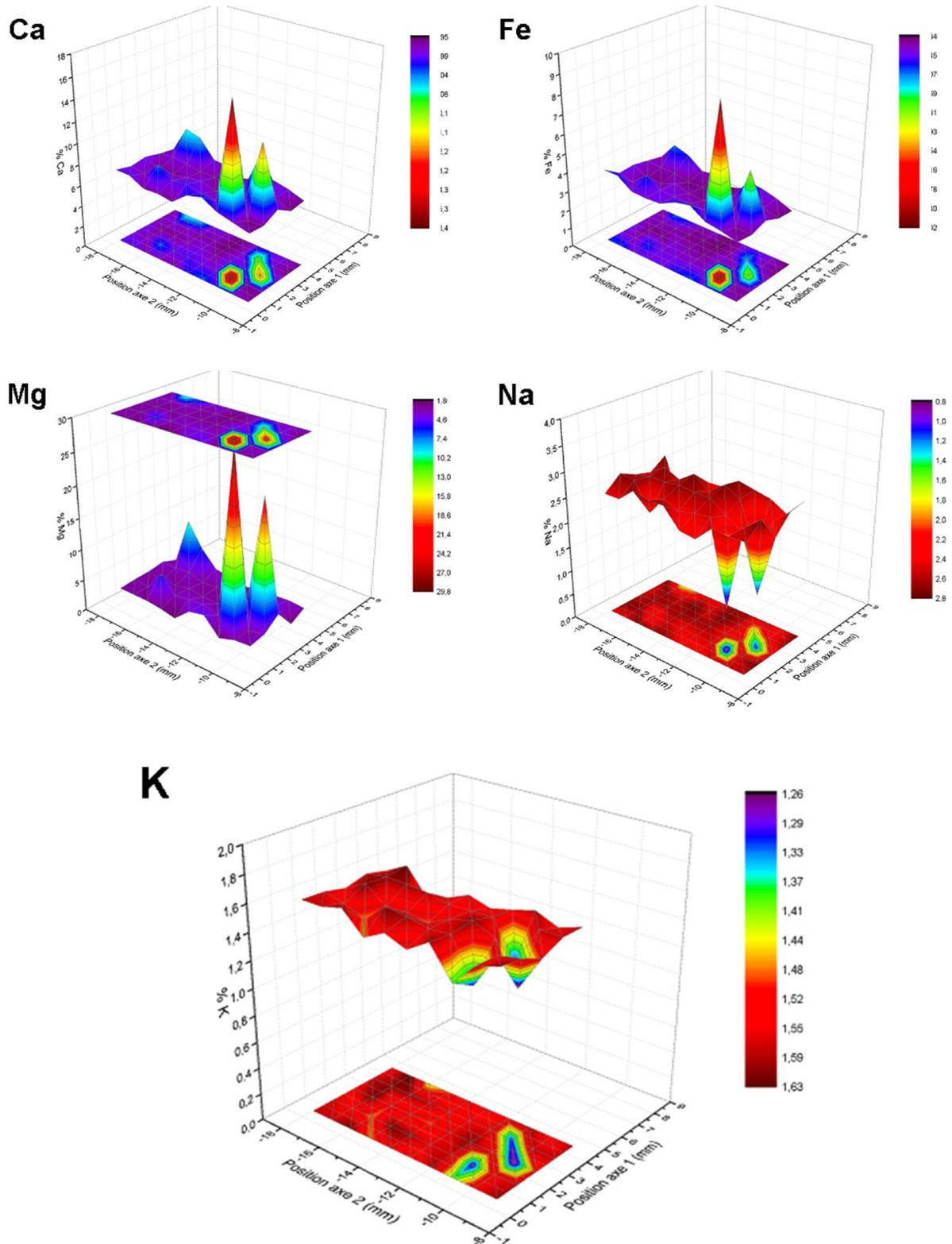


Figure VI-45. Cartographie de 50 spots de présence des différents éléments majeurs sous UHV sur une roche naturelle basaltique. Les pourcentages sont indicatifs pour tous les éléments sauf pour le K.

## 6) Bilan : la LIBS lors des expériences de datation

Lors d'une expérience de datation les spectres LIBS subissent les effets dus à l'augmentation de la pression dans la cellule d'ablation et à la variation de la géométrie du cratère. Comme le montre les Figure VI-46 et VI-47, les spectres LIBS et plus précisément les raies d'émissions des éléments étudiés cumulent les deux effets. Ces figures indiquent globalement que le spectre est plus marqué par la variation de géométrie qui accroît l'intensité du continuum et l'intensité de la majorité des pics à l'exception du pic de l'O à 777nm.

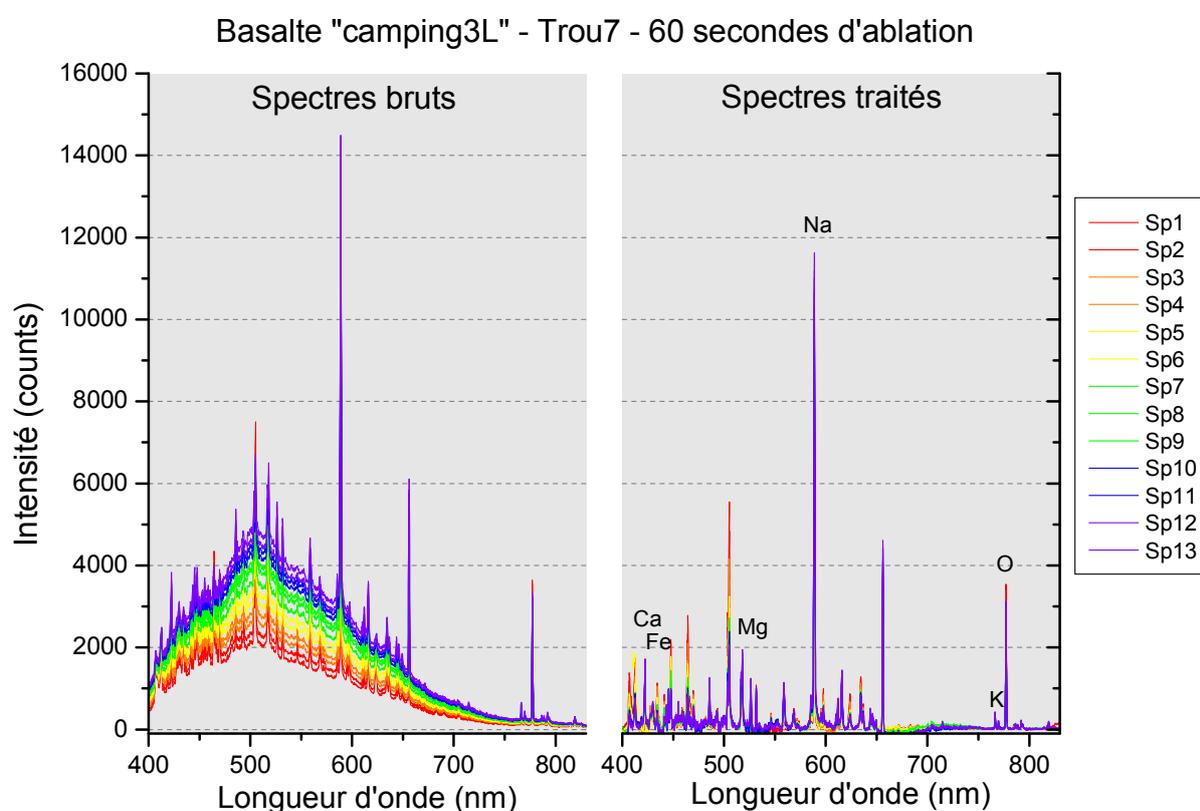


Figure VI-46. Evolution des spectres LIBS lors d'une expérience de datation sur un basalte (60 secondes d'ablation). A gauche les spectres sont bruts et à droite ils sont corrigés du continuum.

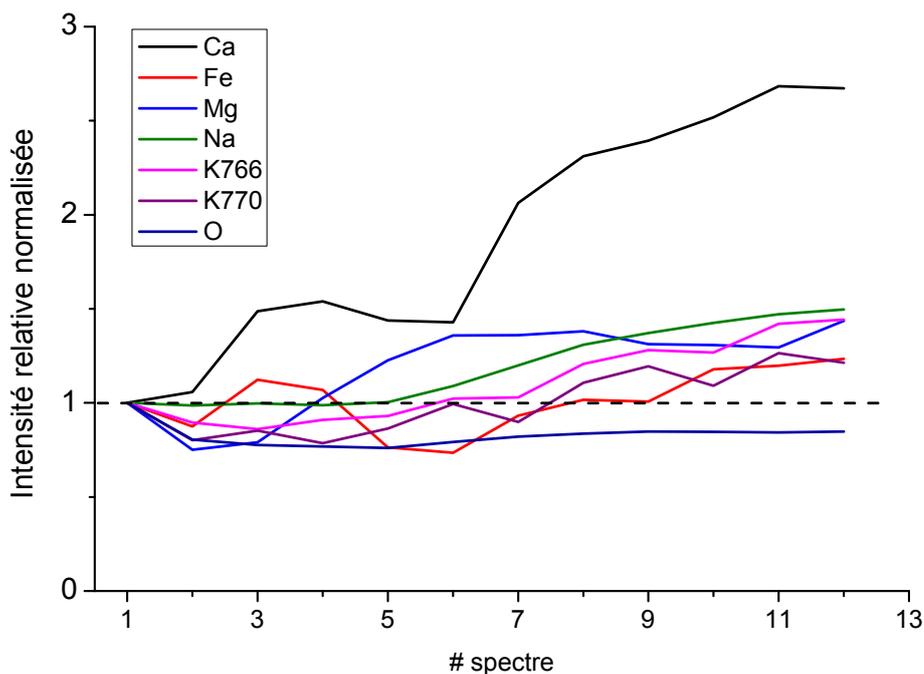


Figure VI-47. Evolution de l'intensité du signal de chaque pic normalisé à sa valeur dans le premier spectre.

Pour quantifier les éléments majeurs lors de l'ablation pour la datation, il serait idéal que les rapports restassent constants. La Figure VI-48 décrit l'évolution des normalisations par O et par Na au cours de l'ablation. Elle confirme qu'aucune des deux solutions n'apporte de réponse idéale. La normalisation par l'O a tendance à amplifier les valeurs, d'environ 50% pour le K et même d'un facteur 3 pour le Ca. La normalisation par le Na apparaît plus régulière. Les effets d'ablation diminuent légèrement le signal normalisé de la plupart des éléments à l'exception du Ca. Typiquement le signal du  $I(K766)/I(Na588)$  baisse de 10 à 20% lors des 90 secondes d'ablation ce qui apporte une dispersion de 5 à 8% en moyenne pour l'ensemble des spectres (cf. Tableau VI-2).

Ces informations indiquent que lors de l'ablation pour la datation, seuls les premiers spectres sont utilisables pour la quantification des éléments. Pour tenter d'obtenir une information quantitative pour les autres spectres, il faudrait utiliser des facteurs de correction complexe à définir. Cependant ces autres spectres sont très utiles pour qualifier les variations de minéralogie sur la base des variations des pics du Mg du Ca et du Na.

L'estimation du %K lors de l'ablation est optimale en ne considérant que le premier voire les deux premiers spectres de l'ablation. Ce n'est qu'au début de l'ablation que les conditions sont proches de celles utilisées pour la calibration des éléments chimiques.

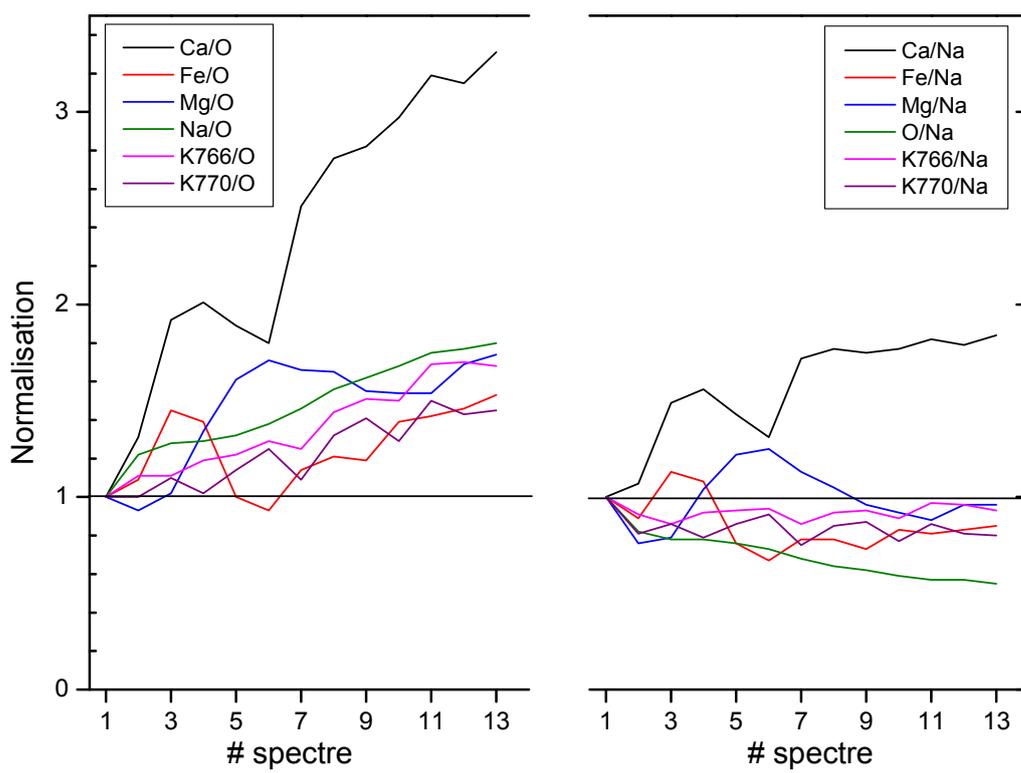


Figure VI-48. Evolution relative des normalisations par rapport aux valeurs du premier spectre lors d'une expérience de datation sur un basalte.

## 7) Abstract

### ***Introduction***

The measure of the K is given by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). This method has many advantages as it can be used for several purposes. It gives an estimation of the concentration of others major elements like Ca, Fe, Mg, etc.; it can map the sample in order to find the best spot for the ablation for the measure of the age and finally it validates the homogeneity of the ablated volume by following the evolution of the chemistry during the ablation.

LIBS is a very versatile technique. It can be applied to a high variety of targets in different environments like CHEMCAM, an instrument of the rover Mars Science Laboratory is doing on rocks at the surface of Mars.

It consists to focus a laser beam with a fluence higher than 1 GW/cm<sup>2</sup> on a sample to form a plasma. Each pulse vaporizes few tens of nanograms of material which are then excited and ionized, creating so the plasma. When the plasma cools, it produces specific emissions of light defined by the chemistry of the plasma. Analyzed by a spectrophotometer, the spectrum reveals peaks that are related to elements. Moreover the intensity of the peak can be linked to the concentration of the component.

### ***Problematic***

Many parameters influence the LIBS spectra (cf. Figure VI-3). The laser characteristics, the nature and the chemistry of the sample and the environment are the most important. Like many measures, the reproducibility depends on the stability of environmental parameters. Nevertheless, during this experiment, the ablation of the sample lasts tens of seconds and during this time two parameters change:

- *the pressure (from 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-5</sup> mbar)*
- *the shape and the depth of the ablated pit*

### ***Normalization of the peaks***

To calibrate and to give the best measure of %K by LIBS, we try to understand the influence of each parameter. We choose among the spectra some peaks of references of the major elements (Ca at 422nm, Fe at 429 nm, Mg at 518 nm, K at 766 and 770nm, Na at 588nm and O at 777 nm) and then we study the intensity of these peaks and their normalization by the peaks of Na and of O. The calibration curves are built on these normalizations. To understand the influence of the parameters,

we will use these data.  $I(K766)/I(Na588)$  means the normalization of the intensity of the peak of potassium at 766 nm by the intensity of the peak of Na at 588 nm.

### ***Laser influence***

The quadrupled Nd:YAG laser GCR-130 Spectra Physics at 266 nm is used at 100 mW ( $\pm 10\%$  per second). During the ablation the mean value changes  $\pm 2\%$ . The pulse duration is 14 ns and the diameter of the beam is about 3mm. The influence of the power is different among the normalization of K and Mg by Na or by O (cf. Figure VI-6). Thus the normalizations by Na do not evolve when the power changes. At the opposite, the normalization by O only increases when the power of the laser is very low. The peak of O at 777 nm decreases with the laser power.

### ***Sample and geometry of ablation***

The sample is important as the results depend on its composition and its homogeneity. The LIBS is sensitive to the matrix effect (for similar chemistry, different mineralogies can give different spectra).

The lens to surface distance (LTSD) is important to manage the ablated mass per pulse (not quantified yet for this experiment) and induces variation for the peaks normalized per the O peak (cf. Figure VI-7).

During the ablation, the pit's shape changes and has a strong impact on the LIBS spectra. More the ablation lasts and digs the material, more the continuum increases (cf. Figure VI-9) and more the peaks are high (cf. Figure VI-10). But all the peaks do not have the same answer: the Ca and Fe peaks are highly affected compared to the Na peak which is almost constant (cf. Figure VI-10).

### ***Effect of the pressure***

The pressure has a lot of consequences. At high vacuum, it reduces the size of the plasma (cf. Figure VI-12), increases the rate of ablation compared to rate at atmospheric pressure (cf. Figure VI-18) and enhances the signal/noise ratio (cf. Figure VI-11). It modifies also the behavior of the LIBS spectra during the ablation as the pressure goes from  $10^{-7}$  to  $10^{-5}$  mbar. It doesn't have effects on the continuum but it decreases the intensity of the peaks (cf. Figure VI-15). The most sensitive peak is the O at 777 nm as it loses about half of its intensity in 90 seconds, when the pressure should be about  $10^{-5}$  mbar.

### ***LIBS parameters***

The LIBS spectra are also relative to the duration of the acquisition. To record a spectrum with a good signal, it needs to have a good contrast and to not saturate the detector. This experiment uses simple LIBS acquisition as it starts when the ablation begins. The LIBS spectra are recorded during 0.5 or 1s and are averaged respectively 10 or 5 times in order to acquire 5 seconds of signal.

### ***Consequences of the effects***

All these parameters show that the LIBS spectra are the result of many effects. As the calibrations are done only when the vacuum is the lowest and when the surface is flat, we only use the first or the second spectrum of the ablation done to measure the age of the rock. The spectrum should be the only which are acquired in the same environmental conditions. As the Na and O peaks react differently to these parameters, if we would follow the evolution of the signal, the normalization by Na should be chosen because it is the less dispersive normalization. It only has 7% of uncertainty on a geological standard when the 2 parameters are active (cf. table 6-2) and between 5 to 8% of uncertainty for a natural sample.

### ***Calibration***

Calibrations had been acquired on geological standard of basalt, andesite and obsidian (JB2, JB3, JA3, SRM278, BHVO2, AGV2 and BCR2) which had been fused in a furnace. These LIBS standards are put in the same position as the natural sample and then 20 spectra are recorded. To compare the value of the peaks and of the normalization, the spectra follow a treatment of 5 steps:

- *The dark spectrum is subtracted to the signal (they both have been recorded with the same parameters of duration of acquisition and average)*
- *A couple of hot pixels are erased and substituted by the closer values of the spectra. It is only done to avoid mathematical issues during the following treatments. This hot pixels occur on a part of the spectra without any peak*
- *The continuum is subtracted with the help of the Origin software. (cf. Figure VI-26)*
- *The 25 first pixels are excluded to avoid mathematical curves that could occurred after the treatment of the continuum*
- *The spectra is normalized by the peak of O at 777 nm or by the peak of Na at 588 nm*
- *These values are used for calibration curves.*

The repeatability of these normalized values highly depends on the material. On the geological standards JB3 and JA3, the normalization of I(K766nm) by Na or O has a repeatability of 2.6 to 6% (cf. Figure VI-34). On natural samples it could be less: 1% for the basalt "Fourneaux"; or more: about 15% for an andesite which is composed by different minerals (cf. Figure VI-35). The reproducibility during the time is followed (cf. Figure VI-31, Figure VI-32 and Figure VI-33) and seems better with the normalization by Na.

Most of the time, we use the peak of K at 766 nm even if it exists a peak of Fe at 766 nm. The only case where the peak of Fe appeared instead of the K is on the geological standard with more than 10% of Fe and less than 0.18% of K (SRM688) and on a pyroxene from a natural sample. As the LIBS spectrum has a large range, we can follow the signal of the main peak of Fe at 429 nm and we can see if the ratio of the peak of K is about 2, the theoretical ratio.

The calibrations curves of the K had been described for the 4 possibilities (two peaks of K for two normalizations by Na or O). As it was expected, the two peaks of K have very similar trends, thus here only the K766 is described. We use 7 geological standards and the mean and the standard deviation of all their acquired spectra. The distribution of the points of the calibrations ( $I(K766)/I(Na588)$ ) vs known %K) is linear for the 6 lower values of known %K (cf. Figure VI-38) but the 7<sup>th</sup> value at 3,45% of K is lower, introducing the idea of using an power curve to fit the calibration curve (cf. Figure VI-39). Even if the value is lower, it should not mean auto-absorption because the ratio  $I(K766)/I(K770)$  is equivalent to the theory ratio of 2 (cf. Figure VI-30). The auto-absorption ought given a lower value of this ratio. Based on this approach, the “shortened” linear calibration of the normalization by Na has a LOD of 0.21% and of 0.63%. The normalization of K by O gives a linear calibration with a LOD and a LOQ respectively 0.39 and 1.18%. The uncertainty of the prediction of %K depends of the %K and the lowest values are from 1.5 to 2.5% and gives an uncertainty lower than 15% (cf. Figure VI-44).

The calibrations of the other major elements are given in the annexes.

### ***Other uses of the LIBS***

As a tool, LIBS is helpful to produce maps of the chemistry and of the mineralogy (cf. Figure VI-45). They can help the experimenter to decide where the ablation should be acquired for the measures of the age.

### ***LIBS during the ablation***

During the ablation, only the first LIBS spectra gives an accurate concentration of the major elements. After, and due to the evolution of the parameters, the LIBS spectra are only used to recognize the homogeneity of the volume as it is easy to see the evolution of the spectra when there is a change of mineralogy.

The Figure VI-22 resumes many effects that happen during the ablation and shows that the mechanisms are complex. The energy of the laser (with a wavelength at 266 nm and the power at 100 mW) passes through the window of fused silica. Its transparency lets pass only about 90%. The configuration of the optics and of the laser rules the rate of ablation and the geometry of ablation. During the ablation, plasma are ejecting particles which are deposited on the window glass. They can change the transparency and so reduce the rate of ablation and maybe the signal of the LIBS spectra. The ablation frees material and gases which change the pressure and so the signal of the LIBS. Pulse after pulse, the geometry of the pit is changing. It influences the LIBS spectra too. Later, the gas is purified and measured by the QMS to obtain the  $^{40}\text{Ar}$  extracted during the ablation and as the wavelength of the laser is short, there is no thermic and argon diffusion in the material.

# VII. Datation

## 1) Protocole de l'expérience de datation

Après avoir construit et calibré le dispositif expérimental, nous avons procédé à des tests de mesures de datation.

La première étape du protocole consiste à préparer un échantillon de roche de façon à ce qu'il présente une surface plane et horizontale. L'échantillon est photographié, puis il est nettoyé à l'alcool et placé dans une étuve à 90°C pendant environ 24h. Il est ensuite placé dans la cellule de tir avec plusieurs étalons pour suivre les calibrations de la LIBS. Le tout est refermé de façon à rendre la ligne étanche. Il est possible de cartographier par la LIBS une partie de l'échantillon sous ces conditions. Puis l'ensemble de la ligne est mis sous vide par une pompe turbomoléculaire. Afin d'accélérer la désorption des parois, l'ensemble de la ligne est chauffé par des cordons chauffants à environ 80°C pendant plusieurs jours. La quantité d' $^{40}\text{Ar}$  libérée par l'ensemble de la ligne et par l'échantillon est suivie par un programme LabVIEW. Quand le signal est minimal et stabilisé sous environ 60 millions d'atomes d' $^{40}\text{Ar}$  par seconde, nous considérons que le protocole de datation peut commencer.

Le laser est allumé. Il chauffe durant plusieurs dizaines de minutes et tire pendant plusieurs minutes avant d'être réglé à une puissance de 10 mJ. Son faisceau doit être contrôlé pour assurer la qualité et l'homogénéité du pulse. La « boîte optique » est fermée pour protéger la sécurité de l'expérimentateur et pour améliorer la qualité des mesures LIBS. Un spectre « dark » du LIBS est acquis et enregistré. La durée d'acquisition et le nombre de spectres moyennés sont les pour toutes les acquisitions. En parallèle, une première mesure du blanc de ligne donne le signal d' $^{40}\text{Ar}$  produit par l'ensemble de la ligne durant les délais du protocole de l'expérience. Cette acquisition définit aussi les coordonnées du point cible de l'ablation. Après avoir pompé la ligne pour retrouver un niveau constant et minimal d' $^{40}\text{Ar}$ , le protocole d'ablation et déclenche laser. A la différence du blanc mesuré précédemment, l'obturateur laisse maintenant passer les pulses laser et l'ablation a donc lieu. Le plasma est produit par l'interaction laser-matière ; les spectres LIBS acquièrent et traitent en direct le signal. L'ablation dure 30 ou 90 secondes selon le choix de l'utilisateur. Après ce délai, l'obturateur est refermé et l'acquisition des spectres LIBS cesse. Débute alors le même protocole d'ouverture et de fermeture des vannes pneumatiques que lors de la mesure du blanc. Une première ouverture de la vanne ① (cf. Figure III-6) purifie pendant 60 secondes les gaz libérés par l'ablation.

Puis la vanne ② s'ouvre pendant 30 secondes pour détendre le gaz purifié vers le quadrupole où une fois isolé, l'<sup>40</sup>Ar est mesuré pendant 40 secondes. La mesure terminée, la ligne est pompée à nouveau avec l'ouverture de la vanne ③ et on procède à l'acquisition d'une deuxième mesure de blanc qui, moyennée à la première, détermine le signal d'<sup>40</sup>Ar résiduel dans la ligne. Il sera soustrait à la valeur d'argon mesuré à la suite de l'ablation.

Dans le cas de cette expérience et grâce aux caractéristiques du dispositif expérimental (ablation sous vide avec un laser UV), une première estimation de la masse ablatée est donnée à partir des résultats présentés dans le chapitre sur les masses ablatées. Ceci permet de calculer rapidement l'âge de la roche. C'est sur la base de ce protocole que l'instrument pourrait fonctionner sur Mars. Mais ici nous complétons les données dans la mesure du possible en mesurant le volume ablaté une fois que l'échantillon est sorti du dispositif expérimental après les mesures de datation. Cela permet de contrôler la validité de notre estimation de volume en croisant plusieurs approches méthodologiques. Les mêmes conditions d'ablation laser pouvant être obtenues sur Mars.

Toutes les données d'une mesure de datation c'est-à-dire le spectre du dark et les paramètres de la LIBS, les positions x, y, les statistiques et les mesures d'<sup>40</sup>Ar des blancs et de l'ablation, les spectres LIBS avec continuum et spectres traités, les intensités et les aires des pics utilisées pour les calibrations et les concentrations fournies automatiquement à partir des calibrations de référence sont enregistrées dans un fichier Excel. Les informations principales des ablations d'un échantillon sont ensuite synthétisées et réunies dans un autre fichier Excel. Ces données sont aussi exploitées avec un logiciel de Système d'Information Géographique (Quantum GIS). Sur la base des photographies initiales et post-ablations qui sont référencées, ce type de logiciel permet une étude complémentaire des ablations en reliant leurs positions, les informations visuelles fournies par les photographies et les données obtenues lors des expériences.

C'est l'analyse de l'ensemble des spectres LIBS de chaque ablation qui classe les ablations en fonction de leurs minéralogies. Un second tri est fait sur le premier spectre de chaque ablation puisque c'est ce spectre qui fournit la concentration de K à la mesure. On ne conserve que les données fournissant des teneurs en K supérieures aux LQ de leurs calibrations.

Enfin un troisième tri peut être réalisé pour les spectres dans lesquelles les normalisations du K ont été obtenues par rapport à Na et O. Il arrive que les concentrations en K calculées à partir d'un même spectre soient très différentes. Pour pallier ce problème, certaines mesures doivent être écartées pour ne conserver que les spectres dont les concentrations fournies par les deux méthodes de quantification sont reproductible dans un écart inférieur à 15%.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre comment aborder l'analyse des données de masse ablatée, de mesure de l'argon et du potassium.

## 2) Métrologie

### A. Incertitudes

**<sup>40</sup>Ar :**

Cette expérience de géochronologie se base sur plusieurs mesures produites par des instruments différents. L'une des hypothèses les plus importantes est que tout l'<sup>40</sup>Ar mesuré est considéré comme radiogénique, ce qui pour des âges très élevés (>100 Ma à teneur de 1% de K) est vrai à plus de 99%. Dans ces conditions, la quantité d'<sup>40</sup>Ar est établie sur trois mesures (Equation 7-1).

$$I_{Ar} = I_{ablation} - (I_{blanc1} + I_{blanc2})/2 \quad (7-1)$$

$$dI_{Ar} = \sqrt{dI_{ablation}^2 + dI_{blanc1}^2 + I_{blanc2}^2} \quad (7-2)$$

La dispersion de chacune de ces mesures est de 0,13%, donc  $dI_{Ar}$  a une incertitude d'environ 0,4%. Le calcul donnant le nombre d'atomes issus de l'ablation se base sur le signal  $I_{Ar}$  vu précédemment et sur la constante instrumentale définie par la calibration absolue du quadropole  $A/At$  ayant une incertitude de 2,7%.

$$At_{Ar} = \frac{I_{Ar}}{A/At} \quad (7-3)$$

Soit :

$$\frac{d at_{Ar}}{at_{Ar}} = \sqrt{\left[\left(\frac{dI_{Ar}}{I_{Ar}}\right)^2 + \left(\frac{d_{A/at}}{A/at}\right)^2\right]} \quad (7-4)$$

L'incertitude de la mesure de l'Ar est donc de 2,7 %.

**Masse ablatée :**

La mesure de la masse ablatée peut être obtenue de deux façons différentes. La première consiste à estimer la densité du matériel ablaté et à mesurer le volume du cratère avec l'aide d'un microscope. Généralement l'incertitude sur la masse volumique  $d_{Mv}$  est de 1 à 5% selon qu'elle soit mesurée ou

estimée. L'incertitude sur la mesure du volume par un instrument a été définie à 5%. Soit avec l'équation (7-5), l'incertitude de la mesure de la masse ablatée  $d_{ma}/m_a$  est d'environ 6 à 7%.

$$\frac{d_{ma}}{m_a} = \sqrt{\left[\left(\frac{d_{Mv}}{Mv}\right)^2 + \left(\frac{d_V}{V}\right)^2\right]} \quad (7-5)$$

La deuxième méthode se base sur les résultats obtenus par ces expériences pour estimer la masse ablatée. Grâce à la bonne reproductibilité des tirs laser UV sous vide secondaire, il est possible d'utiliser cette approche sans perdre beaucoup de précision. D'après les données actuelles basées sur 3 minéralogies et échantillons différents, l'incertitude serait de 9%. En développant des analyses statistiques complètes par chimie et minéralogie, il sera possible de réduire ces incertitudes.

### %K :

La précision de la mesure du %K par la LIBS dépend de nombreux paramètres. L'approche la plus précise est la normalisation  $I(K766)/I(Na588)$  avec la droite de régression réduite a une RSD inférieure à 10% quand la teneur en K dépasse 1%. Les normalisations du K par la raie de l'O à 777 nm ont un RSD d'environ 12-13% quand la teneur en K dépasse 1,5% (cf. Figure VII-1).

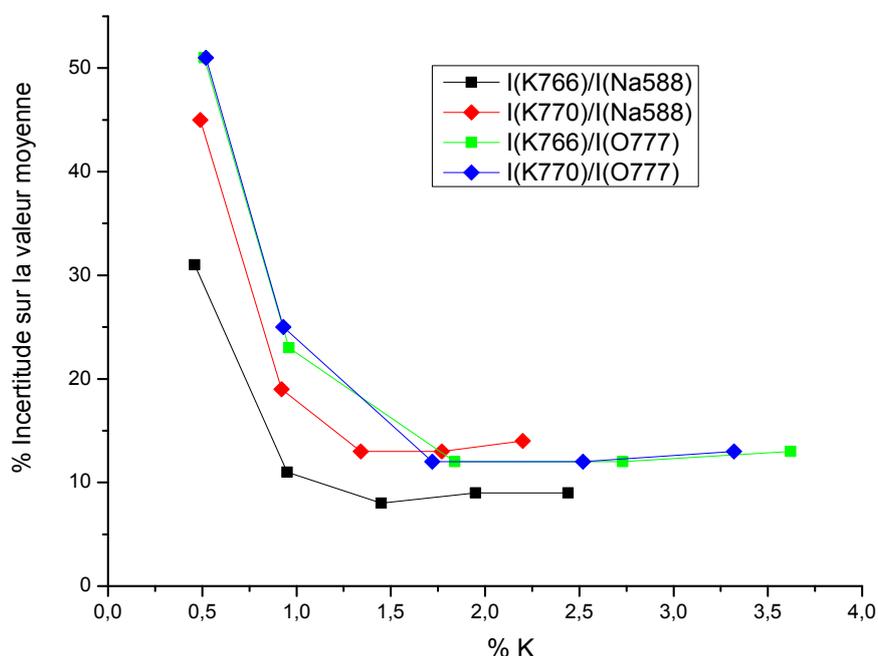


Figure VII-1. RSD des différentes calibrations du LIBS de la quantification K en fonction de la %K.

### Age :

La propagation d'incertitude sur la mesure de l'âge (7-7) se base sur l'équation de datation (7-6) et sur les incertitudes déterminées précédemment. Elle dépend fortement de l'incertitude la plus forte, le %K, qui est variable. Cependant dans le cas, favorable, d'un échantillon riche d'1,5% à 2,5% en K, l'incertitude de la mesure d'âge est estimée à environ 13 à 14%.

$$t = \frac{1}{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}} \ln \left[ \left( \frac{\lambda_{\beta} \times \lambda_{\epsilon}}{\lambda_{\epsilon}} \right) \frac{Ar_{at}}{\%K \times 0,01 \times 0,01167 \times Na \times \left( \frac{m}{M_K} \right)} + 1 \right] \quad (7-6)$$

$$\frac{d_t}{t} = \sqrt{\left[ \left( \frac{dat_{Ar}}{at_{Ar}} \right)^2 + \left( \frac{d_{\%K}}{\%K} \right)^2 + \left( \frac{dm_a}{m_a} \right)^2 \right]} \quad (7-7)$$

## B. Limites de détection et limite de quantification

Pour une ablation durant 30 secondes, on considère que l'acquisition du volume par les microscopes et l'interféromètre se trouve dans la gamme linéaire de mesure de ces appareils. Cependant, pour une ablation de 90 secondes il est possible que les mesures soient difficiles à obtenir sur certains matériaux en l'absence de préparation spécifique. Les LD et LQ du quadropole sont estimée à 0,0001 et 0,001 nA, ce qui correspond pour la LQ à un signal de  $3,6 \cdot 10^8$  atomes d' $^{40}\text{Ar}$ . Pour la mesure du %K par LIBS, la normalisation par la raie du Na a une LD et une LQ de respectivement 0,2 et 0,6 % alors que la normalisation par la raie d'O est défini des valeurs plus fortes, respectivement 0,4 et 1,2%.

Dans le cas où l'on ablaterait pendant 30 secondes un basalte ayant les mêmes caractéristiques que l'échantillon basaltique « Fourneaux » et qui aurait donc une masse ablatée de  $6,45 \cdot 10^{-6}$  g (à 3% près), le potentiel de datation couvre une large gamme d'âge et de concentration en K (cf. Figure VII-2). Cependant dans le cas des roches martiennes, leur faible teneur moyenne en %K fait qu'elles sont actuellement placées entre la LD et la LQ. Donc si nous parvenions à diminuer de moitié les LD et LQ, ces valeurs seraient alors de 0,1 et 0,3% ce qui améliorerait les datations les basaltes martiens.

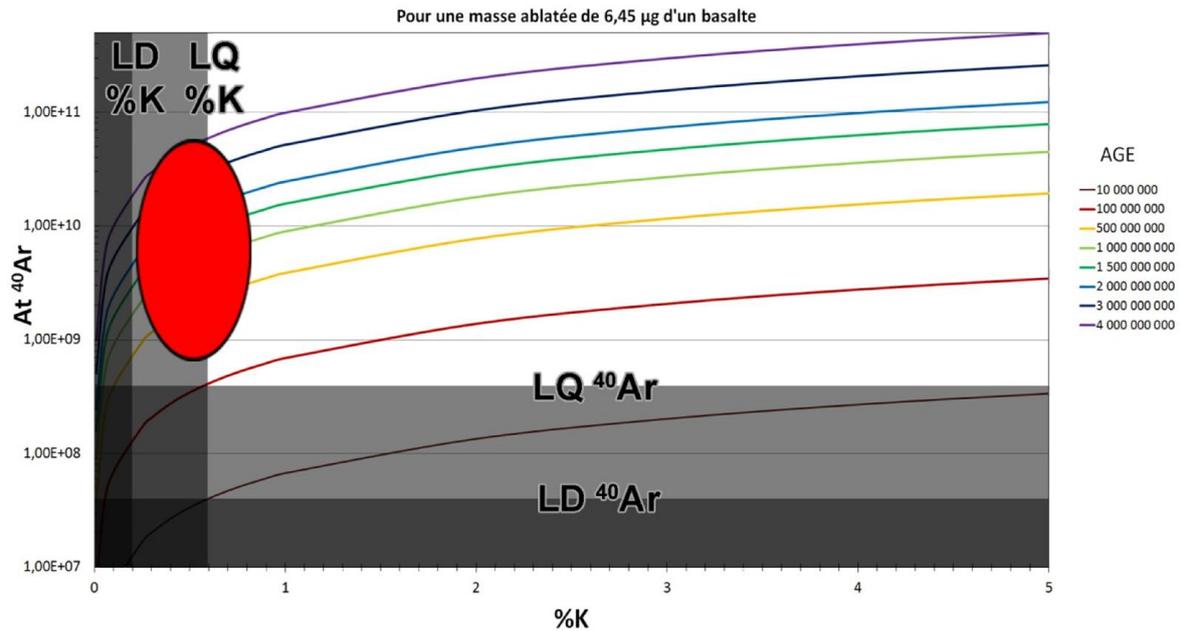


Figure VII-2. Capacité instrumentale pour la datation des roches basaltiques. Les zones grisées définissent les LD et LQ et la zone rouge représente où sont situés globalement les basaltes martiens.

### 3) Présentation des données et des résultats

#### A. Classification des données

Les données issues de chaque mesure de datation sont classées dans 3 catégories différentes :

- Paramètres
  - Nom de l'échantillon
  - Numéro de la datation
  - Date d'acquisition
  - Coordonnées x, y, z
  - Durée acquisition du spectre LIBS
  - Nombre de moyennage de spectres
- Mesures directes
  - $^{40}\text{Ar}$  (blanc1, Argon de l'ablation, blanc2)
  - Spectre dark
  - Spectres corrigés
  - Spectres traités
  - Intensités et aires des pics de références Ca, Fe, Mg, Na, K766, K770 et O
  - Quantifications automatiques du K, Ca, Fe, Mg
  - volume ablatée (post ablation)
  - Masse ablatée moyenne prédite (abaque)
- Données analysées par l'expérimentateur

- *Qualité du spectre*
- *Analyses du spectre*
- *Minéralogie du matériau ablaté*
- *Masse volumétrique du matériau ablaté*

Après 450 mesures de datation, nous avons une bonne expérience des différentes conditions de mesures, des limites et des problèmes. Chaque roche et chaque minéral a ses propres propriétés. L'homogénéité des données est souvent difficile à obtenir, que ce soit en raison des erreurs instrumentales ou de l'hétérogénéité des échantillons géologiques à l'échelle infra millimétrique. L'interprétation des spectres rend compte de la diversité minéralogique qui est parfois assez importante. Pour un échantillon de granite constitué de biotite, de feldspath et de quartz, l'analyse des spectres et de leurs évolutions au cours du processus d'ablation ont donné 7 classifications : « biotite », « quartz », « feldspath », « quartz + biotite », « biotite + feldspath », « feldspath + biotite », « feldspath + quartz ». Pour ces raisons, toutes les datations ne sont pas utilisables dans l'immédiat. Dans le cadre de ce travail, seules les données triées et appartenant à des « pôles purs » sont exploités.

## B. Présentation de résultats théoriques

Afin de mieux comprendre comment interpréter les résultats des datations. La Figure VII-3 décompose des résultats théoriques pour un granite constitué de biotites (en bleu) et de feldspaths (en vert). Les deux phases minérales ont des %K, des masses ablatées et des âges différents. L' $^{40}\text{Ar}$  est présenté ici et dans la suite de ce document en milliards d'atomes, la masse ablatée en  $\mu\text{g}$  et le K en %.

L'analyse de la distribution des points est importante pour établir si les mesures donneront des âges reproductibles et réalistes. Les données des graphiques « %K-Masse ablatée » et «  $^{40}\text{Ar}$ -Masse ablatée » doivent afficher une répartition de groupes de points suivant globalement des lois normales réparties autour de leurs valeurs moyennes. Dans le cas où la masse ablatée est quasi-constante, la relation entre l' $^{40}\text{Ar}$  et le K doit être corrélée sur une pente positive et distribuée autour des valeurs moyennes. Enfin, dans l'idéal, les âges obtenus devraient être reproductibles phase par phase. L'intérêt de présenter les âges calculés avec le %K (ou la masse ablatée) en abscisse est de pouvoir facilement déterminer les âges en fonction des phases minéralogiques.

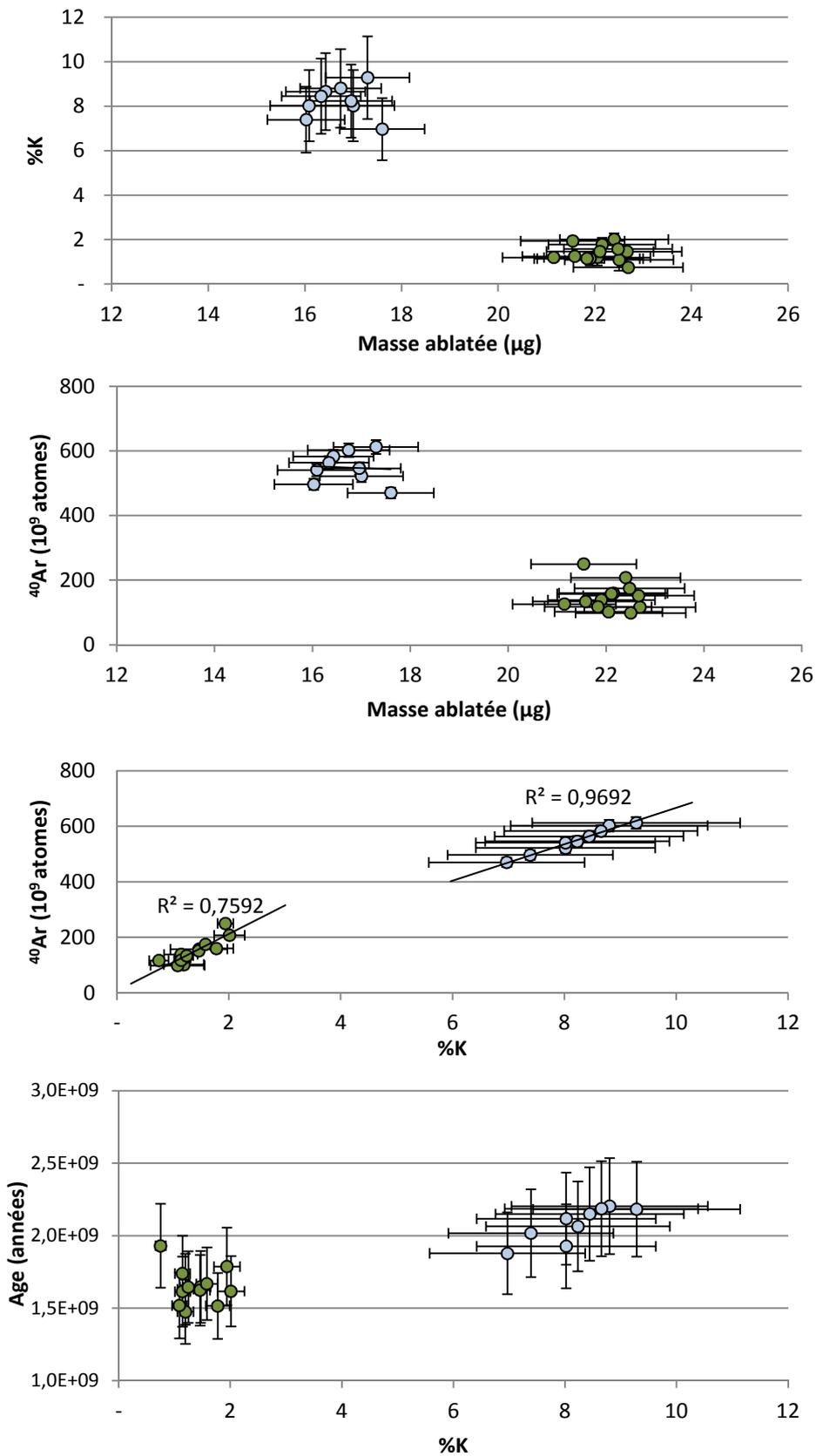


Figure VII-3. Résultats théoriques des mesures de %K, d' $^{40}\text{Ar}$  et de masse ablatées et le calcul d'âge pour deux phases différentes d'un même granite. En vert des feldspaths et des biotites en bleu

## 4) Mesures de datation

Dans ce chapitre nous allons travailler sur des roches d'âges déjà connus. Nous allons procéder dans un premier temps en datant la mésostase d'une première roche « Fourneaux », qui servira de standard. Puis, en nous basant sur l'hypothèse de reproductibilité des masses ablatées, nous allons dater un deuxième basalte « Les Vignes », en lui attribuant la masse ablatée mesurée sur « Fourneaux ». Après avoir daté des mésostases, ces phases vitreuses et microcristallines, nous allons dater des phénocristaux de biotite qui sont susceptibles, du fait de leur homogénéité d'être plus favorable à la datation.

### A. Datation de l'échantillon basaltique « Fourneaux »

Cette étude se base sur une roche basaltique déjà datée de 212 Ma (Gillot et Lefèvre, communication personnelle). Sur cet échantillon les volumes ablatés ont été directement mesurés. Sa densité est précisément déterminée à 2,58. Trois séries de 5 datations ont été acquises avec 3 durées différentes d'ablations: 30 secondes pour les cratères 1 à 5, 60 secondes pour les cratères 6 à 10 et 90 secondes pour les cratères 11 à 16 (cf. Figure IV-16). Seul le volume du cratère d'ablation #13, par manque de contraste, n'a pu être mesuré ; nous avons donc écarté ce point. Les quantifications du K sont basées uniquement sur le 1<sup>er</sup> spectre enregistré lors de chaque ablation et sur les normalisations de K à 766 nm par O et par Na (droite de régression réduite cf. pp 176). Tous les spectres indiquent que les tirs ont été faits sur la mésostase.

On remarque que le pourcentage de potassium obtenu par la normalisation de l'O est plus fort (1,08%) que la normalisation par Na (0,84%). Ceci peut s'expliquer par le fait que les taux mesurés sont équivalents aux limites de quantification de chacune des deux méthodes (0,62% pour la normalisation par Na et 1,1% pour la normalisation par O) ce qui a une incidence sur l'exactitude des mesures. Même si ces données ne sont pas idéales, pour cette étude nous allons considérer l'ensemble des mesures LIBS comme fiables car elles ont une faible dispersion statistique (13 et 18%) suffisante pour comprendre le reste de l'étude de datation de cet échantillon.

Le Tableau VII-1 synthétise les informations essentielles à la datation de cet échantillon : soit le volume mesuré et la masse ablatée calculée, les différentes concentrations de K en fonction des méthodes de normalisation, le rapport blanc/signal des mesures et la quantité d'<sup>40</sup>Ar issue du volume ablaté. L'une des informations à retenir de ces mesures est la relativement bonne précision des

mesures de masses (faible dispersion puisqu'elle est au maximum de 12%) et de %K (maximum 18%) comparées aux données d'<sup>40</sup>Ar qui ont une dispersion minimale de 20 % et maximale de 67% de RSD pour la série des 60 secondes d'ablation. Cette dernière information souligne la non-reproductibilité des mesures d'argon issu de l'ablation de cet échantillon.

La Figure VII-4 confirme que la concentration en K est reproductible quel que soit la durée des ablations. En revanche, les Figure VII-5 et VII-6 reliant la quantité d'<sup>40</sup>Ar libérée par l'ablation et la masse ablatée ou au %K indiquent que les données ne suivent pas l'approche théorique vue précédemment : la quantité d'<sup>40</sup>Ar est trop variable par rapport aux autres données.

Tableau VII-1. Tableau des données des datations de Fourneaux. Les cratères ablatés 1 à 5 ont été ablatés pendant 30 secondes, 60 secondes pour les cratères 6 à 10 et 90 secondes pour ceux de 11 à 16.

# Cratère d'ablation	Volume ablaté (cm <sup>3</sup> )	Masse ablatée (µg)	Moyenne masses abl. (µg)	%K (Norm O)	%K (Norm Na)	Rapport blanc/signal (%)	<sup>40</sup> Ar (10 <sup>9</sup> atomes)	Moyenne <sup>40</sup> Ar (10 <sup>9</sup> atomes)
1	2,46E-06	6,35	6,46 ± 0,3 (3%)	1,30	0,85	44%	5,18	4,17 ± 0,82 (20%)
2	2,43E-06	6,27		1,05	0,69	54%	3,58	
3	2,46E-06	6,35		1,24	0,83	39%	4,82	
4	2,63E-06	6,80		1,06	0,80	43%	4,04	
5	2,54E-06	6,55		0,92	0,72	48%	3,23	
6	4,37E-06	11,27	11,66 ± 1,15 (10%)	1,07	0,97	26%	14,82	7,61 ± 5,11 (67%)
7	3,86E-06	9,96		1,12	0,92	54%	4,29	
8	5,07E-06	13,08		1,13	1,03	31%	11,24	
9	4,64E-06	11,97		1,11	0,85	57%	3,79	
10	4,65E-06	12,00		1,03	0,89	57%	3,90	
11	7,38E-06	19,04	18,6 ± 2,17 (12%)	1,29	1,06	39%	7,27	10,76 ± 5 (46%)
12	7,26E-06	18,73		0,93	0,86	21%	18,87	
14	5,90E-06	15,22		1,10	0,76	30%	12,16	
15	7,25E-06	18,71		0,77	0,43	37%	8,76	
16	8,25E-06	21,29		1,1	0,87	42%	6,74	
Moyenne ± std(RSD)	-	-			1,08 ± 0,14 (13%)	0,84 ± 0,15 (18%)		

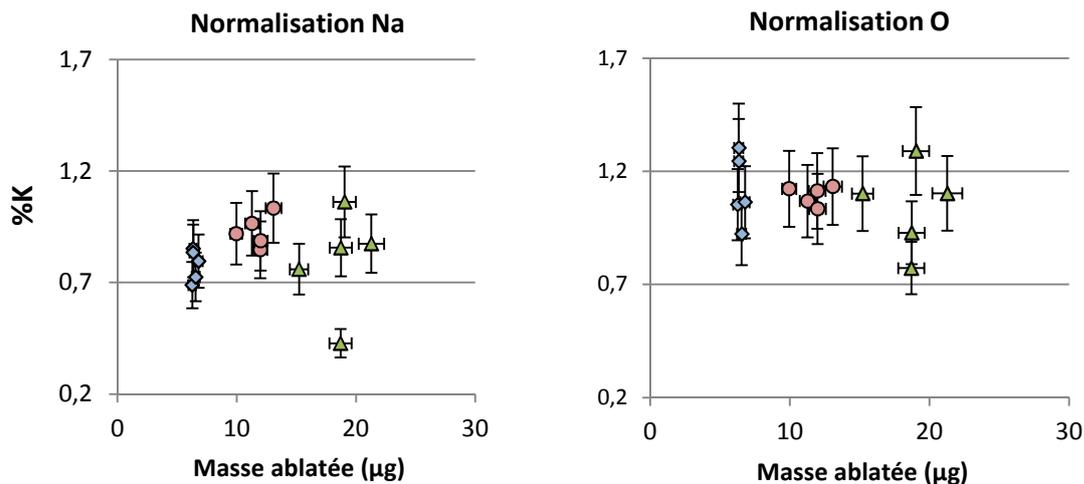


Figure VII-4. Relation entre la masse ablatée et la mesure LIBS du %K par la normalisation par Na (droite de régression réduite) à gauche et par la normalisation par O à droite selon les 3 durées d'ablations : 30 secondes en bleu, 60 secondes en rouge et 90 secondes en vert.

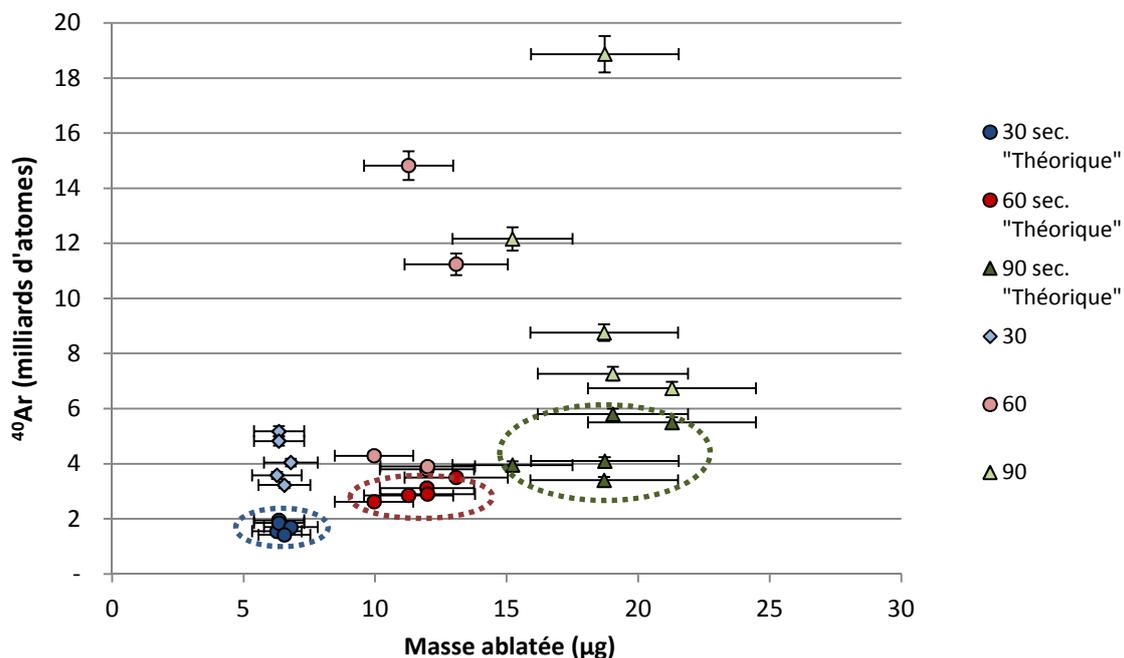


Figure VII-5. Relation entre l' $^{40}\text{Ar}$  libéré par l'ablation et la masse ablatée pour 3 durées différentes d'ablation : 30 secondes en losange bleu, 60 en disque rouge et 90 en triangle vert. Les points dans les cercles en pointillés indiquent les positions « théorique » de l'argon issu de l'ablation en considérant que l'âge connu de la roche et les mesures de %K (normalisation par Na) et des masses ablatées sont justes.

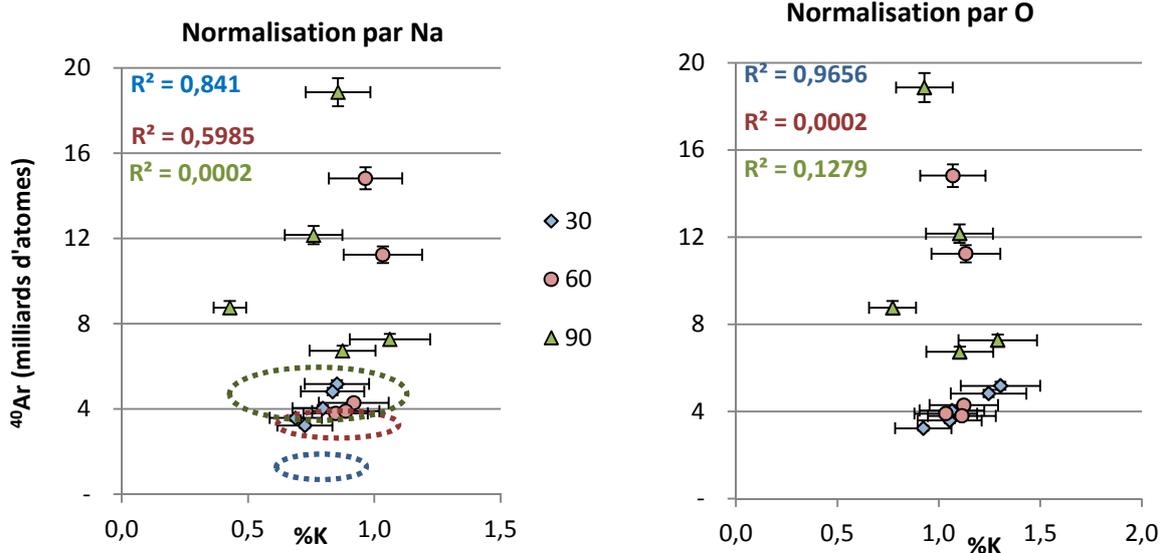


Figure VII-6. Relation entre la quantité d' $^{40}\text{Ar}$  et la mesure LIBS du %K par la normalisation Na (droite de régression réduite) à gauche ou par la normalisation O à droite selon 3 durées d'ablation. Les cercles pointillés reprennent les informations sur les données théoriques de la figure 7-5.

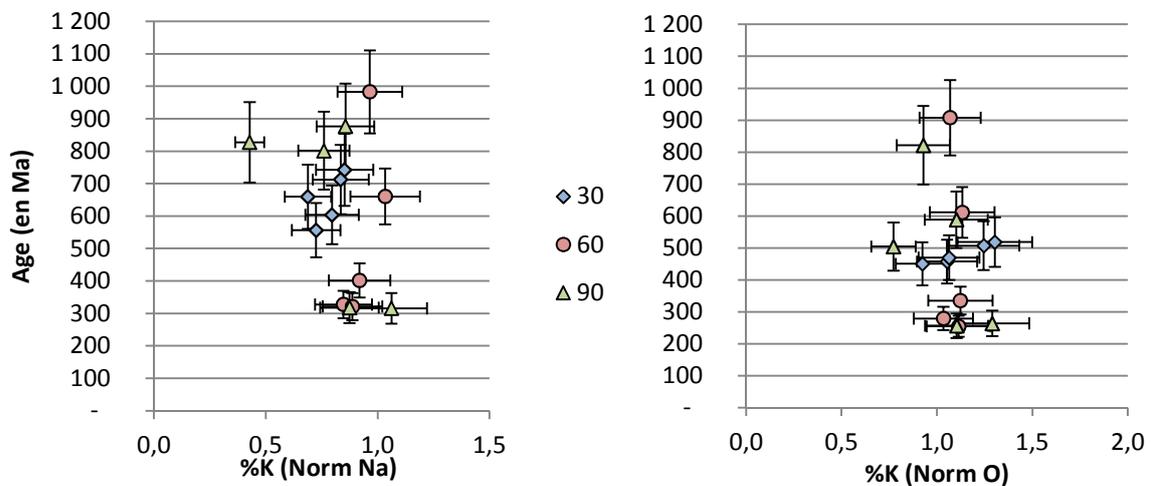


Figure VII-7. Répartition des âges calculés selon les 3 durées d'ablation et en fonction des deux calibrations : à gauche par la normalisation Na (droite de régression réduite) et par la normalisation O en bas. L'âge connu de cette roche est de 212 Ma.

Alors que les mesures de masses ablatées et les %K sont cohérentes avec les conditions analytiques, les données indiquent que la teneur en  $^{40}\text{Ar}$  n'est pas homogène dans l'échantillon. Les points issus des ablations de 60 secondes peuvent contenir la même teneur en argon que les 5 points issus de 30 secondes d'ablation ou que plusieurs points obtenus après 90 secondes d'ablation. C'est une information très importante qui confirme que la datation n'est pas réalisable sur cet échantillon.

L'analyse des datations sur la Figure VII-7 confirme ce qui a été vu précédemment puisque la teneur en Ar vieillit les âges de façon imprévisible entre 50 et 700 Ma en plus. Dans le cas de cet échantillon, l'analyse détaillée de chacune des figures précédentes permet de discriminer l'origine des erreurs de datation. Avec l'aide de Carlos Pallares, l'observation d'une lame mince de cet échantillon a mis en évidence le nombre très important d'inclusions de fluide disséminées dans la mésostase et dans les phénocristaux (cf. Figure VII-8). Ce sont ces inclusions riches en gaz qui libèrent de l'argon de façon importante et aléatoire.

A défaut de pouvoir dater cette roche, ce dispositif expérimental est capable de détecter les gaz des inclusions de fluide. On souligne aussi le fait que les %K donnés par les normalisations Na sont décalés par rapport à la normalisation par O. Cette différence n'est pas préjudiciable pour cet exemple mais sera traitée dans le cas de la datation de l'échantillon « les Vignes ».

Enfin les volumes et masses ablatées mesurées ici sont les premières références de l'abaque permettant d'estimer la masse ablatée selon la chimie et la minéralogie. N'ayant pour l'instant pas d'autres données, nous allons utiliser ces résultats pour estimer la masse ablatée d'une roche basaltique à la chimie voisine : « les Vignes ».

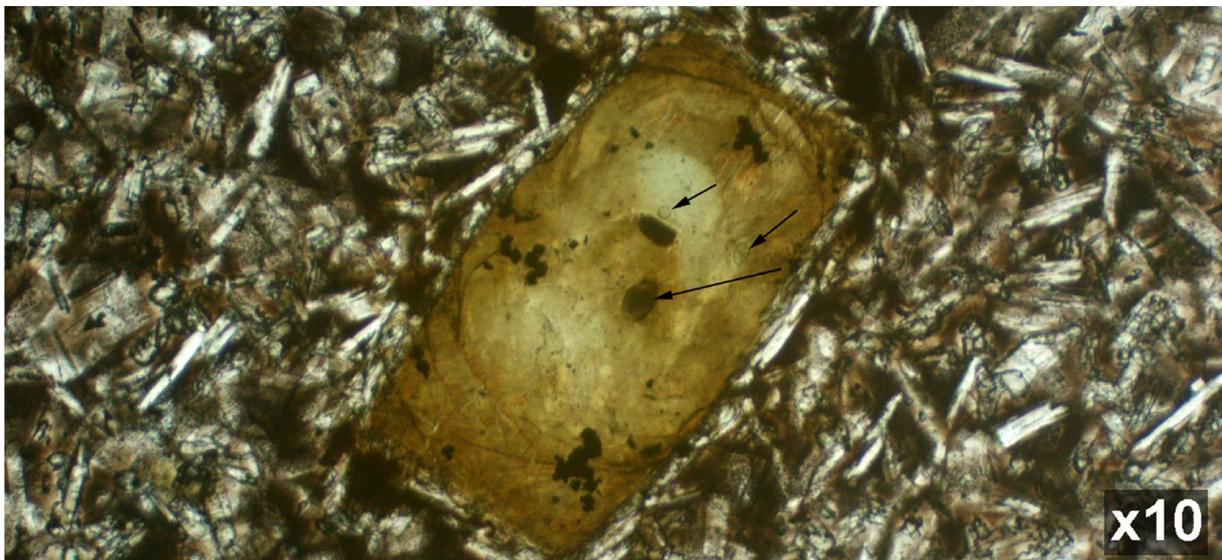
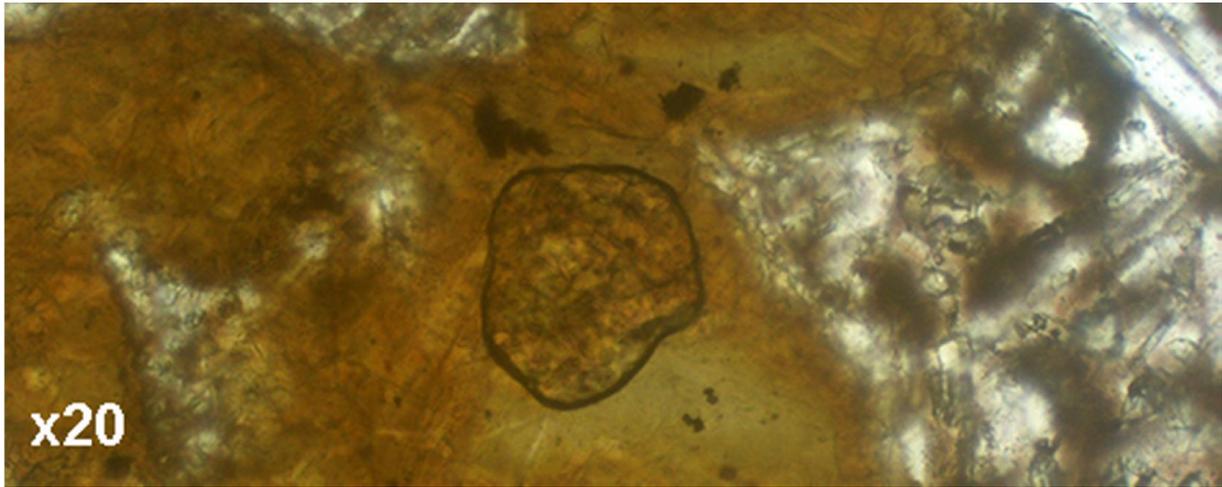


Figure VII-8. Inclusions de fluides dans un pyroxène (en haut et au centre) et dans la mésostase (en bas).

## B. Datation de l'échantillon « les Vignes »

L'objectif de cette étude est de procéder à la datation d'un échantillon avec le protocole « martien » c'est-à-dire sans effectuer la mesure du volume ablaté et en la substituant par une mesure faite sur une roche aux caractéristiques chimiques et minéralogiques voisines. Même si actuellement, les connaissances en la matière sont très limitées, cette initiative donne une idée des incertitudes qui peuvent être obtenues sur les datations en suivant cette méthode.

Cet échantillon a déjà été daté par la méthode K-Ar et a obtenu un âge moyen de  $162 \pm 3$  Ma pour un %K moyen de la mésostase mesuré à 1,767. Nous avons procédé à 50 ablations selon le protocole défini à 90 secondes d'ablation et de 60 secondes de purification. Les ablations ont été réalisées sur différentes parties de l'échantillon en réalisant plusieurs séries de cratères d'ablation alignés sur différents axes. Plusieurs ablations ont été volontairement dirigées vers les phénocristaux pour mieux comprendre leur influence sur les mesures et sur les résultats de datation (cf. Figure VII-9 et Figure VII-10).

Sur le principe de la reproductibilité de l'ablation, la masse ablatée moyenne mesurée à  $18,6 \pm 2,2$  µg sur l'échantillon « Fourneaux » est attribuée à l'échantillon « Les Vignes ».

Il est important de préciser dès maintenant que les pétrologies des deux roches sont voisines mais leur cristallinité est légèrement différente puisque la mésostase du basalte « les Vignes » est composée de cristaux de feldspaths de quelques dizaines de µm de long (contre quelques µm pour « Fourneaux ») et que la couleur de la mésostase est mésocrate, moins vitreuse et est plus riche en cristaux feldspathiques mieux cristallisés. Les masses ablatées sur l'échantillon « les Vignes » pourront donc être légèrement sous-estimées puisque selon les quelques données accumulées, les feldspaths semblent être ablatés plus facilement (cf. Annexe A). Il est encore trop tôt pour dire quantitativement la différence produite, cependant elle pourrait influencer les résultats en vieillissant l'âge calculé.

50 mesures de datations ont été effectuées sur cet échantillon. Ils ont été classés en 2 catégories : « mésostase » et « phénocristaux ». Certains spectres sont des mélanges et sont alors appelés « Ferro-Mg – méso. » et « méso. – Ferro-Mg » en fonction de l'ordre d'évolution des spectres. En général « Oxyde Mg » correspond à des petits phénocristaux de pyroxène très magnésien qui sont ablatés et qui augmentent l'intensité du pic du magnésium. Dans cette étude de datation, seuls les 36 points classés comme mésostase sont étudiés. Ci-après (cf. Figure VII-9 et Figure VII-10) sont affichées deux cartes des ablations avec en haut la vue générale et en bas un détail. Les spectres LIBS sont très discriminants. Ils indiquent si l'ablation se produit sur une portion homogène de mésostase

(cratère d'ablation 20) ou sur des mélanges de pyroxène magnésien et de mésostase comme sur les cratères d'ablation 19 et 21 sur la Figure VII-11.

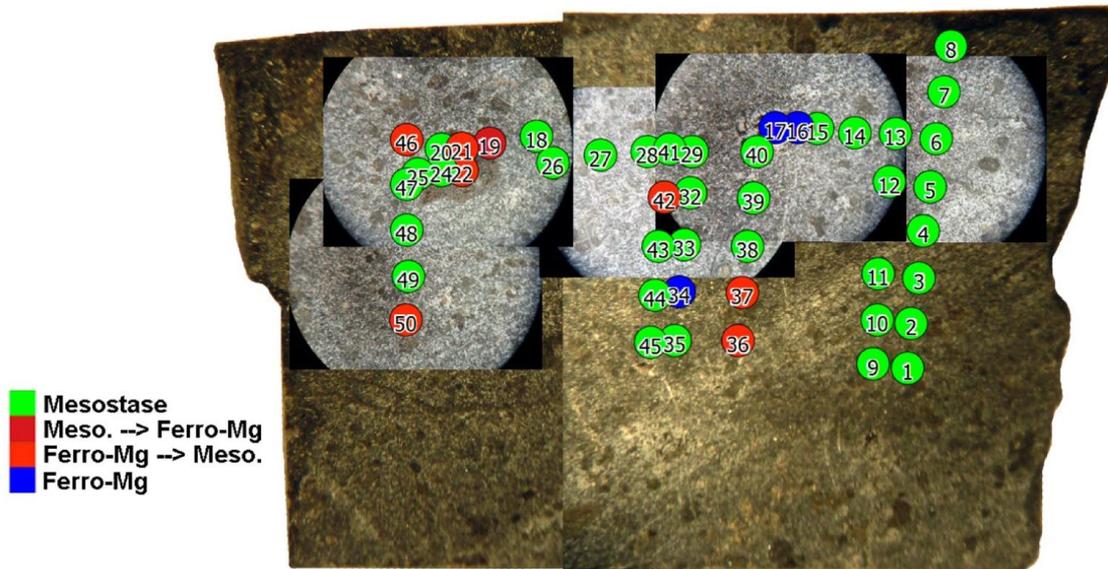


Figure VII-9. Position des 50 ablations utilisées sur l'échantillon "Les Vignes". Composition réalisée avec le logiciel QuantumGIS.

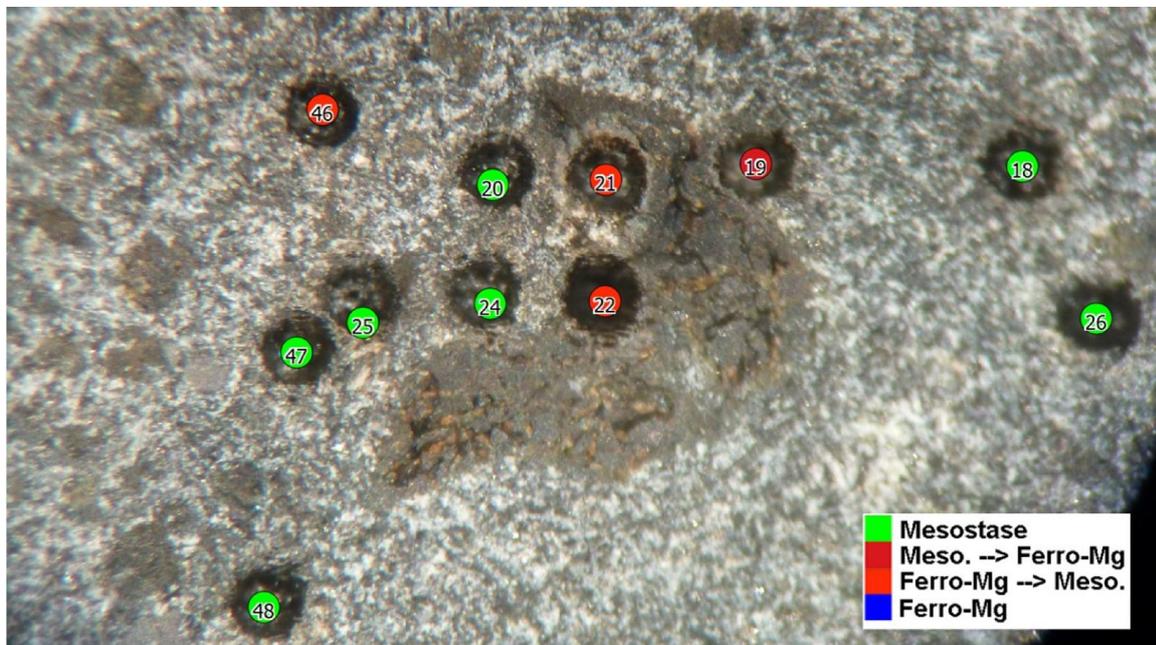


Figure VII-10. Détail des ablations de l'échantillon "les Vignes". Composition réalisée avec le logiciel QuantumGIS.

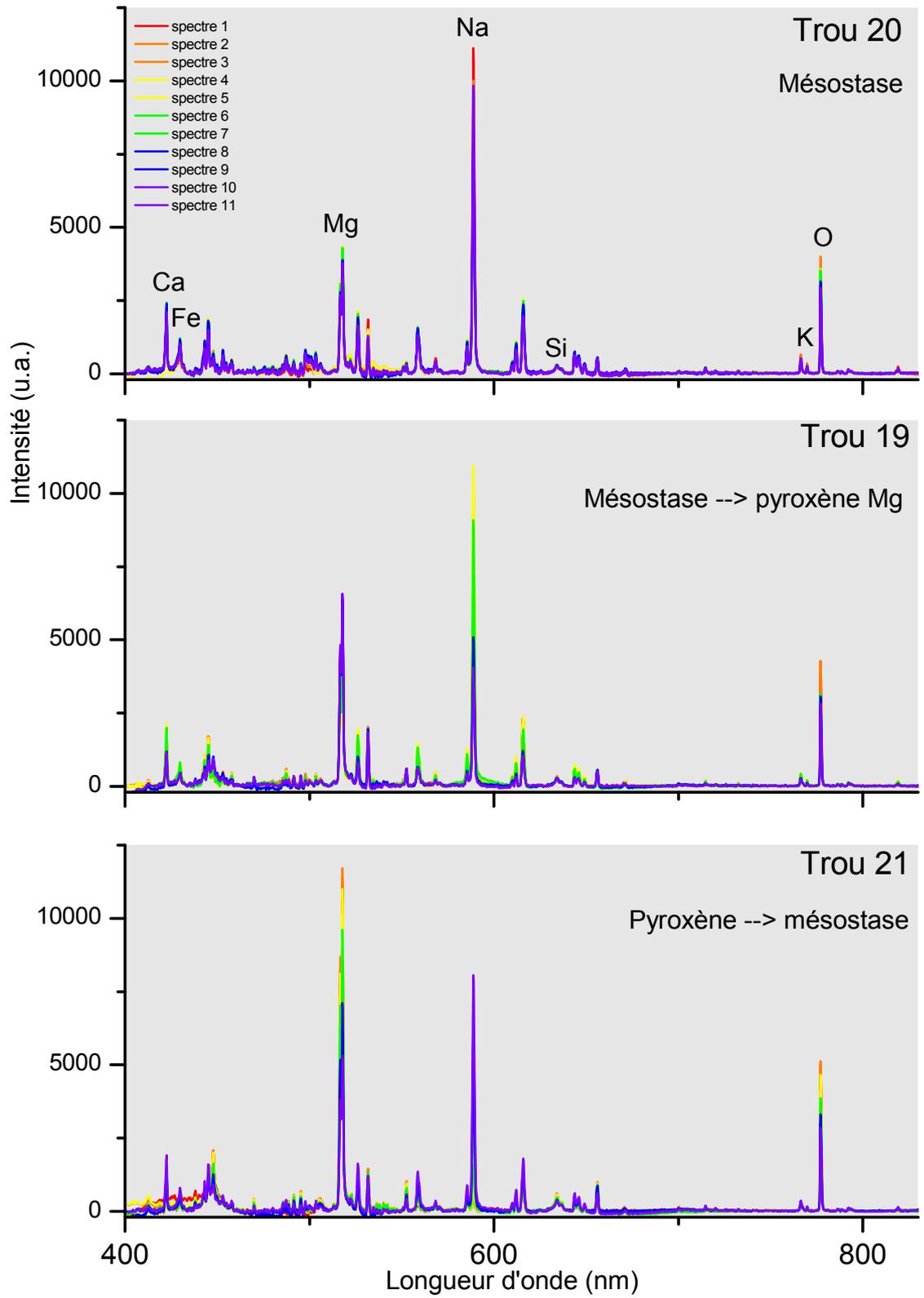


Figure VII-11. Comparaison de spectres représentant différentes combinaisons minérales lors des ablations. Les couleurs des spectres déterminent leur ordre d'acquisition.

Tableau VII-2. Données de datations de l'échantillon "les Vignes". Les données affichées en rouge sont celles situés sous les limites de quantification de la méthode de calibration. Elles ne sont pas prises en comptes pour les calculs.

# Cratère d'ablation	Masse ablatée (µg)	%K (Norm O)	%K (Norm Na droite regr. red.)	Rapport blanc/signal	<sup>40</sup> Ar (10 <sup>9</sup> atomes)	Age en Ma (%K Norm O)	Age en Ma (%K Norm Na)
1	18,6	1,82	1,87	77%	9,65	254,6	247,8
2	18,6	1,69	1,57	83%	6,99	201,3	216,1
3	18,6	1,83	1,87	83%	6,74	180,1	176,6
4	18,6	1,40	2,00	78%	9,57	321,9	231,8
5	18,6	0,98	1,59	82%	7,38	352,4	224,0
6	18,6	1,71	1,69	77%	10,28	285,9	290,1
7	18,6	1,71	1,71	81%	7,77	220,6	220,7
8	18,6	1,24	1,77	86%	5,50	215,5	153,6
9	18,6	1,33	2,45	68%	16,13	537,2	311,7
10	18,6	1,41	1,57	82%	7,62	258,7	233,8
11	18,6	1,24	2,18	73%	12,66	460,6	277,3
12	18,6	1,36	1,81	72%	9,43	325,7	249,9
13	18,6	1,45	1,52	76%	7,23	240,5	229,8
14	18,6	1,39	1,03	62%	12,70	419,1	542,6
15	18,6	1,06	1,15	83%	4,29	197,8	182,4
18	18,6	1,89	1,85	76%	6,35	165,3	168,8
20	18,6	2,33	1,91	72%	7,80	164,7	198,8
24	18,6	2,13	1,37	70%	8,05	184,7	279,6
25	18,6	1,07	1,58	71%	7,87	345,6	240,2
26	18,6	2,06	2,02	74%	6,60	157,8	161,1
27	18,6	0,97	1,33	77%	5,60	275,8	204,6
29	18,6	1,23	1,06	71%	7,84	302,5	345,6
32	18,6	1,46	1,70	76%	3,97	134,7	116,6
33	18,6	1,52	1,81	61%	8,19	259,0	219,4
35	18,6	1,22	0,00	78%	3,72	151,2	-
38	18,6	1,88	1,56	74%	4,79	126,7	151,9
39	18,6	1,69	1,39	77%	4,15	122,4	147,5
40	18,6	1,15	0,03	80%	3,37	144,6	2411,5
41	18,6	1,31	0,62	79%	3,55	134,7	274,1
43	18,6	1,62	1,46	70%	5,99	180,9	199,6
44	18,6	1,53	1,47	74%	4,93	159,2	165,1
45	18,6	1,17	0,19	78%	3,97	167,0	844,0
47	18,6	1,97	1,59	59%	9,36	230,2	280,9
48	18,6	2,73	2,88	62%	8,19	148,5	140,9
49	18,6	1,76	1,57	72%	5,28	148,4	165,9
Moyenne ± Std (%) sans valeur < LQ		1,65 ± 0,36 (22%) (LQ : 1,18)	1,69 ± 0,38 (22%) (LQ : 0,63)		7,24 ± 0,29 (39%)	231 ± 107 (46%)	225 ± 81 (36%)

Le tableau 7.2 reprend les données essentielles à la datation. On remarque que le rapport blanc/signal est fort, d'environ 75% et qu'il a reste pratiquement constant. Pour comprendre cette tendance, la Figure VII-12 décrit l'évolution des signaux d'argon des blancs 1 et 2 et des ablations au cours des campagnes de mesure. Les blancs 1 et 2 sont très reproductibles lors de chaque campagne et diminuent légèrement jour après jour.

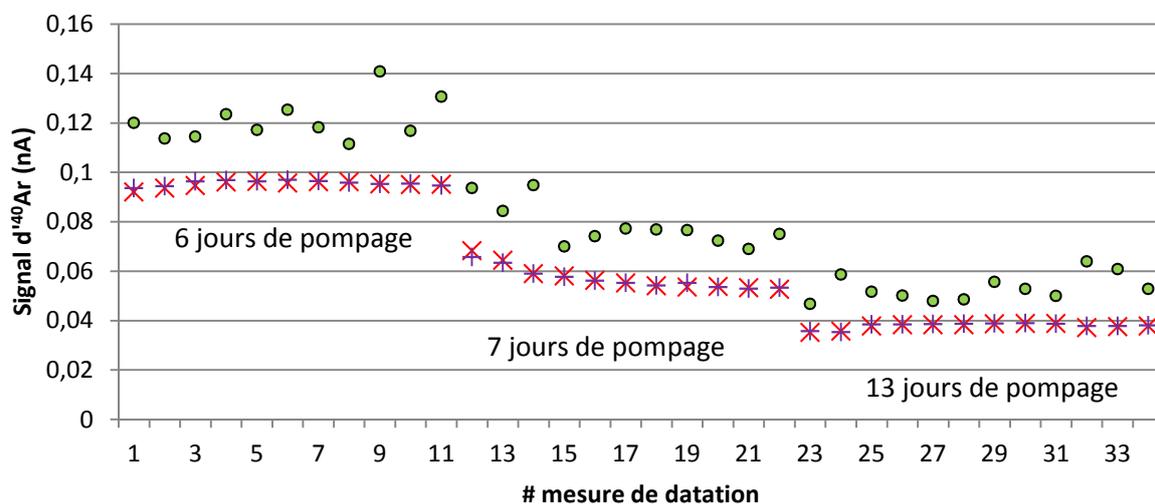


Figure VII-12. Evolution du signal du blanc1 en croix violette, du blanc2 en croix rouge et du signal de l'Ar (disque vert) issu de l'ablation au cours du temps. Les barres d'erreurs sont inférieures à la taille des points

Toujours sur le tableau 7.2, on note que les %K donnés par les deux méthodes ont un pourcentage moyen très proche :  $1,65 \pm 0,36$  pour la normalisation par O et  $1,69 \pm 0,38$  pour la normalisation Na par la droite de régression réduite. Si cette tendance moyenne est intéressante, dans la majorité des cas les deux calibrations ne se valident pas l'une et l'autre (par exemple les cratères d'ablation 9 et 11). Par conséquent les âges calculés sur un même cratère sont très différents en fonction des deux calibrations.

Afin de limiter ce problème, les données sont triées de façon à ne conserver que celles dont les %K issues des deux méthodes de normalisations n'ont pas plus de 15% d'écart (somme quadratique des RSD moyens des deux normalisations pour cette gamme de %K). La différence, parfois très importante, peut être mise sur le compte des effets de pression et de variation de géométrie qui, lors de l'ablation, pourraient augmenter ces différences. Il faudrait reproduire ces tris sur d'autres échantillons pour savoir si autant de spectres sont concernés par ces différences. Le cratère 48 a des taux de %K très supérieurs au reste des données. Qualifiée comme valeur aberrante par un test de Grubbs (Grubbs, 1969), cette donnée est donc aussi soustraite.

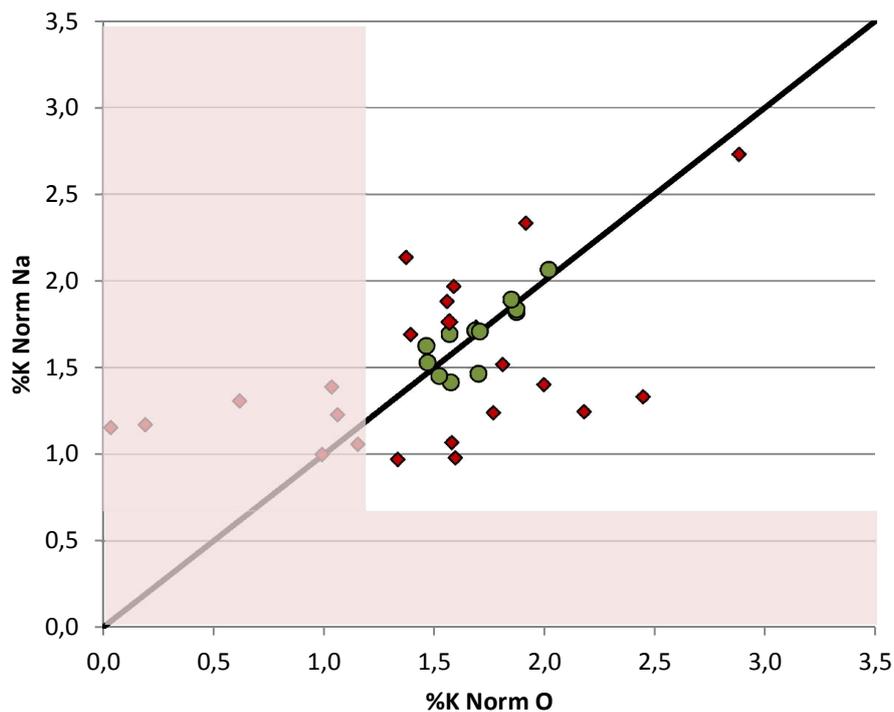


Figure VII-13. Présentation graphique de la dispersion des concentrations selon les deux normalisations O et Na. Les points verts représentent les données conservées. Les zones colorées désignent les parties inférieures aux LD et LQ.

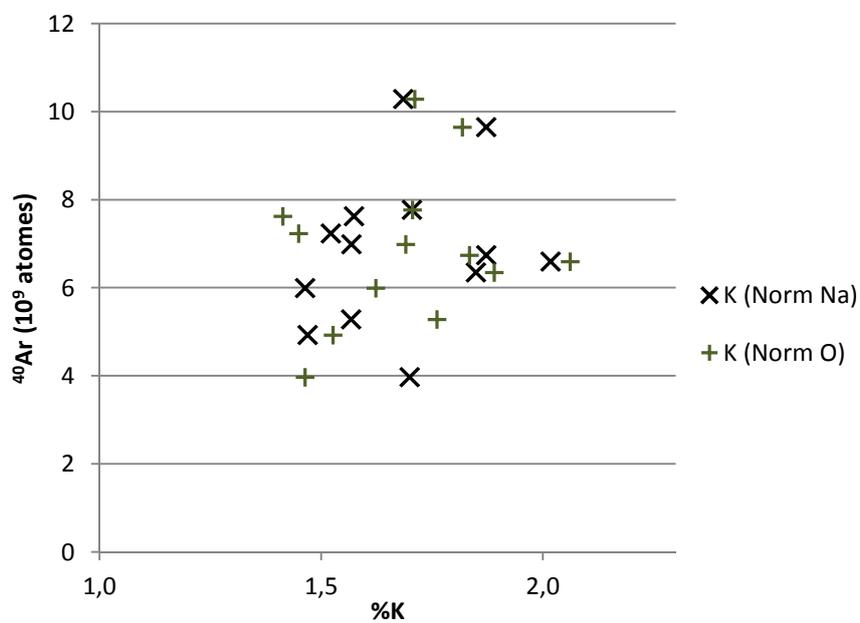


Figure VII-14. Présentation graphique pour les données triées de la relation entre la quantité d' $^{40}\text{Ar}$  et la mesure LIBS du %K par les deux méthodes de normalisations.

Tableau VII-3. Données de datation de l'échantillon "Les Vignes". Comparaison entre les %K obtenus par les deux méthodes de calibration et tri des points ayant moins de 15% d'écart relatif sur la concentration en K. Les données en rouge sont situées en dehors de limite de quantification ou de reproductibilité.

# Cratère d'ablation	%K (Norm I(K766)/I(O777)) LQ = 1,1	%K (Norm Na droite regr. red.) LQ = 0,62	Différence %K LIMITE > 15%	Age en Ma (%K (Norm I(K766)/I(O777)))	Age en Ma (%K Norm Na)	Différence Age	AGE MOYEN
1	1,82	1,87	3%	254,6	247,8	3%	251,2
2	1,69	1,57	8%	201,3	216,1	7%	208,7
3	1,83	1,87	2%	180,1	176,6	2%	178,4
4	1,40	2,00	30%	321,9	231,8	39%	
5	0,98	1,59	38%	352,4	224,0	57%	
6	1,71	1,69	1%	285,9	290,1	1%	288
7	1,71	1,71	0%	220,6	220,7	0%	220,7
8	1,24	1,77	30%	215,5	153,6	40%	
9	1,33	2,45	46%	537,2	311,7	72%	
10	1,41	1,57	10%	258,7	233,8	11%	246,3
11	1,24	2,18	43%	460,6	277,3	66%	
12	1,36	1,81	25%	325,7	249,9	30%	
13	1,45	1,52	5%	240,5	229,8	5%	235,2
14	1,39	1,03	35%	419,1	542,6	23%	
15	1,06	1,15	8%	197,8	182,4	8%	
18	1,89	1,85	2%	165,3	168,8	2%	167,1
20	2,33	1,91	22%	164,7	198,8	17%	
24	2,13	1,37	55%	184,7	279,6	34%	
25	1,07	1,58	32%	345,6	240,2	44%	
26	2,06	2,02	2%	157,8	161,1	2%	159,5
27	0,97	1,33	27%	275,8	204,6	35%	
29	1,23	1,06	16%	302,5	345,6	12%	
32	1,46	1,70	14%	134,7	116,6	16%	125,7
33	1,52	1,81	16%	259,0	219,4	18%	
35	1,22	0,00	-	151,2	-	-	
38	1,88	1,56	21%	126,7	151,9	17%	
39	1,69	1,39	22%	122,4	147,5	17%	
40	1,15	0,03	3733%	144,6	2411,5	94%	
41	1,31	0,62	111%	134,7	274,1	51%	
43	1,62	1,46	11%	180,9	199,6	9%	190,3
44	1,53	1,47	4%	159,2	165,1	4%	162,2
45	1,17	0,19	516%	167,0	844,0	80%	
47	1,97	1,59	24%	230,2	280,9	18%	
48	2,73	2,88	5%	148,5	140,9	5%	144,7
49	1,76	1,57	12%	148,4	165,9	11%	157,2
<i>n</i> = 35	1,69 ± 0,19 (11%) <i>n</i> = 13	1,68 ± 0,18 (10%) <i>n</i> = 13		199 ± 48 (24%) <i>n</i> = 13	199 ± 46 (23%) <i>n</i> = 13		199 ± 47 (24%) <i>n</i> = 14

Le Tableau VII-3 décrit le processus de tri et les résultats obtenus par cette procédure. Sur les 35 cratères d'ablation de la mésostase, seuls 13 correspondent aux critères de sélection. Le %K moyen est de  $1,69 \pm 0,19$  et  $1,68 \pm 0,18$ , soit environ 10% de RSD pour les deux méthodes de normalisation. Ces valeurs sont tout à fait comparables au %K mesuré sur cette pâte par spectrométrie de flamme (1,77 %K).

En utilisant la moyenne obtenue pour chaque cratère d'ablation, l'âge moyen est d'environ  $199 \pm 47$  Ma (RSD = 24%). Une deuxième approche consiste à moyenné la mesure obtenue par chaque instrument, on obtient le même âge mais avec une incertitude analytique plus faible  $199 \pm 30$  (RSD = 15%) (en rouge sur la Figure VII-15).

Ceci indiquerait qu'en proposant une masse ablatée fixée à 18,6  $\mu\text{g}$ , les âges obtenus seraient 20% trop vieux. Si on considère comme justes les autres mesures, ce décalage indique que la masse ablatée de chaque cratère d'ablation devrait être de 22,4  $\mu\text{g}$  en moyenne. Ce décalage s'explique par la différence de faciès des deux roches et donc par l'importance des feldspaths dans la mésostase de cet échantillon.

En plus de corriger la justesse de l'âge, la mesure de la masse ablatée de chaque cratère d'ablation pourrait diminuer la dispersion des datations car même si l'ablation est reproductible, il peut il y avoir des différences en partie dues aux variations chimiques et minéralogiques de la mésostase.

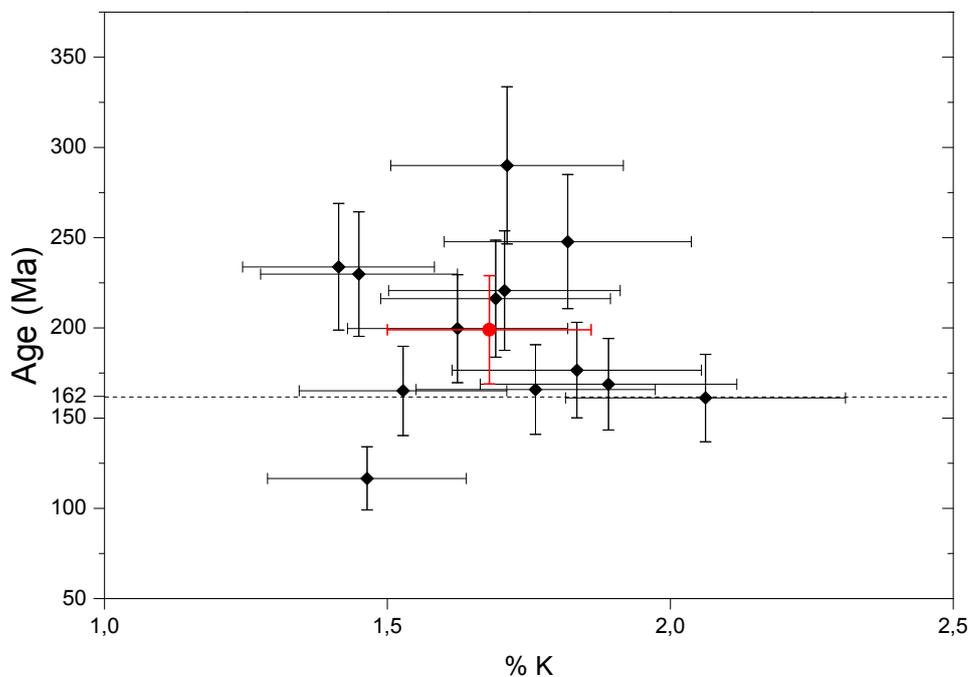


Figure VII-15. Présentation graphique des âges obtenus pour chaque cratère d'ablation en noir et par le calcul instrumentale en rouge.

### C. Tentative de datation de la biotite du granite

Contrairement à la mésostase qui est une structure vitreuse composée de microlithes de plagioclase et d'oxydes ferro-magnésien, nous allons tenter de dater une phase minérale pure : la biotite. On suppose que la distribution chimique est homogène et que la dispersion des résultats est due à l'instrumentation. Pour cette étude, 60 ablations ont été faites sur l'ensemble de la surface de l'échantillon de granite âgé de 2 Ga. Trois minéralogies ont été rencontrées : biotites, feldspaths et quartz. En raison de la longue durée des ablations, plusieurs ablations ont traversés deux phases minérales lors des 90 secondes de tirs. Pour les mêmes raisons, les données sur les feldspaths sont encore incomplètes en raison de la difficulté à mesurer les volumes ablatés et ne peuvent donc pas être exploitées correctement. Dans le cas de cette étude, nous ne nous intéressons qu'aux ablations sur les biotites sur lesquelles l'acquisition des données a été complète. Lors de cette campagne, quelques problèmes techniques et quelques ablations faites sur le bord de l'échantillon ont donné des résultats inexploitable.

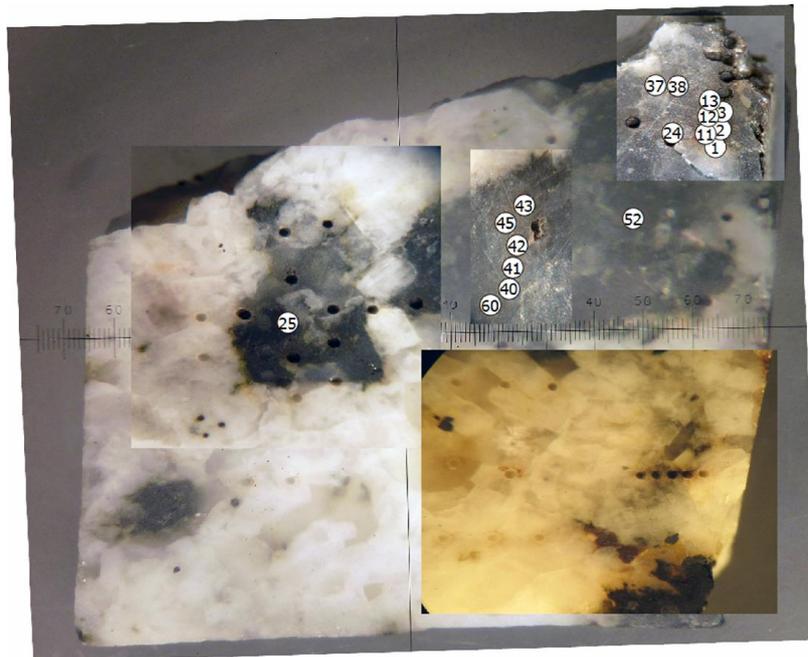


Figure VII-16. Position des ablations réalisées pour dater les biotites. La largeur de l'échantillon est de 12 mm.

Comme précédemment, l'objectif de cette étude est de déterminer quels sont les atouts et les difficultés liés aux datations sur des biotites. Les 16 points qui sont utilisés ont été acquis lors de 3 campagnes différentes et appartiennent à des cristaux différents.

Le tableau suivant regroupe toutes les données liées aux datations des biotites. Seuls 8 d'entre eux (à partir de l'ablation #38) d'entre eux ont leurs volumes ablatés mesurés, et ce, avec une bonne reproductibilité :  $5,46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  (RSD de 5%). Même si pour l'instant peu de volumes ont été acquis, cette faible dispersion (5%) semble indiquer que les ablations sur les biotites sont très reproductibles donc cette moyenne est attribuée par convention aux autres volumes ablatés.

La mesure par le QMS de la quantité d' $^{40}\text{Ar}$  libéré par l'ablation indique une dispersion de 14%, ce qui est plus faible que lors des mesures sur les mésostases basaltiques des échantillons « Fourneaux » et « les Vignes ».

La méthode utilisée pour obtenir la concentration en K se base sur la droite de régression de la normalisation  $I(\text{K766})/I(\text{O777})$ . On remarque que les résultats obtenus, avec une moyenne de 2,8 % de K, ne correspondent pas à la stœchiométrie connue de la biotite qui est un minéral avec une teneur fixe en K d'environ 8%, soit 9,6% de  $\text{K}_2\text{O}$ . Cette différence pourrait être due aux effets de matrice de la biotite sur les spectres LIBS. Cependant, comme le minéral est clairement identifié, on propose d'utiliser la concentration en K définie par la stœchiométrie de la biotite pour ajuster le calcul d'âge avec une concentration en K réaliste.

Tableau VII-4. Données mesurées et estimées pour la datation des biotites.

# Cratère d'ablation	Volume (10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> )	Masse ablatée (µg)	%K (Norm O) LQ = 1,1	%K (stœch.)	Rapport blanc/signal	<sup>40</sup> Ar (10 <sup>9</sup> atomes)	Age en Ma (%K Norm O)	Age en Ma (K stœch.)
1	5,46	16,8	2,38	8	2%	396	3 317	1 704
2	5,46	16,8	1,60	8	2%	413	4 005	1 751
3	5,46	16,8	2,48	8	2%	471	3 519	1 902
11	5,46	16,8	3,64	8	2%	593	3 286	2 183
12	5,46	16,8	3,79	8	2%	675	3 419	2 349
13	5,46	16,8	3,75	8	2%	559	3 150	2 108
24	5,46	16,8	3,14	8	2%	597	3 520	2 191
25	5,46	16,8	1,61	8	2%	486	4 262	1 939
38	5,86	18,2	2,50	8	2%	522	3 539	1 927
40	5,40	16,7	3,20	8	2%	602	3 506	2 204
41	5,30	16,4	2,58	8	2%	583	3 820	2 186
42	5,19	16,1	3,16	8	2%	540	3 418	2 117
43	5,47	17,0	2,59	8	2%	546	3 662	2 064
45	5,27	16,3	3,32	8	2%	563	3 382	2 150
52	5,58	17,3	3,61	8	2%	612	3 296	2 182
55	6,73	18,3	2,23	8	2%	503	3 651	1 878
60	5,17	16,0	2,51	8	2%	496	3 651	2 017
Moyenne	5,46					539	3 553	2 050
std	± 0,27	16,8	2,83 ± 0,7			± 74	± 278	± 176
(%RSD)	(5%)		(24%)			(14%)	(8%)	(9%)

Comme l'indique la Figure VII-17, la teneur en  $^{40}\text{Ar}$  a tendance à croître quand la concentration en K augmente. Cette tendance confirme que non seulement l'ablation est régulière mais que la biotite semble être un support favorable pour la datation si la mesure du K était compatible avec cette matrice.

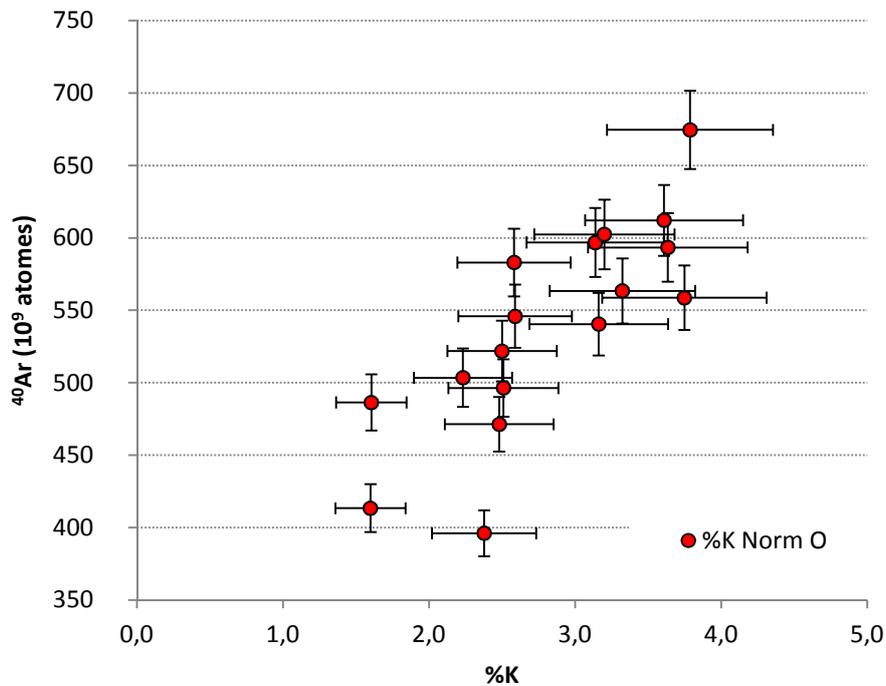


Figure VII-17. Représentation graphique de la dispersion du signal d' $^{40}\text{Ar}$  lors des ablations de biotites selon la normalisation  $I(\text{K}766)/I(\text{O}777)$ .

Lors de cette étude les mesures de la masse ablatée et de l'argon libéré par l'ablation peuvent être considérées comme des mesures avec des erreurs systématiques faibles, contrairement à la mesure du K. Sur la Figure VII-18 la courbe verte représente la teneur moyenne en  $^{40}\text{Ar}/\text{g}$  de la biotite. Elle relie donc l'âge de la biotite avec sa concentration en K. Cette courbe a deux lectures. Elle confirme que les mesures en K sont sous estimées, ce qui donne des âges trop vieux et elle indique qu'en proposant une concentration en K réaliste, les âges obtenus sont d'environ 2 milliards d'années ce qui est l'âge de la roche.

A l'avenir, si nous devons dater directement des biotites, il faudra utiliser une nouvelle méthode de traitement des données LIBS pour déterminer avec précision la concentration en K.

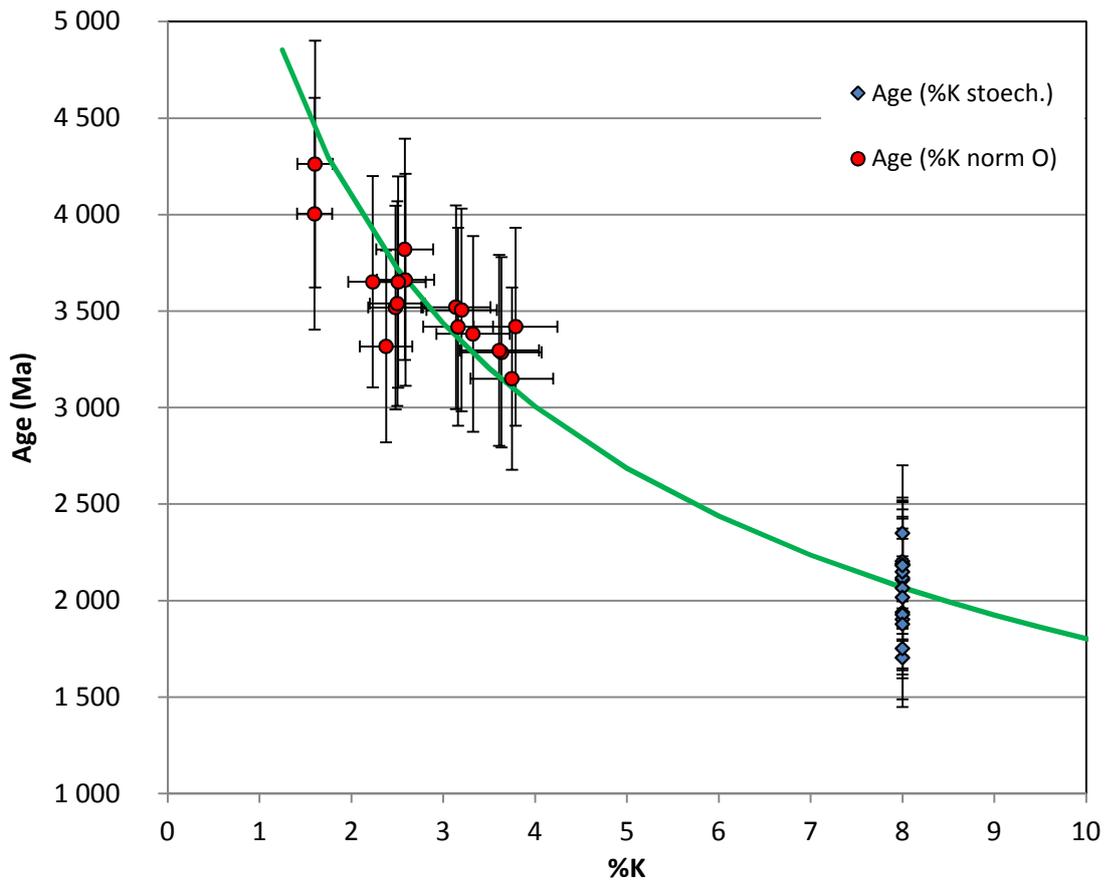


Figure VII-18. Datations des biotites selon les mesures LIBS du K en rouge et selon l'approche stœchiométrique fixant la concentration à 8% en bleu. La courbe verte représente l'âge en fonction du %K pour une teneur en  $^{40}\text{Ar/g}$  fixée selon les moyennes d' $^{40}\text{Ar}$  et de masse ablatée.

## 5) Bilan

Nous avons vu dans ce chapitre que la mise en œuvre de datation grâce à un tel dispositif expérimental est complexe puisque de nombreux instruments et appareils doivent être utilisés quasi-simultanément et avec une grande précision. Néanmoins, l'acquisition est simplifiée par les programmes LabVIEW. La métrologie indique que pour une datation, les incertitudes peuvent être de 13 à 14% dans les meilleurs des cas, actuellement aucune expérience n'a réuni tous les critères permettant cette précision. Sur aucun échantillon nous n'avons acquis, non plus, l'ensemble des mesures essentielles à la datation (masse ablatée, %K et  $^{40}\text{Ar}$ ) excepté l'échantillon basaltique « Fourneaux » mais celui-ci montre un héritage de gaz par des inclusions de fluide. Le second échantillon basaltique « Les Vignes » a été étudié comme un échantillon inconnu. Nous avons donc appliqué le principe de reproductibilité des masses ablatées en lui attribuant une valeur issue des mesures faites sur le basalte « Fourneaux ». Les résultats obtenus indiquent que la masse ablatée utilisée serait sous-estimée. Quand à court terme les volumes ablatés seront mesurés, nous pourrons alors vérifier si ces interprétations étaient justes.

Malgré ces lacunes, plusieurs points sont à retenir :

- *Des âges approximatifs peuvent être obtenus sans aucune mesure directe des volumes ablatés*
- *Trois étapes de tris des spectres LIBS peuvent être utilisées pour quantifier le %K sur les mésostases*
  1. *tri spectral pour déterminer la minéralogie*
  2. *tri à partir des LD et LQ*
  3. *tri des données ayant une différence de concentration inférieure à 15% pour les 2 normalisations par Na et O et des valeurs aberrantes*
- *Les inclusions de fluides peuvent être détectées*
- *L'estimation des masses ablatées et des concentrations en K sont actuellement difficiles pour les phénocristaux de feldspaths*
- *Le %K sur des minéraux magnésiens est sous-estimé en raison d'effets de matrice.*
- *Plus précisément, pour dater des biotites il faudra utiliser une nouvelle méthode de calibration du %K*
- *La reproductibilité des masses ablatées pour les mésostases et les phases minérales dépendent aux hypothèses mais leurs quantifications sont encore à compléter*

L'expérience n'est encore qu'à l'état de prototype et à ce stade nous notons des difficultés qui ne doivent, pour certaines, pas encore être considérées comme des limites. En multipliant et en complétant les données, nous parcourons de nouvelles pistes qui aideront à comprendre les mécanismes de l'ablation des roches basaltiques sous vide secondaire.

Les priorités sont de compléter les abaques sur les volumes et les masses ablatées et l'optimisation des mesures du %K sur les phases minérales les plus intéressantes pour la datation.

## 6) Abstract

### *Protocol*

The first step of the protocol is to prepare a rock sample so that its surface is flat and horizontal. The sample is photographed, cleaned with ethanol and placed in an oven at 90°C for about 24 hours. After that it is placed in the ablation cell with few LIBS standards. It is closed and pumped by a turbomolecular pump. To accelerate the desorption of the walls, the entire line is heated by heating leads to about 80°C for several tens of hours. The quantity of  $^{40}\text{Ar}$  released during this stage is followed by a LabVIEW program. When the  $^{40}\text{Ar}$  signal is lower and stabilized fewer than 60 million of atoms of  $^{40}\text{Ar}$  per second, the rock dating protocol can start.

The laser is turned on and heated during tens of minutes and then we start the shot of the pulses several minutes before it is set at 100 mW. The shape and the homogeneity of the beam is controlled. The “optical box” is closed for the security of the experimenter and to enhance the signal to noise ratio of LIBS spectra. The dark spectrum is acquired and recorded. Its time of the acquisition and its average are used as references for the next LIBS spectra. In the same time a first measure of the blank is acquired. This acquisition also sets the coordinates where the ablation takes place. After having evacuated the accumulation of signal due to the first blank, the protocol of ablation can start. Contrary to the blank done previously, the shutter is opened and let the laser pulses ablate the rock. It produces plasma whose light is collected continuously by the optical spectrometer. The LIBS spectra are processed straight and broadcast on the experimenter screen interface. The ablation lasts 30 or 90 seconds according to the choice of the protocol. After this time the shutter stops the ablation and the LIBS acquisition ceases. Then starts the same protocol of opening and closing of the pneumatic valves that was used during the measurement of the blank. So the pneumatic valve ① (cf. Figure III-6) is opened in order to purify the gas on the getter during 60 seconds. Then, during 30 seconds, the valve ② lets extends the gas to the quadrupole mass spectrometer. Once isolated, it acquires the signal of  $^{40}\text{Ar}$  during 40 seconds. When the measure is done, the system is pumped again before we start a second measure of the blank which is averaged with the first in order to be subtracted to the signal of  $^{40}\text{Ar}$  released from the ablation. Thanks to the specificities of this experiment (ablation with a UV laser of a material in high vacuum), we can estimate the ablated mass if the material has chemistry and mineralogy are close to another sample already studied. It allows giving quickly an age. This protocol can be used on Mars if we wanted to avoid a microscope on the spatialized instrument. Nevertheless, here we complete the database with the measurement of the ablated volumes after the sample is taken off the experimental setup.

All the data acquired during the K-Ar dating protocol, so the dark spectrum and the LIBS parameters, the x and y coordinates, the statistics and the measures of  $^{40}\text{Ar}$  during the blanks and the ablation, the LIBS spectra with and without the continuum, the intensity and the areas of the references' peaks and the concentrations of the elements given automatically by the calibration curves are all of them recorded in one Excel file. The main information of the different ablations of one sample are compared and analyzed in another Excel file. These data are also integrated in GIS software (Quantum GIS) in order to analyze spatially the results.

Analyze the whole LIBS spectra of each ablation allows the classification of each pit according to the mineralogy/chemistry given by LIBS. After that we select the "groundmass" class of the basalt. Then we keep only the pits whose rates of potassium given by the two calibrations (K normalized by Na and K normalized by O) are upper the limit of quantification.

Then a third sorting can be done when the two calibrations are used in the same spectrum. It happens that the rates of potassium given by them are really different. To avoid this problem, we sort the data to keep only those which have concentrations with less that 15% of relative difference. We can eliminate too the outliers.

To have a good understanding of the K-Ar dating with this experiment, to analyze all of the data is important. We have to study which parameter has the highest uncertainty and if the signals of K and of Ar have a positive correlation.

### ***Metrology***

The uncertainties of the whole experiment depend of each measure. The  $^{40}\text{Ar}$  is detected with a good precision because the uncertainty is only about 2.7% (cf. equation 7-4). The ablated mass is less constrained because the measure of the volume has an error of about 5% and the density can be proposed with an uncertainty of 5%. So the ablated mass could be estimated at 7% (cf. equation 7-5). If we use the technic of the abacus to determine the ablated mass, according to the first result the uncertainty could be of 9%. When the abacus will be extended and completed, we hope to reduce the uncertainty. The measure of %K with LIBS spectra is more difficult. Its uncertainties depend of many parameters and so its calibration curves indicate now that the lowest uncertainties, less than 15%, correspond to a %K of about 1.5 to 2.5%. Under and upper, the curves are less constrained and need more calibration standards.

The uncertainty of the age can be considered as the sum of all these uncertainties so about 25% but as the propagation of uncertainties is done on independent random errors, thus it can be estimated by the sum in quadrature at 13% in the best case (equation 7-7).

The limits of detection and of quantification are also important parameters (cf. Figure VII-2). The LoQ of the QMS is defined at  $3.5 \cdot 10^8$  atoms of  $^{40}\text{Ar}$  and the LoQ of the calibration of %K by LIBS are 0.6% and 1.1% respectively for the normalization by Na and by O. This LoQ is problematic in the case of the study of the martian basalt as they globally have a lower content of K.

### ***Theoretical results***

The theoretical result of this instrument must give different distributions of the plots depending on the values (cf. Figure VII-3). The %K given by LIBS should have a normal distribution with a low precision. The ablated mass and the quantity of  $^{40}\text{Ar}$  should have too a normal distribution with a better precision. Only the graph of  $^{40}\text{Ar}$  versus %K should show a normal distribution of each measure but the plot should be on a positive correlation curve described by a high correlation coefficient. If a rock has more than one usable mineralogical phase, we can work on the different phase to measure their ages, and if all the phases are supposed to have the same age, they can constraint both the age of the rock.

### ***Results***

K-Ar dating had been done on rocks with known ages. The first work has been done on the "Fourneaux" basalt, and as all the measures had been acquired, it is used as a reference for the others. Based on the reproducibility of the ablation measured on this rock, we copy its value of ablated mass on the second basalt which is similar. Based on the direct measurement of K by LIBS and  $^{40}\text{Ar}$  by QMS and this "reference" ablated mass, we will calculate the age of "Fourneaux". A third sample, granite with phenocrysts has been studied. We expect a better quality of the measurement as the phenocrysts are more homogeneous than the groundmass.

So the first used sample is the basalt "Fourneaux" and its age is about 212 Ma. 3 series of 5 ablations of 30, 60 and 90 seconds had been done. The data indicates a good reproducibility of the ablation (cf. tableau 7-1), a normal distribution of the %K and a weird distribution of the  $^{40}\text{Ar}$ . The statistics of the value of  $^{40}\text{Ar}$  per series are showing a problem as the fractional uncertainty is too high compared to the statistics of %K and of the ablated mass. The scatters in the Figure VII-5 and Figure VII-6 show that the values of  $^{40}\text{Ar}$  are always too high and are "chaotic". An observation of the thin section revealed that this rock was contaminated by thousands of fluids inclusions (cf. Figure VII-8) and so they are the reason of the high variability of the signal of  $^{40}\text{Ar}$ . Even if the age of rock is not

measurable with this instrument, it could give the composition of the gas of the inclusion fluid. Moreover, the information of the ablated mass of this sample is the first and only reference of the abacus of the ablated mass on basaltic groundmass.

“LES VIGNES” is the only martian analog sample which has been measured. Contrary to the sample “Fourneaux”, none ablated volume has been measured yet. As we expect a good reproducibility between these rocks, we give the measures of the ablated mass in same condition of Fourneaux ( $18.6 \pm 2.2 \mu\text{g}$ ) to all the pits of “les Vignes”. 50 pits had been realized. A first LIBS mineralogy sorting gives 3 classes (cf. Figure VII-9, Figure VII-10 et Figure VII-11): Groundmass (36 pits), “phenocrysts” (3 pits with all the spectra with a high Mg peak), “Iron-Mg – groundmass” (8 pits with the spectra going from the groundmass class to phenocrysts class or the opposite). The LIBS spectra of the 36 pits give a %K with the two normalizations. Here a second sorting is applied: each spectrum which has a %K under the LoQ for one of its calibrations is excluded (cf. Tableau VII-2). 8 spectra are concerned. However, the rest of the spectra can still have an important difference between the two values of %K given by the calibrations. Another sorting excludes all the spectra with values of %K with a relative difference higher than 15% (cf. Tableau VII-3) and even the outliers. Only 13 spectra respect all the condition. The average age calculated for all these 13 pits is  $195 \pm 47 \text{ Ma}$  (24%). Based on analytical uncertainties (using the average value given by each instrument for all these pits) the age is  $195 \pm 30 \text{ Ma}$  (15%) (cf. Figure VII-15). This difference should be explained by the ablated mass given here which is, as expected, underestimated. As the ages are about 20% too old, the ablated volume could be about 20% higher. In the future, the measure of the ablated mass of all these pits should correct these results by its accuracy and its precision. This difference could be explained by the mineralogy. An observation of the samples shows that there is a difference of the feldspar sizes in the groundmass: about tens of  $\mu\text{m}$  for “les Vignes” and only some  $\mu\text{m}$  for Fourneaux. Moreover, the groundmass of “Les Vignes” has a higher content in feldspar. As the first results of the ablation in feldspar show that it is easily ablated (Annexe A), the ablated volume given here should be underestimated and so the age should be overestimated.

The study of granite of 2 Ga has been done to see the ability of the instrument on phenocrysts. Ablations have been done on feldspar and biotite. However, the ablated mass of the feldspar could not be acquired and the %K is not accurate neither so for now, no further analyses will be done here on this mineral. Despite the fact that the measure of %K is not accurate on biotite, we can figure out what rock dating can be done on this mineral (cf. Tableau VII-4). Only 9 volumes are measured but their average is used for the other ablated pits. Here, there is only a mineral sorting. The fractional uncertainty (FU) of the ablated mass is only 5%. The measures of  $^{40}\text{Ar}$  indicate a FU of 14%. The %K, only given with the normalization by O which seems not appropriate to estimate the %K in the biotite

thanks the matrix effect, has an average of 2,8 %K with a FU of 24%. This value is about 3 times lower than a normal %K of a biotite. As the biotite as a content of K of about 8% determined by its stoichiometry, here we will only give this concentration to control if the age could be right if the potassium was well quantified. The scatter of the  $^{40}\text{Ar}$  and %K give a positive correlation curve which means that even if the calibration is not accurate, it gives good trends. The average age given by the "8% K" is  $2.05 \pm 0.18$  Ga (with a FU of 9%). This good precision shows that the measure on biotite could be interesting for the future if we could enhance the LIBS treatments and calibrations.

The difficulties already found, about feldspar for example, are not limits yet and must be more studied. By multiplying the data on carefully selected samples, we will enhance this measurement and the uncertainties.

# VIII. Conclusion et perspectives

## 1) Bilan

Ce travail de thèse a été accompli au laboratoire Interaction et Dynamiques des Environnements de Surface (IDES) à l'Université Paris Sud. L'objectif était de développer un dispositif expérimental dans le but de tester une nouvelle technique de datation absolue destinée à être déployée in fine à la surface de Mars. Les enjeux étaient de qualifier l'instrument en déterminant sa métrologie lors de calibrations et ses capacités lors de mesures sur des échantillons naturels. Il a fallu pour cela comprendre les effets et les paramètres les plus influents lors de ces acquisitions. Ce manuscrit relate le développement du dispositif expérimental, les calibrations des trois mesures essentielles à la datation et les premières tentatives de datation qui ont été réalisées.

### A. Développements

La première étape, la plus longue, a consisté à développer le dispositif expérimental. Le choix du matériel et l'architecture sont intimement liés aux paramètres clés de cette expérience. Les difficultés étaient nombreuses et souvent longues à résoudre. Néanmoins ce système expérimental est dorénavant fonctionnel. Adaptable, la cible peut être déplacée ou changée pour apporter de nouvelles perspectives d'étude. Le système expérimental est basé sur des appareils de différentes générations qui sont tous intégrés dans les interfaces LabVIEW ce qui multiplie les possibilités d'acquisitions, de traitements et de protocoles tout en améliorant la reproductibilité et la précision des mesures. Ces interfaces facilitent aussi le travail de l'expérimentateur dont les tâches principales lors des expérimentations consistent à vérifier et à optimiser la qualité du travail et à archiver les résultats. Ces développements techniques ont donc abouti à un système expérimental complet qui pourra être utilisé pendant plusieurs années afin d'améliorer nos connaissances et les protocoles pour la datation in situ.

Il pourra aussi être utilisé pour dater rapidement des échantillons vieux. La partie LIBS pourrait être employée pour des petits projets de cartographies chimiques, des études ponctuelles sur certaines

pétrologies et donc être un outil supplémentaire pour certains projets nécessitant une qualification de la chimie rapide, pratique et qualitative.

## **B. Effets lors de l'ablation et conséquences sur les mesures**

Avant de quantifier les mesures, il a fallu comprendre qualitativement les effets activés lors de l'ablation d'un échantillon basaltique durant plusieurs dizaines de secondes par des pulses laser à 266 nm, sous vide secondaire et à 100 mW. La longueur d'onde du pulse laser à 266 nm a limité le choix du hublot mais augmente le taux d'ablation tout en ayant une bonne reproductibilité et ce sans diffusion thermique. Le travail sous vide qui est nécessaire à la mesure de l'argon, accroît le taux d'ablation, améliore le signal LIBS en diminuant le bruit mais il diminue la taille et donc l'intensité lumineuse du plasma. L'absence de gaz permet aussi aux particules éjectées par l'ablation de se déposer sur la face interne du hublot. Ces dépôts finissent par modifier légèrement la transparence et pourraient avoir plusieurs conséquences en diminuant à la fois la puissance du laser atteignant la cible et le signal lumineux des spectres LIBS. L'éjection des particules et la libération des gaz lors de l'ablation modifient considérablement la pression ambiante : en augmentant de  $10^{-7}$  mbar à environ  $10^{-5}$  mbar en 90 secondes, la pression influence considérablement les spectres LIBS en diminuant l'intensité des pics et en particulier celui de l'oxygène à 777nm. Dans le même temps, l'ablation de l'échantillon creuse un cratère d'ablation conique dont le rapport profondeur/diamètre augmente. Ce changement de géométrie a une influence sur les spectres LIBS puisque, contrairement au cas précédent, il fait croître l'intensité des pics des éléments de la LIBS. Pour les échantillons basaltiques étudiés, les pics du calcium et du fer sont les plus sensibles à ce facteur alors que le pic du sodium est lui presque constant. Lors de l'ablation, les spectres LIBS et l'intensité des pics des éléments est donc le résultat de deux effets opposés qui se neutralisent plus ou moins. Le suivi précis et quantitatif des spectres LIBS dans ces conditions est extrêmement complexe. L'ensemble des spectres LIBS acquis lors des ablations ne sont utilisés, en raison des effets vus précédemment, que pour qualifier les différentes phases minéralogiques rencontrées et déterminer si différentes phases sont traversées lors de l'ablation. Pour mesurer le K par la LIBS, seul le premier (ou le second spectre en cas de problème avec le premier) est utilisé pour quantifier le K présent dans l'ensemble du volume ablaté car ces spectres ont été acquis dans les mêmes conditions d'ablations (pressions, géométrie de surface) que celles utilisées pour établir les droites d'étalonnage.

## C. Mesures LIBS

Les calibrations du K, Ca, Fe et Mg par la LIBS sont basées sur la mésostase des basaltes et plus exactement sur des standards géologiques fondus. Deux normalisations sont utilisées pour donner des concentrations : la normalisation par l'intensité de la raie de l'oxygène à 777 nm et par l'intensité de la raie du sodium à 588 nm. Les quantifications sont déterminées par des droites de régression. Les normalisations par le Na et par l'O ont chacune des atouts et des contraintes. Pour le potassium, la normalisation par Na est plus précise, moins sensible aux effets externes mais uniquement utilisable sur les phases contenant du sodium alors que la normalisation par l'oxygène peut être exploitée, en théorie et après calibrations, sur l'ensemble des minéralogies des basaltes. Cependant en raison des effets de matrice et d'une calibration adaptée, l'utilisation de ces normalisations sur des phénocristaux empêche une quantification sur ces phases. Les limites de détection et de quantification sur les basaltes sont relativement élevées puisque la LQ de la normalisation  $I(K766)/I(Na588)$  est de 0,6% et atteint 1,1% pour la normalisation  $I(K766)/I(O777)$ . Cela pourrait être problématique dans le cas des roches pauvre en K comme celles que l'on pourrait rencontrer sur Mars. L'erreur de mesure est inférieure à 15% (normalisation O) voire 10% (normalisation Na) pour 1,5% K.

## D. Mesures des masses ablatées

La calibration de la masse ablatée n'est encore que très peu avancée. Seules plusieurs dizaines de valeurs ont été acquises et devront être complétées par de nouvelles mesures plus précises. L'incertitude sur la masse ablatée est d'environ 8% si l'on considère que la mesure du volume est acquise avec une erreur instrumentale estimée à 5% et que l'incertitude sur la masse volumique est d'environ 5%. La mesure des volumes ablatés offre trois difficultés : (1) la profondeur de certains cratères, (2) la mauvaise réflexion des minéraux et (3) leur homogénéité qui diminue les contrastes. Malgré ces difficultés, les données fournissent deux informations majeures qui confirment les hypothèses de travail :

- *la masse ablatée est reproductible en fonction de la minéralogie*
- *la masse ablatée est proportionnelle à la durée d'ablation*
- *l'ablation est sensible à la taille des microlithes de la mésostase*

## E. Mesure de l'<sup>40</sup>Ar

La mesure de l'argon par le spectromètre de masse quadripolaire a mis en évidence les qualités de cet instrument. Sa sensibilité et sa limite de quantification calculée à  $3,6 \cdot 10^8$  atomes suffisent pour obtenir une information précise à 3% de l'<sup>40</sup>Ar. La principale difficulté est liée à la désorption des échantillons naturels et de la ligne sous ultravide qui reste importante (en millions d'atomes d'<sup>40</sup>Ar libéré par seconde) après quelques jours de pompage. En général, les campagnes de mesures se font quand la désorption a un taux inférieur à 100 millions d'atomes par seconde. Même si le rapport signal/bruit est parfois peu élevé, la régularité de la désorption lors de chaque campagne permet de la soustraire facilement.

## F. Datations

Les quelques datations qui ont pu être effectuées n'ont réunies ni les meilleures conditions, ni l'ensemble des mesures nécessaires à la datation puisqu'il manque encore souvent le volume ablaté. En théorie, dans les meilleures conditions, l'incertitude sur la mesure de l'âge est légèrement inférieure à 15%. Elle dépendra aussi de l'hétérogénéité de la roche qui dans certains cas pourrait augmenter l'incertitude. Au contraire, d'après les premiers résultats obtenus, l'incertitude sur la datation pourrait être diminuée en travaillant sur des phénocristaux bien distincts mais seulement dans le cas où la mesure LIBS du %K sur cette minéralogie est possible.

En se basant sur la reproductibilité de l'ablation, nous avons pu donner un âge à un basalte à 20% de l'âge connu. Même si pour l'instant il n'est pas juste, il sera rectifié par la mesure de ses volumes ablatés qui devraient être plus volumineux en raison de la teneur en feldspath de la mésostase. Certes, l'incertitude est encore forte et la fiabilité reste à être améliorée, mais ce n'est qu'une première datation.

Les tris des spectres sont à améliorer afin de concentrer les informations sur des phases minérales distinctes mais aussi pour consolider les mesures du K si les futures méthodes de calibrations permettent de quantifier le K de ces minéraux.

## 2) Perspectives

Le bilan exposé précédemment démontre que le système a délivré de nombreux points positifs et quelques limites qui devront être, évidemment, améliorées. Les résultats n'ont été réunis qu'en quelques mois de travail expérimental et ne reflètent pas encore ce que pourrait obtenir un système expérimental mature basé sur des années de travail et des milliers d'expériences. Pour parvenir à l'objectif d'un système expérimental de laboratoire optimal pour la datation in situ sur Mars, plusieurs points seront à améliorer :

### A. Améliorations du système expérimental

Actuellement, quelques parties du système expérimental peuvent être considérées comme abouties. Parmi celles-ci, la mesure de l'argon semble avoir atteint une bonne maturité. Elle a été longtemps l'un des points les plus complexes car cette mesure est extrêmement sensible et elle nécessite en particulier un savoir-faire de la part de l'expérimentateur. L'ensemble du système expérimental est fonctionnel même si il faut considérer que ce n'est qu'un prototype et que les instruments sont issus de générations technologiques différentes (le laser et le contrôleur de déplacement datent de 1995 alors que les équipements LIBS ont été fabriqués en 2011).

A court terme, pour assurer une bonne utilisation il faudra que les futurs utilisateurs soient bien formés, respectent les consignes de sécurité, de travail et surtout entretiennent régulièrement le matériel (en particulier le laser qui est très utilisé). Les améliorations matérielles sont à discuter. Qu'est-ce qu'elles peuvent apporter ? Que faudra-t-il recalibrer ? Etc.

Il est sérieusement envisagé par l'équipe du laboratoire de rendre indépendante cette ligne « laser » de l'autre ligne « four » qui est en cours d'élaboration. Actuellement celles-ci sont reliées pour corriger la mesure de l'argon grâce à des doses calibrées délivrées par des bonbonnes de la ligne « four ». Il faudra donc ajouter de nouveaux volumes de doses calibrées spécifiques à la ligne « laser » et les intégrer au système expérimental. Cette étape passera forcément par une ouverture de la ligne sous vide, une modification de son architecture, d'une phase de remplissage, de purification, de tests et de calibration. Cette installation sera facilitée par les interfaces LabVIEW qui sont déjà préparées à cet effet.

Les modifications à entreprendre devront surtout répondre à ces points :

### ***Mesure du %K***

Même si actuellement les différents projets (Cho et ce travail) semblent avoir à peu près une limite de quantification du %K par LIBS similaire (0,6% pour ce travail contre environ 0,8% pour Cho), il sera très important de trouver une solution technique pour améliorer cette mesure. La plupart des basaltes martiens ayant une teneur plus faible en %K. Pour ce faire, d'autres calibrations, protocoles et systèmes optiques devront être testés. Néanmoins, certains échantillons martiens, plus riches en potassium seront quantifiables avec une bonne confiance.

Une approche statistique pourrait aussi être employée à partir d'un nouveau protocole. En effet, la mesure du %K sous atmosphère martienne permet d'obtenir des quantifications de meilleures qualités et avec des LQ encore plus basses (e.g. Sallé et al., 2005, Rauschenbach et al., 2010). Sur cette base, nous pourrions imaginer commencer, avant de réaliser le travail de datation, par étudier statistiquement la chimie et le %K par LIBS. Pour optimiser les mesures, nous pourrions nous baser sur (1) de nombreux spectres LIBS en cartographiant une partie de l'échantillon et sur (2) une pression optimale en ajoutant un gaz (e.g. hélium) de façon à obtenir de meilleurs spectres. Suite à cela, nous utiliserions ces connaissances pour attribuer les teneurs en K et ses statistiques quand les spectres LIBS sont comparables à ceux obtenus lors de cette campagne. Cette approche a de nombreux avantages qualitatifs et quantitatifs. Elle pourrait répondre aux besoins de mesure en caractérisant la majorité des roches martiennes. Cette approche respecte les dimensions des mesures de datation et donc réduit les erreurs due au fait qu'un autre appareil de mesure travaillerait sur une fraction plus grande, mélangeant encore plus de phases minérales que ce qui est fait lors de la LIBS. Pour ces différentes raisons, cette approche devra surement être envisagée si nous ne parvenions pas à réduire les LQ.

Dernier point sur la mesure du K. Il sera très important d'utiliser le savoir-faire et les techniques développées par l'équipe de ChemCam pour améliorer la quantification du K sur d'autres phases minérales (plagioclase, jarosite,...).

### ***Mesure directe ou indirecte de la masse ablatée***

La mesure du volume ablaté est un point important. La mesure n'est pas facilitée par la nature de la roche et surtout il faut éviter les ablations prolongées qui produisent des cratères trop profonds pour être mesurés. Les techniques utilisées commencent à être fonctionnelles, néanmoins il faudra faire attention dans l'avenir à toujours bien définir les mêmes protocoles de mesures et à croiser les mesures sur des appareils utilisant des technologies différentes pour valider les protocoles.

Au-delà de la mesure, c'est l'interaction laser-basalte ou mieux laser-minéralogies qu'il faudra comprendre aussi bien qualitativement que quantitativement. Pour cela, de nombreuses ablations

devront être réalisées sur des pétrologies et des minéralogies variées et surtout bien définies. La compréhension de cette interaction sera sûrement l'une des clés de la réussite de ce projet.

### ***Optimiser les mesures de datation***

Il est important de rappeler que les résultats présentés dans ce manuscrit ont été établis avec un protocole défini en seulement quelques semaines et après quelques 200 ablations réalisées sur des échantillons du basalte Fourneaux, qui comme nous l'avons souligné, n'étaient pas parfaits pour la datation. C'est pourquoi à chaque campagne de tests sur des nouvelles lithologies, les erreurs de mesures et les problèmes mis en évidence ont permis petit à petit d'améliorer le protocole.

A l'avenir, il serait intéressant d'optimiser encore le protocole en conjuguant au mieux les paramètres majeurs comme :

- *la puissance laser*
- *la LTSD*
- *la durée d'ablation*
- *le taux d'ablation le plus élevé et reproductible*

La difficulté sera de trouver l'équilibre car chaque changement en vue d'améliorer une mesure a souvent de nombreuses autres conséquences qui peuvent être négatives pour les autres mesures. Par exemple, l'augmentation de la puissance de laser pourrait améliorer le taux d'ablation et donc augmenter le volume ablaté et la quantité d'atomes d'argon à mesurer. Néanmoins cette augmentation aura des conséquences sur les spectres LIBS qui seront légèrement différents, sur la quantité de matériel éjecté, sur la difficulté de la mesure du volume ablaté si celui-ci est trop profond, sur le risque de shielding du faisceau laser, etc.

## **B. Discussion sur les objectifs scientifiques et sur la faisabilité**

L'objectif d'obtenir une datation absolue des roches martiennes avec une incertitude relative inférieure à 15% est, d'après ces résultats, sérieusement envisageable. Les résultats acquis indiquent un potentiel fort pour un âge basé sur des mesures directes. Les approches sont nombreuses et beaucoup n'ont pas encore été explorées. Autre point positif : les technologies employées ici sont proches d'être utilisables ou déjà utilisées sur Mars.

La miniaturisation et la spatialisation de l'instrument de datation est en cours d'étude à la NASA pour le projet KARLE, ce qui démontre l'engagement de l'équipe. Pour mieux comprendre l'approche envisagée pour la miniaturisation et l'intégration de l'instrument dans la structure MSL, il est conseillé de se référer au « proposal » pour MSL 2020 qui sera sûrement accessible en 2014.

Les objectifs scientifiques d'instruments utilisant des technologies telles que la spectrométrie de masse quadrupolaire pour la quantification des gaz et la LIBS pour la chimie et le travail à distance offrent une palette scientifique très variée en plus des objectifs de datation. Mis en place sur un rover, cette combinaison instrumentale pourvoit une approche scientifique performante. L'intérêt d'intégrer une « extension » dédiée à la datation offre une plus-value indéniable à cette architecture instrumentale.

L'une des difficultés est liée à la qualité pétrologique des échantillons. Même si le système expérimental est optimal, les résultats seront influencés par les échantillons de roche présents sur Mars. Le choix de l'échantillonnage est crucial pour la majorité des études géologiques et plus encore pour la datation. Sur Terre, les échantillons prélevés en milieu volcanique sont considérés souvent comme complexes car le terrain est souvent difficile d'accès et le choix nécessite une bonne connaissance pétrologique et des besoins instrumentaux. Si sur Terre on prélève les échantillons de plusieurs kilogrammes, sur Mars, quelques grammes à dizaines de grammes seulement seront récupérés. Il faudra aussi, du fait des contraintes de spatialisation, réussir à produire des datations optimisées avec moins de tris et donc avec moins d'ablations. Dans ce travail, peut-être ¼ des données sont utilisées pour dater réellement l'échantillon. Il sera important, sur Mars, de produire des âges avec moins de pertes.

### **C. Cas des datations réalisées par MSL Curiosity (Farley et al., 2013)**

MSL Curiosity n'a pas été préparé n'y prévu pour réaliser des datations in situ, cependant Farley a proposé d'utiliser SAM pour produire les premiers estimations d'âges absolus en se basant sur la méthode K-Ar. C'est une approche très similaire à celle entreprise 10 ans auparavant sur Beagle 2 puisque les scientifiques ont utilisé des instruments présents mais non préparés pour la datation. Il n'y a pas de méthode définitive pour mesurer le K puisqu'aucune mesure directe sur la phase de travail ne peut être réalisée. Néanmoins, à partir de la composition minérale déterminée par CheMin et par APXS et en se référant aux teneurs en potassium de chacune de ces phases (mesurée sur Terre), la concentration moyenne en  $K_2O$  est estimée. Cette approche est très perfectible. Dans le cas de cette tentative, le  $K_2O$  est ainsi estimé à  $0,50 \pm 0,08$  % (soit 16% RSD). La masse fondue est évaluée à  $135 \pm 18$  mg (13% RSD) grâce à des expériences sur un modèle de laboratoire et ainsi la teneur en  $^{40}Ar$  se situe à  $11,95 \pm 1,71$  nmol/g (14% RSD). Deux mesures (« Cumberland » et « John Klein ») sur des roches des marnes de Sheepbed ont indiqué un âge de  $4,21 \pm 0,35$  Ga (soit 8% de RSD).

Globalement trois points sont à discuter pour la qualité de la mesure. Le premier se rapporte à la méthode pour la mesure du K. Actuellement il n'y a pas de mesure directe du potassium. C'est un sujet à améliorer surtout quand l'on souligne que la méthode utilisée qui consiste à définir la composition minéralogique et à utiliser la teneur en potassium de ces minéraux pour déterminer une moyenne globale du  $K_2O$ . C'est clairement le type de point démontrant que la mesure de datation in situ n'avait pas été anticipée. Le point suivant porte sur le calcul des incertitudes qui est assez éloigné de la rigueur suivie lors de ce travail de thèse. Ils proposent des calculs basés sur la méthode Monte Carlo ce qui réduit l'incertitude d'âge (RSD) à 8% alors que le calcul d'incertitude basé sur ce travail aurait donné environ 21%, ce qui est radicalement différent sur l'interprétation des âges et la réussite des mesures.

L'autre point porte sur l'échantillonnage. La mesure d'âge a été réalisée sur des marnes et plus précisément sur des sédiments marneux (mélange d'argile et de poussières basaltiques) qui sont issus de zone au-delà des remparts du cratère et qui auraient donc été transportés et ensuite sédimentés dans cette partie de l'intérieur du cratère. Sur Terre, la méthode K-Ar n'est pas réalisée sur ce type de lithologies sédimentaires car ces roches ne présentent pas la possibilité d'une datation précise en raison de l'incertitude de la mise à 0 du chronomètre. Les marnes sont principalement datées par d'autres méthodes comme l'U-Pb qui décrivent d'autres phénomènes géologiques. De plus, pratiquement aucune datation K-Ar avec des âges aussi vieux n'a été obtenu sur les roches terrestres car de roches aussi vieilles sont extrêmement rares.

Il a aussi, en complément de cette étude, utilisé les isotopes d' $^{36}Ar$ ,  $^{21}Ne$  et  $^3He$  qui sont des produits des bombardements de rayons cosmiques pour déterminer la durée d'exposition des roches à la surface de Mars à  $78 \pm 30$  Ma. Ce type d'étude est réalisé avec SAM et est typiquement le type de mesure que pourrait aussi réaliser l'instrument développé lors de cette thèse.

Une des questions intéressantes est de savoir si l'instrument développé au cours de cette thèse aurait eu les capacités pour « dater » une telle roche. La réponse est oui. Nous aurions pu faire une mesure directe du K, qui est pratiquement au niveau de la LQ de la normalisation par Na et/ou nous aurions pu procéder de la même façon qu'eux pour estimer le K (en utilisant d'autres instruments de mesure). L'ablation aurait été rapide vu la nature de la roche et le volume aurait été facile à estimer vu les quelques tests qui ont été effectués sur ce type de roche (tests réalisés mais non rapportés dans ce manuscrit) et vu la teneur en  $^{40}Ar$ , le quadropole aurait facilement pu le quantifier.

## D. Description d'une future mission

En se basant sur l'hypothèse que la future mission MSL 2020 embarque un instrument de datation, voici une description simplifiée de la mission :

### *Choix du site d'étude*

Avant chaque mission, les sujets scientifiques les plus discutés sont : quels sont les objectifs scientifiques de la mission ? Où la mission a-t-elle le plus de chance de répondre à ces objectifs ?

Les premières limites sont directement liées avec les possibilités d'atterrissage du rover. Il doit être sur une région martienne répondant à des critères de base tels que :

- *Une latitude basse (<45°)*
- *Une altitude inférieure à 1000 m au-dessus du datum martien*
- *Une région plane avec peu de rochers de grandes dimensions pour l'atterrissage*
- *Une zone d'étude située à proximité de la zone d'atterrissage et étant accessible au rover*

Dans le cas d'un rover pourvu d'un instrument pour la datation, la mission pourrait avoir une orientation plus « géologique » que la majorité des missions actuelles qui sont principalement orientées vers la recherche des traces révélant une époque où Mars fut « habitable ». Néanmoins, ajouter une donnée « âge » sur des roches ayant possiblement été mis en place sur une planète Mars « habitable » sera un atout indéniable. L'approche « géologue » consistera dans un premier temps à étudier des affleurements rocheux, où les roches en place indiquent un contexte et permettent après étude une analyse plus fine de la géologie et de l'histoire locale. Actuellement, les rovers découvrent des basaltes mais ils sont pratiquement toujours sous la forme de poussières ou de blocs erratiques. Les affleurements à chercher pour la datation K-Ar sont d'origine volcanique et non sédimentaires. Les basaltes, andésites et autres roches volcaniques issues de coulées et d'épanchements (épisodes mettant le chronomètre K-Ar à 0) sont les cibles privilégiées pour les datations.

Deux grandes orientations sont envisageables :

- *la première, a priori la plus probable pour les missions de type MSL, consistera à compléter les données d'une mission ayant pour but de déterminer la période d'habitabilité de Mars, ou même des traces anciennes de vie et de dater les roches qui seront sur ce site.*
- *La seconde orientation consisterait à étudier un volcan ou plusieurs coulées d'épanchements afin d'améliorer les méthodes de datation par comptage de densité de cratère et la compréhension géochimique d'un système volcanique.*

Nous allons nous intéresser au deuxième cas. Dans le cas de l'étude d'un volcan, la mission devra être choisie de façon à pouvoir accéder à différentes coulées volcaniques en un minimum de parcours. L'intérieure d'une caldera serait optimale pour avoir un bon ratio « coulées volcaniques différentes/surface à étudier ». Mars possède de nombreux volcans à caldera, malheureusement, ce

sont en général de grands édifices volcaniques ayant une altitude supérieure à la limite nécessaire à l'atterrissage et qui devraient donc être inaccessibles.

Quelques sites peuvent être désignés comme des sites potentiels comme les abords du flanc du sud d'Olympus Mons, d'Apollinaris Mons, etc. La limite de cette option est qu'elle risque de n'apporter que des informations scientifiques que pour un édifice volcanique, et ce en particulier si les dimensions des coulées sont trop réduites pour qu'elles soient datées de façon optimale par comptage de densité de cratères.

L'autre approche consisterait à étudier des plus grandes coulées basaltiques issues d'épanchements. Quelques sites comme les flancs Nord-Ouest du volcan Albor où se trouvent aussi les coulées du système d'Elysium ou encore les plaines Ouest de Daedalia Planum (cf. Figure VIII-1 et Figure VIII-2) pourraient répondre à ces critères. Sur place, le trajet devra être optimisé pour que le rover atteigne les sites d'études de chaque épanchement. En recoupant les âges donnés par la datation K-Ar et par la méthode de comptage de densité de cratère on améliorera probablement cette dernière.

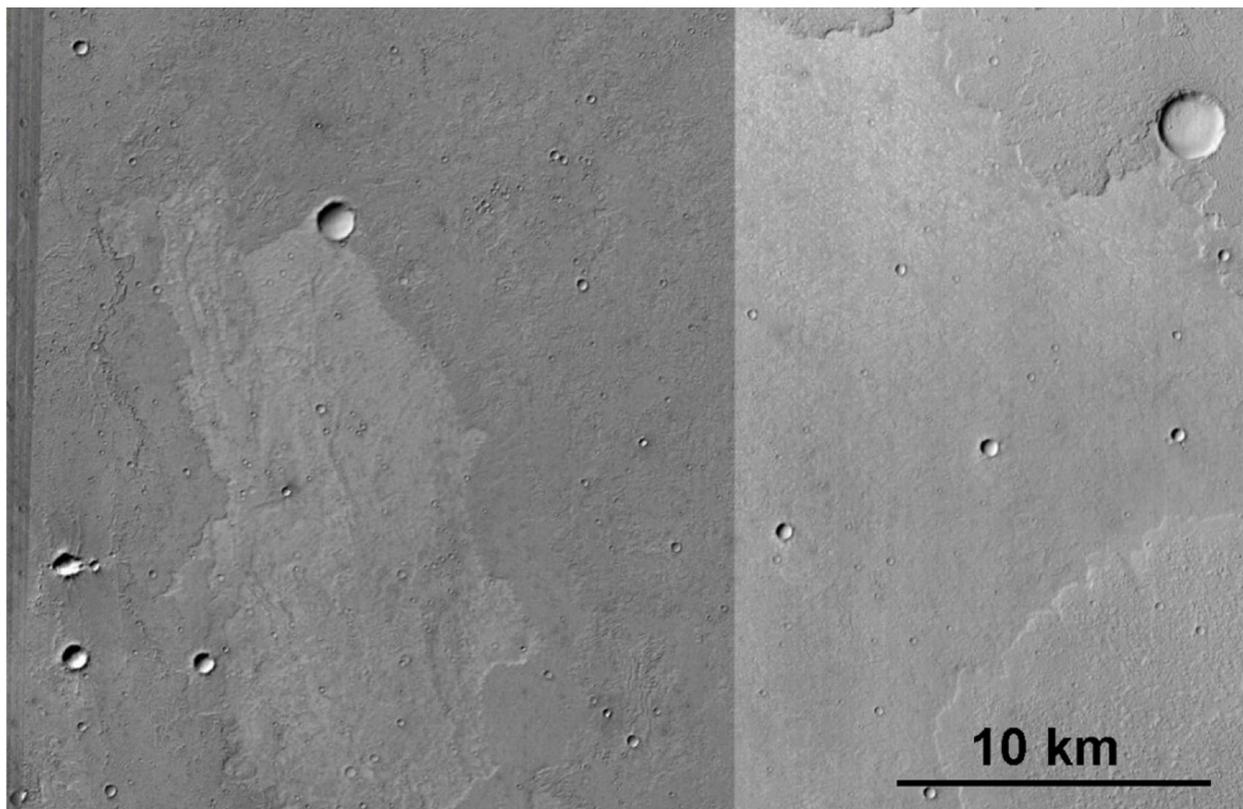


Figure VIII-1. Détail de la surface de Daedalia Planum. On note la présence de plusieurs épanchements basaltiques. Google Earth avec fond CTX. Credit: ESA/DLR/FU Berlin (G. Neukum). Image NASA/USGS.

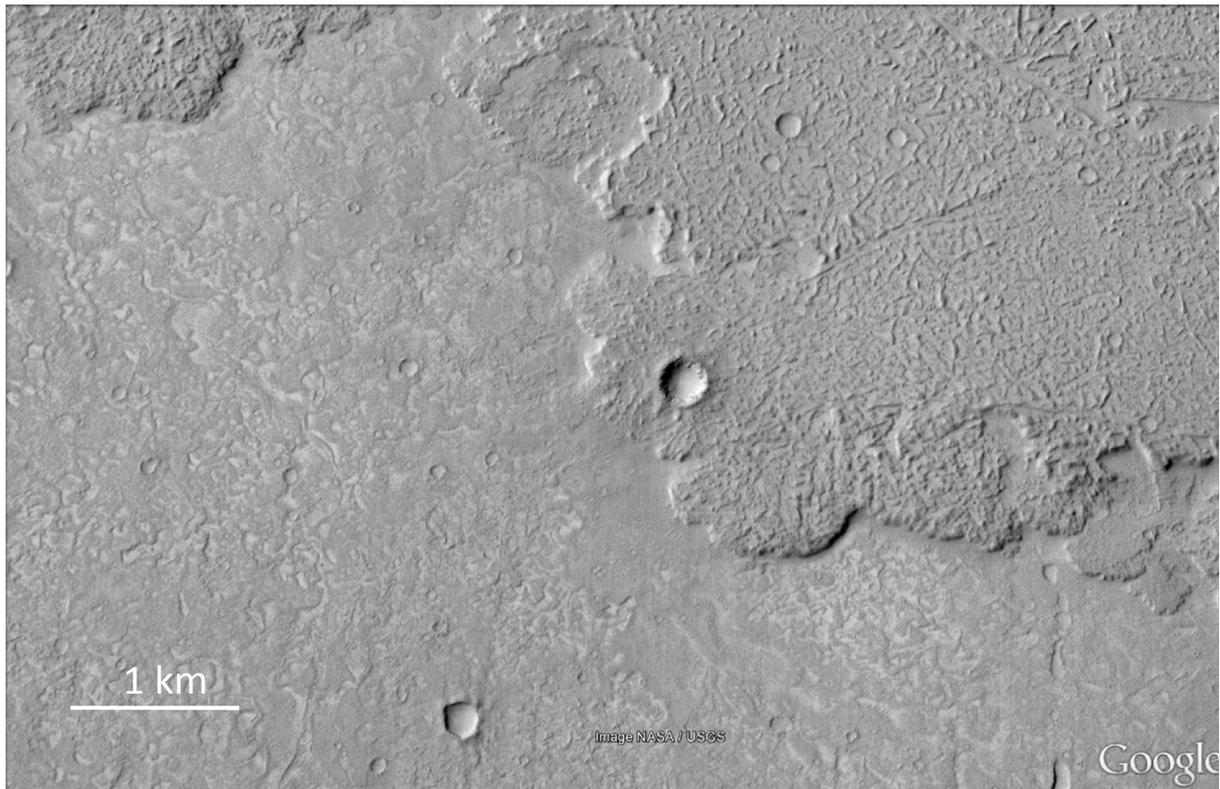


Figure VIII-2. Détail d'épanchements basaltique sur Daedalia Planum. On notera la rugosité de la surface. Image Google Earth/NASA/USGS

Cependant comme nous le montre les figures suivantes (cf. Figure VIII-3 et Figure VIII-4), sur Terre, il existe des régions ayant des morphologies relativement proches même si, comparées aux surface martiennes elles sont extrêmement jeunes. On note en particulier sur la Figure VIII-3 que les zones de contact entre 2 coulées, qui sont des zones d'intérêt, le relief et la configuration du sol pourraient être problématiques. Sur la Figure VIII-4 on voit plus précisément la nature à la surface de la coulée qui est ici très accessible.

Sur Mars, le choix du site reposera en bonne partie sur l'accessibilité des zones d'études. Car en effet, les champs volcaniques martiens sont souvent marqués par figures géomorphologiques pouvant représenter des difficultés pour les déplacements des rovers tels que des cratères météoritiques, des tumuli, des « lava ridges », des grabens et des knobs de plusieurs dizaines de mètre de dimension.



Figure VIII-3. Détail de coulées en Ethiopie à proximité du volcan Alu, Ethiopie. Image Google Earth.

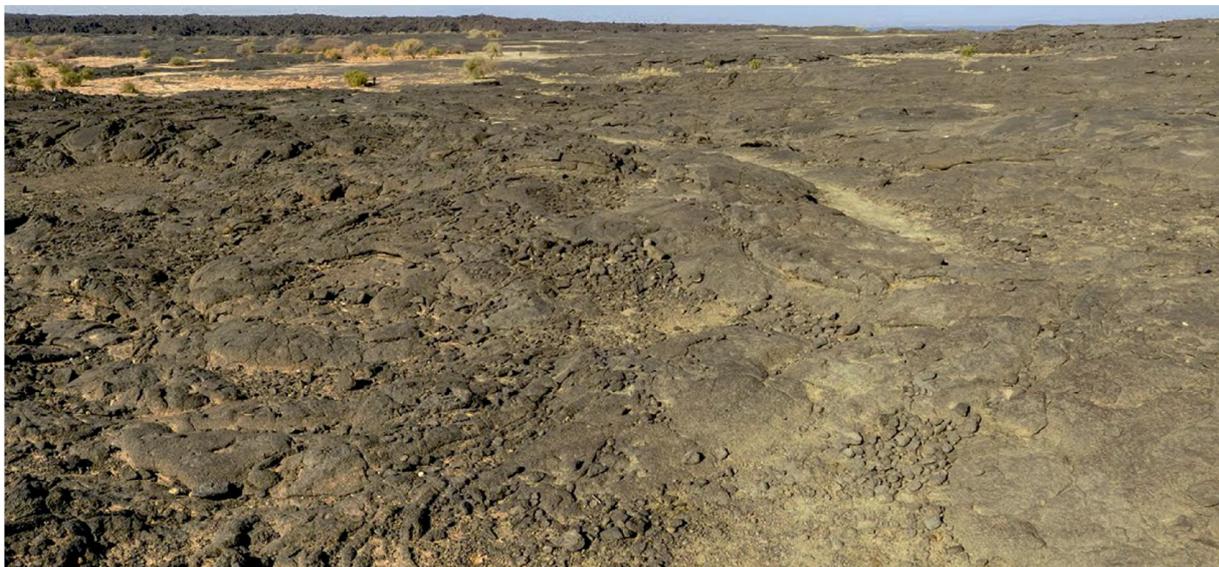


Figure VIII-4. Surface d'une coulée basaltique à proximité du volcan Erta Ale, Ethiopie.

### ***Critère de sélection des échantillons***

Une fois arrivé sur le site d'investigation, les caméras et les instruments d'analyse à distance comme CHEMCAM seront essentiels pour analyser le site et déterminer quels échantillons sont les plus appropriés pour la datation. Les données issues de caméra et CHEMCAM suffisent puisqu'elles répondent très rapidement aux questions scientifiques de bases qui sont :

- *Est-ce que l'échantillon est une roche volcanique ? ( → CAMERA, CHEMCAM)*
- *Est-ce une roche qui contient du potassium (+estimation) ? ( → CHEMCAM)*
- *Est-ce une roche ayant subie peu d'altération ? ( → CAMERA, CHEMIN)*
- *Le prélèvement est-il réalisable et accessible avec les outils du rover ? ( → CAMERA)*

Les meilleures cibles seront sûrement étudiées par une gamme plus large d'instruments. L'idée étant d'avoir la définition la plus précise et la plus complète possible de l'échantillon. L'instrument de datation sera un grand pourvoyeur de données puisqu'il fournit des données spectrales LIBS et de gaz (<sup>40</sup>Ar entre autres).

### ***Protocole simplifié de la datation in situ***

Le protocole, qui est largement dépendant des outils et des instruments du futur rover, devrait s'articuler sur ces points :

- *Sélection des échantillons (cf. ci-dessus)*
- *Prélèvement (simple de galet ou par forage dans la roche)*
- *Préparation (tronçonnage ? dépoussiérage ? ...)*
- *Mise en place dans la chambre d'ablation*
- *Tirs laser LIBS (étude statistique, minéralogique, détermination du %K)*
- *Pompage*
- *Protocole de datation*

### ***Faisabilité***

Les très récentes tentatives de datation par MSL démontrent l'intérêt très fort pour accéder à cette information. Il faut maintenant démontrer que ce type d'instrumentation est réalisable. CHEMCAM et SAM sont parmi les deux instruments les plus complexes et les plus lourds ayant été déployés sur Mars. Le protocole simplifié précédent ne traduit qu'une partie des besoins et des difficultés et surtout ne les détaille pas. Le prélèvement et la préparation de l'échantillon nécessiteront des outils spatialisés spécifiques

L'un des points les plus délicats sera le système qui assurera l'étanchéité du dispositif sous vide. Le milieu poussiéreux dû au régolite martien et la répétition des opérations d'ouverture et de fermeture feront que ce métal mou finira par ne plus être étanche, ce qui réduira les performances voire empêchera toute nouvelle mesure de datation. Comme actuellement il est difficile de définir la durée de vie de ce type d'appareil, il faudra avancer dans les étapes du projet pour pouvoir répondre clairement à ces questions.

## E. Bilan

Le développement produit lors de cette thèse est orienté pour produire des âges sur des roches volcaniques. Les premiers résultats de ce prototype sont très encourageants et incitent à poursuivre les développements et les investigations dans cette perspective de datation in situ. Si le projet aboutissait, plusieurs limites seront à prendre en compte comme les limites technologiques qui sont propres à l'instrument. Les techniques utilisées (LIBS, QMS, observations micrométriques) auront toujours des incertitudes de mesure relativement élevées et produiront donc des âges avec une précision moyenne (peut être entre 8 et 15% de RSD). Ce qui reste néanmoins très intéressant pour étudier la planète Mars. Il y aura aussi les limites géologiques en fonction du choix du site d'exploration martienne. Ce choix, à la fois scientifique et politique, aura de grandes conséquences sur les datations et sur les analyses que l'on pourra en déduire. Ainsi, si le futur MSL 2020 se retrouve dans un même contexte géologique que Curiosity, c'est-à-dire au fond d'un cratère remplis de sédiments lacustres, il sera quasiment impossible de produire des datations significatives. Si un instrument de datation est sélectionné pour le payload du prochain MSL, l'équipe scientifique devra impérativement prendre en compte des contraintes inhérentes à la datation absolue par la méthode K-Ar au risque de perdre l'atout scientifique qu'apporte cette mesure.

# Conclusion and future work

## 1) Result

This Ph.D thesis has been accomplished at the laboratoire “Interaction et Dynamique des Environnements de Surface” (IDES) at the Université Paris Sud. The goal was to develop an experiment in order to validate if a new K-Ar dating method could realize absolute geochronology at the surface of Mars. The stakes were to characterize the instrument, to determine its metrology and to show its possibilities on natural samples. It was also necessary to understand the effects of the most influential parameters during the acquisition. This manuscript describes the development of the experimental device, the calibration of the three main measures for rock dating and the first attempts that have been made.

### A. Development

This longest work was focused on the development of this new experiment. The choice of the material and of the architecture is related to the UV wavelength of the laser. Obviously, there were many difficulties to solve. Despite these problems, the experiment is now 100% functional. The system can evolve depending to new cell of ablation, ideas of protocol, etc. The LabVIEW programs help to enhance and to upgrade the whole instrument. It multiplies the possibilities of acquisitions, treatments and of protocols. It also enhances the reproducibility and the accuracy of many measures. More than that, the user can work very easily with these numerical commands.

The experimental setup could work on other projects of geochemistry by mapping with LIBS many different samples. Some tests had already been done and had shown many interesting informations about limestone, shutter cones or even more on septaria. These studies could be qualitative, fast and with a accurate preparation, they could give quantitative information about the chemistry of the various target.

## B. Effects during the ablation and consequences on the measures

Before any quantification, we studied mechanisms that happen during the ablation of a basaltic sample in high vacuum during tens of seconds by a 266 nm UV laser at 100 mW. The UV wavelength of the laser beam increases the rate of ablation, its reproducibility and in the same time avoids the thermic diffusion. The high vacuum, necessary to the argon measurement, upgrades the rate of ablation and its reproducibility. This pressure has also effects on LIBS spectra as it decreases a lot the intensity of signal even if it increases the signal to noise ratio. The absence of gas allows the plasma deposit on the glass of the viewport. This deposit decreases the transparency and it should have consequences on the laser power reaching the sample and on LIBS signal intensity. The vaporized molecules and the released gas increases the pressure from  $10^{-7}$  to  $10^{-5}$  mbar during 90 seconds of ablation. This evolution influences the LIBS spectra by decreasing the intensity of the peaks and particularly the oxygen peak at 777nm. At the same time, the ablation of the sample digs a conic pit and so its depth to diameter ratio increases. The change of geometry has a high influence on the LIBS spectra. But contrary to the previous effect, it increases the intensity of the peaks in the LIBS spectra. The calcium and iron peaks are the most sensitive contrary to the sodium which is quite constant. During the ablation, the LIBS spectra and the intensity of the peaks are so the result of the two both opposite effects. The accurate and quantitative survey of all the LIBS spectra during these conditions is highly complex. During an ablation, the LIBS spectra are only used to describe if the chemistry of the ablation changes, thus showing if a second mineral phase is ablated or not. To measure the concentration of potassium, only the first and second (if there is a problem on the first) are used. These spectra are the only one which had been acquired in the same environmental parameters as the calibration LIBS spectra.

## C. LIBS

LIBS calibration of K, Ca, Fe, and Mg are based on the groundmass matrix made with fused geological standards. Two normalizations have been used to give the concentrations: by normalizing the intensity of the peak of interest by the intensity of the oxygen peak at 777 nm or by the sodium peak at 588 nm. Concentrations are given by the calibration curves. The two both normalizations have advantages and problems: Na normalization has a better precision and is less sensitive to many external parameters but it can only work on mineral with Na. The O normalization should work on all the minerals of the basalt. However, using it on phenocrysts of feldspar or of biotite (on another

rock) induces over or underestimations. The limit of detection and of quantification are relatively high because the normalization  $I(K766)/I(Na588)$  is 0.6% and reach 1.1% for  $I(K766)/I(O777)$  normalization. This could be problematic as we have to work on poor in K basalts on Mars. The uncertainty of this K measure is lower than 15% for O normalization and even under 10% for Na normalization when the concentration of K is about 1.5%.

#### D. Ablated mass measures

The calibration of the ablated mass is still unfinished. Only some few tens of data had been acquired and so they must be completed. The uncertainties are about 7% if we consider that the instrumental error is 5% and density error is 5%. The measurement of the ablated volume is facing three challenges: (1) the depth of some craters (2) the low reflection of minerals and (3) the homogeneity which reduces the contrast. A new protocol is prepared and so we will metallize the surface of the rock in order to enhance the reflection and so upgrading the quality of the measurement. Despite these difficulties, the data confirms important information to this method:

- *the ablated mass is reproducible and depends on the chemistry / mineralogy*
- *the ablated mass is proportional to the duration of the ablation*
- *the ablation depends on the size of the crystals of the groundmass*

#### E. $^{40}\text{Ar}$ measures

The limit of quantification is about  $4 \cdot 10^8$  atoms and the uncertainty is about 2%. The main difficulty is linked to argon's desorption of the sample. This desorption could be high (about hundreds of millions of  $^{40}\text{Ar}$  atoms released per second) and needs days of pumpage. The K-Ar dating protocol is done only when this rate is under a hundred millions of atoms per second. Even is this signal to noise ratio is low, desorption is very constant and so can be easily subtracted.

#### F. K-Ar dating

The age measurements acquired during this work had never been made with all the best conditions and only few ablated volume have been acquired. In theory, with the best conditions, the uncertainty of an age measurement should be about 15%. It would also depend on the heterogeneity

of the rock which should increase the uncertainty. Some minerals, like biotite should enhance the precision of the measure if LIBS treatments and calibrations could give an accurate concentration of their K.

Nevertheless, this work has proved the potential of the experimental setup and of the reproducibility of ablation. Using a “standard” of ablated mass from the first basalt to another, we found an age with a shift of 20% on the true age. Even if it is not accurate now, it will be corrected by the measurements of each ablated volume which should be more voluminous as the groundmass has a higher content of feldspar. Uncertainty is still high and the accuracy has to be improved, but it is the first work done.

The LIBS spectra sorting have to be upgraded to focus the information on chosen minerals. They also have to be enhanced in order to give more accurate K quantifications on different minerals.

## 2) Future

The results shown previously indicate that the experiment has many strong points and some limits that will have to be crossed. These data had only been acquired in some few months and should need more works to show where the real limits of the experimental setup are. To reach all the goals with have to make an “in situ absolute geochronology instrument”, some few points will have to be enhanced:

### A. Upgrading the experimental system

At the end of this work, some parts of the experiment can be considered as finished like the measurement of argon. During a long time it was really difficult but now the system is efficient and highly sensitive. Future users will have to receive a good education about this material in order to avoid any problems as this QMS is fragile. The education of future users will have to be serious. The use of the laser is dangerous and it needs to be carefully understood.

The enhancement of the material will have to be talked. First, the team will split the two lines of measurement used here (laser and oven). So it will be necessary to add to the ultrahigh vacuum line a volume to deliver calibrated volume of argon. This should be done by the future main user. He will have the advantage that some LabVIEW programs had already been prepared at this purpose.

The enhancements should mainly answer to these points:

### ***%K measures***

Even if almost of the project concerning the measurement of %K by LIBS under high vacuum on basalt are giving almost the same LOQ (0.6% for this work, 0.8% for Cho et al.), it will be very important to find some solutions in order to upgrade this measurement. Other optics, architecture, pressures, will have to be tested.

A statistical approach could also be used. For example a first campaign of LIBS measure at the martian pressure could give better quantitative results (e.g. Sallé et al., 2005, Rauschenbach et al., 2010). Then we could reuse the value of K and the shape of the spectra in order to compare them to the spectra of the ablation done for the absolute geochronology. So by having many points, a better pressure and so better result we could induce better age.

The experimental knowledge of the ChemCam team will be really important in order to enhance the measurement on other geological samples and mineralogies.

### ***Direct or indirect measurement of the ablated mass***

The measure of the ablated volume is really important. Most of the time, it is not helped by the optical properties of the minerals which are too dark or too white to give a good contrast. If the pit is too deep, it increases the difficulty of the measure. For the next measurements, it will be really important to determine a strict protocol of the measurement which will be confirmed by the same measurements based on other technologies in laboratories.

More than the measurement, it is the basalt-laser interaction or even more the mineral-laser interaction which will have to be understood qualitatively and quantitatively. For this, many ablations of pits will have to be done. The accuracy of the age will highly depend on this measurement so it will be one of the key of the success of this project.

### ***Optimization of the geochronological measurement***

It is important to remember that the results had been obtained on a protocol determined with only 200 ablations on a “not so good” sample. Even if the protocol is not perfect, any change will have different consequences on the other measurements. In the future, it will be interesting to enhance the protocol by adjusting these major parameters:

- *The laser power*
- *The LTSD*
- *The duration of the ablation*
- *Find the higher and reproducible rate of ablation*

## B. Discussion about the scientific goals and the feasibility

The target to obtain in situ absolute geochronology with a RSD less than 15% is, based on the previous results, closed to be achieved. The results show a high potential with direct measurements and only few approaches had already been done.

By using these technologies (QMS, LIBS), the instrument is also a “swiss army knife” of the scientific investigation as it provides many options and many subjects of study. By adding age on rocks, we are also giving a very important sense to the study. It is important here to add that the highest difficulty will be to choose the best sample to do absolute geochronology.

The quality of the sampling is already a problem for the studies on Earth. The sampling must be done carefully by geologist. The nature of the rock and its chemistry can have influence on the measurement especially if the rock had suffered from weathering, tectonics, etc. Then, contrary to the terrestrial samples, collected by kilograms, the martian samples will only weigh some tens of grams. This increases the difficulty and the importance of the sampling. And so, on this little sample only few measurements will be done. Thus it will be important to enhance the ratio of the sorted data to be analyzed. If now it is a ratio of  $\frac{1}{4}$ , it will be important to reach ratios of  $\frac{1}{3}$  or  $\frac{1}{2}$  and so avoiding less loss.

## C. In situ radiometric dating on the surface of Mars by Farley et al. (2013)

MSL Curiosity did not have been prepared for in situ radiometric dating. Nethertheless, Farley proposed to the MSL team to attempt this kind of measurement. Based on the K-Ar method (and on cosmogenic isotopes) they had measured the age of mudstone in the Gale Crater. They measured  $^{40}\text{Ar}$  with SAM and %K based on CheMin and AXPS data. Basically, the sample (powdered) is put in an oven in order to get fused. They estimate the mass fused at  $135 \pm 18$  mg, which is main error on the measurement of argon ( $11.95 \pm 1.71$  nmol/g, RSD: 14%). The potassium is estimated, based on the minerals found in the sample and their mixing ratio. The potassium given is estimated at  $0.5 \pm 0.08$  % (RSD: 16%). Two measures had been done on the samples called ‘Cumberland’ and ‘John Klein’ and they provide an in situ radiometric dating of  $4.21 \pm 0.35$  Ga (so 8% of RSD!).

Some few points have to be discussed about this work. The first is about the method of the K measurement. It shows clearly that they do not have any ways to directly measure the K on the sample and so they used different smart combination. It shows that in situ radiometric did not have

been prepared (carefully) before the launch. The uncertainties, based on the Monte Carlo method, clearly underestimate the uncertainties. Based on the basic method of propagation of error used in this work, the uncertainties should have been about 21% which is clearly different for the analysis of the result.

Another question should be asked about the sampling. The mudstone used in this experiment is a mixed of clays and of basaltic dust. Contrary to the volcanic rocks used for radiometric measurement, this rock is clearly a mix of various minerals coming from the exterior of the crater. The analysis of this kind of rock is based on so many hypothesis that they are hard to be taken very seriously. On Earth, mudstones are studied most of the time by other methods which most of time show the movement of the rocks in the crust.

One of the most interesting questions will be to know if the experimental system developed during this work would have been able to do the work and to obtain the same result on this sample (not powdered). The answer is positive. The LIBS, after calibration on the same kind of matrix, could have given the rate of potassium. Some experiment (not detailed in this work) had been done on limestone and the LOQ of potassium on these kinds of rocks seems to be lower than on basalts. The ablation will be done easily and the volume could be estimated quite easily thanks to the optical properties of this rock. And then, when we see the content of  $^{40}\text{Ar}$ , the QMS could have measured it easily too.

#### **D. Description of a future mission on Mars in order to do in situ radiometric measures**

If MSL 2020 brings an in situ radiometric instrument on its payload, many things should be thought. The landing site will have to be chosen by following the “classical” rules given by the gravity and the engineering possibilities of the landing.

There will be two main options. The first, and the more expected, will be a landing in an area for research of evidences of the life in the past. These areas are not the best places to do in situ radiometric measures. For this case, MSL Curiosity is the best example that could be given. And so, maybe the future rover will sample the same kind of rocks, and thus will give the same problems on the analyses of the age. The second option will be really different and will have for target the volcanic areas. In this case, two approaches are wished. The first could be to study a volcano and the geochemistry of the basaltic flows. This target will be hard to get because most of the volcanoes are away from the different landing areas. The second approach will be easier to reach. The target will be an area where several large basaltic flows can be studied. If the large flows are estimated for different

ages, it will be better. Areas like the West Plains of Daedalia Planum (cf. pictures VIII-1 and VIII-2) could be some nice target. There, the scientific goals will be to study the geochemistry of these basalts and to do in situ radiometric age on each of them. The large flows have to be study with crater density counting in order to rely in situ radiometric ages and crater density counting. By doing this, the measurement should give a lot of information to enhance the crater density counting models.

Then, the following step will be the criteria for the choice of the sampling. In these areas, the choice will be easier as the surface should be quite homogeneous. However the different cameras and an instrument like CHEMCAM will be necessary to find quickly the right samples. A simplified protocol to do measure the age of the rocks could be:

- *Detection of the sample*
- *Sampling (a sample of the size of a little pebble)*
- *The sample is put in the ablation cell*
- *LIBS studies (determination of the %K by doing tens of spectra)*
- *Pumpage of the cell*
- *Radiometric measurement protocole*

The very new measure of rock ages shows the high interest of the scientist for the data. We have now to demonstrate that the experiment can work because it uses two of the more complex instruments and technics sent on another planet (SAM, CHEMCAM). The simplified protocol show up here describes some step but does not shows all the problems that will have to be solved. The sampling and the preparation will needs very specific tools. One of the main difficulties will be sealing of the cell. The system will have to be opened and closed several times but the metal of the sealing will lose its ability to seal.

## **E. Result**

The development produced during this thesis has been done to estimate the age of basaltic rocks. The first results are interesting and indicate a lot of potential. If the project reaches the TRL 10, then the instrument will have to well understand. The technics used (QMS, LIBS and micrometric observation) will have quite high uncertainties which will provide an age with an uncertainty between 8 to 15 %. However, it still very interesting for martian data. There will be many problems due to the nature of the samples. The choice of the landing site will be very important concerning the value of the data that could be obtained. Thus, if MSL 2020 will find the same geological context as Curiosity, the age result will receive the same doubt about their meaning. So, if MSL 2020 is provided by an instrument dedicated to the measure of the age, the team will have to choose very carefully the landing site.



# IX. ANNEXES

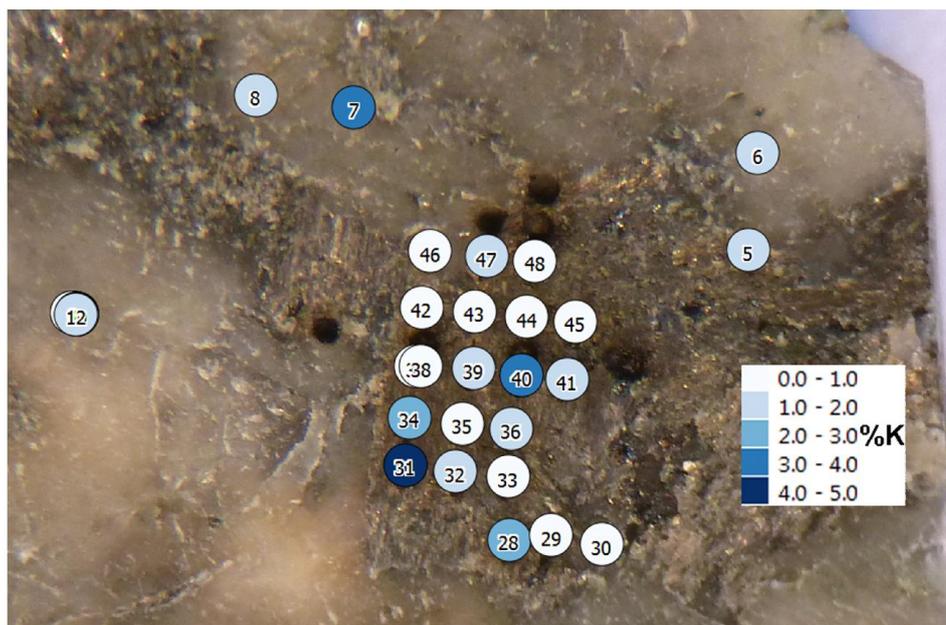
## Annexe A

### Détails des mesures d'ablations sur l'échantillon 9813M-2.

Le tableau reprend les données acquises par les deux instruments de mesures. Les premiers spectres de chaque ablation sont comparés sur les deux figures suivantes.

Actuellement, l'information la plus importante apportée par cet échantillon est que le volume et la masse ablatée sur les phénocristaux de feldspaths est plus important (~200  $\mu\text{m}$  de profondeur) que sur les phases microcristalline de la mésostase (~150  $\mu\text{m}$  de profondeur pour l'échantillon « Fourneaux »).

Les spectres « 42 » et « 46 » sont typiques des feldspaths avec la raie du Na caractéristique. Les autres spectres sont plus complexes. Les « 44 » et « 45 » sont quasi-identiques et le « 39 » semble plus riche en Ca. Ces trois spectres pourraient être classés dans une catégorie « amphibole ». Tous les autres spectres sont très semblables entre eux avec un pic du magnésium assez intense. La particularité est que la raie du potassium de tous ces derniers spectres est extrêmement variable allant d'une valeur de 0% à plus de 4% selon la normalisation par la raie de l'O.

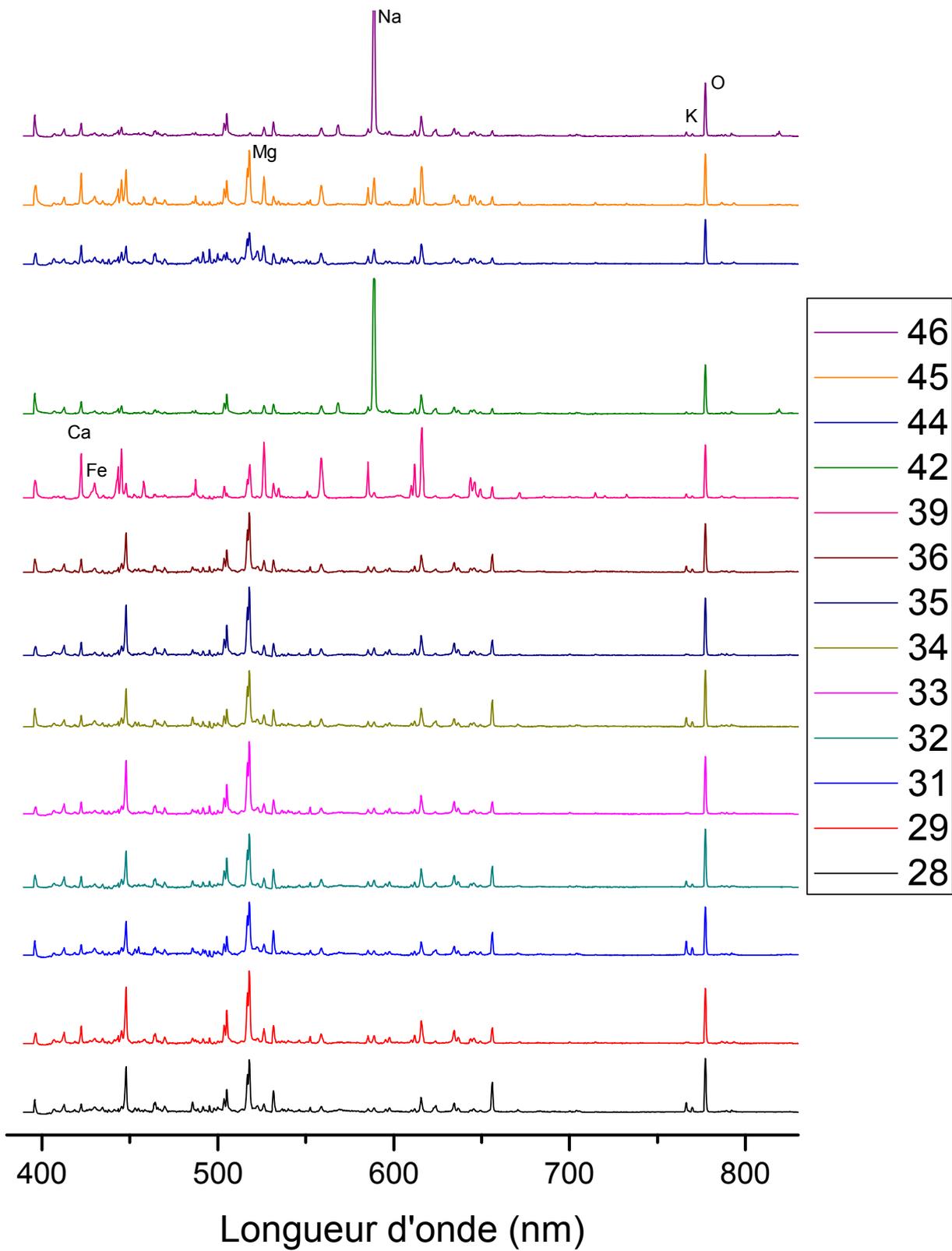


Répartition des ablations pour la datation sur l'échantillon 9813M-2.

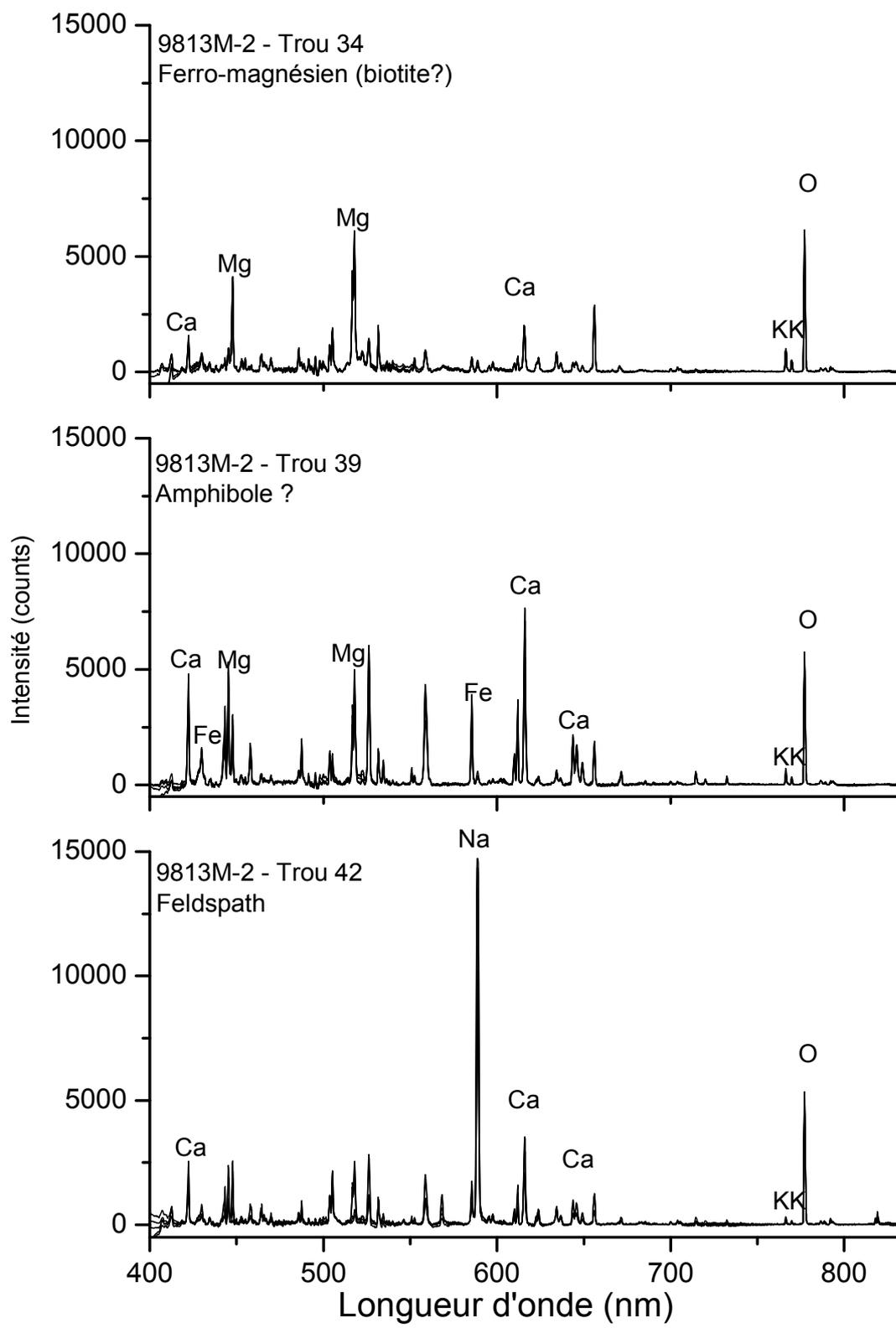
Dimensions et statistiques des volumes et masses ablatés de l'échantillon 9813M-2 ( $P_{\text{laser}} = 10$  mJ, durée ablation = 30 sec). Les nominations sont des hypothèses basées sur les spectres et sur l'observation visuelle.

# cratère d'ablation	Minéralogie proposée	$Z_{\text{max}}$ Keyence ( $\mu\text{m}$ )	$Z_{\text{max}}$ Interf. ( $\mu\text{m}$ )	Volume Keyence ( $10^6 \mu\text{m}^3$ )	Volume Interf. ( $10^6 \mu\text{m}^3$ )
28	Ferro-magnésien	73	92	1,5	1,7
29	Ferro-magnésien	61	58	0,9	1,6
31	Ferro-magnésien	74	98	1,5	1,7
32	Ferro-magnésien	85	90	1,9	1,8
33	Ferro-magnésien	49	50	1,1	1,7
34	Ferro-magnésien	73	81	1,7	1,5
35	Ferro-magnésien	57	76	1,3	0,7
36	Ferro-magnésien	79	83	1,7	1,6
39	Amphibole	134	152	3,1	2,9
42	Feldspath	157	172	2,9	3,1
44	Ferro-magnésien 2	85	90	1,8	1,4
45	Ferro-magnésien 2	89	89	1,4	1,3
46	Feldspath	207	277	3,8	4,3

<b>Ferro-magnésien:</b> <b>(8 points)</b>	MOYENNE	72,5 ± 13	80 ± 15	1,5 ± 0,3	1,5 ± 0,3
	Ecart-type (RSD)	(18%)	(19%)	(23%)	(21%)
	AAR ( $\mu\text{m}/\text{pulse}$ )	~0,24	~0,27	-	-
<b>Feldspath :</b> <b>(2 points)</b>	MOYENNE	182 ± 36	224 ± 74	3,3 ± 0,6	3,7 ± 0,9
	Ecart-type (RSD)	(19%)	(33%)	(19%)	(23%)
	AAR ( $\mu\text{m}/\text{pulse}$ )	~0,61	~0,75	-	-
<b>Densité :</b> <b>2,7 ± 0,15</b>	Masse ablatée moyenne ( $\mu\text{g}$ )	-	-	9 ± 1,7	10 ± 2,3
	Taux d'ablation (ng/pulse)	-	-	30 ± 6	33 ± 8



Ensemble des spectres LIBS des ablations étudiés du 9813M-2.

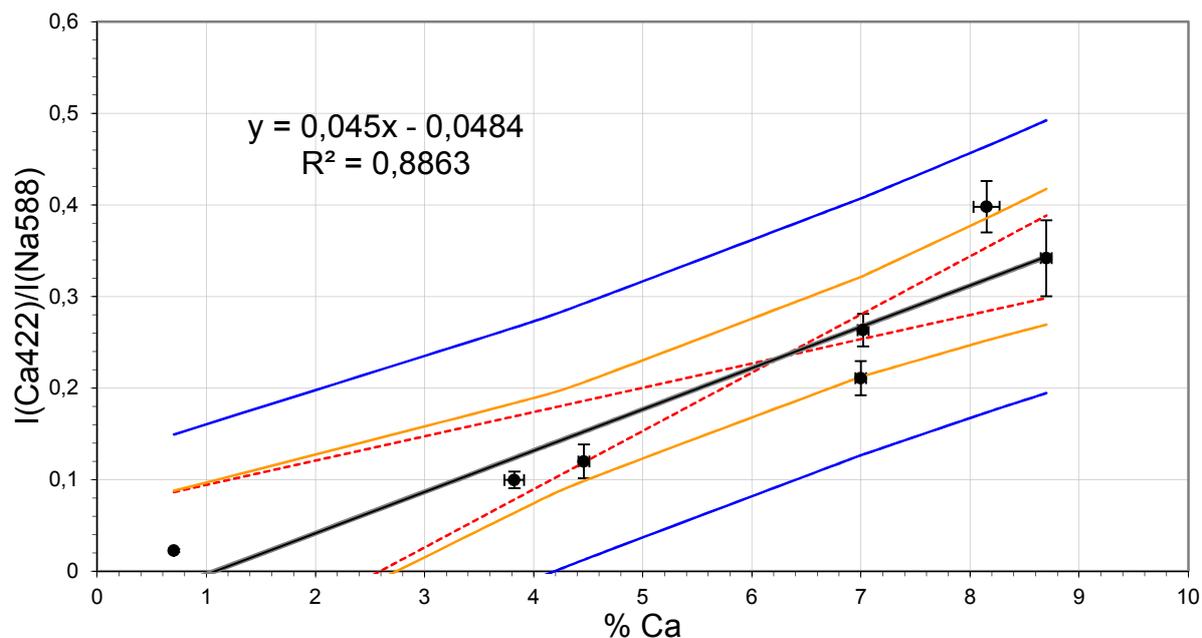


Comparaison des 3 spectres LIBS traités des cratères d'ablations 34, 39 et 42 de 9813M-2. On note les différences spectrales entre les minéralogies proposées.

## Annexes B

Calibrations LIBS des éléments majeurs Ca, Fe, Mg selon les normalisations par Na (558 nm) et par O (777 nm).  $P_{\text{laser}} = 100 \text{ mW}$ ,  $P = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  au début de chaque acquisition de spectre.

### Calibration du calcium par le pic du sodium

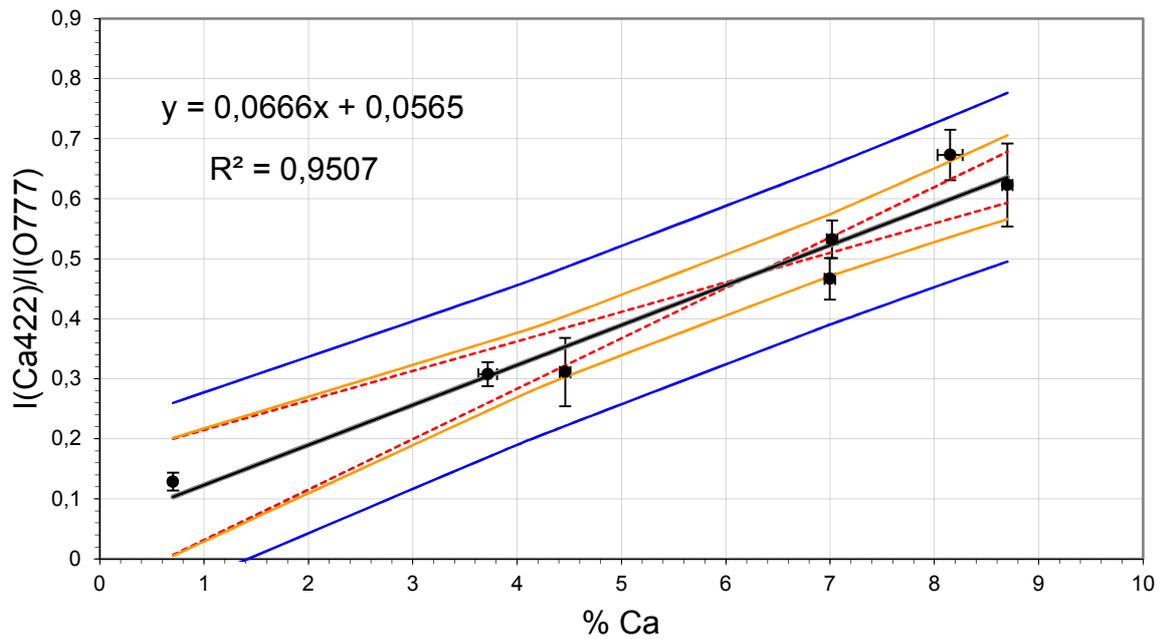


Droite de régression de  $I(\text{Ca}422)/I(\text{Na}588)$

Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Ca}422)/I(\text{Na}588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std ( $1\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std ( $1\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Ca}422)/I(\text{Na}588)$ Regr. Linéaire	0,045 $\pm$ 0,0072 (16%)		-0,0484 $\pm$ 0,0452 (93%)		3,02 ; 9,05
$I(\text{Ca}422)/I(\text{Na}588)$ mesuré	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4
%K moyen	3,57	5,54	7,5	9,47	11,44
% incertitude estimation moyenne	38	18	17	20	23
% incertitude prédiction à 95% de confiance	84	52	39	35	33

### Calibration du calcium par le pic de l'oxygène.

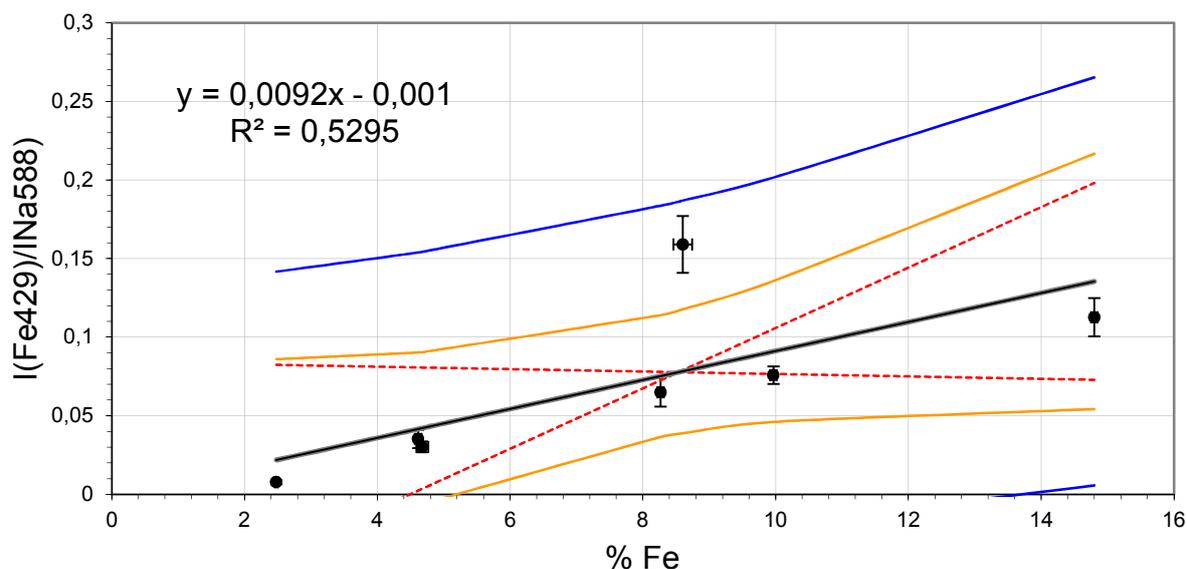


Droite de régression de  $I(\text{Ca}422)/I(\text{O}777)$

Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Ca}422)/I(\text{O}777)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Ca}422)/I(\text{O}777)$ Regr. Linéaire	0,0666 $\pm$ 0,0068 (10%)		0,0565 $\pm$ 0,0425 (75%)		1,91 ; 5,74
$I(\text{Ca}422)/I(\text{O}777)$ mesuré	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
%K moyen	2,4	3,76	5,18	6,61	8,04
% incertitude estimation moyenne	47	22	13	11	11
% incertitude prédiction à 95% de confiance	90	53	37	29	25

### Calibration du fer par le pic de sodium.



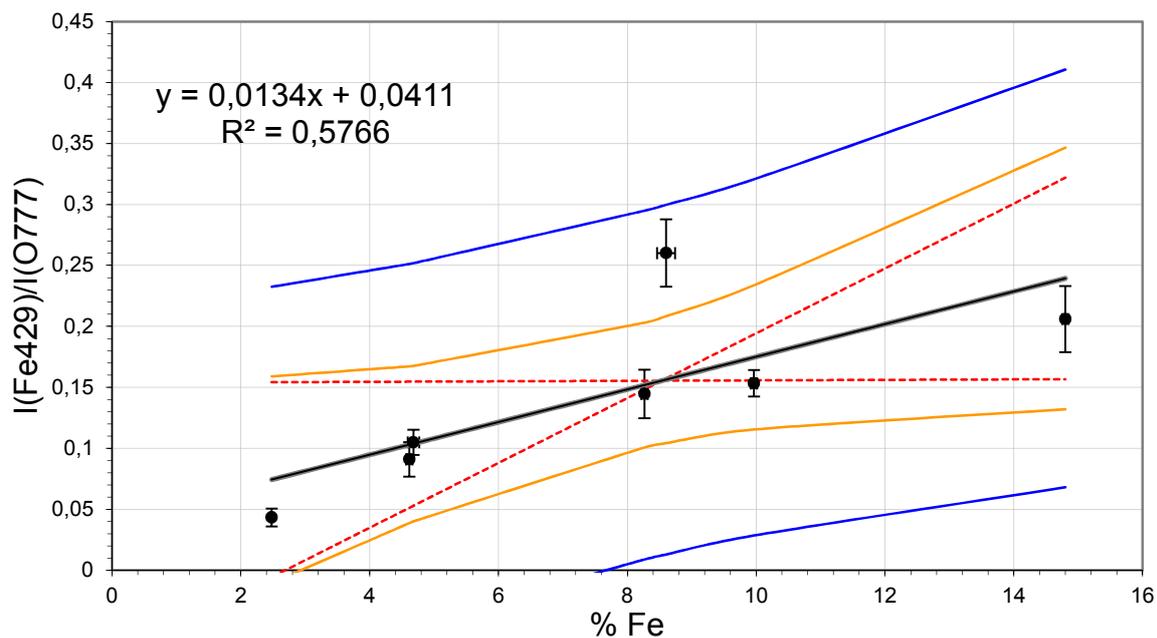
Droite de régression de  $I(\text{Fe}429)/I(\text{Na}588)$

Il semble y avoir un problème avec l'échantillon BHVO2 lors de l'acquisition des signaux des pics de Fer puisque qu'ils sont très écartés de la droite de régression qui passe pratiquement par tous les autres points. Sans ce point le coefficient de corrélation des autres étalons est de 0,989 et l'équation de la droite est :  $y = 0,0083x - 0,0077$ . Sa LD est de 1,29%.

Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Fe}429)/I(\text{Na}588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Fe}429)/I(\text{Na}588)$ Regr. Linéaire	0,0092 $\pm$ 0,0039 (42%)		-0,0009 $\pm$ 0,0332 (3388%)		10,8 ; 32,41
$I(\text{Fe}429)/I(\text{Na}588)$ mesuré	0,03	0,06	0,1	0,13	0,16
%K moyen	5,37	7,09	9,39	11,12	12,84
% incertitude estimation moyenne	72	43	38	43	50
% incertitude prédiction à 95% de confiance	165	120	93	84	80

### Calibration du Fer par le pic de l'oxygène.

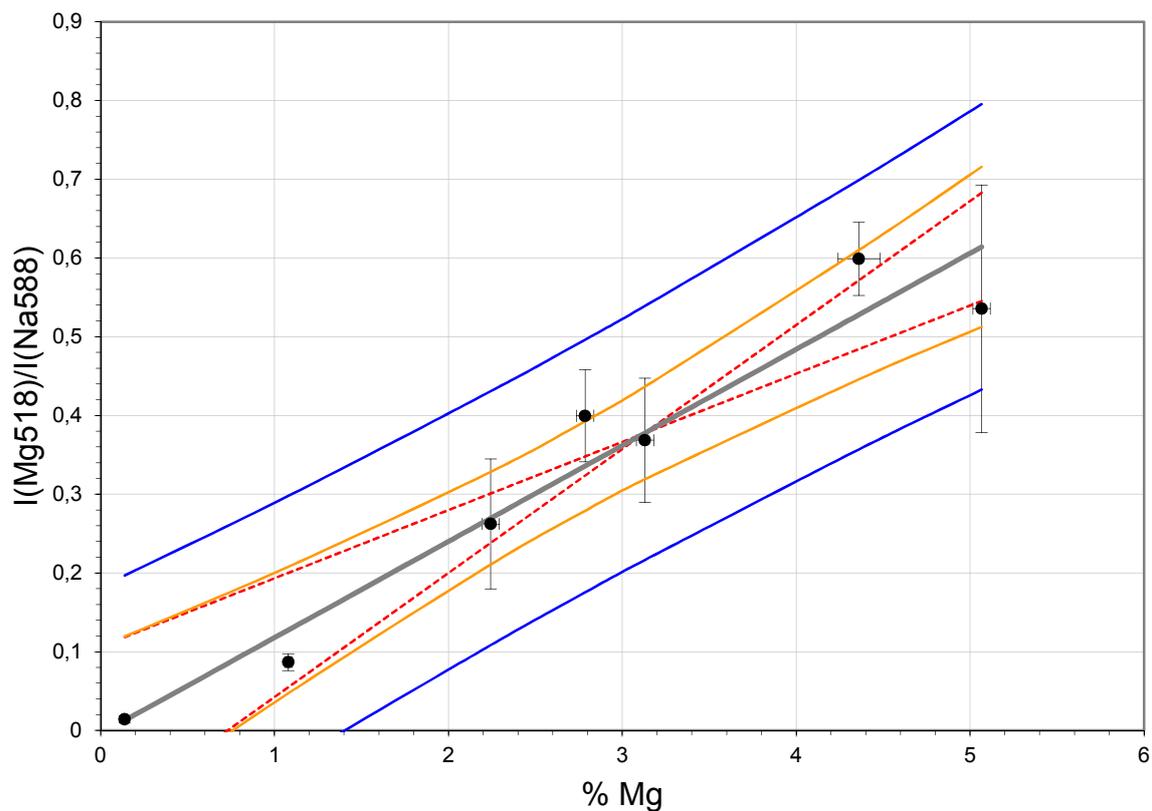


Droite de régression de  $I(\text{Fe}429)/I(\text{O}777)$

Tableau IX-1. Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Fe}429)/I(\text{O}777)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Fe}429)/I(\text{O}777)$ Regr. Linéaire	0,0134 $\pm$ 0,0051 (38%)		0,0412 $\pm$ 0,0438 (106%)		9,82 ; 29,45
$I(\text{Fe}429)/I(\text{O}777)$ mesuré	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
%K moyen	3,61	5,77	7,91	10,07	12,22
% incertitude estimation moyenne	135	59	36	37	44
% incertitude prédiction à 95% de confiance	250	144	102	84	76

## Calibration du magnésium par le pic du sodium.

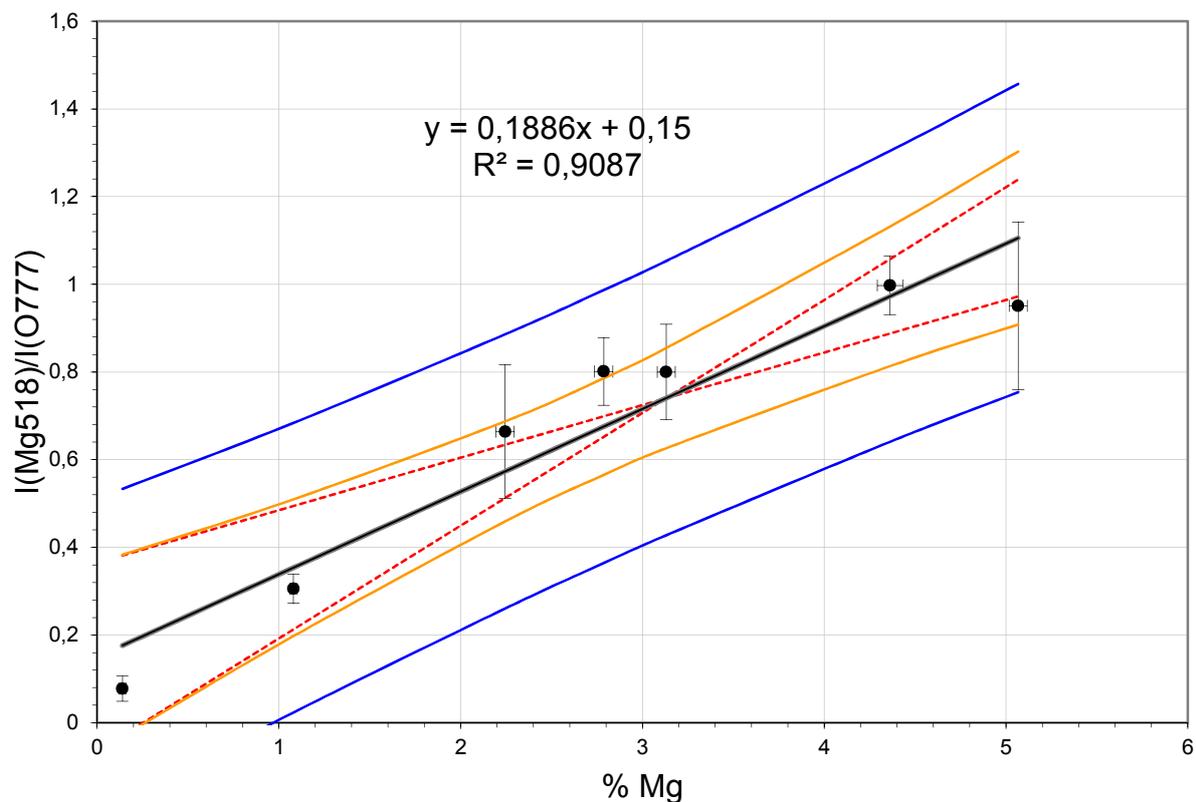


Droite de régression de  $I(\text{Mg}518)/I(\text{Na}588)$

Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Mg}518)/I(\text{Na}588)$

	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Mg}518)/I(\text{Na}588)$ Regr. Linéaire	0,122 $\pm$ 0,0138 (11%)		-0,0043 $\pm$ 0,0431 (1002%)		1,06 ; 3,18
$I(\text{Mg}518)/I(\text{Na}588)$ mesuré	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4
%K moyen	3,57	5,54	7,5	9,47	11,44
% incertitude estimation moyenne	38	18	17	20	23
% incertitude prédiction à 95% de confiance	84	52	39	35	33

## Calibration du magnésium par le pic de l'oxygène.



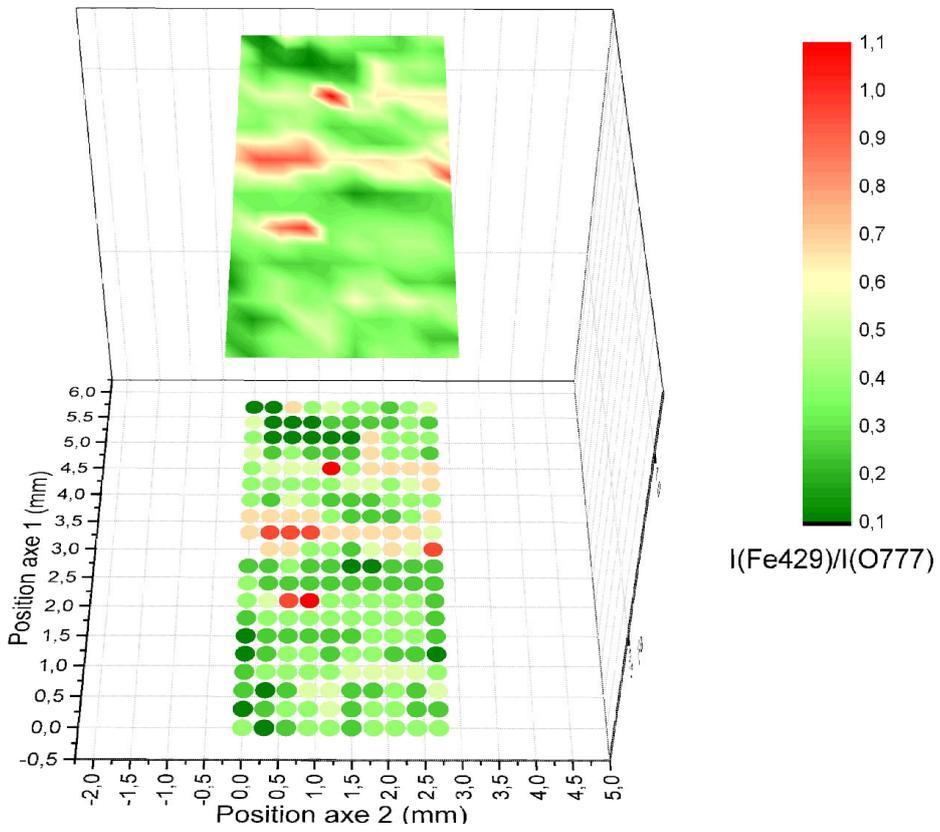
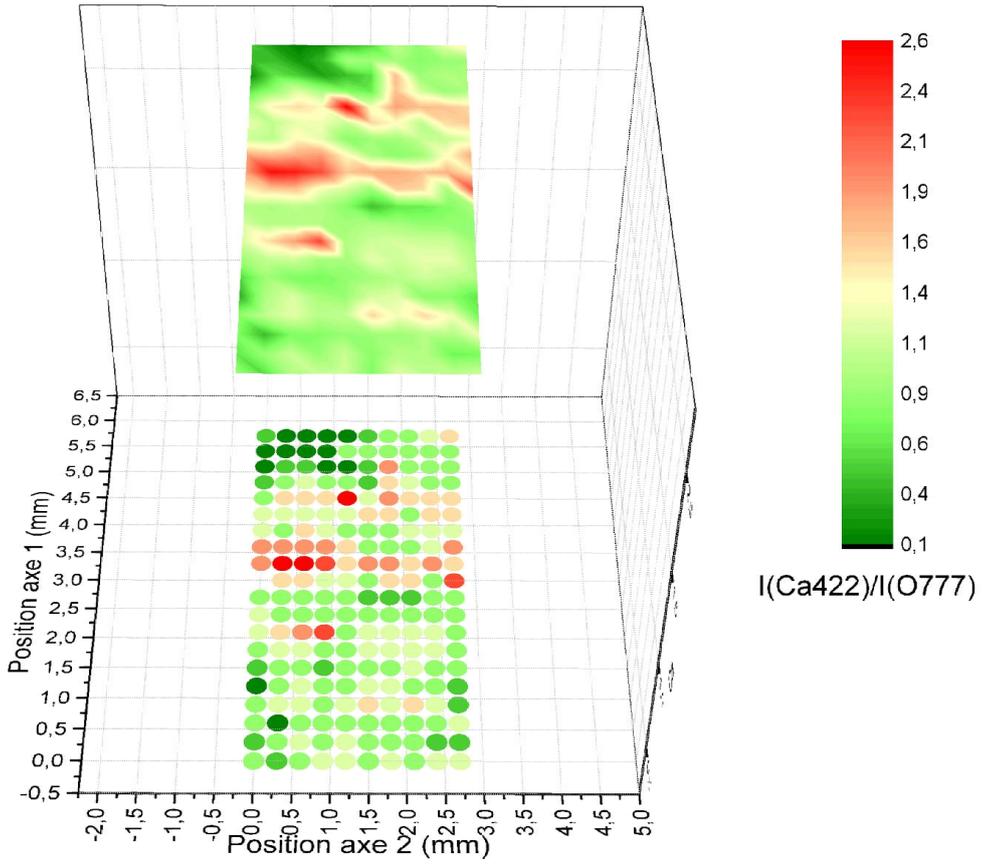
Droite de régression de  $I(\text{Mg}518)/I(\text{O}777)$

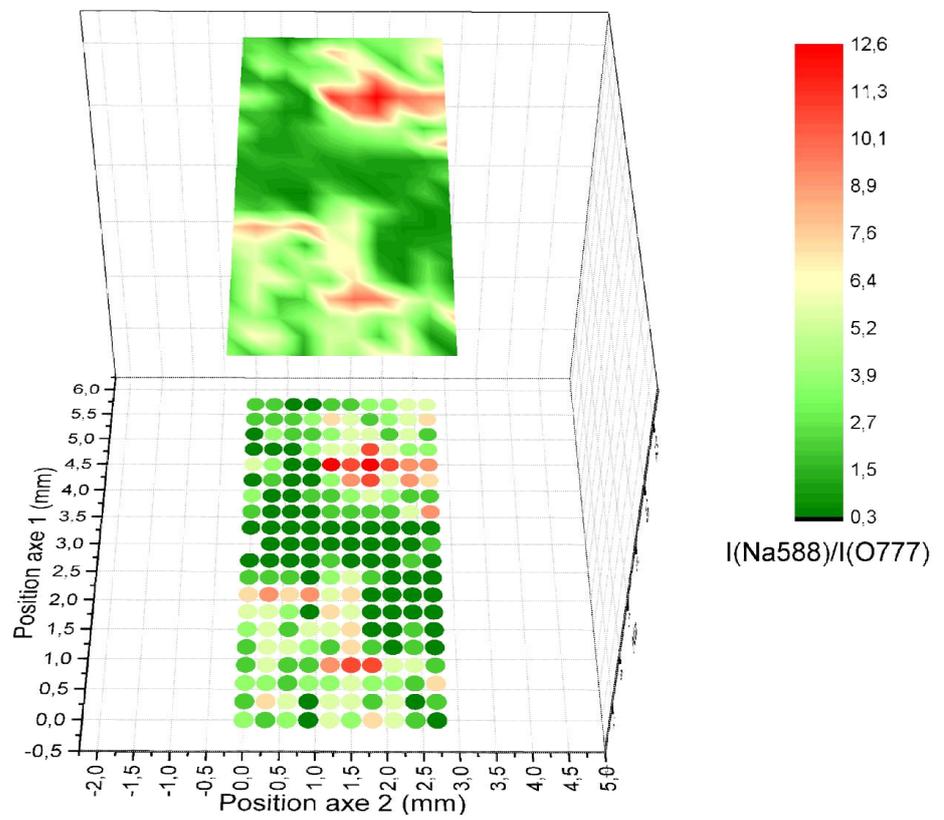
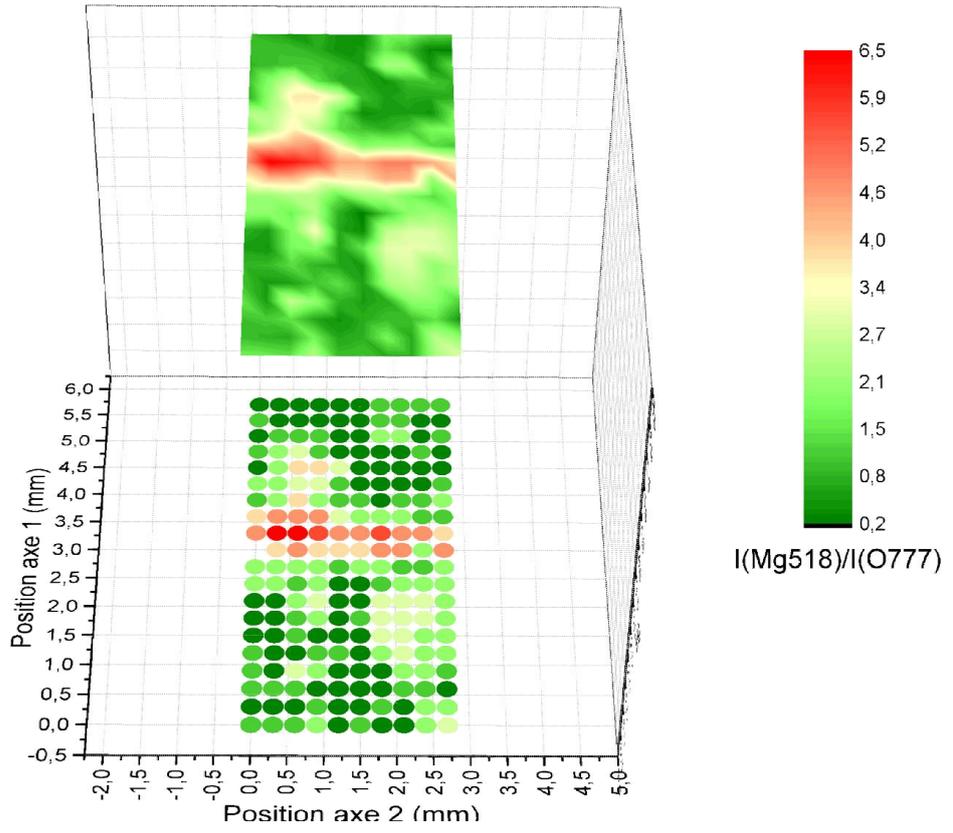
Paramètres et incertitudes de la droite de régression de  $I(\text{Mg}518)/I(\text{O}777)$

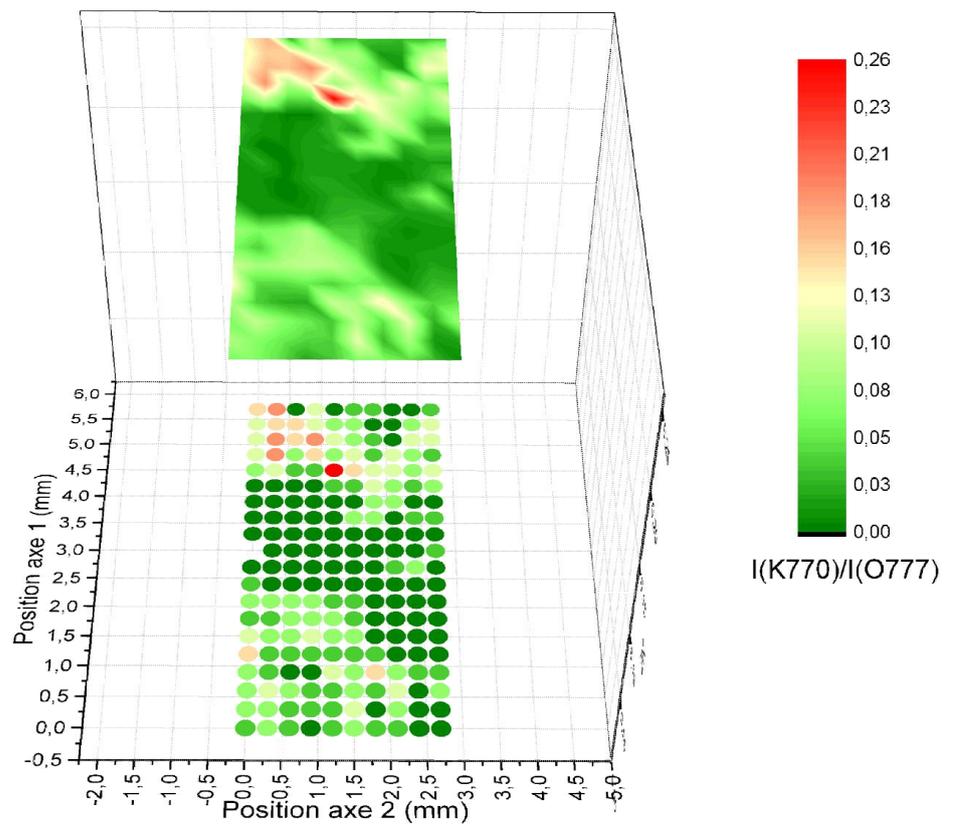
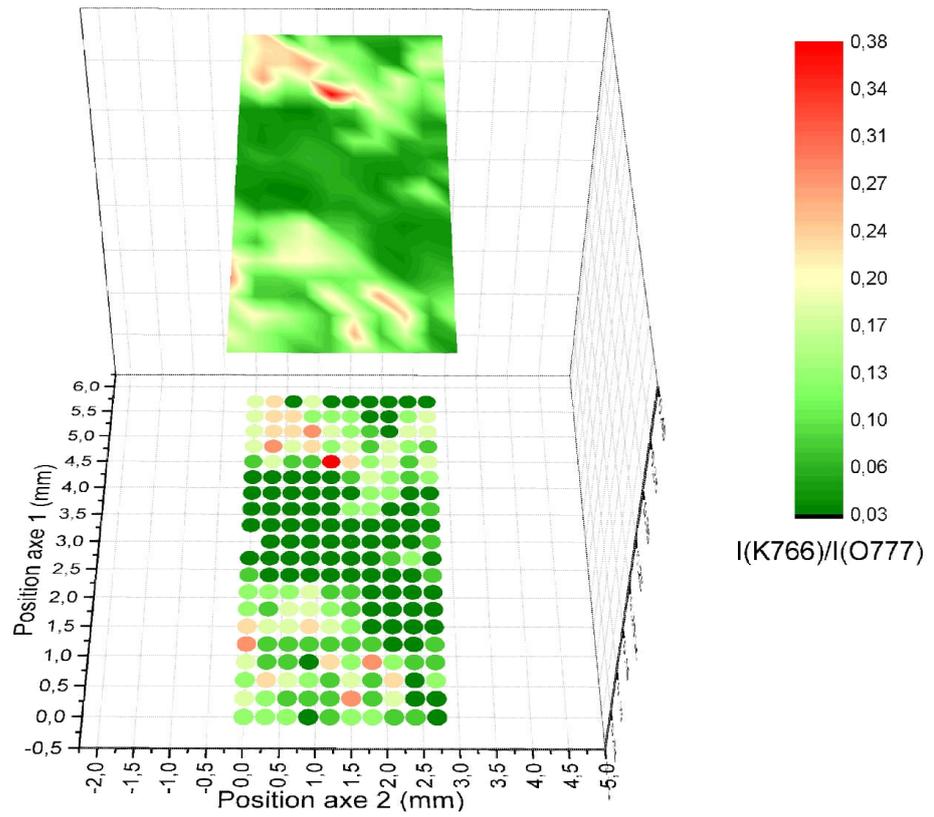
	Pente (a1) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		Intercept (a0) Valeur $\pm$ std (1 $\sigma$ ) (RSD)		LD ; LQ (%)
$I(\text{Mg}518)/I(\text{O}777)$ Regr. Linéaire	0,1886 $\pm$ 0,0267 (14%)		0,15 $\pm$ 0,0836 (56%)		1,33 ; 3,99
$I(\text{Mg}518)/I(\text{O}777)$ mesuré	0,2	0,4	0,6	0,8	1
%K moyen	0,48	1,45	2,41	3,38	4,34
% incertitude estimation moyenne	200	49	23	18	19
% incertitude prédiction à 95% de confiance	363	113	65	47	39

## ANNEXES B

Cartographies sous vide de TL19 faites à partir des rapports des pics de Ca, Fe, Mg, Na, K à 766nm et K à 770nm normalisés par le pic de l'oxygène a 777 nm. Aucun graphique n'affiche des concentrations, seulement des rapports de pics. Chaque graphique est compose de 200 points et d'une carte interpolant les données.







# X. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## A

---

Anderson, F. S. & Nowicki, K. (2009). *In-situ LDRIMS geochronometry for the Moon and Mars*. Abstract # 2290, 40<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference, Houston.

Anderson, F., Nowicki, K., Hamilton, V. Whitaker, T. (2011). *Portable geochronology with LDRIMS: Learning to date meteorites like Zagami with the Boulder Creek granite*, Abstract #2067, 42<sup>nd</sup> Lunar and Planetary Science, Houston.

Albee, A. L., & Chodos, A. A. (1970). *Microprobe investigations on Apollo 11 samples*. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 1, 135.

Amoruso, S. (1999). *Modeling of UV pulsed-laser ablation of metallic targets*. *Applied Physics A*, 69(3), 323-332.

## B

---

Berger, G.W., York, D. (1981). *Geothermometry from 40Ar/39Ar dating experiments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 795-811.

Bibring, J. P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., the OMEGA team. (2006). *Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data*. *Science*, 312(5772), 400-404.

Bogaerts, A., & Chen, Z. (2005). *Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(9), 1280-1307.

Bastiaans, G. and Mangold, R. (1985). *The calculation of electron-density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra*. *Spectrochimica Acta Part B*, 40(7), 885-892.

Bogard, D.D., Garrison, D.L.H. (1999). *Argon-39-argon-40 "ages" and trapped argon in Martian shergottites, Chassigny, and Allan Hills 84001*. *Meteoritics & Planetary Science*, 34, 451-473.

Bogard, D.D., Park, J. (2008). *Ar-39-Ar-40 dating of the Zagami Martian shergottite and implications for magma origin of excess Ar-40*. *Meteoritics & Planetary Science*, 43, 1113-1126.

Bogard, D.D. (2009). *K-Ar dating of rocks on Mars: Requirements from Martian meteorite analyses and isochron modeling*. *Meteoritics & Planetary Science*, 44, 3-14.

Borisov, O. V., Mao, X., & Russo, R. E. (2000). *Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(11), 1693-1704.

Boyce, J. M. & Dial, A. L., Jr. (1975). *Relative ages of flow units in Mare Imbrium and Sinus Iridum*. Lunar Science Conference, Vol. 3, 2585-2595.

Boynton, W., Taylor, G., Evans, L., Reedy, R., Starr, R., Janes, D., Kerry, K., Drake, D., Kim, K., Williams, R., Crombie, M., Dohm, J., Baker, V., Metzger, A., Karunatillake, S., Keller, J., Newsom, H., Arnold, J., Brueckner, J., Englert, P., Gasnault, O., Sprague, A., Mitrofanov, I., Squyres, S., Trombka, J., d'Uston, L., Waenke, H. and Hamara, D. (2007). *Concentration of H, Si, Cl, K, Fe and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars*. Journal of Geophysical Research, 112, 112, E12S99.

## C

---

Carr, M. H., & Head III, J. W. (2010). *Geologic history of Mars*. Earth and Planetary Science Letters, 294(3), 185-203.

Cassignol, C., Gillot, P.Y. (1982). *Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: Experimental groundwork and applications*. John Wiley, New York, 159–179.

Coulie, E., Quidelleur, X., Gillot, P. Y., Courtillot, V., Lefèvre, J. C., and Chiesa, S. (2003). *Comparative K–Ar and Ar/Ar dating of Ethiopian and Yemenite Oligocene volcanism: implications for timing and duration of the Ethiopian traps*. Earth and Planetary Science Letters, 206(3), 477-492.

Cho, Y., Miura, Y. N., and Sugita, S. (2012). *Development of a laser ablation Isochron K-Ar Dating Instrument for Landing planetary missions*. Abstract #1093, 43<sup>rd</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

Cho, Y., Miura, Y. N., and Sugita, S. (2013a). *Development of an in situ K-Ar isochron dating method using LIBS-QMS configuration*. Abstract #1505, 44<sup>th</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

Cho, Y., Miura, Y. N. and Sugita, S. (2013b). *Development of an in situ K-Ar Dating Technique Using LIBS-Qms Combination*, Mineralogical Magazine, 77(5), 878.

Cohen, B.A. (2012). *Development of the potassium-argon laser experiment (KARLE) instrument for in situ geochronology*. Abstract #1267, 43<sup>rd</sup> Lunar and Planetary Science Conference, Houston

Cohen, B.A, Li, Z.-H., Miller, J. S., Brinckerhoff, W. B., Clegg, S. M., Mahaffy, P. R., Swindle, T. D., and Wiens, R. C. (2013). *Update on development of the Potassium-Argon laser experiment (KARLE) instrument for in situ geochronology*. Abstract #2363, 44<sup>th</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

Cowpe, J.S.; Pilkington, R.D. (2008). *Swagelok Ultra-Torr based feed-through design for coupling optical fibre bundles into vacuum systems*. Vacuum 2008, 82, 1341-1343.

Cremers, D. A., and Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. John Wiley and Sons. ISBN 9780470092996.

Cousin, A., Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Fabre, C., Sautter, V., Wiens, R.C. and Mazoyer, J. (2011). *Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66(11), 805-814.

Cousin, A., *LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour l'exploration martienne*, Thèse de doctorat en planétologie. Toulouse, Université de Toulouse, 2012, pp 213.

## D

---

Danzer, K., and Currie, L. A. (1998). *Guidelines for calibration in analytical chemistry*. Pure and Applied Chemistry, 70(4), 993–1014.

Doran, P.T., S.M. Clifford, S.L. Forman, L. Nyquist, D.A. Papanastassiou, B.W. Stewart, K. Tanaka. (2004). *Mars chronology: assessing techniques for quantifying surficial processes*. Earth-Science Reviews, 67, 313–337.

Doran, P. T., Clifford, S. M., Forman, S. L., Nyquist, L., Papanastassiou, D. A., Stewart, B. W., Sturchio, N.C., Swindle, T.D., Cerling, T., Kargel, J., McDonald, G., Nishiizumii, K., Poreda, R., Rice, J.W., and Tanaka, K. (2004). *Mars chronology: assessing techniques for quantifying surficial processes*. Earth-Science Reviews, 67(3), 313-337.

## E

---

Eugster, O. (2003). *Cosmic-ray exposure ages of meteorites and lunar rocks and their significance*. Chemie der Erde Geochemistry, 63(1), 3–30.

Effenberger, A. J., & Scott, J. R. (2010). *Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra*. Sensors, 10(5), 4907-4925.

## F

---

Farley, K.A., Hurowitz, J.A., Asimow, P.D., Jacobson, N.S., Cartwright, J.A. (2013). *A double-spike method for K–Ar measurement: A technique for high precision in situ dating on Mars and other planetary surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 110, 1–12.

Farley, K. A., Malespin, C., Mahaffy, P., Grotzinger, J. P., Vasconcelos, P. M., Milliken, R. E., Malin, M., Edgett, K. S., Pavlov, A. A., Hurowitz, J. A., Grant, J. A., Miller, H. B., Arvidson, R., Beegle, L., Calef, F., Conrad, P. G., Dietrich, W. E., Eigenbrode, J., Gellert, R., Gupta, S., Hamilton, V., Hassler, D. M., Lewis, K. W., McLennan, S. M., Ming, D., Navarro- González, R., Schwenzer, S. P., Steele, A., Stolper, E. M., Sumner, D. Y., Vaniman, D., Vasavada, A., Williford, K., Wimmer-Schweingruber, R. F., and the MSL Science Team (2013). *In Situ Radiometric and Exposure Age Dating of the Martian Surface*. Science, 342, Art-no.

Flisch, M., (1982). *Potassium-argon analysis: In Numerical Dating in Stratigraphy*. edition G.S. Odin, Wiley, 151-158.

## G

---

Garner, E.L., Murphy, T.J., Gramlich, J.W., Paulsen, P.J., Barnes, I.L. (1975). *Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of potassium*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 79A, 713–725.

Gillot, P.Y., Cornette, Y. (1986). *The Cassinot technique for potassium – argon dating, precision and accuracy - exemples from the late pleistocene to recent volcanics from southern Italy*. Chemical Geology, 59(2-3), 205-222.

Gillot, P.Y., Hildenbrand, A., Lefevre, J.C., Albore-Livadie, C. (2006). *The K/Ar dating method : principle, analytical techniques, and application to Holocene volcanic eruptions in Southern Italy*. Acta Vulcanologica, 18, 55-66.

Greeley, R., Schneid, B.D. (1991). *Magma generation on Mars: amounts, rates, and comparisons with Earth, Moon, and Venus*. Science 254, 996–998.

Grubbs, F. E. (1969). *Procedures for detecting outlying observations in samples*. Technometrics, 1(1), 1-21.

Guillong, M., Horn, I., Günther, D. (2002). *Capabilities of a homogenized 266 nm Nd:YAG laser ablation system for LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17, 8-14.

## H

---

Harris R. D., Cremers D.A., Khoo C., Benelli K. (2005). *Libs-based detection of geological samples at low pressures (<0,001 torr) for Moon and asteroid exploration*. Abstract #2613, 36<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference, Houston.

Hartmann W. K. and Wood C. A. (1971). *Moon: origin and evolution of multi-rings basins*. The Moon, 3(1), 3-78.

Hartmann, W.K., Neukum, G. (2001). *Cratering chronology and the evolution of Mars*. Space Science Reviews 96, 165-194.

Hartmann, W.K. (2005). *Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars*. Icarus 174, 294–320.

Head, J.W. (2006). *Interplanetary correlation: themes in the geological history of terrestrial planetary bodies*. Vernadsky–Brown Microsymposium, 46, 24.

Ho, W. F., Ng, C. W., and Cheung, N. H. (1997). *Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions : Effects of laser wavelength*. Applied Spectroscopy, 51 :87–91.

## I

---

Ismaël, A., *Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)*, Thèse de doctorat en laser. Bordeaux, Université de Bordeaux I, 2011, pp 252.

Itina, T.E., Marine, W., Autric, M. (1998). *Monte Carlo simulation of the effects of elastic collisions and chemical reactions on the angular distributions of the laser ablated particles*. Applied Surface Science, 127, 171–176.

Ivanov, B.A. (2001). *Mars/moon cratering rate ratio estimates*. Space Sciences Reviens, 96, 87–104.

## K

---

Karunatillake, S. K., J. M. Keller, S. W. Squyres, W. Boynton, J. Brückner, D. M. Janes, O. Gasnault, and H. E. Newsom. (2007b). *Chemical compositions at Mars landing sites subject to Mars Odyssey*

*Gamma Ray Spectrometer constraints*. Journal of Geophysical Research: Planets (1991-2012), 112(E8).

Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., & Ferris, M. J. (2000). *Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration*. Applied Spectroscopy, 54(3), 331-340.

## L

---

Liu, H.C., Borisov, O.V., Mao, X., Shuttleworth, S. and Russo R.E. (2000). *Pb/U fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm laser ablation sampling with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Applied Spectroscopy, 54(10), 1435-1442.

## M

---

Madden, M.E., Bodnar, R.J., Rimstidt, J.D. (2004). *Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars*. Nature, 431, 821–823.

Mank, A. J., & Mason, P. R. (1999). *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14(8), 1143-1153.

McDougall, I. and Harrison, T.M., (1988). *Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method*. Oxford Univ. Press, New York, 212.

Michael, G.G., Neukum, G. (2010). *Planetary surface dating from crater size–frequency distribution measurements: Partial resurfacing events and statistical age uncertainty*. Earth and Planetary Science Letters, 294, 3–4, 223-229.

Michael, G.G. (2013). *Planetary surface dating from crater size-frequency distribution measurements: Multiple resurfacing episodes and differential isochron fitting*. Icarus, 226, 885-890.

Multari, R.A., Foster, L.E., Cremers, D.A. and Ferris, M.J. (1996). *The effects of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 50(12), 1483-1499.

## N

---

Neukum G., König B., Arkani-Hamed J. (1975), *A study of lunar impact crater size-distribution*. Earth, Moon, and planets, 12, 2, 201-229.

Neukum, G. (1983). *Meteoritenbombardement und Datierung planetarer Oberflächen*. Habilitation, University of Munich.

Neukum, G., Ivanov, B. A., & Hartmann, W. K. (2001). *Cratering records in the inner solar system in relation to the lunar reference system*. Space Science Reviews, 96(1-4), 55-86.

Nier, O. (1950). *A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium*. Physical Reviews, 77(6), 789-793.

## O

---

Odin, G. S. et al., (1982). *Interlaboratory standards for dating purposes: In Numerical Dating in Stratigraphy*. edition G.S. Odin, Wiley, 123-148.

## P

---

Park, J., Ming, D.W., Garrison, D.H., Jones, J.H., Bogard D.D. and Nagao, K. (2009). *Noble gas analysis for Mars robotic missions: evaluating K-Ar dating for Mars rock analogs and martian shergottites*. Abstract #2186, 40<sup>th</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

## R

---

Radziemski, L., Cremers, D. A., Benelli, K., Khoo, C., & Harris, R. D. (2005). *Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(2), 237-248.

Rauschenbach, I., Jessberger, E.K., Pavlov, S.G., Hübers, H.-W. (2010). *Miniaturized Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the in-situ analysis of the Martian surface: Calibration and quantification*. *Spectrochimica Acta Part B*, 65, 758-768.

Ricci J., Quidelleur, X., Pavlov, V., Orlov, S., Shatsillo, A., Courtillot, V., (2013) *New <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar and K-Ar ages of the Villuy traps (Eastern Siberia): Further evidence for a relationship with the Frasnian-Famennian mass extinction*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 386, 531-540.

Riedo, A., Meyer, S., Heredia, B., Neuland, M. B., Bieler, A., Tulej, M., Leya, I., Iakovleva, M., Mezger, K. and Wurz, P. (2013). *Highly accurate isotope composition measurements by a miniature laser ablation mass spectrometer designed for in situ investigations on planetary surfaces*. *Planetary and Space Science*, 87, 1-13.

Robbins, S.-J., Di Achille, G., Hynke., B.-M. (2011). *The volcanic history of Mars: High-resolution crater-based studies of the calderas of 20 volcanoes*. *Icarus*, 211(2), 1179-1203.

Rouchon, V., Lefèvre, J. C., Quidelleur, X., Guérin, G., and Gillot, P. Y. (2008). *Nonspiked <sup>40</sup>Ar and <sup>36</sup>Ar quantification using a quadrupole mass spectrometer: A potential for K-Ar geochronology*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 270(1), 52-61.

Russo, R. E. (1995). *Laser ablation*. *Applied Spectroscopy*, 49(9), 14A-28A.

Russo, R. E., Mao, X. L., Borisov, O. V., & Liu, H. (2000). *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*., 15(9), 1115-1120.

Russo, R. E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., & Mao, S. S. (2002). *Laser ablation in analytical chemistry—a review*. *Talanta*, 57(3), 425-451.

## S

---

Sallé, B., Cremers, D.A., Maurice, S., Wiens, R.C., Fichet, P. (2005). *Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions*. Spectrochim. Acta Part B, 60, 805–815.

Scott, D.H., Carr, M.H. (1978). *Geologic map of Mars*. U.S. Geological Survey Misc. Inv. Map, I-1083.

Shoemaker E. M., Hait M. H., Swann G. A., Shleicher D. L., Schaber G. G., Sutton R. L. and Dahlem D. H. (1970). *Origin of the lunar regolith at Tranquillity Base*. Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, 3, 2399-2412.

Singh, J. P. and Hakur, S. N. (2007). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Access Online via Elsevier.

Soderblom L. A. and Lebofsky L. A. (1972). *Technique for Rapid Determination of Relative Ages of Lunar Areas from Orbital Photography*. Journal of Geophysical Research, 77(2), 279-296.

Stipe, C.B., Guevara, E., Brown, J., Rossman, G.R., (2012). *Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 70, 45-50.

Stolper, E. M., Baker, M. B., Newcombe, M. E., Schmidt, M. E., Trieman, A. H., Cousin, A., Dyar, M. D., Fisk, M. R., Gellert, R., King, P. L., Leshin, L., Maurice, S., McLennan, S. M., Minitti, M. E., Perrett, G., Rowland, S., Sautter, V., Wiens, R. C., MSL Science Team. (2013). *The Petrochemistry of Jake\_M: A Martian Mugearite*. Science, 341.

Swindle, T.D., Bode, R., Boynton, W.V., Kring, D.A., Williams, M., Chutjian, A., Darrach, M.R., Cremers, D.A., Wiens R.C., and Baldwin, S.L. (2003). *AGE (Argon Geochronology Experiment): an instrument for in situ geochronology on the surface of Mars*. Abstract #1488, 44<sup>th</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

## T

---

Tanaka, K.L. (1986). *The stratigraphy of Mars*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 91(B13), E139-E158.

Tanaka, K.L., Hare, T.M., Skinner, J.A. (2005). *Geologic map of the northern plains of Mars*. USGS. National Aeronautics and Space Administration (electronic resource).

Talboys, D.L., Barber, S., Bridges, J.C., Kelley, S.P., Pullan, D., Verchovsky, A.B., Butcher, G., Fazel, A., Fraser, G.W., Pillinger, C.T., Sims, M.R., Wright, I.P. (2009). *In situ radiometric dating on Mars: Investigation of the feasibility of K-Ar dating using flight-type mass and X-ray spectrometers*. Planetary and Space Science, 57(11), 1237-1245.

Tosca, N.J., McLennan, S.M., Clark, B.C., Grotzinger, J.P., Hurowitz, J.A., Knoll, A.H., Schroder, C., Squyres, S.W. (2005). *Geochemical modeling of evaporation processes on Mars: insights from the sedimentary record at Meridiani Planum*. Earth Planetary Sciences Letters. 240, 122–148.

Tosca, N.J., McLennan, S.M. (2006). *Constraints on evaporation processes at Meridiani Planum: combining theoretical and experimental data*. Abstract #2278, 37<sup>th</sup> Lunar and Planetary Sciences Conference, Houston.

Tucker, J.M., *Calibrating Chemcam: preparing to probe the Red planet*, Thèse de doctorat en planétologie. Amherst, Amherst College, USA, 2009, pp 126.

Turner G. (1971). *40Ar – 39Ar Ages from the Lunar Maria*. Earth Planet. Sciences Letters. 11, 169-191.

## V

---

Vadillo, J. M., Fernandez Romero, J. M., Rodriguez, C., and Laserna, J. J. (1999). *Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure*. Surface and interface analysis, 27(11), 1009-1015.

Vertes, A., Juhasz, P., De Wolf, M., & Gijbels, R. (1989). *Hydrodynamic modelling of laser plasma ionization processes*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 94(1), 63-85.

Vroon, P.Z., Van Der Wagt, B., Koornneef, J. M., Davies, G.R. (2008). *Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390(2), 465-476.

## W

---

Werner, S.C., Tanaka, K.L., (2011). *Redefinition of the crater-density and absolute-age boundaries for the chronostratigraphic system of Mars*. Icarus 215, 603–607.

Wilhelms D. E., McCauley J. F. and Trask N. J. (1987). *The geologic history of the moon*. US G.P.O. Pub ID : 102-592-566.

## Y

---

Yalçın, Ş., Tsui, Y. Y., & Fedosejevs, R. (2004). *Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19(10), 1295-1301.



## Résumé

---

Sur Mars, la datation par comptage de densité de cratères est actuellement la seule méthode utilisée pour dater les surfaces planétaires. Cependant, sur Mars, elle n'a pas encore été corrigée ni complétée par des datations absolues. Ce travail consiste à développer un prototype démontrant le potentiel d'une nouvelle approche expérimentale basée sur la méthode K-Ar pour dater les roches martiennes in situ. L'objectif à terme est de proposer une solution instrumentale de datation absolue pour un futur rover d'exploration.

Un laser Nd:YAG quadruplé pour tirer à 266 nm ablate un échantillon basaltique mis sous vide secondaire. L'observation du plasma produit par « Laser Induced Breakdown Spectroscopy » apporte des informations sur la concentration en K et sur la nature chimique et minéralogique de la cible. Puisque l'ablation est faite par un laser UV et sous vide secondaire, l'ablation est reproductible par minéralogie. La reconnaissance stœchiométrique permet donc d'estimer la masse vaporisée. Après purification des gaz libérés lors de l'ablation, un spectromètre de masse quadripolaire détermine la quantité d'argon. L'ensemble de ces mesures pourvoit un âge avec une incertitude théorique d'environ 13% dans les meilleures conditions.

Les calibrations du dispositif expérimental ont apporté de nombreuses informations sur des effets sur les spectres LIBS provoqués par l'ablation sous vide secondaire. L'augmentation de la pression et la variation de géométrie du cratère d'ablation ont des effets opposés sur les pics des éléments. Nous avons aussi démontré que l'instrument était capable de mesurer l'âge de la mésostase de roche basaltique et qu'il offre des perspectives intéressantes sur certaines phases minérales comme la biotite.

## Abstract

---

Crater counting is the only method used on Mars to give relative geochronological information but it never had been fitted and corrected by absolute geochronology. This work is about the development of a new prototype demonstrating the ability of a protocol using in situ K-Ar dating. The goal is to propose a solution of an absolute geochronology for the next explorations rovers.

A quadrupled Nd:YAG laser at 266 nm ablates a basaltic sample under high vacuum. The light collection by a spectrometer (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) gives the rate of potassium and the chemical or the mineralogy of the target. Thanks to the specificities of the ablation in high vacuum with a UV laser, the ablated mass has a good reproducibility per mineralogy. Thus, the LIBS identification gives an estimation of the ablated mass. After the purification of the released gas, a quadrupole mass spectrometer determines the quantity of argon. All these measures give an age with a theoretical uncertainty of 13% in the best conditions.

The calibration of the experiment had given new information about the effects on LIBS spectra related to the ablation under high vacuum. The rise of the pressure and the variation of geometry of the pit have opposite effects on the elements peaks. We also demonstrated that the instrument was capable of measuring the age of the groundmass of basalt and has some interesting perspectives on some mineral phases such as biotite.