

Direction de thèse

Civilité/NOM/Prénom du porteur ou de la porteuse du projet	Musset Olivier
Section du comité national de la recherche scientifique	30
Etablissement de rattachement (CNRS, Université de Nantes, CEA, etc.)	Université de Bourgogne
Code Unité (UMR, UPR, EA, etc.)	UMR 6303
Nom du laboratoire et/ou de l'équipe	Laboratoire ICB

Projet

Titre long du projet	Calcination des carbonates (géologiques) par laser en vue d'analyse isotopique du Carbone et de l'oxygène – Couplage à l'analyse LIBS portable
Acronyme du projet	ISOLASER

Identification des équipes travaillant sur le projet

Code Unité (UMR, UPR, etc.)	Nom du laboratoire	Rattachement*		Civilité/NOM/Prénom des personnes impliquées
		Institut principal (INSB, INSU, ...)	Délégation régionale (DR07, DR12, ...)	
UMR6303	ICB – Université de Bourgogne	INP	DR6	Mr. Musset Olivier
UMR 6282	Biogéoscience - Université de Bourgogne	INEE et INSU	DR6	Mr. Christophe Thomazo
UMR 7590	IMPMC – Université Sorbonne / Muséum d'Histoire Naturelle de Paris	INP	DR2	Mr Pierre Sansjofre

Bref curriculum vitae des encadrants de thèse

Le directeur de thèse est Olivier Musset, professeur à l'université de Bourgogne et chercheur au laboratoire ICB au sein de l'équipe Saphir (anciennement SLCO). Il est initialement spécialisé dans le développement de sources lasers à façon pour des applications spécifiques notamment industrielles, de défense ou encore industrielles. Ces développements intègrent la réalisation de démonstrateurs adaptés à une recherche initialement très tournée vers le monde économique. Il a à son actif une trentaine de contrats et trois licences d'exploitation avec de entreprises allant de la start-up au groupe industriel (exemples IVEA Solutions, Bertin Tech. , Thalès/TDA, Sagem, etc.). Depuis quelques temps, et dans la continuité d'activités de recherche initialement secondaires, Mr Musset a réorienté ses travaux vers les domaines de la biologie de la géologie dans le cadre d'études pluridisciplinaires intégrant des processus laser ou des systèmes d'instrumentation optiques. Actuellement en CRCT (année 2022), Mr Musset se consacre désormais à deux activités principales que sont la préparation des échantillons géologiques par laser pour analyses soit isotopiques (spectrométrie infrarouge) soit élémentaires (spectroscopie LIBS) et l'étude du lien hôte / parasite en biologie animale (un article publié en 2021). Il conserve néanmoins d'autres activités notamment en analyse LIBS dans la cadre des analyses de matériaux nucléaires (5 articles) et dans le développement de sources laser à façon. Ces travaux plus académiques et beaucoup moins restrictifs en termes de communication ont ainsi permis le dépôt de deux brevets et la publication de 6 articles (analyse LIBS, préparation laser d'échantillons de carbonates, traitement de couple hôte/parasite par laser, etc.). Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre du partenariat avec le laboratoire Biogéosciences (UMR 6282) et est centré sur la calcination induite par laser pour les analyses isotopiques in situ de carbonates.

Le premier responsable au sein de l'équipe partenaire de l'UB est Christophe Thomazo, MCF au laboratoire

Biogéosciences (UMR 6282) de l'université de Bourgogne. Ses thèmes de recherche principaux centrés sur la géochimie sont : les Cycles biogéochimiques, les interactions Biosphère- Géosphère, l'Environnement de la Terre primitive, les Biomarqueurs isotopiques, la Sédimentologie et la Géochimie isotopique. Il est spécialisé en - Géochimie des isotopes stables (C, O, N, S et Fe), en microbiologie, sédimentologie et astrobiologie. Ses compétences sont principalement axées sur la Spectrométrie de masse en mode dynamique (flux continu, dual inlet) et en mode statique à secteur magnétique et infra rouge, la chimie minérale et gazeuse, la spéciation minérale du Fer par extraction séquentielle, la microscopie optique et électronique, et la sédimentologie de terrain. Il est l'auteur ou coauteur de 66 publications (incluant : Science, Scientific report, Science advances, Nature communications) et d'un brevet en collaboration avec l'ICB. Il est membre IUF junior depuis 2020 après avoir été distingué par une chaire d'excellence CNRS/UB sur la période 2010-2015.

Le second responsable, Pierre Sansjofre, au sein du laboratoire IMPC de Sorbonne Université est Maître de conférences et membre de l'équipe ROCKS depuis 2019. Il est aussi responsable des collections de géologie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Auparavant il a été MCF à l'université de Bretagne Occidentale pendant 6 ans après deux postdocs au Canada et au Brésil, respectivement à l'université Mc Gill et à l'Université de Sao Paulo. Ses thématiques de recherche sont : la Sédimentologie et la Géochimie des environnements Précambriens, l'Interaction Biosphère - Géosphère, la Géochimie isotopique (N, C, O et S), les Conditions redox, Glaciations extrêmes, Cycle du carbone, et les Processus diagenétiques. Il est responsable du projet ISOMAP qui vise à doter l'Île-de-France d'une technique d'analyse isotopique innovante permettant d'obtenir les compositions isotopiques en carbone (C) et oxygène (O) des carbonates en utilisant une méthode peu destructive et portable, mais aussi d'obtenir les compositions isotopiques en C et O du Carbone Inorganique Dissous (CID) de l'eau en continu. Il est coauteur de plusieurs brevets.

PROJET DE RECHERCHE

1 - Résumé

Les analyses isotopiques, Carbone et Oxygène, des carbonates d'origines géologiques correspondent à un enjeu majeur de la connaissance de l'histoire géologique et climatique de la terre (notamment de l'évolution du cycle du carbone et des températures de surface depuis 4,5 Ga). Si le processus d'analyse a beaucoup progressé ces dernières années avec l'amélioration des dispositifs notamment optiques permettant d'envisager des analyses de terrain, l'aspect préparation chimique des échantillons demeure lourd et complexe. Le principe proposé par les porteurs, validé par un brevet et soutenu par un financement SAT Sayens, est basé sur une calcination induite localement par laser. Cette méthode a fait preuve de son efficacité pour le carbone mais nécessite encore des travaux sur l'oxygène pour permettre d'obtenir des résultats de qualité métrologique. La première partie de cette thèse aura donc pour objectif d'améliorer les performances métrologiques des démonstrateurs existants en vue d'affiner les paramètres de reproductibilité ainsi que la précision d'analyse pour ses analyses de type *in situ*. Une deuxième partie explorera les possibilités de coupler cette méthode à une analyse LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) portable pour étoffer les mesures isotopiques d'une analyse chimique élémentaires en routine.

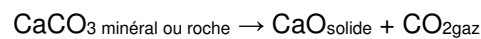
2 – Mots-clés

Calcination laser / préparation d'échantillons / carbonates géologiques / analyse isotopique / analyse isotopique *in situ* / LIBS *in situ*

3 - Exposé scientifique du projet :

L'étude de la composition isotopique en carbone et oxygène des roches carbonatées est un sujet de très fort intérêt pour les géologues et géochimistes dans le but de reconstruire l'évolution séculaire du cycle du carbone et des paléo-températures terrestres. La méthode « classique » repose sur un broyage mécanique

suivi d'une digestion acide des échantillons à chaud et d'une purification à l'aide de piège à azote liquide, pour produire du CO₂ dont la stœchiométrie isotopique doit être représentative de celle de l'échantillon (i.e. conversion complète sans fractionnement isotopique). Le gaz ainsi produit est alors envoyé vers un spectromètre de masse. Le cout, l'encombrement et la masse, ainsi que la consommation (électrique + consommables chimiques) limitent fortement le rendement d'analyse de cette technique et ne permet d'envisager de délocaliser la mesure depuis le laboratoire vers le terrain. Depuis quelques années de nouveaux systèmes d'analyse isotopique du CO₂, basés sur l'absorption optique, ont été développés. Ces spectromètres sont plus compacts et permettent d'envisager pour la première fois un déploiement sur le terrain. La partie production de gaz à partir de l'échantillon reste cependant problématique du fait de la digestion acide préalable à l'analyse du gaz ici aussi. Les partenaires de ce projet ont développé une nouvelle technique de préparation par laser basée sur la calcination induite par l'absorption d'un faisceau laser issue d'une diode laser multimode fibrée. La réaction chimique est présentée ci-après.



NB : la réaction est complète pour le C (rendement de 100% de la réaction solide-gaz), pour l'oxygène la réaction n'est pas complète (1/3 reste dans le solide et 2/3 sont dégazés)

Cette technique a été brevetée puis publiée en 2021 (ref. [1] [2]). Un exemple des résultats obtenus est présenté sur la figure 1a avec une photo de la zone calcinée par le laser et sur la figure 2 avec une comparaison avec la technique de mesure classique dite « acide ».

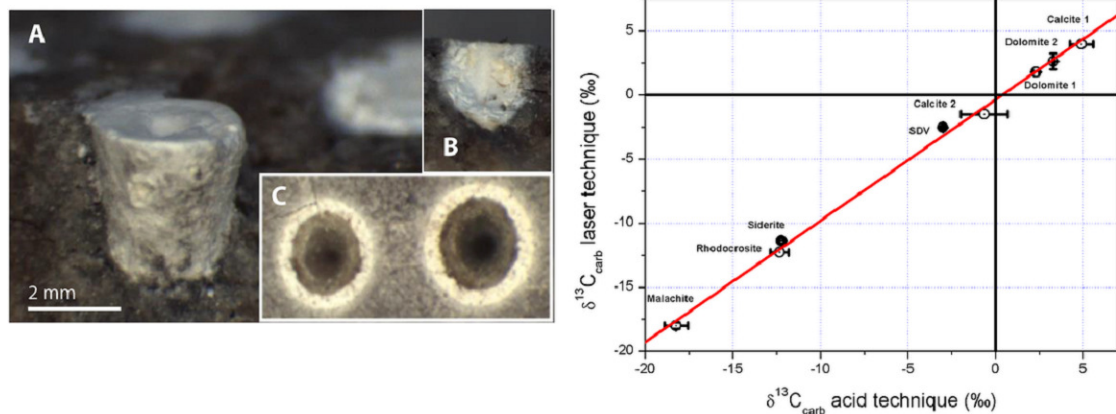


Figure 1a : Photographie de la zone calcinée par laser sur un carbonate, Figure 1b : Comparaison de la technique de préparation par laser / technique habituelle par digestion acide.

Ces travaux ont déjà été présentés dans plusieurs conférences avec un très vif intérêt des utilisateurs et des industriels du domaine. Grâce à un financement de maturation de la SATT Sayens, le laboratoire ICB a pu ainsi développer 3 systèmes d'analyse, chacun ayant des possibilités et des missions différentes, deux de ces démonstrateurs sont présentés sur la figure 2.

Jusqu'à présent le développement de ce projet n'a été assuré que par des permanents de l'ICB et de Biogéosciences et de l'IMPMC. Ces premiers résultats et développements ont pu montrer que la méthode était fonctionnelle et permettait d'envisager les analyses isotopiques de roches directement sur le terrain. L'objectif de cette demande est donc de : (1) de préciser la reproductibilité à moyen et long terme des analyses Laser-Laser, (2) De valider le caractère « portable » des analyses dans différentes conditions de mesures (e.g. effet de matrice, de topographie de l'échantillon, de température, pression partielle de gaz, etc.) et (3) de coupler cette analyse isotopique à une analyse LIBS afin de préciser la chimie élémentaire pour chaque analyse isotopique et d'explorer les relations entre ces deux paramètres à l'échelle de la centaine de micron pour des carbonates naturels.

Cette thèse s'organisera en deux tâches : une première expérimentale et métrologique centrée sur l'isotopie du carbone et de l'oxygène et une seconde plus prospective pour évaluer le potentiel de couplage entre calcination laser/isotopie optique et analyse LIBS.

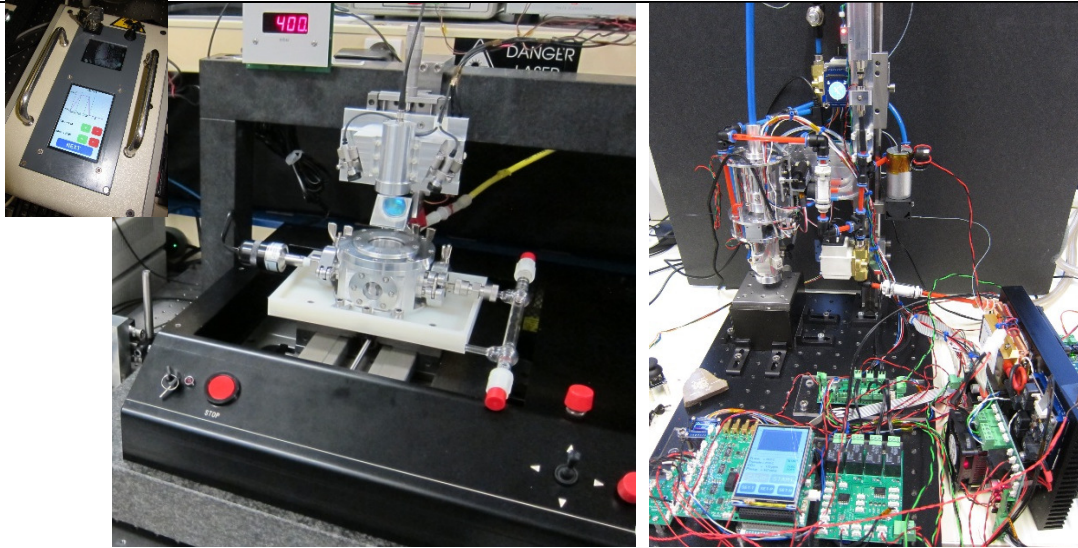


Figure 2 : Dispositif initial de calcination laser, démonstrateur de table pour un système transportable pour analyse *in situ*.

Tâche I : Amélioration du process et étude métrologique avancée de la calcination laser

Le doctorant aura pour mission de concevoir, définir et fabriquer des standards internes en association avec un ingénieur du laboratoire Biogéosciences (I. Jovovic) pour vérifier la précision et la reproductibilité des analyses. Il devra aussi mener une expertise critique sur des familles d'échantillons (composition, couleur, hydratation, densité etc.) et l'influence des conditions expérimentales sur les résultats obtenus (conditions gazeuses : nature du gaz, pression etc.). Ces études devront ainsi aider à construire des protocoles robustes et consister une aide pour définir des conditions expérimentales standards adaptées aux types d'échantillons et à l'analyse terrain. Le système de calcination laser sera couplé aux spectromètres isotopiques optiques des laboratoires de Biogéosciences (delta Ray) et du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris (LGR). Ce travail de métrologie sera associé au développement d'une base de données internes couvrant la diversité connue carbonates terrestre (C. Thomazo, P. Sansjofre). Le dispositif expérimental sera aussi amélioré et fiabilisé au laboratoire ICB avec son concepteur (O. Musset) en vue de campagnes de mesures *in situ* (Afrique du Sud, Canada, etc. de 2022 à 2024). Une version modifiée capable d'analyses automatiques de carottes de forages sera également développée pour installation au MNHN (P. Sansjofre, responsable des collections de géologie du Muséum d'Histoire naturelle de Paris) avec pour objectif de traiter des carottes de références de temps géologiques actuellement stockée au muséum. Enfin, les capacités d'analyse ponctuelle de cette technique isotopique seront explorées pour développer une analyse de type « cartographie isotopique » de surface des échantillons. Des verrous tels que l'évaluation des interférences gazeuses point à point et du process de traitement sur la fiabilité des mesures devront là encore être levés. Il est également envisagé d'évaluer le potentiel de la technique dans des conditions équivalentes à celles de Mars (i.e. sous atmosphère contenant 96% de CO₂ à 6 mbar) pour tester la pertinence de futures applications spatiales.

Le doctorant aura aussi l'opportunité d'évaluer les possibilités de la technique et du système développé pour des domaines d'applications plus variés comme par exemple l'archéologie (collaboration avec le laboratoire ArtéHis via F. Monna) et la biologie (analyse de coraux, oursins etc., voir exemple figure 3). Cette dernière action de la tâche 1 a donc pour objectif d'ouvrir le potentiel applicatif. Les applications de cette technique pourraient là encore être importante notamment sur des questions de biodiversité dans le cadre des évolutions climatiques passées et présentes.



Figure 3 : Exemple de tests préliminaires sur des échantillons biologiques traitable via la calcination laser en vue d'une analyse isotopique (radiole d'oursin de Nouvelle Calédonie, os de seiche de l'Atlantique).

Tache II : Couplage de l'analyse isotopique par calcination laser avec l'analyse LIBS :

L'ICB et Biogéosciences ont une expérience conjointe significative en analyse LIBS d'échantillons géologiques (tri par familles de roches par exemple voir référence [3] à [5]). Le laboratoire ICB dispose ainsi d'un système prototype d'analyseur LIBS portable et de sources lasers déclenchées compactes pour la LIBS (figure 4). Il s'est aussi équipé très récemment (2021) d'un système transportable de spectromètres adaptés à la LIBS (6 spectromètres fibrés déclenchables dans un volume de 10 litres).

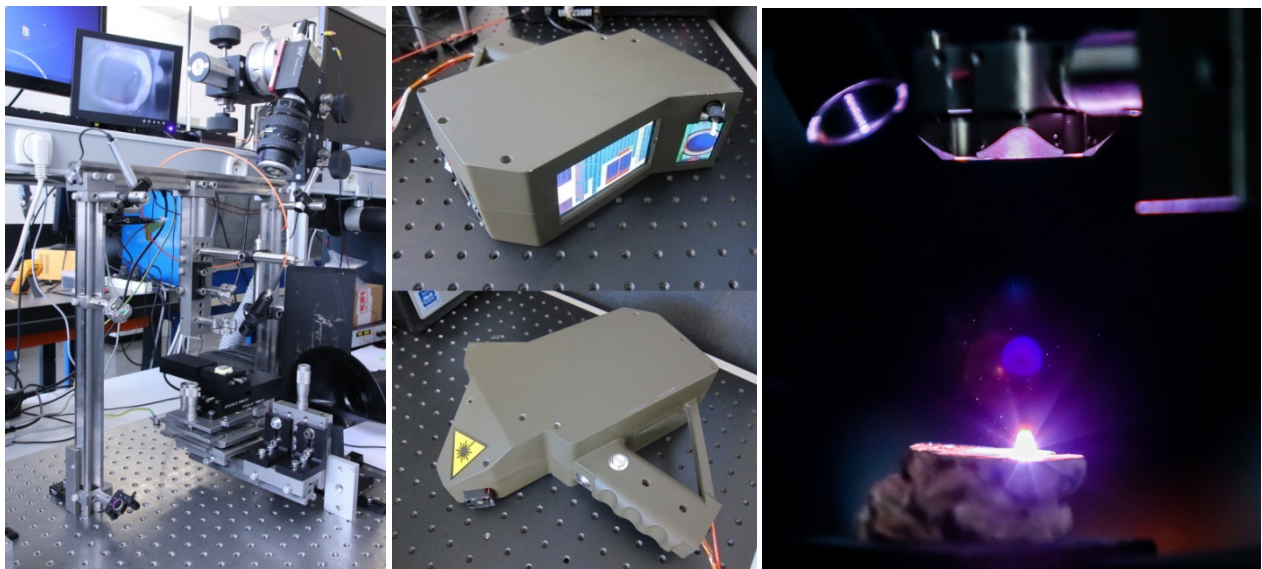


Figure 4 : De gauche à droite, ban LIBS de l'ICB, analyseur portable LIBS développé à l'ICB et exemple de plasma généré sur un échantillon de carbonate (Nevada, USA).

L'objectif sera donc de coupler les deux méthodes d'analyses (calcination laser et génération de plasma par laser) pour compiler les résultats obtenus *in situ* et gagner en informations spatialement résolues. Les conditions d'interaction laser matière étant très différentes, leur couplage pose de nombreuses questions en termes de dispositifs expérimentaux et aussi d'exploitation des mesures obtenues. Idéalement le doctorant aura donc en charge la production des premières images de surface « chimiques élémentaires » et « isotopiques » couplées (voir figure 5).

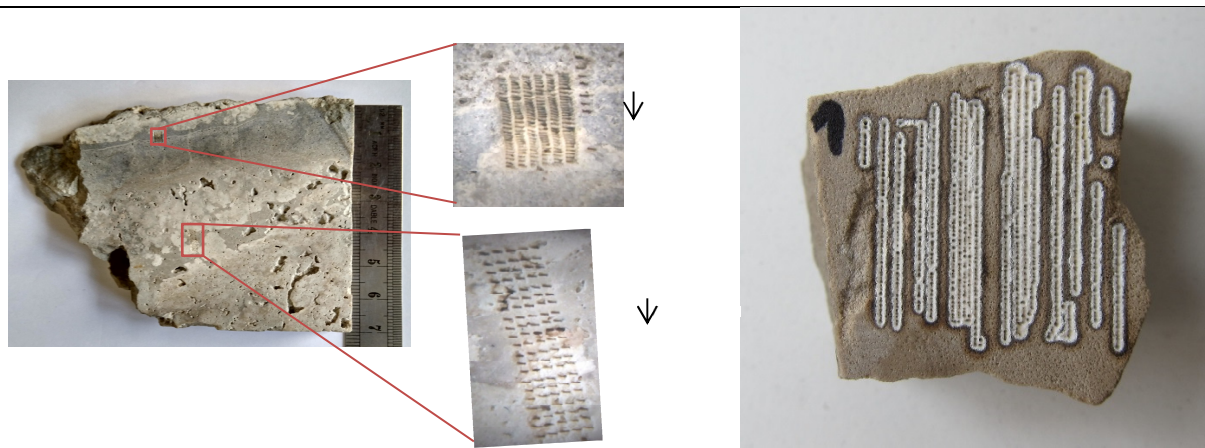


Figure 5 : A gauche, exemple de cartographie LIBS sur un carbonate du Nevada (USA), à droite exemple de balayage par calcination laser sur une dolomite.

Le projet ISOLASER a donc un potentiel de développement important en termes académiques car il devrait permettre d'augmenter fortement la rapidité et la résolution des mesures isotopiques sur les carbonates le tout à un coût réduit. L'ouverture de cette technique à l'analyse *in situ* en continu permet aussi d'envisager un développement économique par exemple via un transfert industriel à moyen terme.

- [1] "In situ carbon and oxygen isotopes measurements in carbonates by fiber coupled laser diode-induced calcination: A step towards field isotopic characterization", C. Thomazo, P. Sansjofre; O. Musset; T. Cocquerez; S. Lalonde, *Chemical Geology*, **Volume 578**, 20 September 2021, 120323, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120323>
- [2] "Dispositif de production de CO₂ gazeux à partir de carbonates pour analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) sur site et procédé associé", O. Musset, C. Thomazo, P. Sans Jofre, T. Coquerez, S. Lalonde, FR1907289 -3098300, WO 2021/001344A1
- [3] -"In situ Laser Induced Breakdown Spectroscopy as a tool to discriminate volcanic rocks and magmatic series, Iceland", C. Roux, J. Rakovsky, **O. Musset**, F. Monna, JF. Buoncristianni, C. Thomazzo, P. Pellenard, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 103-104, pp. 63-69, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.013>
- [4] "Testing a portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy system on geological samples ", Rakovský J., Musset O., Buoncristiani JF., Bichet V., Monna F., Neige P. et Veis P. 2012.. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 74-75, pp. 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.018>
- [5] - "A compact, high-efficiency, quasi-continuous wave mini-stack diode pumped, actively Q-switched laser source for laser-induced breakdown spectroscopy", C. Alvarez Llamas, C. Roux, O. Musset, *Spectrochimica Acta Part B*, 148 (2018), 118-128. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.012>
- [6] "A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications", J. Rakovsky, P. Cermak, O. Musset, P. Veis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 101, pp. 269-287, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.015>