

Titre : Analyse isotopique ^{13}C et ^{18}O tout optique dans les carbonates : Développement instrumental, Métrologie, Imagerie et Couplage avec la LIBS

Mots clés : Spectroscopie, Instrumentation laser, Analyse isotopique, LIBS, Géochimie, Métrologie

Résumé : La géochimie étudie la concentration des éléments chimiques traces dans un échantillon dont la teneur est souvent exprimée en partie par million (ppm). L'objectif de la mesure isotopique est de mesurer l'abondance relative entre les isotopes lourds et les isotopes légers exprimée au dixième de pourcent (‰) des éléments chimiques présents dans un échantillon, en particulier le carbone noté $\delta^{13}\text{C}$ et l'oxygène noté $\delta^{18}\text{O}$. Les compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont, lorsqu'elles sont mesurées dans des carbonates essentiellement de calcium, des marqueurs de la vitesse de production primaire, du type d'environnement, de la température où l'échantillon se situait lors de sa formation. Traditionnellement, la composition isotopique d'un carbonate est obtenue en utilisant une digestion acide, pour produire du CO_2 qui est ensuite analysé par spectroscopie de masse à secteur magnétique. La nouvelle méthode développée durant cette thèse est une technique toute optique qui utilise aussi deux étapes. La production du CO_2 est dans ce cas obtenue par calcination induite par laser : le laser est utilisé comme source de chaleur pour chauffer localement l'échantillon à une température permettant d'initier une réaction de calcination produisant de la chaux et du CO_2 . L'analyse isotopique du CO_2 est réalisée en utilisant un spectromètre à absorption dans l'infrarouge. Cette thèse présente plusieurs dispositifs instrumentaux développés pour produire le CO_2 . La technique et les montages sont aussi évalués en termes de mesure. Les avantages d'une mesure tout-optique sont la simplification du processus de mesures, la diminution du temps de mesures tout en conservant de bonnes performances métrologiques. Des évolutions sont aussi présentées et discutées pour augmenter les performances des dispositifs et ouvrir de nouveaux domaines d'applications. Par exemple, le potentiel de réalisation de cartographie isotopique discrète ou continue, de prélèvements in-Natura, de recherche de corrélation avec l'image et la fusion de données comme avec les mesures LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est exposé et discuté. Une seconde partie décrit le développement d'un dispositif de choix automatisé en milieu liquide. Le montage expérimental et les traitements de données associés sont présentés et discutés dans le cadre de l'étude du comportement de petit crustacés, les gammares.

Title: All-optical ^{13}C and ^{18}O isotopic analysis in carbonates: Instrument development, metrology, imaging, and coupling with LIBS

Keywords: Spectroscopy, Laser instrumentation, Isotopic analysis, LIBS, Geochemistry, Metrology

Abstract: Geochemistry examines the concentration of trace chemical elements within a sample, with concentrations typically expressed in parts per million (ppm). The objective of isotopic analysis is to determine the relative abundance of heavy and light isotopes, expressed in per mil (‰), for chemical elements present in a sample, particularly carbon, denoted as $\delta^{13}\text{C}$, and oxygen, denoted as $\delta^{18}\text{O}$. When measured in calcium-based carbonates, these isotopic compositions serve as proxies for primary productivity rates, environmental conditions, and the temperature at which the sample formed. Traditionally, the isotopic composition of a carbonate is obtained via acid digestion to release CO_2 , which is then analyzed using magnetic sector mass spectrometry. The novel method developed over the course of this thesis is a fully optical technique that also comprises two stages. In this approach, CO_2 is generated through laser-induced calcination: the laser acts as a localized heat source, raising the sample temperature sufficiently to initiate a calcination reaction that yields lime and CO_2 . The isotopic analysis of the resulting CO_2 is then carried out using infrared absorption spectroscopy. This thesis presents several instrumental setups developed for the production of CO_2 . Both the methodology and the experimental configurations are evaluated in terms of measurement performance. The advantages of an all-optical measurement approach include simplification of the measurement process, reduction of acquisition time, and the retention of strong metrological performance. Further developments are also proposed and discussed, aimed at enhancing the system's capabilities and expanding its range of applications. For instance, the potential for discrete or continuous isotopic mapping, in-situ sampling, correlation with imaging, and data fusion, such as with Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), is explored and analyzed. A second section of the thesis details the development of an automated selection device operating in a liquid environment. The experimental setup and associated data processing methods are presented and discussed in the context of studying the behavior of small crustaceans, specifically amphipods (gammarids).