

Extraction, quantification et mesure isotopique de l'ammonium dans des objets d'origine extra-terrestre

Olivier POCH - Lydie BONAL

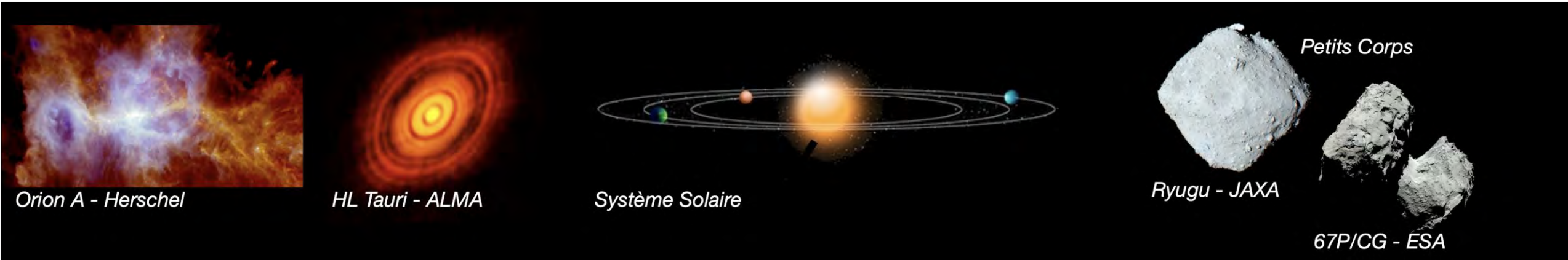
0 Lucie Laize-Général (PhD: 2021 - 2024):

Origines et évolutions de l'azote sur les planétésimaux du système solaire : étude de la nature et de la composition isotopique des phases azotées des chondrites carbonées

0 Jannes Depoortere (PhD: 2025 - ...)

Origin of nitrogen in the solar system and on primitive Earth : ammonium, nitrate and organic matter in carbonaceous chondrites and asteroidal samples returned to Earth

Contexte scientifique: planétologie



Origine et formation du système solaire

- 0 Notion de réservoirs de formation entre « petits corps » du système solaire (astéroïdes, comètes, TNO)
- 0 Notion d'héritage interstellaire

Notre démarche

- 0 Étude en laboratoire d'échantillons dits « primitifs »
- 0 Etude des éléments légers présents dans matière carbonée et phases volatiles



objectifs:
quantification et identification des phases porteuses

Echantillons d'intérêt

Cosmomatériaux = échantillons d'origine extraterrestre disponibles en laboratoire

Origine: **astéroïde non différencié**

- Météorites = chondrites carbonées CI, CM, CR *masse typiquement disponible: 150 - 500 mg*
- Échantillons collectés à la source par missions spatiales (ex.: Bennu – OSIRIS-REx) ... *masse attendue: 30 mg*

❑ Caractéristiques « primaires »



- roche non équilibrée
- [matrice (vol. %)] = CI: ~99 – CM: 70 – CR: 30

Caractéristiques pétrographiques, compositions iso. de l'O, état d'oxydation du fer... → différents lieux et dates d'accrétion du corps parent

❑ Caractéristiques « secondaires »

sur chaque planétésimal parent: température différente, rapport eau/roche variable... → minéralogie de la matrice fine variable, variabilité chimique potentielle des phases porteuses de l'N

→ Objets complexes et divers aux histoires primaires et secondaires variables

→ Chaîne analytique à adapter

Des approches chimiques et spectrales combinées

Échantillon « bulk » (solide)



EA-irMS: [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$

« WS » = fraction soluble
dans l'eau (liquide)

« SOM » = fraction soluble dans
des solvants organiques (liquide)

« IOM » = fraction insoluble dans
des acides HF/HCl (solide)

+ acides d'extraction

PhD: Jannes Depoortere

→ analyse à développer

UHRMS: variabilité moléculaire
à développer – besoin de dessaler les
extraits?

UHRMS: variabilité moléculaire
PhD: Chloé Arthozoul

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
→ problème de pureté des IOMs avec minéraux résistants

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
PhD: Jannes Depoortere
→ analyse à développer

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
PhD: Chloé Arthozoul
→ besoin d'un passeur liquide

IC: $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NO}_2^-]$...
EA-irMS (NH_4^+): $[\text{NH}_4^+]$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$

- A chaque étape: **contamination** à contrôler, **efficacité d'extraction** à estimer, **biais d'extraction** à identifier
- Capacité analytique à avoir une mesure juste et précise?
- Échantillons précieux disponibles en quantité limitée: besoin d'associer les différentes étapes sur un même échantillon

Des approches chimiques et spectrales combinées

Échantillon « bulk » (solide)



EA-irMS: [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$

« WS » = fraction soluble
dans l'eau (liquide)

« SOM » = fraction soluble dans
des solvants organiques (liquide)

« IOM » = fraction insoluble dans
des acides HF/HCl (solide)

+ acides d'extraction

PhD: Jannes Depoortere

→ analyse à développer

UHRMS: variabilité moléculaire
à développer – besoin de dessaler les
extraits?

UHRMS: variabilité moléculaire
PhD: Chloé Arthozoul

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
→ problème de pureté des IOMs avec minéraux résistants

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
PhD: Jannes Depoortere
→ analyse à développer

EA-irMS (bulk): [N], [C], $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
PhD: Chloé Arthozoul
→ besoin d'un passeur liquide

IC: $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NO}_2^-]$...
EA-irMS (NH_4^+): $[\text{NH}_4^+]$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$

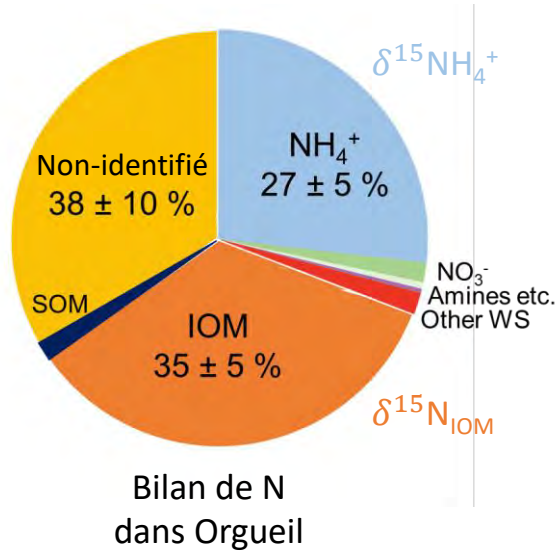
points abordés par
Olivier

- A chaque étape: **contamination** à contrôler, **efficacité d'extraction** à estimer, **biais d'extraction** à identifier
- Capacité analytique à avoir une mesure juste et précise?
- Échantillons précieux disponibles en quantité limitée: besoin d'associer les différentes étapes sur un même échantillon

Résultats actuels

[Laize-Général et al. (2024) GCA 387, 111]

[Lucie Laize-Général (PhD: 2024)]



NH_4^+ est un réservoir important d'azote dans Orgueil (et les CI):

$$[\text{NH}_4^+] = 0.07 \pm 0.01 \text{ wt}\%$$

—> $27 \pm 5 \%$ de l'N total

NH_4^+ est d'origine extraterrestre:

$$\delta^{15}\text{N} = 72 \pm 9 \text{ ‰}$$

- δNH_4^+ :
 - NH_4^+ a une origine extraterrestre confirmée pour la plupart des CCs
 - Variation de δNH_4^+ : effets de weathering et altération aqueuse
- Phase porteuse de NH_4^+ ? Sels et/ou phyllosilicates ammoniaqués?

Jannes Depoortere PhD (2025 - ...):

challenges actuels: mesures de $\delta^{15}\text{N}$ (NH_4^+) dans CCs autres qu'Orgueil
+ minimisation de la masse pour application à Bennu

Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Échantillon bulk
~ 150 mg

Broyage cryogénique

- 2 billes de broyage en inox, Ø15mm
- 7 mL de glace d'eau ultra pure
- 6 min de broyage à 30 Hz

Objectifs de début 2021 :

- Extraire l'ammonium, sans contamination (boîte à gants Ar)
- Eviter l'évaporation et limiter les modifications chimiques (broyage cryogénique dans bol clos)

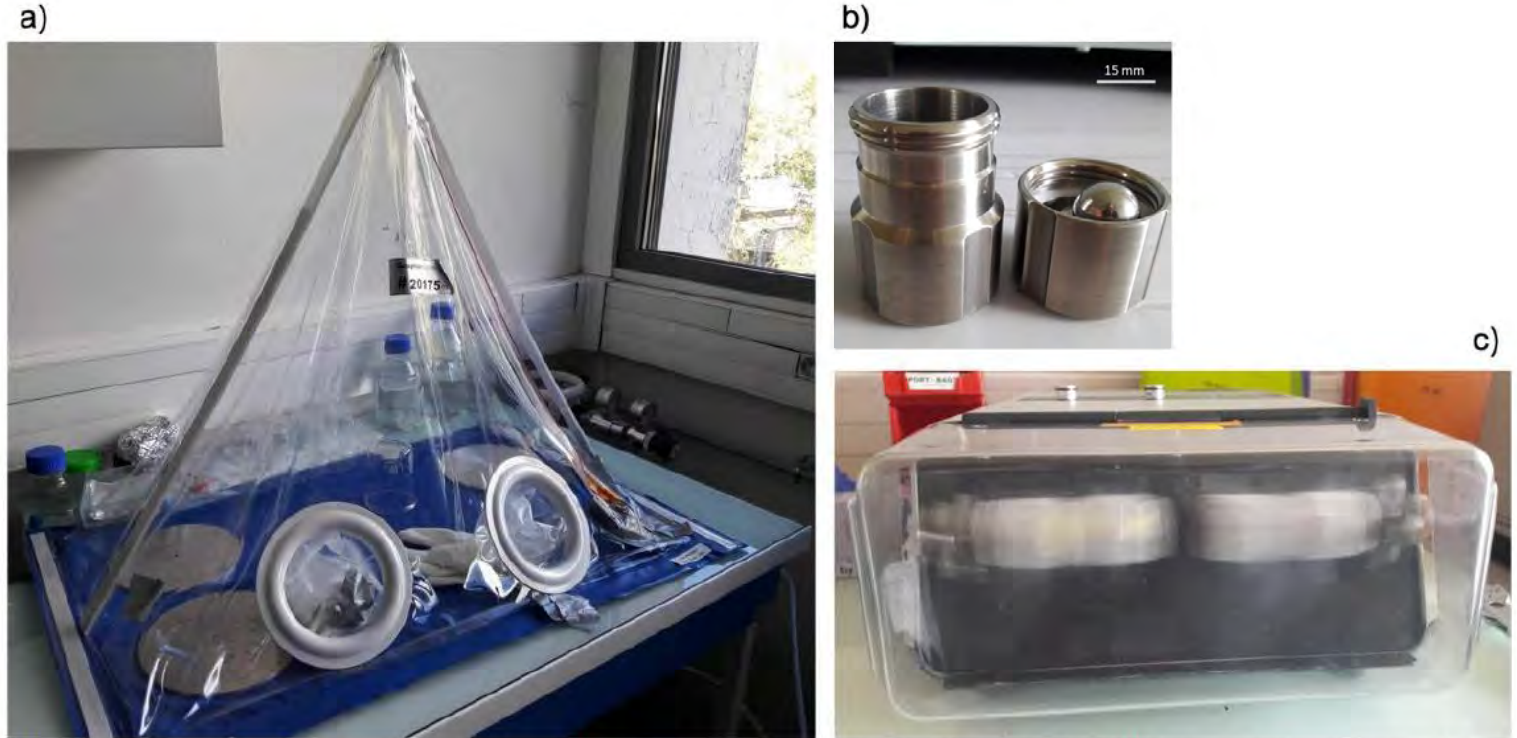
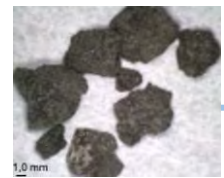


Figure 2.4 : a) Boîte à gants utilisée pour manipuler les échantillons sous atmosphère d'Argon et les préserver de tout contact avec l'atmosphère terrestre. b) bol (25 mL) et billes de broyage (15 mm de diamètre) en inox. c) Broyeur MM200 en fonctionnement avec deux bols de broyage refroidis à l'azote liquide.

Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Échantillon bulk
~ 150 mg

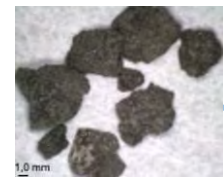
Broyage cryogénique

- 2 billes de broyage en inox, Ø15mm
- 7 mL de glace d'eau ultra pure
- 6 min de broyage à 30 Hz

- Transfert de la solution
- Rinçage bol (5 mL)
- Ultrasons 10 min
- Ajout du rinçage au tube



Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Échantillon bulk
~ 150 mg

Broyage cryogénique

- 2 billes de broyage en inox, Ø15mm
- 7 mL de glace d'eau ultra pure
- 6 min de broyage à 30 Hz

- Transfert de la solution
- Rinçage bol (5 mL)
- Ultrasons 10 min
- Ajout du rinçage au tube

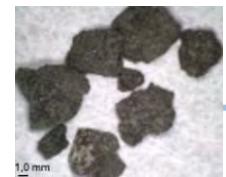


Solubilisation + séparation

- Ultrasons 10 min à froid
- Centrifugation



Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Échantillon bulk
~ 150 mg

Broyage cryogénique

- 2 billes de broyage en inox, Ø15mm
- 7 mL de glace d'eau ultra pure
- 6 min de broyage à 30 Hz

- Transfert de la solution
- Rinçage bol (5 mL)
- Ultrasons 10 min
- Ajout du rinçage au tube



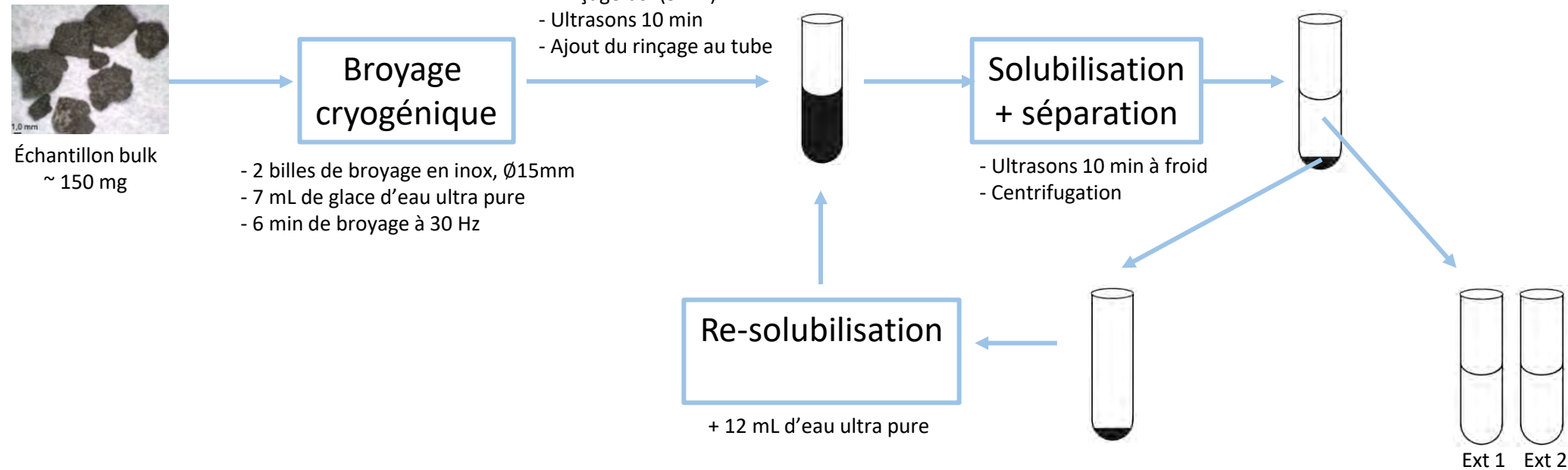
Solubilisation + séparation

- Ultrasons 10 min à froid
- Centrifugation

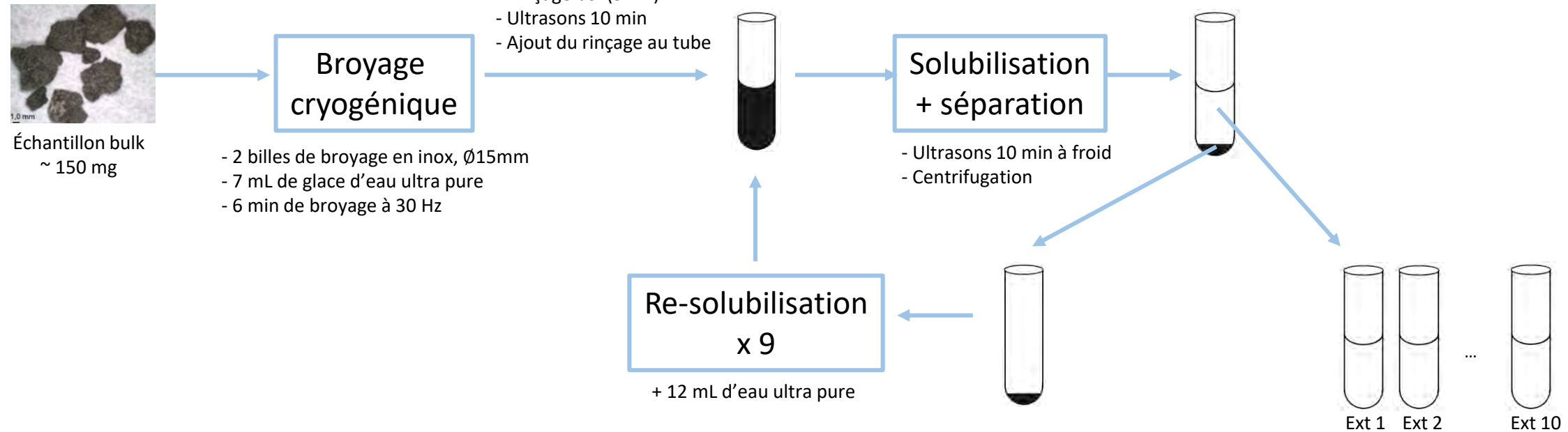


Ext 1

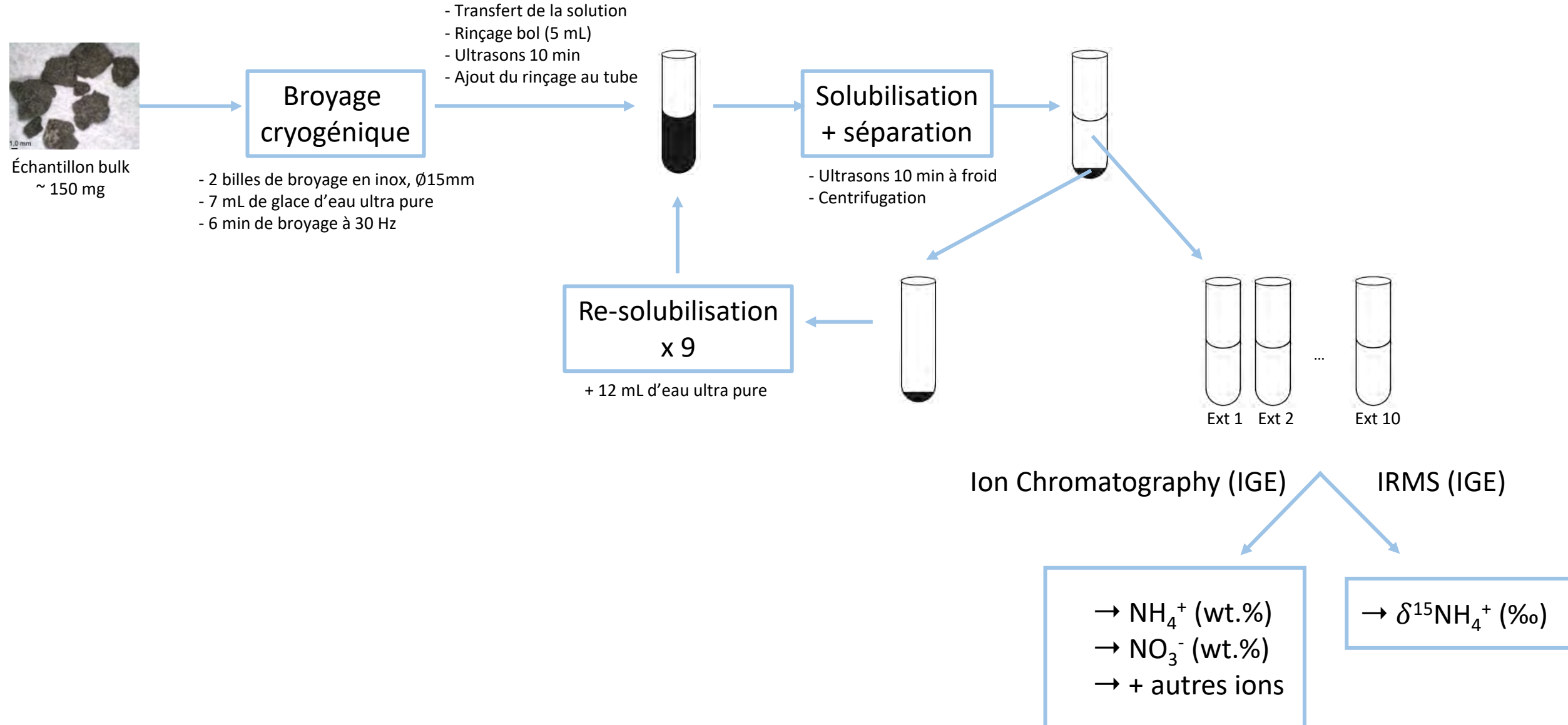
Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



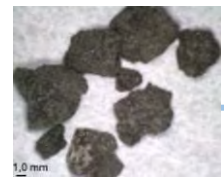
Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Extraction de NH_4^+ , NO_3^- dans les météorites



Échantillon bulk
~ 150 mg

Broyage cryogénique

- 2 billes de broyage en inox, Ø15mm
- 7 mL de glace d'eau ultra pure
- 6 min de broyage à 30 Hz

**Second rinçage du bol de broyage
relargue principalement NO_3^- , NO_2^-**

- Transfert de la solution
- Rinçage bol (5 mL)
- **Ultrasons 10 min**
- Ajout du rinçage au tube



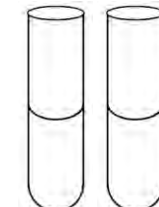
Solubilisation + séparation

- **Ultrasons 10 min à froid**
- Centrifugation



Re-solubilisation x 9

+ 12 mL d'eau ultra pure



...



Ext 1 Ext 2 ... Ext 10

Ion Chromatography (IGE)

NO_3^- , NO_2^- d'origine(s) inconnue(s) :

- Contamination (bol et billes de broyage en inox)
- Décomposition de particules fines collées aux parois du bol ?
Matière organique décomposée par ultrasonication ?
- Autres ?

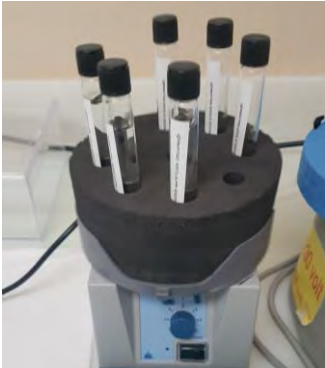
→ NH_4^+ (wt.%)
→ NO_3^- (wt.%)
→ + autres ions

Extraction de NH_4^+ dans les météorites

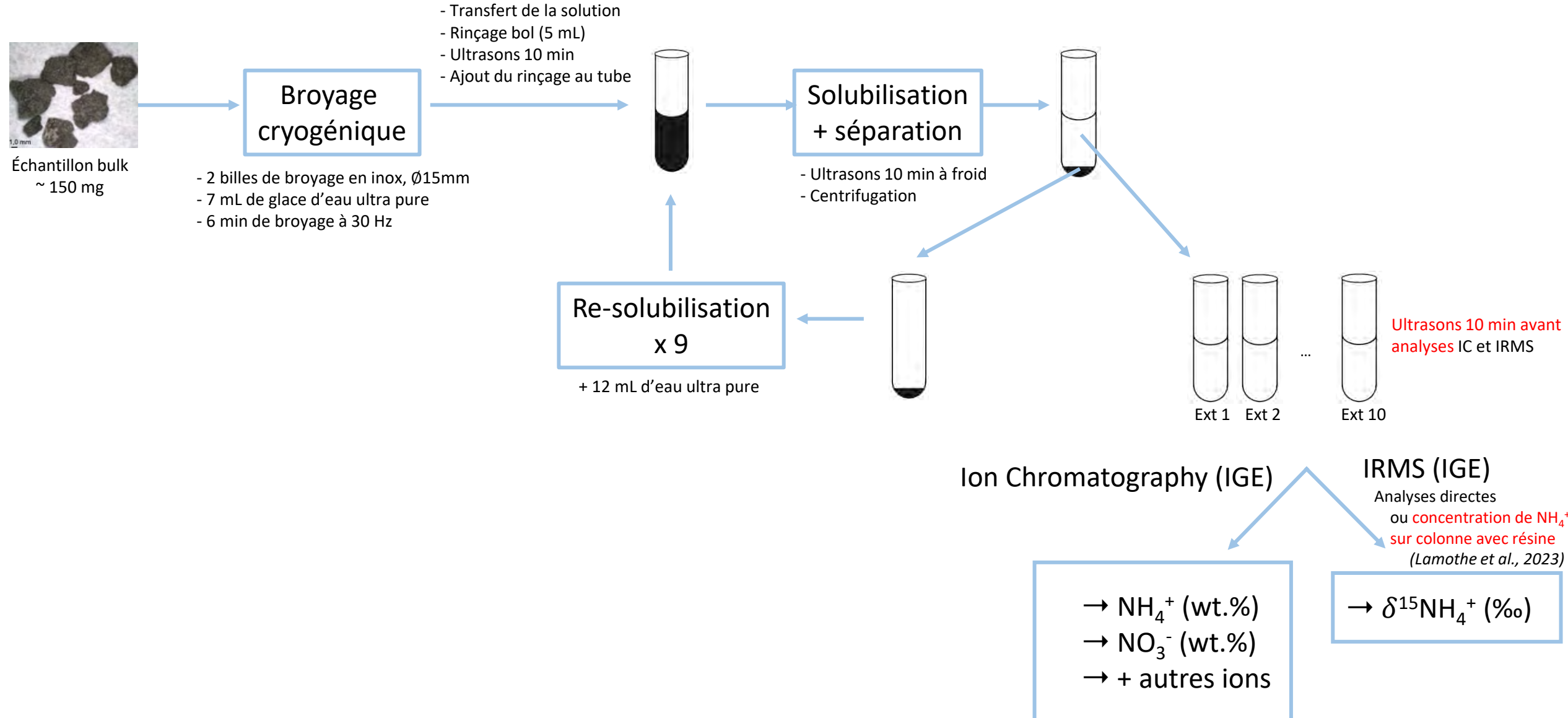
Pour éviter la contamination/production de NO_3^- , et pour maximiser la solubilisation de NH_4^+

→ **Simplification du protocole d'extraction :**

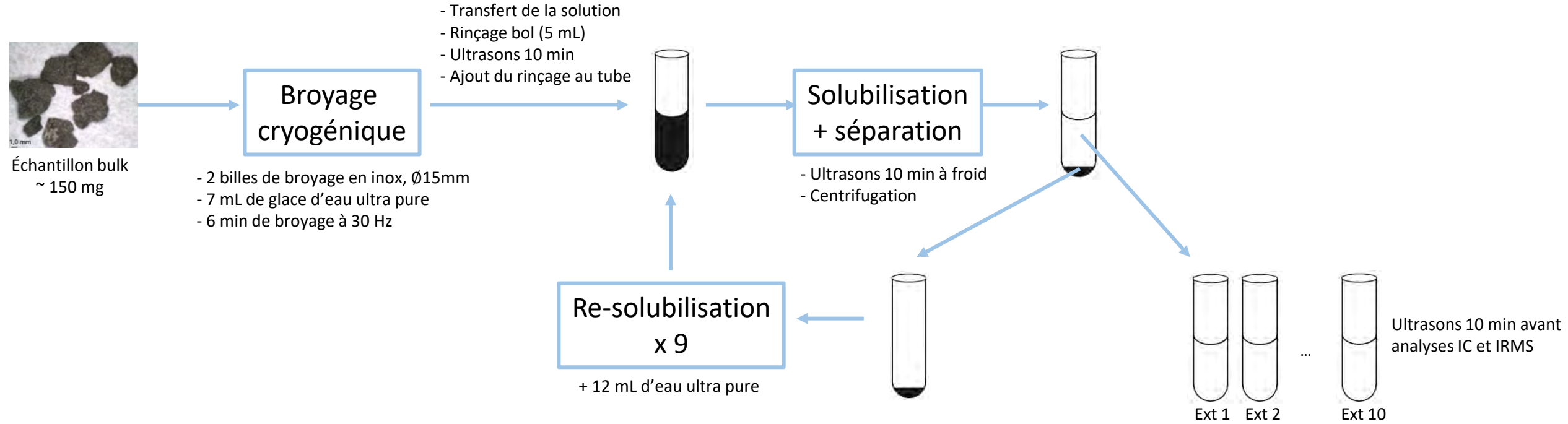
- 1) **broyage manuel** (mortier et pilon) à température ambiante,
- 2) **lessivage unique** (W/S maximisé ≈ 600 g/g), pendant 5 jours, sous vortex, sans ultrasonication
- 3) broyage et lessivage supplémentaire par **gel/dégel**

	Broyage météorite	Masse météorite	Volume d'eau de solubilisation	Ultrasons	Extraction.s
2021-2024 - boîte à gants (Ar) - broyage cryogénique automatique		150 mg	12 mL		4 ou 10
2025-... - boîte à gants (Ar) - broyage manuel		20 mg	12 mL		1 (+ gel-dégel)

Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites



Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites



$\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ pour prouver son origine extraterrestre ($\neq 0 \text{ ‰}$)

et pour comparer les $\delta^{15}\text{N}$ entre diverses phases et météorites.

→ Mais comment calibrer correctement cette mesure ?

Ion Chromatography (IGE)

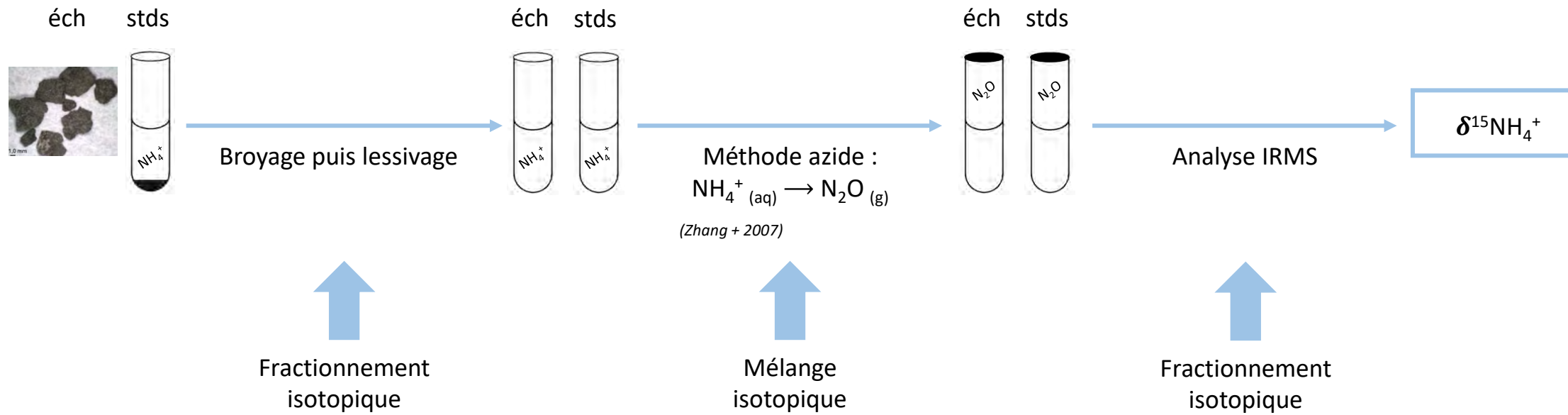
→ NH_4^+ (wt.%)
→ NO_3^- (wt.%)
→ + autres ions

IRMS (IGE)

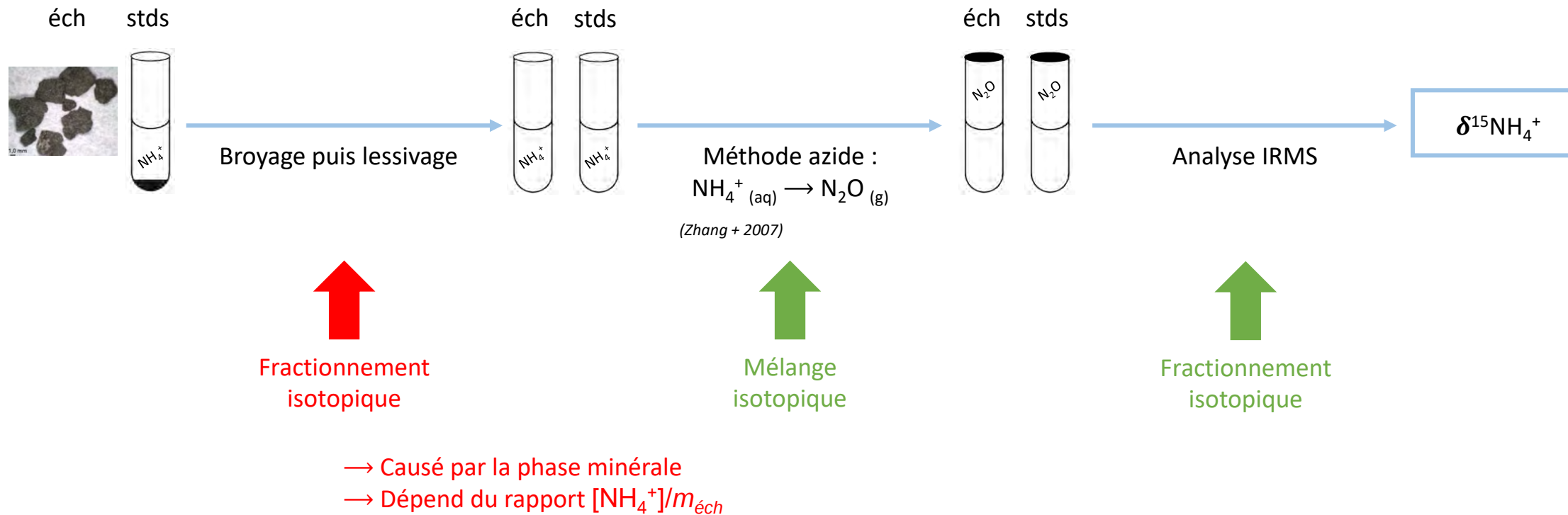
Analyses directes
ou concentration de NH_4^+
sur colonne avec résine
(Lamothe et al., 2023)

→ $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ (‰)

Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites



Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites



Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites

Fractionnement isotopique de NH_4^+ observé lors de son extraction par lessivage de la météorite

→ Causé par la **phase minérale**

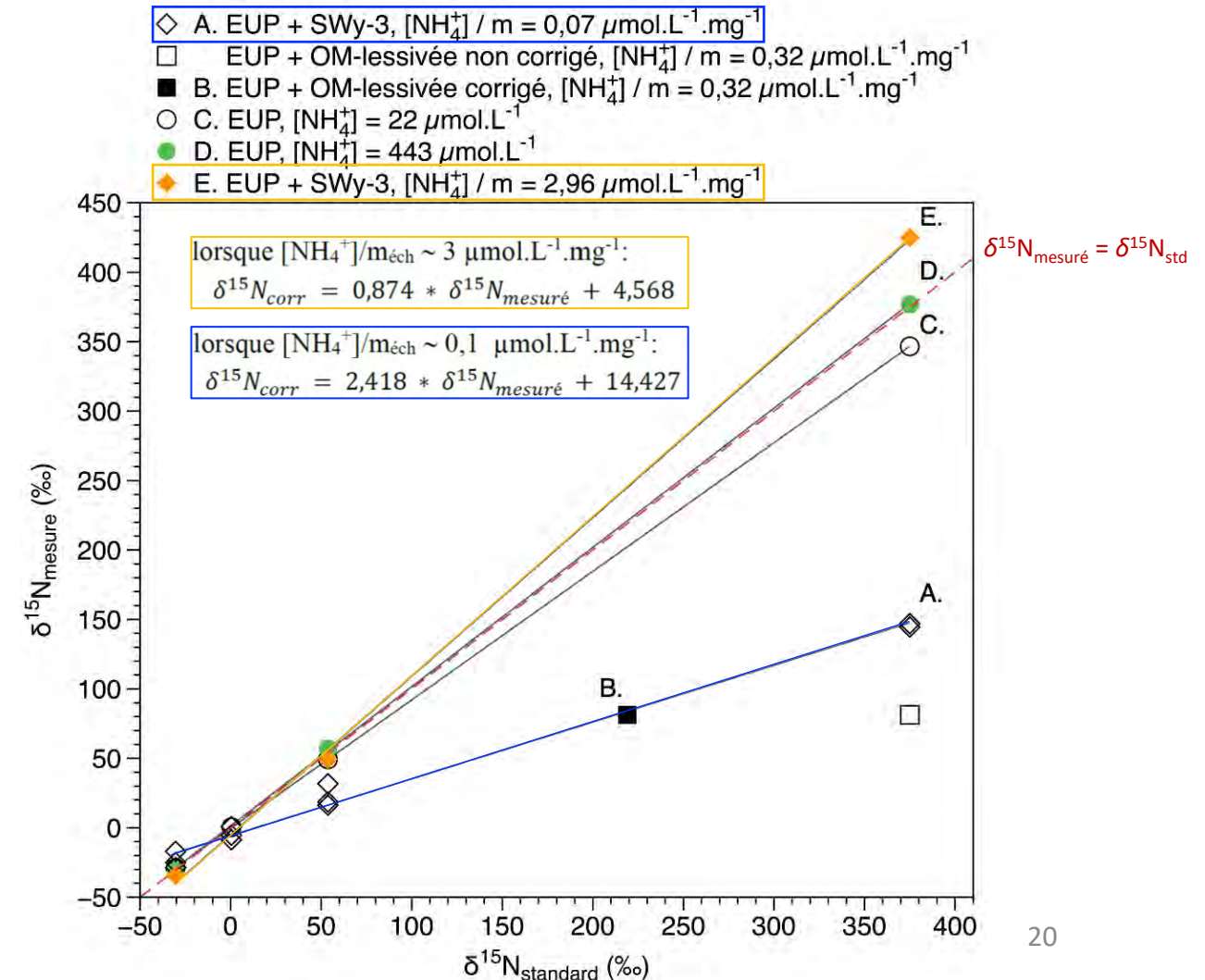
- pas/peu de fractionnement dans eau pure (D, C)
- fractionnement avec montmorillonite (SWy-3) + stds (A)
- fractionnement avec poudre de météorite lessivée + stds (B)

→ Dépend du rapport $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$

- pas/peu de fractionnement à $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ élevés (E)
- fractionnement à $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ faibles (A, B)

→ Dépend peut-être aussi des autres **ions en solution**

Expériences avec standards isotopiques de sulfate d'ammonium à différentes concentrations $[\text{NH}_4^+]$ ou rapports $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$, en présence d'eau ultrapure (EUP), ou **EUP + montmorillonite (SWy-3)** ou EUP + poudre de météorite lessivée (B) :



Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites

Fractionnement isotopique de NH_4^+ observé lors de son extraction par lessivage de la météorite

→ Causé par la **phase minérale**

- pas/peu de fractionnement dans eau pure
- fractionnement avec montmorillonite (SWy-3) + stds
- fractionnement avec poudre de météorite lessivée + stds

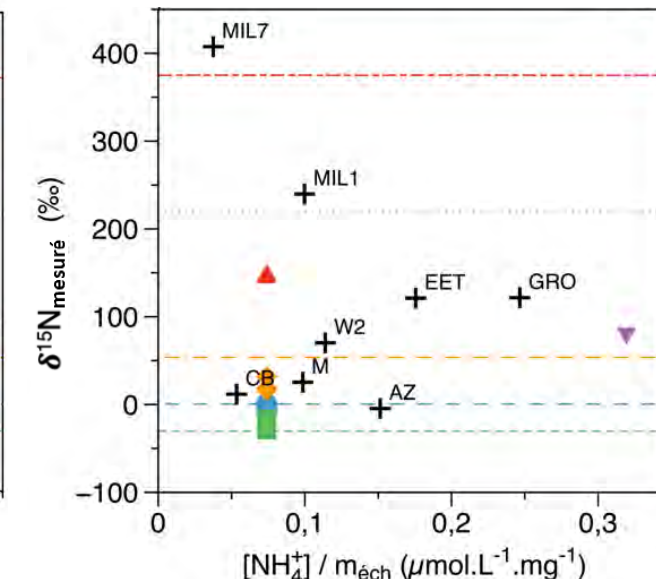
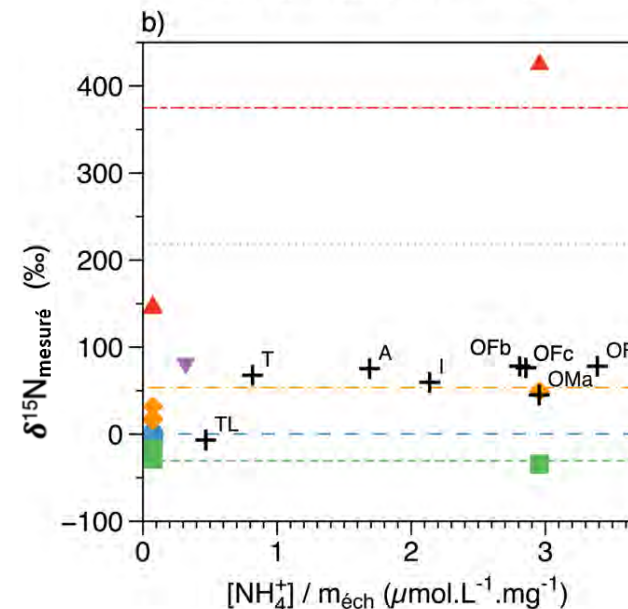
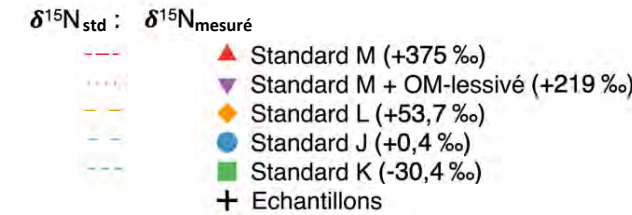
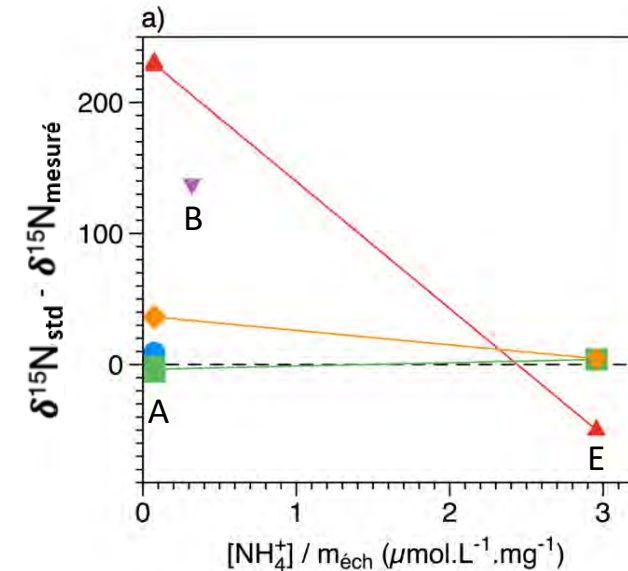
→ Dépend du rapport $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$

- pas/peu de fractionnement à $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ élevés
- fractionnement à $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ faibles

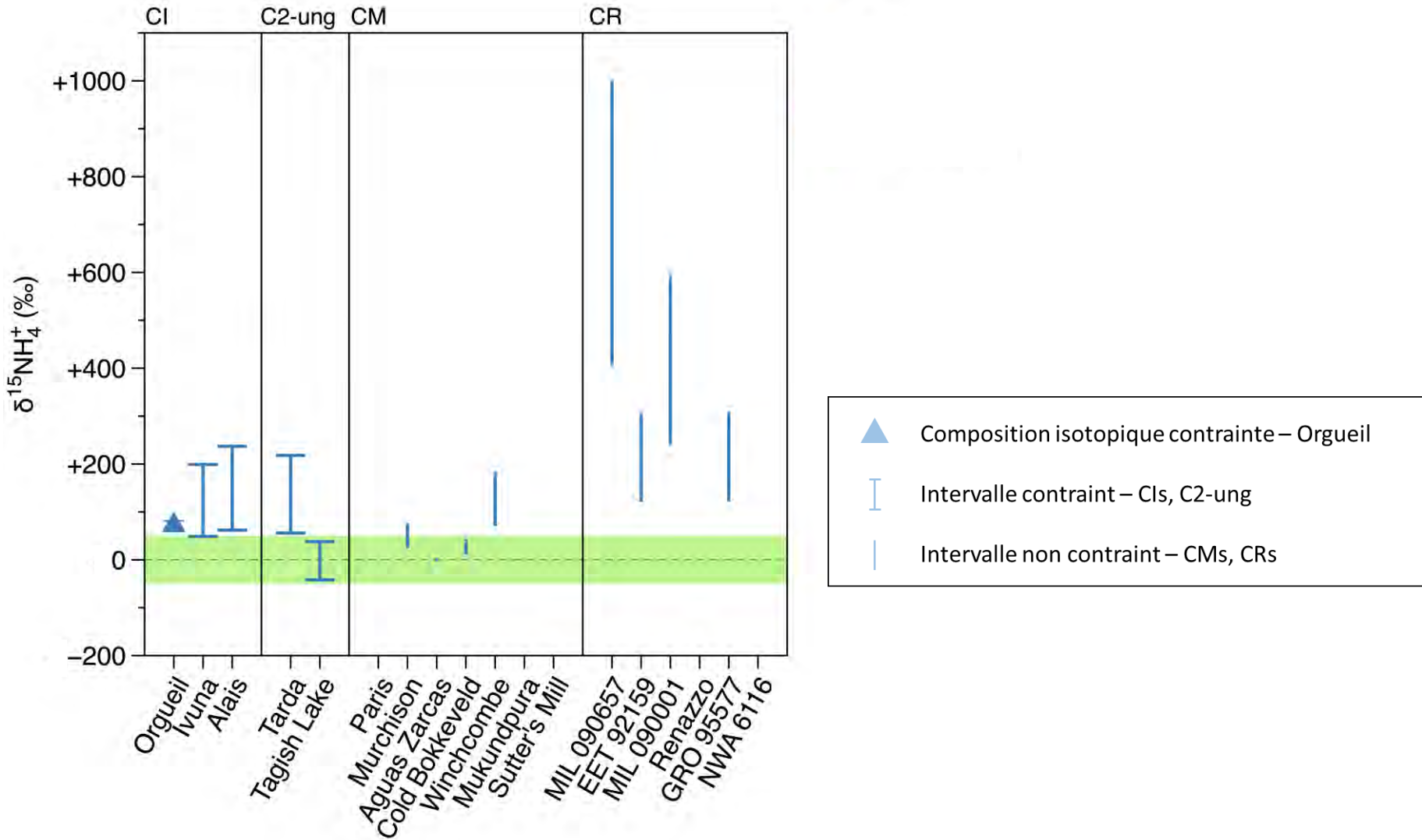
→ Dépend peut-être aussi des autres **ions en solution**

Comment s'en affranchir ou prendre en compte cet effet ?

- ajouts dosés d'un standard interne ? lequel ?
- autre méthode ?



Mesure du $\delta^{15}\text{N}$ de NH_4^+ dans les météorites



Messages à retenir :

- **Notre objectif :**

Etablir le **bilan de répartition de l'azote au sein des différentes phases azotées** (NH_4^+ , NO_3^- , matière organique etc.) et déterminer leurs compositions isotopiques. Comparer les compositions des phases, et des météorites.

- **Difficultés :**

Les chondrites carbonées sont des objets naturels avec **grande complexité/diversité de composés** pouvant induire des effets de matrice ou des interférences. Ces composés sont **différents pour chaque météorite**.

- **Points informatifs :**

Le **broyage à billes et/ou l'ultrasonication** peuvent induire production/contamination de NO_3^- et NO_2^-

Limitation de contamination/production de NO_3^- et NO_2^- et meilleures extractions de NH_4^+ via broyage manuel, suivi d'un lessivage unique à W/S maximisé sous agitation mécanique pendant 5 jours

- **Point dur pour lequel nous souhaitons conseils :**

$^{15}\text{NH}_4^+$ est préférentiellement piégé par la matrice minérale. Comment calibrer cet effet ?