



HAL
open science

Matière organique et métamorphisme thermique dans les chondrites primitives

Lydie Bonal

► **To cite this version:**

Lydie Bonal. Matière organique et métamorphisme thermique dans les chondrites primitives. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00120337

HAL Id: tel-00120337

<https://theses.hal.science/tel-00120337v1>

Submitted on 14 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
Ecole Doctorale de Physique
spécialité : Astrophysique
préparée au **LABORATOIRE DE PLANÉTOLOGIE DE GRENOBLE**

par

Lydie Bonal

**MATIÈRE ORGANIQUE
ET MÉTAMORPHISME THERMIQUE
DANS LES CHONDRITES PRIMITIVES**

présentée et soutenue publiquement

le 30 novembre 2006

devant le jury composé de :

M. Olivier Vidal	Laboratoire de Géologie des Chaînes Alpines - Grenoble	Président du jury
M. Louis d'Hendecourt	Institut d'Astrophysique Spatiale - Orsay	Rapporteur
M. Philippe Gillet	Ecole Normale Supérieure - Lyon	Rapporteur
Mme Brigitte Zanda	Muséum National d'Histoire Naturelle - Paris	Examineur
M. Wlodek Kofman	Laboratoire de Planétologie de Grenoble	Directeur de thèse
M. Eric Quirico	Laboratoire de Planétologie de Grenoble	Co-directeur de thèse

Remerciements

Une thèse, c'est avant tout trois années passées dans un laboratoire, trois années de collaborations avec différentes personnes. Trois années, ce n'est pas rien, c'est un bout de vie, des rencontres qui ont permis d'être dans un certain état d'esprit propice au travail et d'assurer un certain bien-être. C'est pour cela que je tiens à remercier ici un certain nombre de personnes.

Ecrire une thèse est une chose ; la lire de bout en bout dans le but de l'évaluer en est une autre. Ainsi je tiens à remercier Louis D'Hendecourt et Philippe Gillet d'avoir dans un premier temps accepté d'être rapporteurs et dans un second temps de m'avoir fait part de leur enthousiasme quant au travail réalisé. Les chondrites sont des roches bien mystérieuses pour Olivier Vidal, je le remercie d'avoir eu la curiosité et l'intérêt scientifique nécessaire pour être président du jury. Enfin je remercie Brigitte Zanda d'avoir accepté de faire partie du jury, mais surtout d'avoir montré de l'intérêt et accordé de la confiance à mon travail bien avant que ce manuscrit soit finalisé. Je lui suis notamment reconnaissante de m'avoir présentée à des scientifiques de renom pendant les congrès et notamment à mes futurs collègues hawaïens.

Au quotidien ma thèse a été assez variée, j'ai bénéficié de plusieurs collaborations, ce qui m'a permis d'être très souvent par monts et par vaux. Je tiens dans un premier temps à exprimer ma reconnaissance à Eric Quirico, mon dorénavant « ancien » directeur. J'ai découvert bien plus que mon sujet de thèse avec lui et il a su être très présent. Je retiendrai sa rigueur scientifique mais aussi son regard critique. En revanche, je souhaite à son prochain étudiant de ne pas être amateur de thé ou alors d'apprécier fortement le sel... Une thèse représente ses premières années de recherche. J'espère pouvoir par la suite honorer la formation que j'ai reçue au Laboratoire de Planétologie de Grenoble.

Le travail réalisé au cours de cette thèse n'aurait en aucun cas pu être fait sans l'aide précieuse de Michèle Bourot-Denise. J'ai appris énormément de choses à ses côtés, elle m'aura fait découvrir la pétrographie des chondrites et fait partager une infime partie de son savoir sur ces objets fascinants, et ce, toujours dans la bonne humeur, notre travail ayant très souvent été ponctué de rires. De par ses conseils, son oreille attentive et ses encouragements, Michèle a nourri ma motivation et participé à mon épanouissement scientifique. De Michèle je retiendrai sa gentillesse, son esprit curieux, son intuition scientifique et ses yeux qui ont la capacité de voir des nuances de couleurs infimes, et surtout le plaisir de travailler avec elle et son émerveillement constant devant les chondrites. Michèle, je te dois énormément, reçois ici des remerciements chaleureux.

Je tiens également à remercier sincèrement Bernard Schmitt, responsable de l'équipe « Matière Moléculaire Solide du Système Solaire » dans laquelle j'ai évolué. De Bernard, je souhaite retenir la rigueur scientifique, l'écoute et l'objectivité. Il a toujours su avoir un regard discret mais bienveillant sur mon travail, je lui en suis reconnaissante. Il a toujours cherché à me donner les moyens nécessaires au bon déroulement de cette thèse. Il m'a de plus permis de partir régulièrement en congrès pour faire connaître mes travaux. Etre dans son équipe m'a beaucoup apporté.

Au cours de ces trois années, j'ai très souvent été en déplacement et notamment à Lyon, au Laboratoire de Sciences de la Terre. J'ai ainsi eu l'occasion de prendre des bains dans ce centre d'excellence

scientifique (cette anecdote en fera sourire plus d'un). Je tiens à remercier Gilles Montagnac, pour qui le spectromètre Raman n'a plus de secret et qui m'a ainsi permis de réaliser des acquisitions de qualité. Je remercie Gilles d'avoir toujours fait preuve de disponibilité et d'avoir changé les longueurs d'onde autant de fois que désiré et toujours dans la bonne humeur. Lyon étant évoquée, je tiens également à remercier Hervé Cardon tout simplement pour sa bonne humeur qui est venue égayer certaines journées d'acquisition dans le noir... Merci également à Bruno Reynard pour l'accès facile au spectromètre Raman.

Jean-Noël Rouzaud m'a fait découvrir la microscopie électronique en transmission à haute résolution. Nous n'avons eu que peu l'occasion de travailler ensemble (évidemment ce n'était pas l'envie qui manquait mais plutôt le temps) et le travail entâmé mérite d'être poursuivi. Jean-Noël a fait preuve de ténacité devant mes échantillons. J'ai apprécié son sérieux scientifique, mais également sa bonne humeur et son « humour de géologue », qui a permis de rendre plus légères certaines journées de congrès.

Ce que je sais de la déminéralisation des chondrites, je l'ai appris de Sylvie Derenne et Laurent Remusat. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance pour leur accueil et le temps passé à m'avoir fait découvrir des protocoles chimiques qui m'étaient initialement totalement inconnus.

Pour ce qui est des différentes collaborations dont j'ai bénéficiées au cours de cette thèse, je tiens enfin à remercier Jérôme Aléon pour le temps qu'il m'a accordé malgré un emploi du temps chargé et les conseils qu'il aura su me donner au détour d'une conversation ; ainsi que Eric Lewin qui aura montré de la curiosité pour mes données.

Enfin, je tiens à remercier Wlodek Kofman d'avoir accepté d'être le « directeur administratif » de cette thèse et d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, malgré des sujets de recherches éloignés.

La bonne humeur et la bonne ambiance qui règnent au Laboratoire de Planétologie de Grenoble sont pour beaucoup dans le bien être quotidien que j'ai ressenti et qui a contribué au bon déroulement de cette thèse. Je tiens donc à adresser mes remerciements à la belle équipe des « thésards méchants ». Jérémie, Antoine, Cyril et Fred, il est impossible de résumer en une phrase tout le non scientifique fait ensemble. J'ai eu beaucoup de plaisir à vous connaître en dehors du labo, votre présence, disponibilité, inventivité... m'ont permis (ou plutôt nous ont permis) de nous changer les idées. Jérémie et Antoine, que notre complicité dure longtemps ! Est-ce que je dois remercier Pierre pour la poudreuse et les 360° en parapente ? Nicolas, PI officiel de nombreuses blagues du LPG pendant un an, je retiendrai tes conseils et ton enthousiasme. Jean-Michel, « jeune parisien aux cheveux dans le vent » (c'était ça ? je ne me souviens plus très bien des termes exactement employés par ce curieux journaliste...) je te souhaite bonne route. Et maintenant de façon plus générale, je remercie les différentes personnes du LPG, permanents ou non, qui font au quotidien un environnement propice à la bonne humeur et au travail.

Le souvenir de ma thèse sera toujours lié à celui de la découverte de la montagne. Je remercie chacun des imminents membres de « l'OLP » ; mais en particulier Laurent, Jacques et Aline, Yves et Michel pour m'avoir permis de découvrir des paysages magnifiques (mais aussi des vires, soyons honnêtes...) terrestres et aériens, hivernaux et estivaux. Je retiendrai également nos magnifiques repas et les mémorables batailles d'oreillers. Les nombreuses activités réalisées ensemble ont représenté une superbe soupape de décompression. A moi maintenant de vous faire découvrir les papayes, les volcans, les plages et montagnes de Hawaï.

Et puis aussi Samuel, les musiciens de l'harmonie de Grenoble, An, Christophe, Sophie, Stéphanie... pourquoi ? eh bien parce que de ces trois années de thèse, je me souviendrai des chondrites et du Raman mais également des soirées et des vacances !

On a rarement l'occasion de remercier ses parents alors j'en profite ici. Je les remercie tout simplement de m'avoir donné la possibilité de faire ce que je souhaitais.

Table des matières

Introduction	1
1 Les chondrites : des roches carbonées	3
1.1 Les chondrites : des roches aux propriétés variées	3
1.1.1 Composition élémentaire, critères minéralogiques et pétrographiques	5
1.1.2 Etat d'oxydation du fer	6
1.1.3 Isotopes de l'oxygène	7
1.2 Histoire astéroïdale des chondrites	8
1.2.1 Echelle pétrographique	8
1.2.2 Altération aqueuse	9
1.2.3 Métamorphisme thermique	10
1.2.3.1 Effets pétrographiques induits par le métamorphisme	10
1.2.3.2 Thermoluminescence et histoire thermique	11
1.2.3.3 Évaluation des conditions physiques : P, T, t	11
1.3 Les chondrites : des roches carbonées	14
1.3.1 Description structurale de la macromolécule organique	15
1.3.2 Variabilité chimique de la macromolécule organique chondritique	16
1.3.3 Composition isotopique	17
2 Matériaux carbonés et histoire thermique	21
2.1 Les matériaux carbonés désordonnés	21
2.2 Organisation structurale et histoire thermique	23
2.2.1 Carbonisation	23
2.2.1.1 Carbonisation, charbons et kérogènes	23
2.2.1.2 Structure de la matière organique et histoire thermique	25
2.2.2 Graphitisation	26
2.2.3 Application à la matière organique extraterrestre	28
2.3 Spectrométrie Raman appliquée à la matière organique aromatique	29
2.3.1 Spectroscopie Raman : principe	29
2.3.2 Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique	29
2.3.2.1 Bandes Raman du premier ordre d'un matériau carboné	30
2.3.2.2 Bandes Raman du second ordre d'un matériau carboné	32
2.3.3 Caractérisation structurale de la matière organique	32
3 Méthodes expérimentales et instrumentation	35
3.1 Spectrométrie Raman	35
3.1.1 Protocole expérimental	36
3.1.1.1 Choix des paramètres d'acquisition des spectres	36

3.1.1.2	Instrumentation et conditions expérimentales	37
3.1.2	Protocole analytique	37
3.1.2.1	Choix d'une méthode d'ajustement	39
3.1.2.2	Méthode d'ajustement	39
3.1.2.3	Signification des barres 1σ	40
3.2	Microscopie électronique en transmission et à haute résolution	41
3.2.1	Principe	41
3.2.1.1	Imagerie en champs clair et sombre	42
3.2.1.2	Imagerie haute résolution	43
3.2.2	Instrumentation et mode d'imagerie utilisé	43
3.3	Préparation des échantillons	44
3.3.1	Micromanipulation d'échantillons bruts	44
3.3.2	Isolement de la matière organique insoluble	45
3.3.2.1	Les différentes étapes du protocole chimique : description et intérêt	46
3.3.2.2	Spécificités liées au travail sur « milli-quantités »	48
3.3.2.3	Efficacité de la déminéralisation	48
4	Un nouveau traceur du métamorphisme thermique	51
4.1	Traceurs de l'histoire métamorphique des chondrites	51
4.1.1	Chondrites étudiées et techniques analytiques utilisées	51
4.1.2	Spectrométrie Raman sur la matière organique chondritique	52
4.1.2.1	Traceurs spectraux	52
4.1.2.2	Degré structural de la matière organique chondritique	53
4.1.3	Etude texturale de la matière organique	59
4.1.4	Etude pétrographique des chondrites	61
4.1.4.1	Pétrographie des minéraux opaques	61
4.1.4.2	Composition des minéraux silicatés présents dans les chondres	61
4.1.5	Nanodiamants et abondance de la composante P3	61
4.2	Maturation de la matière organique et histoire métamorphique	63
4.2.1	Sensibilité à l'histoire thermique	63
4.2.1.1	Maturation de la matière organique et traceurs pétrographiques	63
4.2.1.2	Maturation de la matière organique vs. nanodiamants et composante P3	64
4.2.2	Effets potentiels de co-facteurs à l'histoire thermique sur la maturation de la matière organique	66
4.2.2.1	Maturation de la matière organique et altération aqueuse	66
4.2.2.2	Maturation de la matière organique et minéralogie	66
4.2.2.3	Précurseur organique chondritique	67
4.2.3	Maturation vs. couple « temps-température »	68
4.2.3.1	Sensibilité à la température de pic de métamorphisme	68
4.2.3.2	Evaluation de la température de pic de métamorphisme	68
4.3	Un nouvel indice métamorphique	69
4.3.1	Un nouveau traceur du degré métamorphique des chondrites	69
4.3.2	Thermoluminescence induite : discussion	71
5	Chondrites carbonées CV3	75
5.1	Une classe chondritique hétérogène	75
5.2	Degré métamorphique des chondrites CV3	77
5.2.1	Chondrites CV3 étudiées	77
5.2.2	Attribution de nouveaux types pétrographiques	78
5.2.3	Allende : évaluation d'une température de pic de métamorphisme	78
5.3	Histoires nébulaire vs. astéroïdale	81
5.3.1	Zonation des phénocristaux d'olivine	81

5.3.1.1	Mode opératoire	81
5.3.1.2	Résultats	81
5.3.1.3	Interprétation astéroïdale	83
5.3.2	Composition des olivines de la matrice et altération aqueuse	84
6	Chondrites carbonées CO3	87
6.1	Chondrites carbonées CO3	87
6.1.1	Caractéristiques minéralogiques et pétrographiques	87
6.1.2	Une série métamorphique	88
6.2	Pétrographie des silicates et des phases minérales opaques	88
6.2.1	Composition moyenne et dispersion des silicates	89
6.2.1.1	Composition des phénocristaux de pyroxène	89
6.2.1.2	Composition des phénocristaux d'olivine	91
6.2.2	Pétrographie des phases minérales opaques	91
6.2.2.1	Evolution dans les chondrites ordinaires	91
6.2.2.2	Evolution dans les chondrites carbonées CO3	91
6.3	Degré métamorphique des chondrites CO3	94
6.3.1	Attribution de nouveaux types pétrographiques	94
6.3.1.1	Degré structural de la matière organique	94
6.3.1.2	Sensibilité des traceurs métamorphiques	97
6.3.2	Histoire thermique des chondrites CO : température et cinétique	97
6.4	Altération aqueuse : intensité et contrainte temporelle	99
6.4.1	Fayalite et teneur en eau	99
6.4.2	Altération aqueuse et thermoluminescence	100
6.5	Le paradoxe d'Ornans aboli	100
6.5.1	Métamorphisme et concentration totale en gaz nobles	102
6.5.2	Métamorphisme et teneur en carbone	102
7	Processus post-accretion et composition isotopique	105
7.1	Composition isotopique des chondrites	105
7.1.1	Une contrainte aux modèles de formation	106
7.1.2	Enrichissements et variabilités isotopiques	107
7.2	Effets des processus géologiques sur la composition isotopique	109
7.2.1	Transfert isotopique D-H sur le corps parent	109
7.2.2	Sensibilité de la composition isotopique de l'azote aux processus secondaires	111
7.3	Origine de la matière organique insoluble : solaire vs. interstellaire	112
7.3.1	Enrichissement isotopique : signature de chimie interstellaire	113
7.3.2	Enrichissement isotopique secondaire : discussion	114
7.4	Matière organique polyaromatique des cosmomatériaux	117
7.4.1	Matière organique : chondrites et IDP	117
7.4.2	Pistes de travail	119
	Conclusions et perspectives	120
	Bibliographie	125
	Publications et communications	141

Introduction

La connaissance des matériaux initialement présents dans la nébuleuse proto-solaire est une contrainte particulièrement forte des modèles de formation du système solaire. Des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux initiaux peuvent être obtenues par deux approches différentes et complémentaires, à savoir : 1) des observations astronomiques de systèmes stellaires naissants et des nuages denses desquels ils sont issus ; 2) l'étude en laboratoire des cosmomatériaux les moins altérés, tels des météorites, des poussières interplanétaires ou encore des grains cométaires. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la seconde démarche.

Les météorites représentent la majorité des cosmomatériaux tombant sur Terre. Parmi celles-ci, les chondrites, qui contiennent une matière organique directement héritée du nuage présolaire, n'ont pas subi de processus de différenciation : elles sont considérées comme des objets parmi les plus primitifs¹. Toutefois, elles sont issues de corps parent astéroïdaux au sein desquels elles ont subi des processus géologiques secondaires, poussant certains scientifiques à souligner qu'aucune chondrite n'est primitive. Les processus secondaires (métamorphisme thermique et altération aqueuse) ont en effet potentiellement induit des modifications physico-chimiques des phases initialement accrétées. La qualification et la quantification de ces processus représentent donc une étape indispensable pour identifier les chondrites les mieux préservées et pouvoir ainsi interpréter les propriétés actuellement observées en terme de caractéristiques présolaires ou de la nébuleuse proto-solaire.

La matière organique chondritique représente un témoin potentiel des processus chimiques opérant dans le milieu interstellaire et la nébuleuse solaire. Elle est également susceptible d'apporter des contraintes sur les processus ayant eu lieu sur le corps parent astéroïdal. L'origine de la matière organique dite insoluble est encore actuellement débattue. Sa caractérisation et la compréhension des modifications physico-chimiques induites par les processus post-accrétion sont donc indispensables.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail réalisé au cours de ces trois dernières années. Cette thèse porte sur l'évaluation du métamorphisme thermique subi par les chondrites à partir du degré d'ordre structural de la matière organique dite insoluble. Trois séries métamorphiques, représentant une trentaine de chondrites, ont été étudiées. La structure de la matière organique a été déterminée par spectrométrie Raman. La micro-texture de la matière organique de certaines chondrites a également été étudiée par microscopie électronique en transmission (HRTEM). Enfin, toutes les chondrites ont fait l'objet d'une étude pétrographique systématique.

Cette thèse aboutit à la définition d'un nouvel outil d'évaluation du métamorphisme thermique dont les caractéristiques vont être explicitées dans ce manuscrit. Une évaluation fiable du degré métamorphique des objets permet d'apporter des éléments de réponse à des problématiques propres à chaque série chondritique et permet également d'apporter des contraintes sur les modèles de formation de la matière organique.

Ce manuscrit s'articule en 7 chapitres de la façon suivante.

¹Le terme *primitif* désigne le matériel qui n'a été que peu altéré par les processus nébulaires et/ou secondaires sur le corps parent

Les météorites qui tombent quotidiennement sur Terre sont toutes différentes les unes des autres. Pour mieux les comprendre, le scientifique les a tout d'abord classées. La classification des météorites sera donc présentée dans le chapitre 1. Les chondrites sont des roches carbonées. Les caractéristiques compositionnelles, isotopiques, structurales de la matière organique chondritique font l'objet de la seconde partie de ce chapitre. Le chapitre 2 est consacré à la sensibilité de la matière carbonée à l'histoire thermique de sa roche mère. Ses évolutions structurale et texturale sont en particulier présentées. Ces deux premiers chapitres présentent le contexte scientifique dans lequel s'inscrit cette thèse. Les acquis y sont décrits et les questions auxquelles cette thèse est susceptible d'apporter des éléments de réponse sont soulevées.

Dans le chapitre 3, le dispositif expérimental de microspectrométrie Raman avec lequel j'ai travaillé est décrit, ainsi que les conditions d'acquisition et d'analyse des données spectrales. L'adaptation du protocole de déminéralisation chimique permettant d'isoler la matière organique insoluble est décrite en soulignant les spécificités liées au travail sur des quantités de l'ordre du milligramme.

Le chapitre 4 présente la spectrométrie Raman comme outil d'investigation du degré de métamorphisme des chondrites. La méthode et les critères qui ont été utilisés pour la valider sont décrits. Le lien entre la structure de la matière organique et l'histoire thermique des chondrites est discuté en abordant les notions de température et de cinétique de métamorphisme. La structure de la matière organique comme nouvel outil de classification est discutée, notamment en comparaison à la thermoluminescence induite, autre technique couramment utilisée dans la littérature pour évaluer le degré métamorphique d'un objet.

Les chapitres 5 et 6 démontrent l'intérêt du travail réalisé dans le cadre de la compréhension des objets chondritiques et de leur histoire secondaire. Le chapitre 5 est ainsi consacré aux chondrites carbonées CV et le chapitre 6 aux chondrites carbonées CO. Dans ces chapitres, les nouveaux types pétrographiques attribués sont décrits, ainsi que la réinterprétation de certains critères pétrographiques.

Évaluer le degré métamorphique d'un objet ne se résume pas à l'attribution d'un type pétrographique. Les conséquences en sont beaucoup plus larges. C'est ce que le dernier chapitre illustre. Le chapitre 7 est ainsi consacré aux effets des processus post-accrétion sur la composition isotopique de la matière organique dans ces chondrites. Ce chapitre souligne en particulier que les processus secondaires ne peuvent pas être négligés et que les modifications physico-chimiques qu'ils induisent doivent être prises en compte dans le cadre d'une interprétation en terme d'origine de la matière organique.

Des réponses scientifiques soulèvent toujours de nouvelles questions. Ainsi ce manuscrit se termine par une conclusion et par les perspectives soulevées par ce travail.

Les chondrites : des roches carbonées

L'étude en laboratoire de matériaux extraterrestres, peu ou pas altérés depuis leur formation, fournit des informations précieuses sur la phase solide du système solaire primitif (e.g. Kerridge and Matthews, 1988) et également du milieu interstellaire (e.g. Sandford, 1996). L'étude et la caractérisation physico-chimique de cette matière dite « primitive » sont primordiales pour fournir des contraintes aux modèles théoriques d'évolution nébulaire (e.g. Shu et al., 1996; Jones et al., 2000).

Une météorite est, par définition, un fragment de matière extraterrestre qui survit à l'entrée dans l'atmosphère et qui atteint la surface terrestre. Certaines météorites provenant de la Lune ou de la planète Mars ont été identifiées. Toutefois, la plupart des météorites collectées proviennent de la ceinture principale d'astéroïdes située entre les planètes Mars et Jupiter. Les météorites métalliques, métal-pierreuses et les achondrites (Fig. 1.1) sont issues d'astéroïdes différenciés : leurs compositions chimique et minéralogique ne sont donc pas représentatives des phases initialement accrétées. Au contraire, les chondrites sont issues de corps parents non différenciés. Elles sont ainsi susceptibles de renfermer des signatures dites primitives. Les chondrites renferment notamment un certain nombre de phases minoritaires directement issues du milieu interstellaire, telles des grains de graphite, des nanodiamants ou encore des grains de carbure de silicium présolaires (e.g. Anders and Zinner, 1993). Toutefois, les chondrites sont des roches ayant été soumises à l'histoire géologique de leur corps parent. Leurs caractéristiques minéralogiques, pétrographiques ou encore isotopiques initiales sont donc susceptibles d'avoir été modifiées. Les chondrites sont riches en carbone, présent sous forme de minéraux mais de façon majoritaire sous forme d'une macromolécule organique aromatique dont la structure est susceptible de donner des informations sur les processus d'évolution secondaire sur le corps parent (e.g. Raynal, 2003). Sa composition isotopique est d'autre part susceptible de contraindre son origine.

En première partie de ce chapitre, les différentes classes de chondrites sont présentées : la classification dite « primaire » souligne les différences pétrographiques, minéralogiques et compositionnelles des chondrites ; la classification dite « secondaire » tend à rendre compte de l'intensité des processus altérants subi sur le corps parent. Dans un second temps, les caractéristiques moléculaires et isotopiques de la matière organique chondritique sont présentées tout en soulignant les implications et les interprétations sujettes à débat.

1.1 Les chondrites : des roches aux propriétés variées

Les chondrites doivent leur nom à la présence de chondres (du grec *chondros* : grain) qui sont des inclusions sphéroïdales minérales formées dans la nébuleuse solaire. La composition globale des chondrites en éléments non volatils (Fig. 1.2), contrairement à toute autre météorite non chondritique, est très proche de celle de la photosphère solaire (Sears and Dodd, 1988). En d'autres termes, leur composition est proche de celle de la nébuleuse solaire : elles sont donc chimiquement primitives.

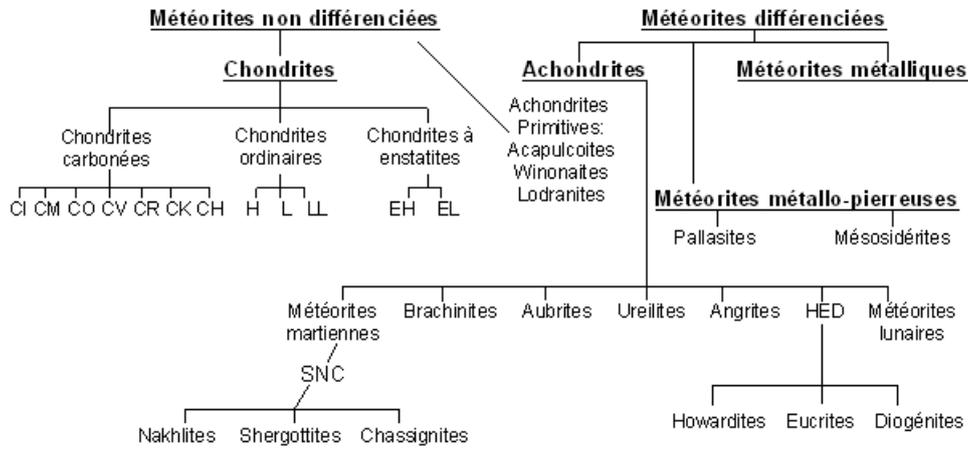


FIG. 1.1 – Classification des météorites

Au cours de ce travail, seules des chondrites non différenciées ont été étudiées, en particulier des chondrites ordinaires et carbonées CO et CV.

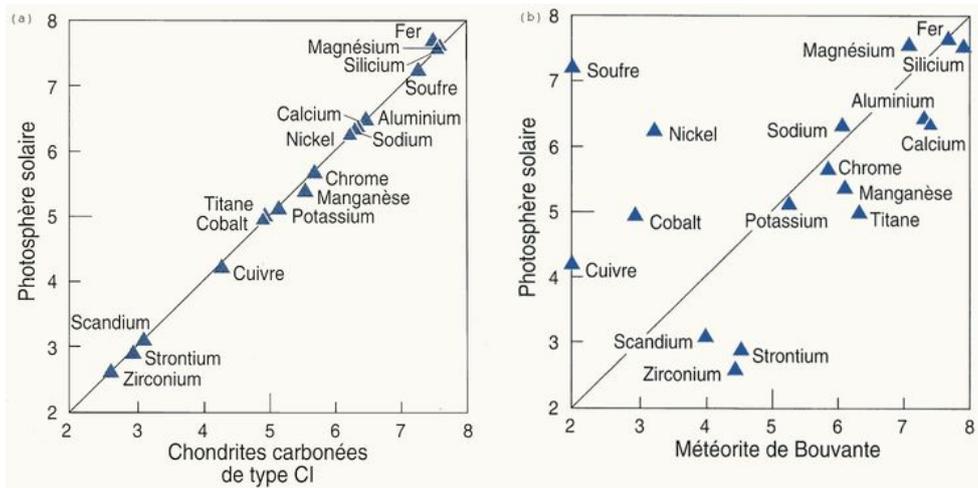


FIG. 1.2 – Comparaison des compositions solaire, chondritique et achondritique

Ces deux graphiques comparent la composition de la photosphère solaire avec (a) une chondrite carbonée et (b) avec une météorite différenciée. Cette comparaison montre que la composition des chondrites est proche de celle du soleil, ce qui suggère que ces météorites ont peu évolué depuis leur formation.

classe	chondres abondance (% vol)	matrice abondance (vol%)	inclusions réfractaires abondance, vol%)	métal abondance (% vol)	chondres diamètre moyen (mm)
CI	<<1	>>99	<<1	0	-
CM	20	70	5	0.1	0.3
CR	50-60	30-50	0.5	5-8	0.7
CO	48	34	13	1-5	0.15
CV	45	40	10	0-5	1.0
LL	60-80	10-15	0.1-1 ?	2	0.9
L	60-80	10-15	0.1-1 ?	5	0.7
H	60-80	10-15	0.1-1 ?	10	0.3
EL	60-80	<2-15 ?	0.1-1 ?	15	0.6
EH	60-80	<2-15 ?	0.1-1 ?	8	0.2

TAB. 1.1 – Caractéristiques pétrographiques des principales classes de chondrites

Les chondrites ordinaires se distinguent des carbonées par l'abondance en chondres. Les chondrites CO et CV se distinguent par l'abondance en inclusions réfractaires (d'après Brearley and Jones, 1998)

classe	Mg/Si	Ca/Si	Fe/Si	Fa (mol%)	Co in kamacite (mg/g)
CI	1.05	0.064	0.86	-	-
CM	1.05	0.068	0.60	-	-
CO	1.05	0.067	0.77	-	-
CV	1.07	0.084	0.76	-	-
H	0.96	0.050	0.81	16-20	5.2
L	0.93	0.046	0.57	23-26	10.6
LL	0.94	0.049	0.52	27-32	22.9
EH	0.77	0.035	0.95	-	-
EL	0.83	0.038	0.62	-	-

TAB. 1.2 – Caractéristiques compositionnelles des différentes classes de météorites
d'après Sears and Dodd (1988)

1.1.1 Composition élémentaire, critères minéralogiques et pétrographiques

Les différentes classes de chondrites se distinguent les unes des autres à partir de critères pétrographiques (Tab. 1.1). Cette classification est affinée par des critères de composition élémentaire tels les rapports Mg/Si, Ca/Si, Fe/Si (Tab. 1.2). Pétrographie et composition globale amènent alors à distinguer trois grandes familles de chondrites :

- les chondrites à enstatite (EH et EL)
- les chondrites ordinaires (H, L ou LL)
- les chondrites carbonées (CI, CM, CV, CO, CR, CK)

Les chondrites à enstatite sont caractérisées par une minéralogie reflétant une formation sous des conditions très réductrices (e.g. Brearley and Jones, 1998). Les chondres sont majoritairement riches en enstatite, cryptocristallins et porphyriques ; les chondres riches en olivine étant rares ou absents dans les chondrites à enstatite de type 4 à 6. Les inclusions réfractaires sont rares (e.g. Guan et al., 2000), ainsi que la matrice fine. Les chondrites à enstatite sont divisées en deux sous-groupes à partir d'arguments minéralogiques et compositionnels : EH et EL (Sears et al., 1982). Une forte abondance de minéraux opaques et la présence de silicium dans la kamacite sont caractéristiques des chondrites à enstatite de type H.

Les chondrites ordinaires sont principalement composées d'olivine, de pyroxène pauvre en calcium (orthopyroxène), de feldspath, de sulfures et de métal. L'olivine se trouve sous la forme de ses différents pôles ferreux (fayalite : Fe_2SiO_4) et magnésien (forsterite : Mg_2SiO_4) ; le pyroxène sous forme de ferrosilite ($FeSiO_3$), wollastonite ($CaSiO_3$) et enstatite ($MgSiO_3$). Les feldspaths ont généralement des compositions intermédiaires à l'albite (Ab : $NaAlSi_3O_8$), à l'anorthite (An : $CaAl_2Si_2O_8$) et à l'orthoclase (Or : $KAlSi_3O_8$) ; la phase la plus commune étant l'oligoclase ($Ab_{84}An_{10}Or_6$). Le soufre se trouve généralement sous forme de troilite (FeS). Le métal est sous deux formes comme dans les météorites métalliques : kamacite et taenite (alliages (Fe, Ni)) (Sears and Dodd, 1988). Une forte abondance de chondres non porphyriques ainsi que des chondres riches en FeO (type II) les caractérise. Les inclusions réfractaires y sont rares.

Les chondrites ordinaires comptent trois sous-groupes H, L et LL caractérisés notamment par différents teneurs en fer : les chondrites de type H sont les plus riches en fer et les LL les plus pauvres (H correspond à « high Fe », L à « low Fe » et LL à « low Fe - low metal », Urey and Craig, 1953). Une différence systématique de la taille des chondres est également notée, les chondres les plus petits étant présents dans les chondrites ordinaires de type H.

Les chondrites carbonées ont une minéralogie très variée, six classes sont ainsi définies. La terminologie est constituée de 2 lettres : C comme carbonées et la seconde lettre correspond à l'initiale d'une météorite caractéristique de la classe considérée : I comme Ivuna, M comme Murray, V comme Vigarano, O comme Ornans, R comme Renazzo. Le but ici n'est pas de décrire la minéralogie de chacune des classes chondritiques (le lecteur intéressé pourra se référer à Brearley and Jones (1998) par exemple). Seules quelques caractéristiques les différenciant les unes des autres sont soulignées.

Les chondrites carbonées CI sont les plus primitives chimiquement, mais leurs minéralogie et pétrographie primaires ont été effacées par des épisodes aqueux intensifs sur leur corps parent (e.g. McSween, 1979; Endress and Bishoff, 1996). Elles sont composées d'une matrice riche en phyllosilicates, magnétite, sulfates et carbonates. Elles sont dépourvues de chondres et d'inclusions réfractaires.

La pétrographie des chondrites carbonées CM est caractérisée par (i) la présence de chondres abondants (~30 vol. %) mais relativement petits (~300 μ m), majoritairement porphyriques et pauvres en fer (type I), (ii) absence quasiment totale de métal à cause d'épisodes intensifs d'altération aqueuse, (iii) présence d'inclusions réfractaires, (iv) abondance de matrice (~70%) composée de phyllosilicates, carbonates et magnétite.

Les chondres majoritaires dans les chondrites CR sont porphyriques et magnésiens (type I). La majorité des chondrites CR sont de type 2, leur matrice est ainsi hydratée et comprend de nombreux phyllosilicates, carbonates, de la magnétite et des sulfures (Weisberg et al., 1993).

Les chondrites carbonées CO sont caractérisées par (i) des chondres abondants (35-45 vol.%) relativement petits (~150 μ m) (Rubin, 1989) ; (ii) une proportion importante de chondres magnésiens riches en métal ; (iii) une matrice relativement faible (30-45 vol.%) ; (iv) la présence d'inclusions réfractaires dans lesquelles la minéralogie secondaire est similaire aux chondrites CV (e.g. nepheline, sodalite, hedenbergite, andradite, ilmenite...(Krot et al., 2005)).

Les chondrites carbonées CV sont caractérisées par (i) des chondres millimétriques, principalement porphyriques ; (ii) un rapport élevé matrice sur chondres (0.5-1.2) ; (iii) la présence unique de certains assemblages minéralogiques tels des nodules de salite-hedenbergite/andradite (Krot et al., 1998) ; (iv) une abondance élevée d'inclusions réfractaires millimétriques à centrimétriques (MacPherson et al., 1988).

Les chondrites carbonées CV et CO ont été étudiées au cours de cette thèse, leur minéralogie est approfondie aux chapitres 5 et 6 respectivement, dans lesquels des problématiques propres à ces classes chondritiques sont développées.

1.1.2 Etat d'oxydation du fer

Les chondrites sont caractérisées par une large gamme d'état d'oxydation (cf diagramme de Urey-Craig, Fig. 1.3), ce qui résulte probablement de la combinaison de processus nébulaires et astéroïdaux (Rubin, 1988; Krot et al., 2000). Au sein des chondrites l'état d'oxydation augmente dans l'ordre

enstatite-ordinaire-carbonée. Au sein des chondrites ordinaires, il augmente des classes chimiques H à L à LL. Enfin, au sein des chondrites carbonées, l'état d'oxydation augmente dans l'ordre suivant : CR-CO-CV-CK-CM-CI (e.g. Brearley and Jones 1998; Krot et al. 2005). L'état d'oxydation du fer amène à distinguer les mêmes classes chimiques que les critères pétrographiques.

Il faut noter que ce paramètre de classification reflète l'état d'oxydation global d'une chondrite et non de ses différents composants. En effet, les inclusions réfractaires se sont formées sous des conditions très oxydantes (Rubin, 1988; MacPherson et al., 1988) et les chondres de type I et II se sont formés sous des conditions oxydo-réductrices différentes (Scott and Krot, 2005).

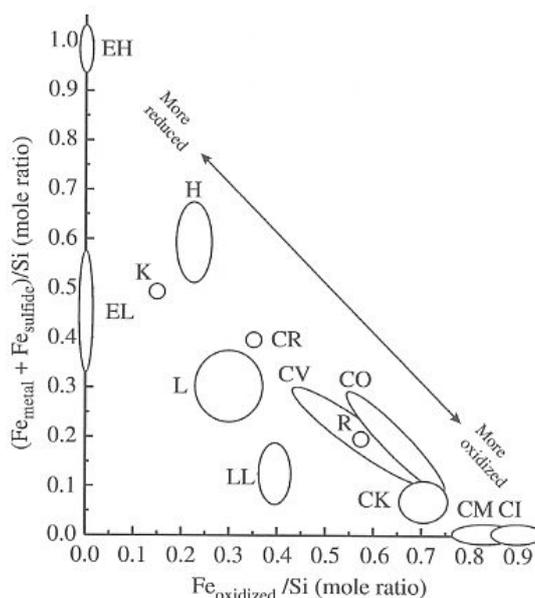


FIG. 1.3 – Etat d'oxydation des différentes classes de chondrites.

Dans ce graphique, une diagonale définit un rapport Fe/Si et l'état d'oxydation global de la météorite détermine la position sur cette diagonale (d'après Brearley and Jones, 1998).

1.1.3 Isotopes de l'oxygène

Les abondances relatives des trois isotopes de l'oxygène ont également fourni un critère indépendant de classification (Clayton and Hoyle 1976, Fig. 1.4b). Par convention, les variations d'abondance isotopique sont exprimées relativement à un standard terrestre (SMOW : standard mean ocean water) de la façon suivante :

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{ch.}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1 \right] \times 1000 \text{ et } \delta^{17}O = \left[\frac{(^{17}O/^{16}O)_{ch.}}{(^{17}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1 \right] \times 1000$$

et représentées dans un graphique traçant $\delta^{17}O$ en fonction de $\delta^{18}O$.

Des mesures isotopiques ont été menées à la fois sur des inclusions réfractaires, des chondres et sur des chondrites dans leur ensemble (Fig. 1.4) et mènent à des conclusions comparables : les chondrites se distinguent isotopiquement les unes des autres, se regroupent en différentes classes et leurs compositions isotopiques en oxygène ne peuvent pas s'expliquer par un fractionnement de masse.

Les chondrites carbonées sont situées sous la ligne de fractionnement terrestre (les chondrites carbonées CI faisant exception) et les chondrites ordinaires sont situées au-dessus de cette même ligne (Fig. 1.4b). Seules les chondrites à enstatite sont sur la ligne de fractionnement terrestre, ce qui a conduit certains à considérer ces chondrites comme les briques élémentaires de la planète Terre (Javoy et al., 1986). La composition isotopique de l'oxygène ne rend pas compte de différences aussi fines que l'état d'oxydation du fer. En revanche elle permet de mettre en évidence des relations « génétiques » entre les

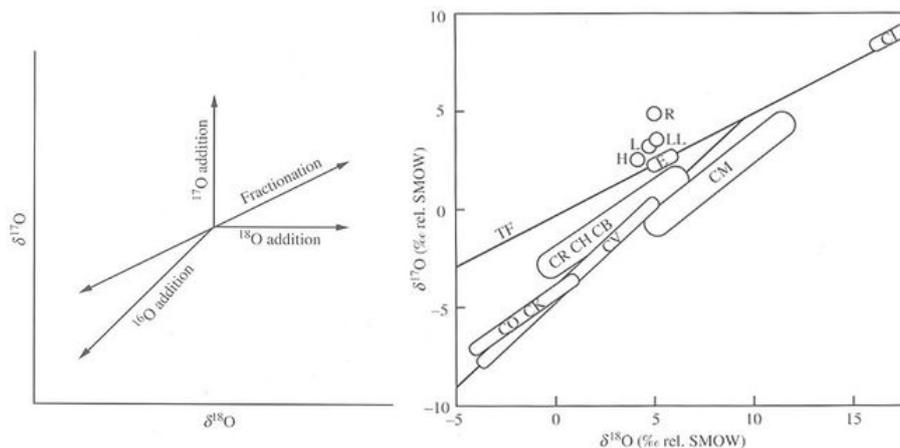


FIG. 1.4 – Variation des isotopes de l'oxygène

(a) Représentation schématique des processus affectant la composition isotopique ; (b) composition isotopique des chondrites (d'après Clayton, 2005)

classes : les chondrites carbonées CK, qui ne se distinguent que faiblement des chondrites carbonées de type CO pourraient ainsi être issues d'un même réservoir nébulaire.

Si l'existence de réservoirs variés en oxygène permet d'avoir un moyen quasi infallible de classer les météorites et de mettre en évidence des liens potentiels entre différentes classes, la raison d'être de ces réservoirs reste l'objet d'un débat. Il est possible que ceux-ci soient dus à un ensemencement tardif et inhomogène de la nébuleuse solaire par du matériel provenant d'une étoile voisine du soleil comme par exemple une supernova et contenant de l' ^{16}O pur (modèle par héritage). Mais l'effet de réactions chimiques particulières telles qu'il s'en produit dans les nuages moléculaires peut également être évoqué (modèle local) (Clayton, 2005).

1.2 Histoire astéroïdale des chondrites

L'existence de différentes classes chondritiques est attribuée à des hétérogénéités physico-chimiques dans la nébuleuse solaire (Brearley and Jones, 1998). Toutefois, les chondrites ont subi des processus post-accréation qui ont modifié leurs propriétés physico-chimiques initiales. La nature et l'intensité de ces processus doivent donc être comprises avant d'interpréter les propriétés des chondrites en terme de caractéristiques de la nébuleuse solaire ou du nuage présolaire.

Les principaux processus post-accretion sont les chocs, le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse. Les effets de chocs sont visibles dans toutes les classes de météorites (Stöffler et al., 1991; Scott et al., 1992). Mais, contrairement au métamorphisme thermique et à l'altération aqueuse, leurs effets varient de façon aléatoire d'un groupe à un autre de chondrites. Ainsi, la classification secondaire ne prend en compte que l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique.

1.2.1 Echelle pétrographique

Van Schmus and Wood (1967) introduisent une échelle définissant 6 types pétrographiques. Cette échelle permet de rendre compte des variations minéralogiques et pétrographiques au sein d'une même classe de chondrites. Même si l'utilisation de cette échelle perdure encore aujourd'hui, sa signification a quelque peu changé.

Initialement, l'échelle définie par Van Schmus and Wood (1967) ne prenait en compte que le métamorphisme thermique dont l'intensité était croissante d'un type 1 vers un type 6. Les chondrites de types 1 et 2 étant chimiquement, mais pas pétrographiquement plus primitives que celles de type 3, McSween

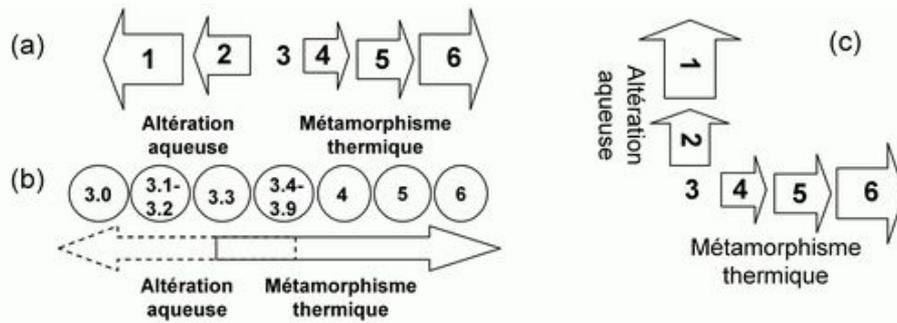


FIG. 1.5 – Prise en compte des processus astéroïdaux : échelle pétrographique

d'après (a) :McSween (1979), (b) :Sears et al. (1980), (c) : certaines chondrites de type 3 ont subi de l'altération aqueuse de façon non négligeable, cette représentation symbolique semble donc plus adaptée.

(1979) a introduit une nouvelle définition des types pétrographiques prenant en compte à la fois l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique : les météorites les plus primitives pétrographiquement sont celles de type 3 ; d'un type 3 vers un type 1, l'intensité de l'altération aqueuse augmente (Fig. 1.5a) et d'un type 3 vers un type 6, l'intensité du métamorphisme thermique augmente.

Sears et al. (1980), par thermoluminescence induite, ont ensuite montré que les chondrites ordinaires de type pétrographique 3 ont subi différentes intensités de métamorphisme thermique. Ces auteurs ont alors défini une subdivision du type 3 : de 3.0 à 3.9 par pas de 0.1 avec une frontière non définie entre les processus secondaires (Fig. 1.5b). Le type 3.0 désigne une météorite ayant subi très peu de métamorphisme. Un type 3.9 est associé à une météorite qui s'approche de l'équilibre chimique associé à un type 4. Ce schéma initialement proposé pour les chondrites ordinaires a ensuite été étendu aux chondrites carbonées CO (Scott and Jones, 1990; Sears et al., 1991; Chizmania et al., 2002) et aux chondrites carbonées CV (e.g. Guimon et al., 1995).

1.2.2 Altération aqueuse

A l'exception des chondrites à enstatite, toutes les classes de chondrites ont subi de l'altération aqueuse mais selon des intensités plus ou moins importantes. Typiquement, l'altération aqueuse a abouti à la formation de phyllosilicates hydratés (généralement des serpentines et smectites), qui peuvent être associés à des carbonates, des sulfates, des oxydes et des sulfures secondaires (e.g. Zolensky and McSween, 1988; Brearley and Jones, 1998; Brearley, 2005). Les variations minéralogiques observées dans les différentes classes chondritiques seraient dues en partie à différentes conditions d'altération (P, T, f_{O_2} , rapport eau/roche) (e.g. Zolensky and McSween, 1988).

Quatre principaux modèles ont été proposés pour expliquer la présence de phases d'altération dans les chondrites. Ces modèles peuvent être résumés comme suit :

1) réaction à haute température de condensats anhydres avec de l'eau en phase vapeur lors du refroidissement de la nébuleuse (e.g. Grossman and Larimer, 1974)

2) hydratation de poussières anhydres dans les régions froides de la nébuleuse lors du passage d'onde de choc (Ciesla et al., 2003)

3) altération au sein de petits corps solides (dizaines de mètres) cassés par la suite. Ces phases hydratées ont alors été mélangées avec des phases inaltérées au sein du corps parent final astéroïdal (Bischoff, 1998; Metzler et al., 1992).

4) altération sur les corps parents astéroïdaux (e.g. Kerridge and Bunch, 1979; Zolensky and McSween, 1988).

Dans une récente revue, Brearley (2005) fait le bilan des phases hydratées et de leurs relations dans les chondrites. Cet auteur montre dans quelles mesures elles peuvent être interprétées comme nébulaires (modèles 1, 2, 3) ou au contraire astéroïdales (modèle 4). Il aboutit aux conclusions suivantes.

Il est possible que les composants précurseurs des chondrites CI et CM aient subi de l'altération pré-accrétion (Bischoff, 1998). Toutefois, l'altération astéroïdale, de par son intensité et sa durée (Kerridge and Bunch, 1979; Hutcheon, 1997), a totalement effacé les preuves de tels processus.

Des traces d'altération aqueuses sont visibles dans les chondrites ordinaires les moins équilibrées, telles Semarkona (LL3.0) et Bishunpur (LL3.1); elles se seraient développées dans un environnement astéroïdal.

Les chondrites carbonées CO sont faiblement affectées par l'altération aqueuse. Il n'est ainsi pas évident de contraindre le lieu de cet épisode aqueux. Mais la plupart des données suggère un épisode tardif, postérieur à l'épisode thermique, ce qui implique un processus astéroïdal. Toutefois, la formation de phyllosilicates dans les chondres de ALHA 77307 pourrait avoir eu lieu avant l'accrétion, étant donnée leur absence dans la matrice.

Les chondrites carbonées CV forment un groupe très hétérogène, ce qui révèle des histoires nébulaire et astéroïdale complexes. Dans les chondrites CV dite réduites, les traces d'altération sont minimales. Seules de la ferrihydrite et des grains fins de saponite sont présents dans la matrice de Vigarano et ont été interprétés comme des conséquences d'altération astéroïdale (Lee et al., 1996). Dans les chondrites oxydées, les traces d'altération sont très variables. Des phyllosilicates sont présents dans la matrice, les chondres et les inclusions réfractaires de Bali, Mokoia, Grosnaja. Allende, dont la matrice est dépourvue d'eau et comportant très peu de phyllosilicates, apparaît particulière. Un environnement astéroïdal (e.g. Krot et al., 1998), aussi bien que nébulaire (e.g. Kimura and Ikeda, 1998) ont été proposés pour expliquer ces caractéristiques (cf Chap. 5).

1.2.3 Métamorphisme thermique

La source de chaleur astéroïdale la plus importante est attribuée à la décroissance d'éléments radioactifs à courte période, tel ^{26}Al ou dans une moindre mesure ^{60}Fe (e.g. McSween et al., 1988; Scott and Krot, 2005). Les chocs libèrent également de l'énergie cinétique convertie en énergie thermique. Mais pour des astéroïdes plus petits que la centaine de kilomètres, cette source de chaleur est insuffisante pour un métamorphisme global (Keil et al., 1997). Des sources de chaleurs externes telles que l'induction électromagnétique produite par le vent solaire ont également été suggérées (Sonett et al., 1970), mais cette hypothèse n'est actuellement que peu adoptée.

1.2.3.1 Effets pétrographiques induits par le métamorphisme

L'échelle pétrographique définie par Van Schmus and Wood (1967) est principalement basée sur des critères pétrographiques, à savoir :

- la composition des silicates dans la matrice : en effet, des compositions hétérogènes d'olivine et de pyroxène indiquent un déséquilibre qui tend à diminuer avec un métamorphisme croissant
- une mésostase plus ou moins recristallisée avec la présence de feldspath secondaire qui est le produit métamorphique du verre initial
- la composition des minéraux opaques
- la texture de la matrice : avec le métamorphisme thermique, la taille moyenne des grains augmente et la composition devient plus homogène

L'effet métamorphique le plus évident sur la texture est la disparition progressive des contours de chondres et leur intégration à la matrice (McSween et al., 1988) d'un type 3 vers un type 6. Mais, le métamorphisme thermique n'est pas forcément aussi extrême dans toutes les chondrites. D'autres propriétés, variant de façon systématique avec un degré de métamorphisme croissant, ont été utilisées pour attribuer des sous-types pétrographiques aux chondrites de type 3, comme par exemple : la concentration en gaz nobles et en carbone, la concentration en chrome dans les grains de métal (Scott and Jones, 1990), la composition et la taille des inclusions d'olivine (Chizmania et al., 2002)... Un métamorphisme croissant est également indiqué par la quantité d'orthopyroxène qui augmente par rapport à la quantité de clinopyroxène et par la matrice fine opaque qui est progressivement remplacée par une matrice recristallisée plus transparente (McSween et al., 1988). Bourot-Denise et al. (1997) ont également montré

que l'identification des phases opaques en présence et l'étude des relations entre ces différentes phases permettent une évaluation fine du degré métamorphique des chondrites ordinaires. La subdivision en 10 sous-types, initialement établie pour les chondrites ordinaires de type 3, est principalement basée sur des variations d'intensité de thermoluminescence induite, reflétant la croissance progressive du plagioclase dans la mésostase (Sears et al., 1980, 1991, 1995).

1.2.3.2 Thermoluminescence et histoire thermique

La thermoluminescence est un phénomène physique qui se traduit par la propriété qu'ont certains cristaux d'émettre de la lumière lorsqu'on les chauffe, à condition qu'ils aient été au préalable soumis à une irradiation naturelle ou artificielle. Pratiquement, dans les études menées sur les météorites, l'échantillon est démuné de sa thermoluminescence naturelle par exposition à une température de l'ordre de 500°C (Sears et al., 1980). Il est ensuite soumis à une dose de radiation standard. Le signal de thermoluminescence induite (TLI) est issu de la recombinaison de paires d'électrons-trous créées par la dose de radiation. La sensibilité de thermoluminescence (ou thermoluminescence par unité de radiation absorbée) est une propriété intrinsèque des minéraux luminescents au sein de l'échantillon considéré.

Au sein des chondrites ordinaires non équilibrées (UOC pour Unequilibrated Ordinary Chondrites), la sensibilité de thermoluminescence varie sur trois ordres de grandeur. Elle est corrélée à des indicateurs métamorphiques tels le degré de cristallisation de la matrice, l'hétérogénéité des olivines, la composition de la matrice et des phases métalliques (Sears et al., 1980, 1982). Cette intensité de thermoluminescence et sa variation en fonction du degré métamorphique serait reliée à la cristallisation des feldspaths, issus de la dévitrification du verre présent dans la mésostase des chondrites (Sears et al., 1980, 1982). La température à laquelle la TLI est maximum et la gamme de températures sur laquelle la thermoluminescence est émise dépendraient en particulier du degré d'ordre des chaînes feldspathiques et seraient donc reliées à la température de métamorphisme (e.g. Guimon et al., 1985).

La technique de thermoluminescence induite a également été appliquée à des séries de chondrites carbonées CO (e.g. Sears et al., 1991) et CV (e.g. Guimon et al., 1995). Toutefois, en comparaison aux chondrites ordinaires, l'intensité et la température à laquelle le maximum de thermoluminescence est émise sont différentes. La définition des types pétrographiques a alors été modifiée (Sears et al. (1991); Guimon et al. (1995)). Ces auteurs expliquent les différences du signal de thermoluminescence entre chondrites carbonées et ordinaires par différentes histoires thermiques : les chondrites carbonées auraient subi un refroidissement plus lent et des températures de métamorphisme plus basses que les chondrites ordinaires (Fig. 1.6). Mais, l'influence précise du couple temps-température, ou de co-facteurs comme l'altération aqueuse, sur la cristallisation des feldspaths n'a pas été déterminée. L'interprétation des différentes propriétés de TLI des chondrites carbonées et ordinaires, en terme de cinétique de l'histoire thermique, semble donc peu justifiée. Un type pétrographique déterminé par TLI n'est certainement pas uniquement le reflet de la température de pic de métamorphisme et cette technique ne permet pas de comparer le degré métamorphique de chondrites issues de différentes classes.

1.2.3.3 Évaluation des conditions physiques : P, T, t

Deux types de modèles ont été développés pour expliquer la séquence métamorphique observée au sein des chondrites :

1. modèles de métamorphisme dit « prograde » (e.g. Dodd, 1969; McSween et al., 1988) dans lesquels des matériaux initialement froids et déséquilibrés sont accrétés et ultérieurement chauffés sur le corps parent
2. modèles d'autométamorphisme ou d'accrétion chaude (e.g. Larimer and Anders, 1967; Hutchison and Bevan, 1983; Hutchison, 1996) dans lesquels du matériau chaud est accrété pour refroidir ensuite sur le corps parent à différentes vitesses

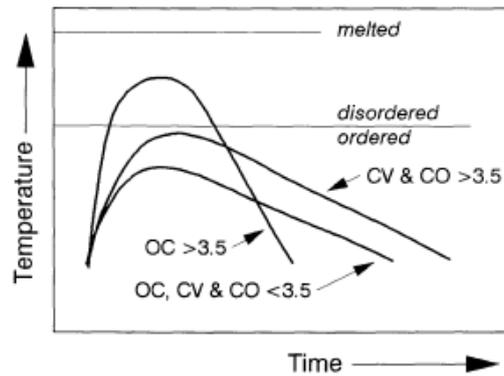


FIG. 1.6 – Vue schématique des histoires métamorphiques des chondrites ordinaires et carbonées. D’après Guimon et al. (1995); Sears et al. (1991), les chondrites CV et CO auraient subi une température de pic de métamorphisme moins importante que les UOC mais auraient refroidi plus lentement.

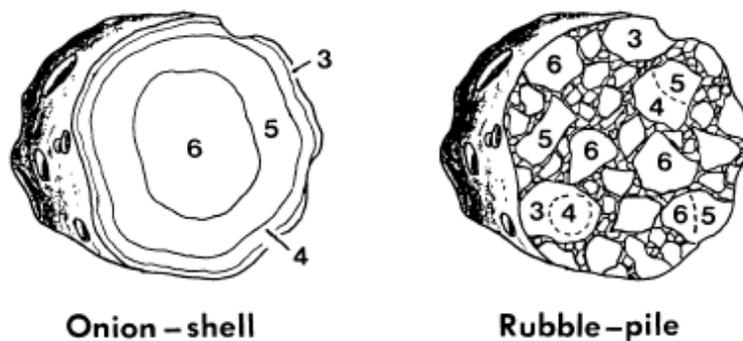


FIG. 1.7 – Configurations astéroïdales en oignon et en « rubble-pile ».

Ces schémas montrent la distribution des différents types pétrographiques : concentrique ou non ; d’après McSween and Patchen (1989)

Toutefois, Haack et al. (1992) ont démontré le manque de cohérence physique de l’accrétion de matériaux chauds dans un environnement nébulaire. En effet, les taux de refroidissement requis par ces modèles sont beaucoup trop lents face aux taux de refroidissement rapides nécessaires à la formation des chondres. De plus pour atteindre des quantités de chaleurs suffisantes à ce type de modèle, les taux d’accrétion sont plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à ceux théoriquement calculés pour ce type de corps. Enfin, Rubin and Brearley (1996) ont démontré que les propriétés texturales, compositionnelles, isotopiques et magnétiques de chondrites ordinaires de type 3 à 6 sont mieux comprises en terme de métamorphisme « prograde » sur des matériaux initialement froids de type 3.

Les modèles thermiques astéroïdaux sont basés sur deux principales configurations (Fig. 1.7) :

- une structure en oignon dans laquelle les différents degrés métamorphiques sont ordonnés en couches concentriques (e.g. Bennett and McSween, 1996; Miyamoto et al., 1981)
- une structure composite formée par l’assemblage aléatoire de différents degrés métamorphiques (modèle dit « rubble-pile ») (e.g. Scott and Rajan, 1981) obtenue par l’agrégation de morceaux de différents planétésimaux suite à des chocs.

Il n’est pas encore clairement établi quand l’assemblage composite aurait pu se former : avant ou après l’atteinte de la température de pic de métamorphisme ou encore, avant ou après le refroidissement faisant suite à la température maximale (McSween and Patchen, 1989). Une évaluation fiable de la température de pic de métamorphisme des chondrites ordinaires et carbonées de tous types pétrographiques, paramètre physique indispensable des modèles thermiques astéroïdaux, pourrait potentiellement apporter des arguments en faveur de l’une ou l’autre des possibilités.

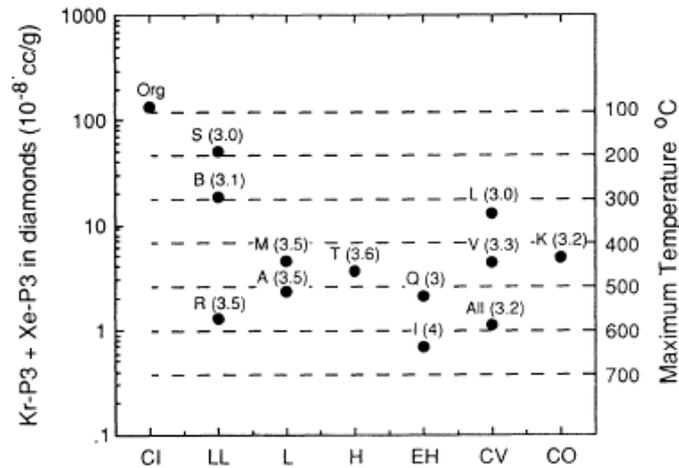


FIG. 1.8 – Thermomètre basé sur l'abondance de la composante P3,

Huss and Lewis (1994a) ont montré que l'abondance de la composante P3 est un traceur métamorphique particulièrement pertinent : interclasse et principalement sensible à la température maximale subie par les nanodiamants. Ce thermomètre a été calibré à partir des estimations de températures disponibles dans la littérature.

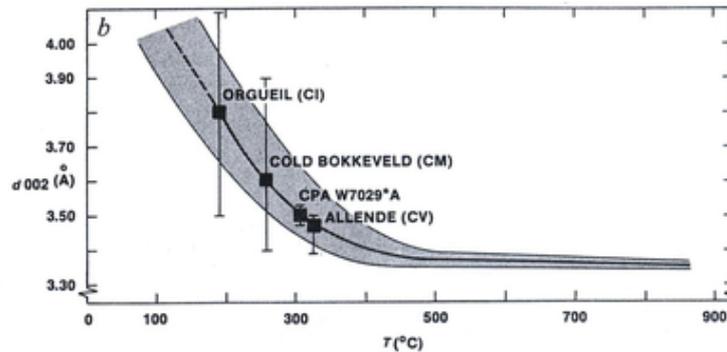


FIG. 1.9 – Distance moyenne interfeuille d_{002} de la matière carbonée de chondrites vs $T(^{\circ}\text{C})$.

Rietmeijer and Mackinnon (1985) ont montré que le degré d'organisation de la matière carbonée polyaromatique des matériaux extraterrestres primitifs peut être considéré comme un cosmothermomètre. La calibration a été réalisée à partir de matériaux carbonés terrestres.

Dans les roches terrestres, les thermomètres basés sur l'échange de cations entre minéraux sont communément utilisés pour déduire des températures d'équilibre. Mais, dans les chondrites, peu d'assemblages minéralogiques sont susceptibles de convenir ; notamment dans les chondrites de type 3 où ils n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique. L'utilisation de géothermomètres basés sur des échanges de cations (principalement thermomètre olivine-spinel/ pyroxène) est donc restreinte (e.g. McSween and Patchen, 1989; Weinbruch et al., 1994). Aucun thermomètre n'a été à présent appliqué de façon systématique à une série métamorphique de chondrites non équilibrées. Seules des contraintes sur des chondrites particulières ont été obtenues (Tab. 1.3).

La majorité des études ont utilisé des thermomètres minéralogiques pour évaluer les températures de métamorphisme auxquelles les chondrites ont été soumises (e.g. Olsen and Bunch, 1984; McSween and Patchen, 1989; Wlotzka, 2005, cf Tab. 1.3). Huss and Lewis (1994a) ont montré la sensibilité de la concentration de gaz nobles (composante P3) à la température maximale connue par les nanodiamants, mais utilisent les données disponibles dans la littérature pour calibrer leur thermomètre. Rietmeijer and Mackinnon (1985) ont établi un géothermomètre, indépendant de la minéralogie, à partir des distances interfeuillets de la matière carbonée présente dans les chondrites. Ce thermomètre (Fig. 1.9) est calibré à partir d'échantillons terrestres malgré des effets potentiels de précurseurs organiques.

Cette brève revue des températures de métamorphisme disponibles dans la littérature permet dès à présent de souligner quelques incohérences. Par exemple, la température de métamorphisme subie par Allende (CV3) varie entre 330 et 600°C selon les études considérées. Les températures de métamorphisme n'apparaissent pas clairement établies, non seulement pour les chondrites déséquilibrées (type 3), mais également pour les chondrites équilibrées (types 4, 5 ou 6). Des températures très proches les unes des autres sont ainsi évaluées par Wlotzka (2005) pour les types 4, 5 et 6, avec une différence maximale de 10°. En revanche, des différences jusqu'à 200°C peuvent être relevées parmi les estimations disponibles des températures de métamorphisme subies par les chondrites de type 6.

chondrite	TP	T (°C)	thermomètre	référence
Semarkona	3.0	~260	minéralogie des phyllosilicates	Alexander et al. (1989)
		~ 230	[Ni] dans la pentlandite dans assemblages troilite-pentlandite-awaruite	Zanda et al. (1995)
Bishunpur	3.1	300-350	[Ni] dans le métal présent dans la matrice	Rambaldi and Wasson (1981)
Allende	3.2	335	[Ni] dans la pentlandite dans assemblages troilite-pentlandite-awaruite	Zanda et al. (1995)
		330	ordre structural de carbone graphitisé (d_{002})	Rietmeijer and Mackinnon (1985)
		600	abondance de la composante P3	Huss and Lewis (1994a)
	3.4-3.6	300-450	ordre structural de carbone graphitisé (d_{002})	Brearley (1990)
	3.5	500-600	transitions de phase du feldspath	Guimon et al. (1985)
	3.7-3.8	625-680	thermomètre olivine/spinel	Wlotzka (2005)
		525-600	composition des olivines	McCoy et al. (1991)
	H4/L4	766 / 752	thermomètre olivine/spinel	Wlotzka (2005)
	H5/L5	774 / 754	thermomètre olivine/spinel	Wlotzka (2005)
	H6/L6	775 / 754	thermomètre olivine/spinel	Wlotzka (2005)
	H6	820-830	échange Fe^{2+}/Mg^{2+} entre clino et ortho pyroxènes	Olsen and Bunch (1984)
	L/LL6	860-930	échange Fe^{2+}/Mg^{2+} entre clino et ortho pyroxènes	Olsen and Bunch (1984)
	LL6	900-960	composition clinopyroxène	McSween and Patchen (1989)
	LL7	1150	composition clinopyroxène	McSween and Patchen (1989)

TAB. 1.3 – Evaluation des températures de métamorphisme des chondrites

Jusqu'à présent aucun thermomètre n'a pu être appliqué sur l'ensemble des chondrites, la signification des différentes températures est variable et les incertitudes sont fortes.

1.3 Les chondrites : des roches carbonées

Les chondrites carbonées contiennent jusqu'à 5% en poids de carbone, présent sous forme de carbonates, de matière organique et également de grains présolaires (nanodiamants, graphite, carbure de silicium... (e.g. Anders and Zinner, 1993)). La composante carbonée majoritaire est la matière organique. Même si plusieurs des composés organiques trouvés dans les météorites sont également des biomolécules terrestres communes (e.g. acides aminés), il est clairement établi que la matière organique chondritique est indigène et résulte d'une synthèse chimique abiotique.

La matière organique chondritique est présente sous deux phases distinctes. Les composés de bas poids moléculaires, solubles dans les solvants chimiques comme le méthanol, dichlorométhane et chloroforme, forment la fraction organique dite soluble. La fraction organique dite insoluble est une macromolécule de haut poids moléculaire. Elle est isolée après déminéralisation des chondrites par des mélanges d'acides HF/HCl (e.g. Gardinier et al., 2000) ou par CsF (Cody et al., 2002). Les abondances relatives des fractions soluble et insoluble varient d'une classe à une autre : dans les chondrites les plus riches en matière organique soluble, telles Murchison et Murray (CM2), la fraction insoluble ne représente que ~70% alors qu'elle peut atteindre 99% dans la météorite non classée de Tagish Lake (Pizzarello et al., 2006). Au cours de cette thèse, je me suis uniquement intéressée à cette fraction organique insoluble (IOM pour Insoluble Organic Matter).

La composition élémentaire de la macromolécule de Murchison a été déterminée à $C_{100}H_{70}N_3O_{12}S_2$ à partir d'analyses élémentaires (Hayatsu et al., 1977) et révisée à $C_{100}H_{48}N_{1.8}O_{12}S_2$ à partir de pyrolyse (Zinner, 1988). Toutefois, les travaux de Gardinier et al. (2000) tendent à confirmer l'analyse de Hayatsu et al. (1977) avec $H/C = 0.70$. Tagish Lake apparaît enrichie en azote : $C_{100}H_{46}N_{10}O_{15}S_{4.5}$ (Pizzarello et al., 2001). Des macromolécules aussi larges sont classiquement étudiées par résonance magnétique nucléaire, ou décomposées en différents fragments organiques par pyrolyse ou dégradation chimique.

1.3.1 Description structurale de la macromolécule organique

Les études par pyrolyse des météorites Orgueil (CI1), Murchison (CM2), Murray (CM2) et Allende (CV3) montrent que le carbone se trouve principalement sous forme aromatique dans la matière organique insoluble. En effet, la macromolécule thermiquement fragmentée produit du benzène, du toluène, des alkylbenzènes, du naphthalène, des alkyl-naphthalènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, de poids moléculaire moyen entre 200 et 300 unités de masses atomiques) (Bandurski and Nagy, 1976; Kitajima et al., 2002; Murae, 1995). Les unités aromatiques de Murchison ont également été caractérisées par Hayatsu et al. (1977) par oxydation des chaînes aliphatiques au dichromate de sodium aboutissant ainsi à l'isolement de la fraction aromatique. Ces auteurs ont abouti à une structure générale de la matière organique insoluble qui semble encore valable aujourd'hui : ensemble de petits domaines aromatiques (prédominance des entités formées de 1 à 4 cycles aromatiques) avec des substitutions hétéroatomiques, liés entre eux par des fonctions alkyl ou ether. Une structure faite de noyaux aromatiques très condensés (8 à 60 cycles) a également été proposée (Kerridge et al., 1987), mais ne semble pas être confirmée par des études récentes telles Gardinier et al. (2000). Ces derniers ont montré que les IOM de Murchison et Orgueil sont constituées de nombreux petits groupements aromatiques (quelques cycles pour ~70% d'aromaticité), très substitués, reliés entre eux par des chaînes alkyles très ramifiées.

Sephton et al. (1998, 1999, 2000) ont étudié la matière organique insoluble de Orgueil (CI1), Murchison (CM2) et Cold Bokkeveld (CM2) par pyrolyses en phase aqueuse, suivies de l'analyse par GC-MS. Les pyrolysats obtenus pour chacune de ces chondrites sont qualitativement similaires. Ceci tend à suggérer que le matériel macromoléculaire dans différentes chondrites carbonées est similaire : prédominance de petites entités formées de 1 à 3 cycles aromatiques substitués par des fonctions alkyles. Toutefois des différences quantitatives sont observées (e.g. Fig. 1.10). Elles sont interprétées comme le résultats de différentes intensités d'altération aqueuse sur le corps parent (Sephton et al., 2000; Cody and Alexander, 2005).

Des hydrocarbures aliphatiques sont présents en quantités significatives au sein de la macromolécule de Murchison (CM2). Les études par pyrolyse indiquent que ces fonctions chimiques sont présentes sous forme de substituants alkyls ou encore comme fonctions liant des unités aromatiques (e.g. Hayatsu et al., 1977). La macromolécule organique comprend également des hétéroatomes. De l'oxygène peut être présent sous forme de fonctions phénols, d'acides benzénique carboxylique, de propanone (Hayatsu et al., 1977; Sephton et al., 1998). Une oxydation au dichromate de sodium libère des cétones aromatiques telles de la fluorenone, benzophenone et anthraquinone et des fonctions éthers diaryl. Les études par pyrolyse révèlent également la présence d'azote sous forme de cycles azotés, d'acide cyanurique et de pyridines (Hayatsu et al., 1977), dans la météorite de Murchison.

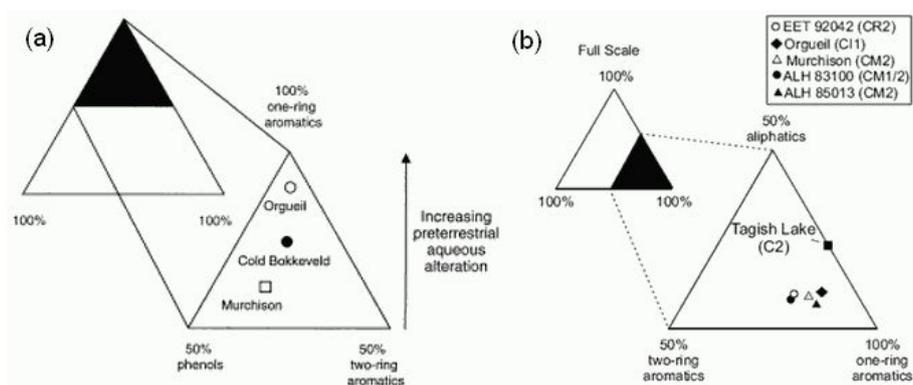


FIG. 1.10 – Diagrammes ternaires illustrant les variations d’abondance de cycle aromatique unique et double et des fonctions aliphatiques dans les pyrolysats de chondrites carbonées issues de différentes classes

(a) d’après Sephton et al. (2000), (b) d’après Wang et al. (2005).

La fraction organique insoluble chondritique est également qualifiée de « kerogen-like » en référence à la similarité structurale avec les kérogènes terrestres de type III.

1.3.2 Variabilité chimique de la macromolécule organique chondritique

Murchison (CM2) a longtemps été la seule chondrite étudiée d’un point de vue structural. Ce n’est que très récemment que des études systématiques ont été réalisées sur des séries de chondrites. Ces études cherchent à mettre en évidence des similarités ou au contraire des différences entre matière organique insoluble de chondrites issues de différentes classes.

Cronin et al. (1987) ont été les premiers à utiliser la spectroscopie RMN du carbone 13 pour étudier les macromolécules de Orgueil, Murchison et Allende. Cette étude a indiqué un facteur d’aromaticité (nombre de carbone aromatique / nombre total d’atome de carbone) de ~ 0.47 et ~ 0.40 pour Orgueil et Murchison respectivement. Toutefois, les auteurs déclarent avoir sous-estimé la contribution du carbone aromatique non protoné, ce qui semble confirmé par Gardinier et al. (2000). En effet, cette dernière étude aboutit à un facteur d’aromaticité entre 0.69 et 0.78 dans Orgueil et entre 0.61 et 0.68 dans Murchison. Par spectroscopie RMN du carbone 13, mais également du proton, sur Orgueil (CI1), Murchison (CM2), Tagish Lake (CI2) et EET 92042 (CR2), Cody et al. (2002) et Cody and Alexander (2005) aboutissent également à définir la macromolécule organique comme l’assemblage d’unités aromatiques par des fonctions aliphatiques, de nombreuses fonctions chimiques oxygénées étant présentes.

Toutefois, ces travaux mettent en évidence des différences entre la fraction organique insoluble de chacune des classes étudiées (Fig. 1.11). En particulier, Cody and Alexander (2005) montrent une variation de la fraction de carbone aromatique le long de la séquence $CR2 < CI1 < CM2 < \text{Tagish Lake}$. Une contradiction apparaît par rapport aux résultats de Gardinier et al. (2000), selon lesquels Orgueil est plus aromatique que Murchison. Le « temps de contact », paramètre clé en RMN (S. Derenne, *comm. pers.*), utilisé par les différents auteurs est différent. Toutefois, Cody and Alexander (2005) ont obtenu 66-74% et 65-73% d’aromaticité totale du carbone pour Orgueil et Murchison respectivement : la différence est donc subtile et ne semble pas permettre de conclure sur une quelconque différence d’aromaticité entre ces deux chondrites.

La fraction de carbone aromatique directement liée à un atome d’hydrogène est faible ($\sim 30\%$), indiquant que les molécules aromatiques dans Murchison sont fortement substituées (Cody et al., 2002). D’après ces auteurs, Murchison est caractérisée par le rapport H/C $\sim 0.53-0.63$, ce qui est comparable à 0.53 obtenu par analyse élémentaire par Zinner (1988), mais nettement différent de H/C ~ 0.70 obtenu par Gardinier et al. (2000).

D’après les travaux de Cody and Alexander (2005), la météorite Tagish Lake apparaît plus aromatique que Orgueil et Murchison, ce qui est cohérent avec les travaux de Pizzarello et al. (2001). La

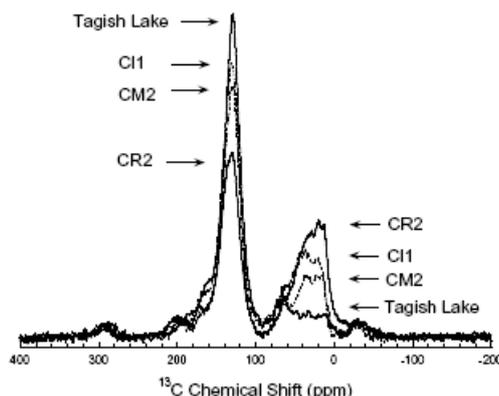


FIG. 1.11 – Comparaison des spectres de ^{13}C -RMN de matériaux organiques insolubles de Tagish Lake (CI2), Orgueil (CI1), Murchison (CM2) et EET 92042 (CR2). L'aire intégrée des spectres est normalisée, une diminution d'intensité dans la région sp^3 du carbone ($\text{CH}_x + \text{CH}_x(\text{O}, \text{N})$) est accompagnée d'une augmentation du carbone aromatique à 129 ppm ; d'après Cody and Alexander (2005)

particularité de cette météorite est également soulignée par les travaux de Wang et al. (2005). En effet, ils ont réalisé une analyse systématique des distributions des composés individuels dans les pyrolysats d'IOM de chondrites carbonées (EET92042 (CR2), Orgueil (CI1), ALH83100 (CM1/2), Murchison (CM2), ALH 85015 (CM2) et Tagish Lake (CI2)) (Fig. 1.12). Exceptée Tagish Lake, les pyrolysats des IOM chondritiques sont dominés par une série aromatique (benzène substitué par des fonctions alkyles C_1 à C_7 , naphtalène substitué par des fonctions alkyles $\text{C}_0 - \text{C}_2$) avec des hydrocarbures aliphatiques et des composés comportant les hétéroatomes O et S (alkylthiophènes, benzothiophènes, benzaldéhydes). La grande similarité des pyrolysats suggère des caractéristiques communes de formation de l'IOM de ces différentes chondrites. En revanche, les pyrolysats de Tagish Lake sont pauvres en hydrocarbures aromatiques substitués par des fonctions alkyles, ce qui pourrait induire des processus de formation différents (Wang et al., 2005).

Des analyses comparatives des IOM d'Orgueil (Binet et al., 2002), de Murchison (Binet et al., 2004b) et Tagish Lake (Binet et al., 2004a), par EPR (résonance paramagnétique de l'électron) et ENDOR (double résonance du noyau électronique) ont montré une grande similitude dans la distribution des mono et di-radicaux organique. Cette similarité dans des chondrites ayant subi différents degrés d'altération aqueuse est interprétée comme de la matière organique présolaire ayant survécu aux processus post-accrétion.

La structure de la matière organique de la plupart des chondrites considérées semble ainsi très proche, mais une certaine hétérogénéité ne peut être exclue, Tagish Lake se distinguant notamment significativement des autres chondrites (Fig. 1.10). De plus, chacune des études précédemment citées s'est concentrée uniquement sur des chondrites de type 1 et 2. Les effets potentiels du métamorphisme thermique au sein des chondrites de type 3 ne sont donc pas pris en compte jusqu'à présent.

1.3.3 Composition isotopique

La composition isotopique du carbone de composés aromatiques individuels a été mesurée sur Orgueil (CI1), Murchison (CM2) et Cold Bokkeveld (CM2) (Sephton et al., 1998, 2000; Sephton and Gilmore, 2001). Il y a notamment de fortes similarités entre les valeurs en $\delta^{13}\text{C}$ des composés aromatiques et des composés solubles de Murchison, ce qui laisse suggérer Sephton et al. (2000) qu'il y a une relation génétique entre ces différents composés : les composés libres pourraient dériver de la macromolécule via les processus sur le corps parent.

Alexander et al. (1998) ont mesuré les abondances et compositions isotopiques de la matière organique insoluble de 13 chondrites. $\delta^{15}\text{N}$ varie entre -40‰ et +260‰, les plus forts enrichissements en azote étant associés aux chondrites les plus primitives pétrographiquement (chondrites CR2). La matière

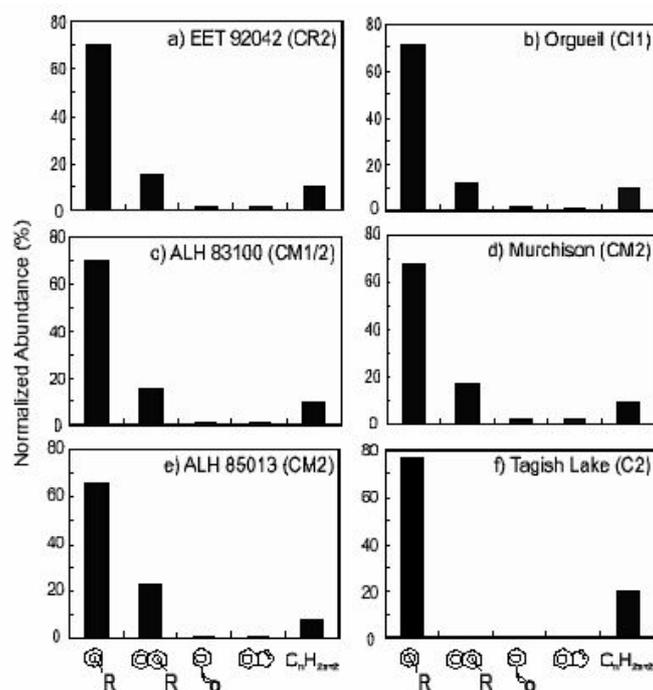


FIG. 1.12 – Abondances relatives de cinq composés typiques des pyrolysats d'IOM de six chondrites.

La distribution des différents composés est très comparable d'une chondrite à une autre, seule Tagish Lake se distingue significativement ; d'après Wang et al. (2005)

organique insoluble présente des enrichissements δD jusqu'à 1500‰ dans les chondrites carbonées et environ jusqu'à 6000 ‰ dans les chondrites LL3 (Robert et al., 1987) (Tab. 1.4). Depuis l'avènement des techniques micrométriques telles la microsonde ionique des enrichissements très forts jusqu'à 19000‰ en deutérium à l'échelle du micron (GRO 95577 (CR1), Busemann et al. (2006)) ont également été mesurés. De plus, Remusat et al. (2006) ont également révélé l'hétérogénéité isotopique au niveau moléculaire de la matière organique insoluble de la chondrite Orgueil (CI1).

Les chondrites sont ainsi caractérisées par une large variabilité isotopique en deutérium et azote (^{15}N) entre classes chimiques de chondrites (Tab. 1.4), au sein d'une même chondrite (présence de hotspot, e.g. Busemann et al., 2006) et également au niveau moléculaire (e.g. Remusat et al., 2006).

Les modèles de formation de la matière organique insoluble doivent pouvoir rendre compte de ces spécificités moléculaires et isotopiques. L'origine de la matière organique est actuellement débattue. Deux principales écoles sont en opposition, la première est en faveur d'une origine solaire (e.g. Robert, 2002; Remusat et al., 2006) et la seconde en faveur d'une origine interstellaire (e.g. Alexander et al., 1998). Les effets des processus secondaires astéroïdaux sur la composition isotopique de la matière organique des chondrites sont négligés par Remusat et al. (2006). En revanche, Alexander et al. (1998) considèrent que leur prise en compte permet d'expliquer en grande partie les variabilités isotopiques observées, si un précurseur organique commun à toutes les chondrites est considéré.

classe	météorite	$\delta D(\text{‰})$	référence	$\delta^{15}N(\text{‰})$	référence	
CR2	EET92042	3004 / 16300	Wang_05	185.5 / 1770	Alexander_98	
	Renazzo	2100	Yang_83	169	Alexander_98	
		2500	Robert_82			
		2900	Aléon_04			
		EET87746			12	Alexander_98
	MAC88136			40	Alexander_98	
CR1	GRO95577	2973 / 19400	Busemann_06	233.2 / 1510	Alexander_98	
CI2	Tagish Lake	596 / 8600	Wang_05	410	Busemann_06	
CI1	Orgueil	972	Wang_05	14	Alexander_98	
		$\delta D_{benz} = 1250$				
		$\delta D_{ali} = 550$	Remusat_06			
		$\delta D_{aro} = 150$				
		950	Robert_82	30	Robert_82	
		792	Kerridge_83			
CM2	Murchison	777	Wang_05	15	Alexander_98	
		830		50	Robert_82	
		1118	Robert_02			
		1300	Aléon_04			
	Cold Bokkeveld	764	Yang_83	6	Alexander_98	
		797	Robert_02			
		780	Robert_82			
	Murray	650	Robert_82	19	Alexander_98	
		955	Kerridge_83	30	Robert_82	
		701	Robert_02			
		1100	Aléon_04			
UOC	Semarkona	5484	Robert_02	56	Alexander_98	
		1100	Aléon_04			
	Bishunpur	1489	Yang_83	-12	Alexander_98	
		4521	Robert_02			
		1700	Aléon_04			
	Chainpur	3719	Robert_02			
		Krymka			9	Alexander_98
		Tieschitz			-6	Alexander_98

TAB. 1.4 – Composition isotopique en deutérium et ^{15}N de la matière organique insoluble chondritique en italique sont données les valeurs maximales d'enrichissements isotopiques mesurés (« hotspot ») d'après Busemann et al. (2006) ; références : Aléon_04 = Aléon and Robert (2004) ; Alexander_98 = Alexander et al. (1998) ; Busemann_06 = Busemann et al. (2006) ; Kerridge_83 = Kerridge (1983) ; Remusat_06 = Remusat et al. (2006) ; Robert_82 = Robert and Epstein (1982) ; Robert_02 = Robert (2002) ; Yang_83 = Yang and Epstein (1983) ; Wang_05 = Wang et al. (2005)

Matériaux carbonés et histoire thermique

Sur Terre, le carbone est présent sous des formes extrêmement variées, dans des organismes vivants ou non. Dans les matériaux d'intérêt géologique, le carbone peut se trouver sous forme cristalline (diamant, graphite, fullerènes), organiques solides (charbons et kérogènes) ou encore sous forme liquide ou gazeuse (hydrocarbures, dioxyde de carbone...). Les matériaux organiques solides, seuls considérés dans la présente étude, ont une l'aromaticité qui croît avec le traitement thermique que leur impose le jeu couplé de la subsidence et du gradient géothermique (Monthieux, 1997). Pourtant, le graphite, solide polyaromatique de référence en terme ultime de leur lignée évolutive selon la thermodynamique, n'est que très peu fréquent dans la nature. Des expériences de maturation artificielle ont également montré que seuls certains composés solides sont susceptibles de poursuivre leur évolution jusqu'au graphite. Ainsi, de façon naturelle ou artificielle, l'évolution des matériaux carbonés désordonnés est assujettie à des conditions de composition chimique et de transformations particulières.

La première partie de ce chapitre s'attache à définir les matériaux carbonés terrestres considérés comme des matériaux analogues d'un point de vue structural à la matière organique présente dans les chondrites considérées dans la présente étude. L'évolution structurale de ces matériaux carbonés désordonnés au cours de l'histoire thermique naturelle de leur roche-mère ou au cours de maturation artificielle est développée. Le lien entre le degré d'organisation structurale et les paramètres physiques de l'histoire thermique est en particulier souligné.

Au cours du présent travail, le principal outil d'investigation de l'organisation structurale utilisé est la spectrométrie Raman. Les spécificités de cette technique spectroscopique appliquée aux matériaux carbonés sont développées en seconde partie de ce chapitre.

2.1 Les matériaux carbonés désordonnés

Le carbone existe, en milieu naturel terrestre ou extraterrestre, sous forme cristalline ou au contraire désordonnée. Le diamant (purement sp^3), le graphite (purement sp^2) et les fullerènes sont les trois formes cristallines du carbone. Le graphite est un cristal fortement anisotrope constitué par l'empilement de couches polyaromatiques au sein desquelles des liaisons covalentes de forte énergie sont mises en jeu, alors que les interactions entre couches sont de basse énergie. C'est la seule forme cristalline du carbone qui est stable d'un point de vue thermodynamique aux conditions normales de pression et de température. Le métamorphisme thermique aura ainsi pour conséquence de faire tendre la structure des matériaux carbonés désordonnés vers celle du graphite.

Dans la nature, les assemblages de carbone en cristal parfait avec un seul type d'hybridation sont rares. La plupart des carbones solides comportent en effet toujours une fraction plus ou moins importantes d'hétéroatomes (hydrogène, oxygène, azote, soufre...), ainsi qu'un mélange des différents types d'hybridation (sp^1 , sp^2 , sp^3) dans des proportions variées. Ces carbones non cristallisés existent sous différentes formes dont les deux principales sont les *carbones amorphes* et les *carbones désordonnés*.

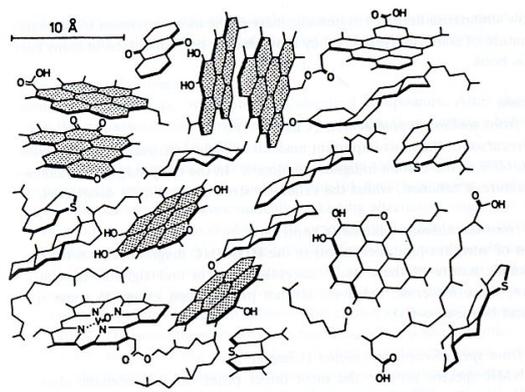


FIG. 2.1 – Schéma structural d'un kérogène de type II

Les unités structurales de base (USB) sont ici figurées en gris ; d'après Oberlin et al. (1984).

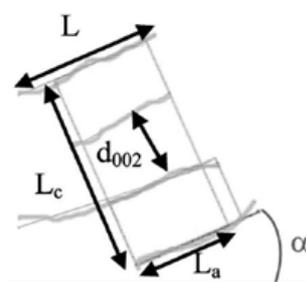


FIG. 2.2 – Principaux paramètres de structure qualifiant une matière carbonée polyaromatique

L : longueur d'un segment ; L_a : largeur d'un domaine cohérent ; L_c : épaisseur d'un domaine cohérent ; d_{002} : distance inter-feuillet. Ces différents paramètres structuraux sont souvent accompagnés de N : nombre de segments dans un domaine cohérent (Rouzaud and Clinard, 2002)

Le carbone amorphe est un matériau désordonné qui résulte d'une répartition « aléatoire » d'atomes de carbone. Cette répartition est rendue possible par la combinaison des différents types d'hybridation sp^3 , sp^2 et sp^1 . Dans la nature, des carbones strictement amorphes ont rarement été décrits. En revanche, les matériaux carbonés désordonnés sont très abondants : il s'agit par exemple des charbons. Si ces matériaux peuvent s'obtenir par des procédés divers, ils ont tous en commun de dériver d'un précurseur organique et de nécessiter un traitement thermique accompagné ou non d'autres facteurs (catalyse, pression...). La distinction entre matériaux amorphes et désordonnés peut être délicate lorsque les degrés d'organisation sont faibles et proches. Elle repose essentiellement sur un degré d'organisation moindre dans les premiers.

La grande majorité des matériaux carbonés désordonnés terrestres, naturels ou artificiels, sont des solides polyaromatiques (Monthieux, 1997). Ce terme désigne l'ensemble des matériaux carbonés dont le squelette est majoritairement constitué d'atomes de carbone impliqués dans des groupements polycycliques aromatiques (Fig. 2.1). Les matériaux carbonés polyaromatiques sont caractérisés par une organisation multi-échelle et peuvent être décrits par le modèle d'unités structurales de base (USB) (Oberlin et al., 1984; Monthieux, 1997). Ces USB sont constituées de l'empilement de deux ou trois couches formées par l'assemblage de 4 à 10 cycles aromatiques (diamètre total $< 10 \text{ \AA}$). L'organisation de ces USB peut être décrite à différentes échelles :

- la *structure* du matériau carboné correspond, à l'échelle atomique, à l'organisation au sein des USB et des plans aromatiques, elle est définie par différents paramètres (Fig. 2.2) tels la largeur et l'épaisseur du domaine cohérent (Rouzaud and Clinard, 2002)

- la *microtexture* du matériau correspond, de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique, à l'agencement dans l'espace des USB.

Contrairement aux matériaux carbonés désordonnés, les matériaux carbonés amorphes ne peuvent pas être décrits à partir des caractéristiques et de l'agencement spatial des couches aromatiques. Ils ne présentent pas d'ordre structural local significatif aboutissant à des données de diffraction exploitables. Ils sont alors décrits par des critères tels la nature des liaisons chimiques engagées ou la composition élémentaire.

Les matériaux organiques chondritiques étudiés au cours du présent travail peuvent être décrits comme des macromolécules polyaromatiques.

2.2 Organisation structurale et histoire thermique

Les matériaux carbonés sont omniprésents dans les roches sédimentaires et métamorphiques. L'organisation de ces matériaux évolue sous l'influence de la modification des paramètres physico-chimiques du milieu pendant le métamorphisme. Elle y subit un processus de graphitisation, c'est-à-dire une série de transformations chimiques et structurales conduisant, dans leur phase ultime, à la synthèse du graphite. Elle est ainsi soumise à une succession de processus complexes qui sont contrôlés par la nature du précurseur, par l'histoire thermobarométrique et cinétique et par de nombreux autres co-facteurs.

Dans la littérature, la graphitisation est abordée à partir de deux approches complémentaires qui souffrent de limitations différentes : 1) des expériences en laboratoire ou 2) des études de séries métamorphiques naturelles. Les expériences de laboratoire permettent de travailler sur des composés carbonés de complexité variable et de ne faire varier qu'un seul paramètre physique à la fois. Elles permettent ainsi de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la maturation des matériaux carbonés. Toutefois, cette approche peut être limitée par la difficulté de l'extrapolation cinétique au contraire des études basées sur des échantillons naturels. En revanche, lors de l'étude de séries métamorphiques naturelles, l'histoire géologique et les échantillons eux-mêmes peuvent n'être que partiellement caractérisés, ce qui représente également une limitation sévère.

Les deux approches sont considérées ci-dessous pour décrire le processus de graphitisation, schématiquement divisé en deux phases : la carbonisation et la graphitisation secondaire.

2.2.1 Carbonisation

2.2.1.1 Carbonisation, charbons et kérogènes

Le terme « kérogène » désigne de façon générale la matière organique fossile dispersée dans les sédiments (e.g. Monthioux, 1997). Les kérogènes représentent le matériau carboné terrestre le plus abondant. Ils sont extraits de leur roche-mère par une série de traitements physico-chimiques, incluant en particulier la déminéralisation de l'échantillon par un mélange d'acides HF-HCl (Durand and Nicaise, 1980).

La matière organique initiale peut être considérée comme contenant essentiellement du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène mais également en moindre quantité de l'azote et du soufre. Au cours de l'enfouissement naturel ou bien sous l'effet d'un traitement thermique en laboratoire, la matière organique est progressivement carbonisée par élimination des hétéroatomes et des carbones non aromatiques sous forme d'hydrocarbures et de gaz (Durand, 1980; Monthioux, 1997), conduisant tout d'abord à une décroissance du rapport élémentaire O/C, puis du rapport H/C (Fig. 2.3). La carbonisation, également dénommée graphitisation primaire, correspond donc principalement à une évolution chimique des matériaux carbonés.

Une manière simple de représenter cette phase préliminaire de transformation de la matière organique est d'utiliser un diagramme dit de Van Krevelen (Fig. 2.3), sur lequel est reporté chaque stade de maturation en fonction des rapports H/C et O/C correspondants. Le chemin d'évolution d'un kérogène au cours de la maturation thermique va alors dépendre du précurseur, de sa composition initiale et de sa structure chimique. Le diagramme de Van Krevelen met ainsi en évidence trois types de kérogènes : type I (origine planctonique lacustre), type II (origine planctonique marine), type III (origine humique). Ces

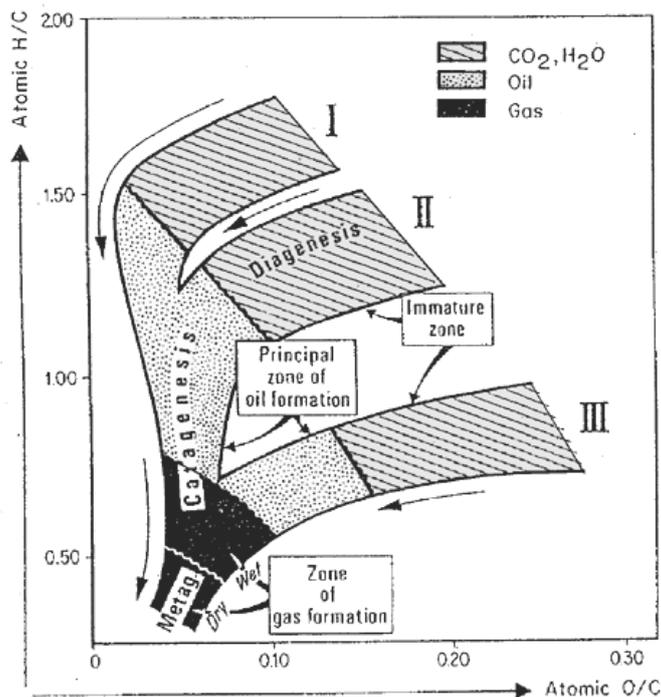


FIG. 2.3 – Diagramme de Van Krevelen montrant l'évolution des trois types de kérogènes
 ce diagramme souligne bien l'influence du précurseur sur la maturation de la matière organique

trois types de kérogènes suivent initialement des évolutions distinctes, traduisant des régimes différents d'expulsion des hétéroatomes, qui convergent à la fin de la séquence catagénétique.

La carbonisation permet donc d'aromatiser la matière organique initialement riche en chaînes aliphatiques. Les différences de composition (et donc de structure chimique) entre les différents types de kérogènes se traduisent également par des différences de microtexture. Hautement désordonné dans les échantillons immatures, le matériau va présenter au fur et à mesure de la maturation thermique un degré d'orientation moléculaire d'autant plus grand que la proportion d'oxygène est faible. Ainsi les kérogènes de types I et II sont caractérisés par une microtexture microporeuse et ceux de types III sont plutôt lamellaires (Oberlin et al., 1980). Cette microtexture est rarement homogène à ce stade de maturation thermique qu'est la carbonisation.

Une autre famille de matériaux carbonés abondants sur Terre est celle des charbons. Les charbons dérivent de la maturation d'une grande variété de précurseurs : débris végétaux, principalement d'origine ligno-cellulosique auxquels s'ajoutent tous les autres éléments végétaux présents dans le milieu de sédimentation (spores, algues, champignons...). Exceptées les procédures d'extraction (inutiles dans le cas des charbons), il n'y a pas de différence fondamentale entre kérogènes et charbons, qui suivent notamment un chemin d'évolution très proche de celui des kérogènes de type III dans le diagramme de Van Krevelen (ils sont donc riches en oxygène et pauvres en hydrogène). Le processus de carbonisation naturelle des charbons est appelé houillification.

Au cours de leur enfouissement avec les sédiments, les charbons vont subir une maturation thermique en raison du gradient géothermique. Le stade d'avancement de la houillification est alors quantifié à partir de la teneur en carbone, de la teneur en eau, du pouvoir calorifique et du pouvoir réflecteur de la vitrinite. On passe alors de la tourbe (%C < 55) à la lignite puis de la houille aux semi-anthracites et enfin aux anthracites (%C > 90%). Ainsi la houillification se traduit par une évolution des propriétés physico-chimiques de la matière organique en fonction de la maturité. La caractérisation élémentaire permet de classer les charbons et de leur attribuer un rang (appelé également degré de houillification) et de les placer dans le diagramme de Van Krevelen. Le pouvoir réflecteur de la vitrinite (RV%), mesuré par microscopie

optique, augmente conjointement au rang (Tab. 2.1).

Comme les kérogènes, les charbons sont constitués d'USB (e.g. Monthioux, 1997) et sont également caractérisés par des hétérogénéités structurale et microtexturale fortes. Dans les charbons de bas rang, les USB sont orientées aléatoirement, reliées par des groupements organiques. Puis, sous l'action de la houillification, les USB se réorientent et se regroupent progressivement, les fonctions chimiques de liaison étant progressivement éliminées (Rouzaud et al., 1991). Cela conduit à une croissance des domaines d'orientation moléculaire, jusqu'à obtenir une micro-texture lamellaire à rang élevé (anthracite et au delà), sous l'effet combiné de la température et de la pression (Rouzaud et al., 1991).

nom (COPL)	rang (ASTM)	abréviation	VR%	H/C	O/C
DECS30	semi-anthracitesub-bituminous	sub	1.16	0.7321	0.0381
PSOC 1540	medium volatile bituminous	mvb	1.28	0.8063	0.0358
PSOC 1550	medium volatile bituminous	mvb	1.35	0.6728	0.0395
PSOC 1516	low volatile bituminous	lvb	1.73	0.6329	0.0259
PSOC 880	low volatile bituminous	lvb	1.86	0.7321	0.0381
PSOC 383	semi-anthracite	sa	2.57	0.5441	0.02275
PSOC 384	semi-anthracite	sa	2.70	0.5014	0.01226
PSOC 1515	semi-anthracite	sa	2.80	0.5311	0.0268
DECS 21	anthracite	an	5.19	0.5322	0.0294
PSOC 1468	anthracite	an	5.45	0.1746	0.0121
9350-4	meta-anthracite	ma	7.02	-	-

TAB. 2.1 – Charbons ligno-humiques considérés dans cette étude

Tous les charbons proviennent de la « Coal Sample Bank and Database » de l'université de Pennsylvanie (USA), exceptée la meta-anthracite fournie par Dr. Gareth Mitchell. Les charbons sont classés dans l'ordre croissant de maturité, comme l'atteste le pouvoir de réflexion de la vitrinite (RV%)

La carbonisation est donc caractérisée par différents régimes d'évolution en fonction de la température : départ des volatils et établissement de l'orientation moléculaire locale puis élimination des hétéroatomes pour donner un carbone pur aromatique contenu dans des USB. Il faut souligner les effets de la composition chimique du précurseur organique sur la microtexture : l'organisation mutuelle des USB dans l'espace est directement liée au matériau précurseur, graphitisable ou non. Elle est donc fortement contrôlée par la concentration et la nature des hétéroatomes dans le précurseur. Toutefois, il faut noter qu'il est possible de graphitiser un matériau « théoriquement » non graphitisable par un traitement thermique sous pression élevée.

2.2.1.2 Structure de la matière organique et histoire thermique

L'organisation des matériaux carbonés évolue sous l'influence des paramètres physico-chimiques du milieu pendant le métamorphisme. De nombreuses études ont alors cherché à établir des liens entre le degré d'organisation du matériau carboné et les conditions métamorphiques.

Etant donné les enjeux pétroliers, la première étape du processus de maturation a été étudiée de façon intensive dans les bassins sédimentaires. En particulier, les effets du couple temps-température ont été démontrés depuis longtemps : la carbonisation d'un charbon avec le temps et une température croissante a été décrit par Hilt dès 1873. A la fin des années 50, Teichmuller (1958) a établi la première relation entre le potentiel pétrolier et le pouvoir réflecteur de la vitrinite des charbons : au cours de l'altération thermique de la vitrinite, sa réflectance augmente exponentiellement avec la température. Cette relation empirique a été ensuite utilisée au début des années 70 pour calculer la maturité thermique de la matière organique en fonction du temps et de la température dans des bassins sédimentaires (Lopatin, 1971), travaux qui ont abouti à la définition d'un index de temps-température, initialement introduit dans le cadre de l'étude de l'histoire thermique de kérogènes de type III.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont suivi dans le but de déterminer les réactions chimiques, et leurs cinétiques, impliquées dans les processus de carbonisation. Au cours d'un traitement thermique, un précurseur carboné subit de profondes modifications chimiques qui suivent des cinétiques qui peuvent être décrites par une loi d'Arrhénius ($k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$). Les facteurs de fréquence (A) et les énergies d'activation (E_a) ont été déterminés en laboratoire en milieux ouverts (par exemple pyrolyse Rock-Eval) ou fermés (par exemple des pyrolyses en milieu aqueux et confiné). Un des résultats à retenir est la large gamme de variation des énergies d'activation parmi différents types de kérogènes mais également au sein d'une famille donnée : ceci souligne une fois de plus le rôle clé de la composition chimique du précurseur (Lewan, 1985, 1989).

La quantité et la nature de la matière organique influence directement la génération de gaz et d'huile. En effet, la qualité et la quantité de pétrole formé par des roches dépendent directement de la maturité et du type de kérogène présent (e.g. Tissot et al., 1974). Mais la matrice inorganique peut également influencer la maturation de la matière organique (e.g. Espitalié et al., 1984; Eglinton et al., 1986; Dembicki, 1992). Les argiles auraient ainsi un rôle sur la cinétique de transformation de la matière organique lors d'une maturation thermique. Toutefois, leurs rôles catalytiques semblent très complexes et dépendent notamment de la nature de l'argile et du type de précurseur organique (e.g. Hetenyi, 1995).

L'évaluation de l'influence de l'altération aqueuse se révèle également complexe. En effet, les expériences de Landais et al. (1994) ont montré qu'un excès d'eau ne joue pas de rôle significatif sur les réactions chimiques mises en jeu dans les processus de maturation. Lewan et al. (1979) et Lewan (1985) ont en revanche noté des effets significatifs sur le processus de maturation de la présence d'un excès d'eau. De plus, Mansuy and Landais (1995) ont montré qu'un excès d'eau pouvait être significatif si des composés polaires sont associés avec l'eau dans le milieu réactif mais qu'elle n'a que peu d'influence en l'absence de composés polaires ou si la température est supérieure à 350°C. Ces résultats révèlent bien la complexité du problème.

Ces expériences de laboratoire permettent d'augmenter la compréhension des réactions mises en jeu lors de la carbonisation. Mais leurs applications restent limitées par la difficulté de l'extrapolation cinétique. C'est alors l'utilisation de géothermomètre naturel qui peut fournir des contraintes supplémentaires sur le processus de maturation. Barker and Goldstein (1990) ont ainsi montré que la température d'homogénéisation des inclusions fluides dans de la calcite est corrélée au degré de maturité de la matière organique : concernant des systèmes ayant chauffé pendant des temps plus longs que 10^4 ans, la réflectance de la vitrinite serait ainsi principalement sensible à la température maximale atteinte et non à la durée de chauffage nécessaire pour atteindre T_{max} (Barker et al., 1998).

2.2.2 Graphitisation

Les chondrites étudiées lors de cette thèse contiennent de la matière organique désordonnée de faible maturité en comparaison à des échantillons terrestres engagés dans le processus de graphitisation, la description ci-dessous n'est donc absolument pas exhaustive mais a simplement pour but de donner quelques généralités.

La seconde phase du processus de graphitisation correspond à la graphitisation à proprement parler (ou graphitisation secondaire). Elle correspond à l'établissement de la structure cristalline du graphite (empilement parfait de couches aromatiques) à plus ou moins grande échelle en fonction du matériau (graphitisable ou non). Cette étape permet de réorganiser les USB pour former des plans de graphène qui seront eux-mêmes mis en place pour atteindre localement la structure tridimensionnelle.

De nombreuses études ont été menées par microscopie électronique en transmission (MET) sur des échantillons naturels pour caractériser les changements microtexturaux induits par la graphitisation (e.g. Buseck and Huang, 1985; Jehlika and Rouzaud, 1989; Oh et al., 1991). Ces études montrent que l'organisation structurale et microtexturale des matériaux carbonés est un très bon indicateur du métamorphisme. Elles montrent également que la graphitisation naturelle s'effectue par une succession de modifications

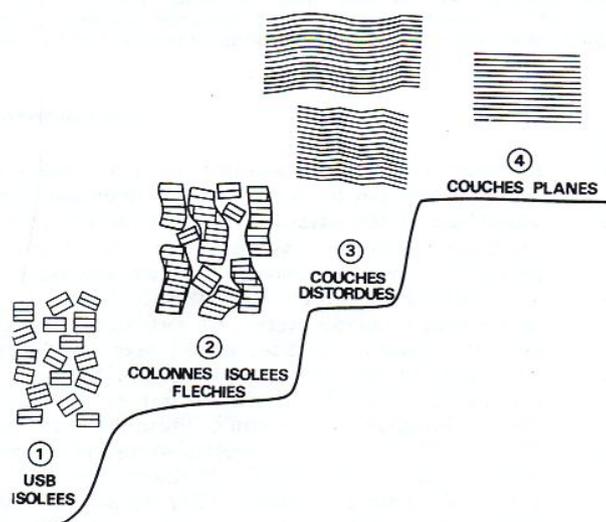


FIG. 2.4 – Organisation progressive de la microtexture lorsque la température de traitement croît

Au cours d'un traitement thermique, les distorsions entre USB s'annulent ainsi que la dispersion des distances interfranges d_{002} . Il s'ensuit l'apparition d'empilements constitués par un grand nombre de couches aromatiques planes et de grand diamètre à partir desquelles l'ordre tripériodique et la croissance cristalline peuvent se développer; d'après Oberlin et al. (1984).

microtexturales qui permettent une évolution vers une microtexture lamellaire. La graphitisation artificielle sous traitement thermique couplée à une caractérisation par microscopie électronique en transmission (e.g. Beny-Bassez and Rouzaud, 1985; Rouzaud and Oberlin, 1989) et par spectrométrie Raman a également permis de souligner ces différentes étapes (Fig. 2.4) qui peuvent être décrites comme suit.

Après l'acquisition d'une microtexture lamellaire (étape 1, Fig. 2.4), le départ des défauts hors du plan des couches aromatiques permet le rapprochement des USB qui peuvent alors s'empiler face à face pour former des colonnes fléchies séparées par des USB restées en travers et formant des cales (étape 2). Lors de ce stade, le rapport H/C décroît linéairement avec la température de traitement. Au cours de la troisième étape ($T > 1500^\circ\text{C}$), les colonnes fléchies coalescent pour donner des couches distordues, puis les couches deviennent planes grâce au départ des défauts situés dans le plan moyen des couches. Dans un dernier stade ($T > 2000^\circ\text{C}$), l'ordre tripériodique commence à apparaître localement entre 2000 et 2800°C . Les distances interfeuillettes d_{002} décroissent alors jusqu'à 3.354 \AA .

Outre la description de l'organisation à différentes échelles des USB, certaines des études précitées ont cherché à établir un lien entre les paramètres quantitatifs décrivant l'organisation structurale des matériaux carbonés naturels et les paramètres physiques de l'histoire thermique (pression, temps, température). Tuinstra and Koenig (1970), Beny-Bassez and Rouzaud (1985) et Wopenka and Pasteris (1993) ont ainsi proposé une courbe de calibration entre le degré d'organisation du matériau carboné et le degré de métamorphisme (cf paragraphe 2.3.3). Ces différentes études concluent que le diamètre des domaines cohérents au sein des matériaux carbonés est étroitement lié au degré de métamorphisme, mais ne présentent pas de corrélation entre un paramètre structural et la pression et/ou la température.

Beysac (2001) a étudié les graphitisations naturelles (métasédiments issus de trois coupes de référence dont les conditions métamorphiques sont indépendamment déterminées) et expérimentales des matériaux carbonés. Il montre notamment que (1) les paramètres issus de la décomposition des spectres Raman sont sensibles aux variations d'intensité du métamorphisme; (2) le degré d'organisation du matériau carboné est insensible au rétro-morphisme; (3) à ce stade de maturation, les paramètres Raman sont insensibles au précurseur organique (ce qui n'est pas vrai dans le cas de matériaux peu matures (Wopenka and Pasteris, 1993)); (4) à l'échelle de temps des processus métamorphiques (10 millions d'années), la température est le facteur de contrôle essentiel de la graphitisation, la cinétique n'étant plus un facteur provoquant des différences.

Beysac (2001) montre également que la température gouverne les transformations structurales des

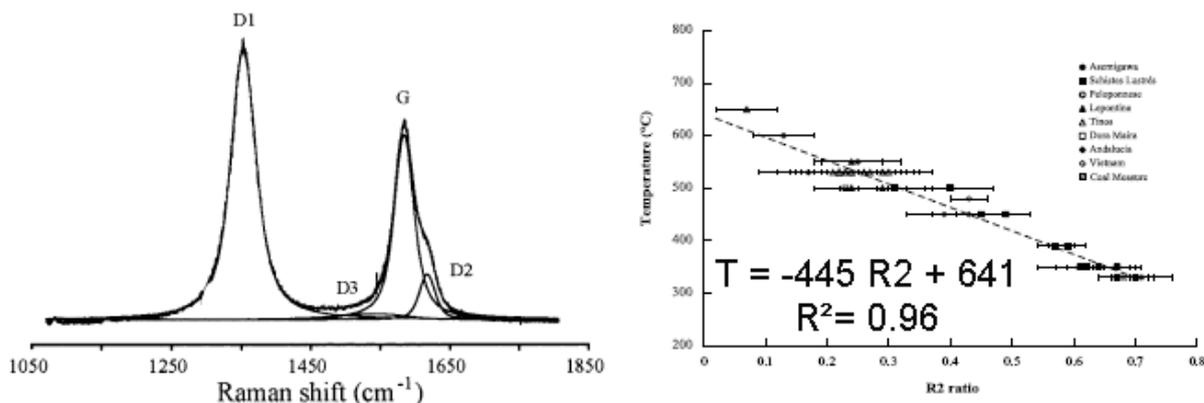


FIG. 2.5 – Structure de matériaux carbonés et température de pic de métamorphisme

(a) décomposition du spectre du 1er ordre de matériaux carbonés (b) relation entre paramètre spectral et température de pic de métamorphisme ; d'après Beysac et al. (2002).

matériaux mais ne modifie pas leur microtexture et certains carbones restent non graphitisables. La pression doit intervenir pour permettre à certains matériaux d'acquérir l'ordre tri périodique caractérisant le graphite. Elle gouverne principalement la microtexture des matériaux carbonés, et en la modifiant, permet des modifications structurales. Le temps est un paramètre déterminant pour ce qui concerne la graphitisation en laboratoire, mais il ne semble pas avoir un rôle limitant dans le cadre de processus naturels (donc temps long d'évolution). Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'états métastables, dont l'évolution est contrôlée par la température. En revanche, les cinétiques de transformations naturelles sont trop lentes pour atteindre en laboratoire aux mêmes températures les degrés d'organisation rencontrés dans la nature. Beysac (2001) souligne également qu'à pression ambiante, le type de précurseur est fondamental. Mais dans le milieu naturel terrestre, sous pression, tous les matériaux deviennent graphitisables selon des mécanismes différents.

Ses travaux ont abouti à la définition d'un géothermomètre empirique des métasédiments (Beysac et al., 2002) qui relie la température de pic de métamorphisme à un paramètre d'organisation du matériau carboné estimé par microspectrométrie Raman (Fig. 2.5b).

2.2.3 Application à la matière organique extraterrestre

Les matériaux organiques chondritiques étudiés au cours de cette thèse peuvent être décrits comme des macromolécules polyaromatiques. Les compositions élémentaires de la matière organique insoluble (IOM) des chondrites Murchison (CM2) et Orgueil (CM1) placent ces deux chondrites carbonées sur le chemin de graphitisation emprunté par les kérogènes de type III dans un diagramme de Van Krevelen (Fig. 2.3). Kérogènes et charbons sont donc considérés comme des matériaux *modèles* des chondrites dans le cadre de la compréhension de l'évolution structurale induite par l'histoire thermique (Raynal, 2003).

Toutefois, les matériaux terrestres ne peuvent pas être considérés comme des matériaux *analogues*. En effet, même si la plupart des informations biotiques des charbons sont effacées, des différences structurales et de composition de la matière organique s'expriment encore par des chemins de maturation différents entre matière organique chondritique et charbons (Quirico et al., 2005). Ainsi, les résultats obtenus sur les matériaux terrestres ne sont en aucun cas directement transposables à l'étude des chondrites.

La structure de la matière organique est sensible à l'histoire thermique de sa roche mère. Quirico et al. (2003) ont ainsi montré la sensibilité de la structure de la matière organique de chondrites ordinaires à leur histoire thermique. Mais, la détermination de caractéristiques physiques qualifiant l'histoire thermique est délicate, car de nombreux paramètres tels les catalyseurs minéralogiques, le degré d'altération aqueuse sont susceptibles d'influencer la nature et/ou la cinétique des transformations. De plus, la

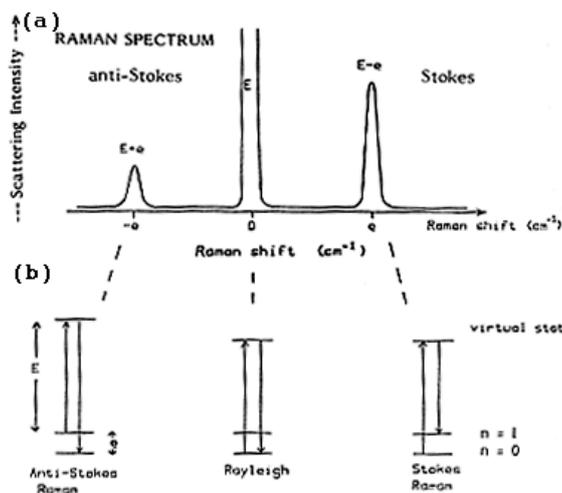


FIG. 2.6 – Diffusion Raman

(a) Les pics de faibles intensités sont décalés en énergie : $E \pm e_i$ où $e_i = hv_i$, énergies de transitions vibrationnelles de l'échantillon, par rapport au pic central de Rayleigh. L'énergie incidente est prise comme référence : des nombres d'onde positifs sont attribués aux bandes du domaine « Stokes ». (b) Soit une molécule caractérisée par 2 niveaux vibrationnels $\vartheta = 0$ et $\vartheta = 1$ séparés par une énergie $E = hv$. Les photons incidents excitent la molécule et la font passer dans un état électronique « virtuel ». La relaxation la plus probable est la diffusion élastique ($\Delta\vartheta = 0$). Les relaxations induisant un changement du nombre quantique vibrationnel produisent la diffusion Raman inélastique : pour les raies Stokes ($\Delta\vartheta = 1$) et pour les raies anti-Stokes ($\Delta\vartheta = -1$).

composition chimique du précurseur organique est déterminante dans les chemins d'évolution empruntés lors de la maturation, ce qui rend difficile l'application directe des résultats obtenus par les diverses études pré-citées aux matériaux organiques chondritiques.

2.3 Spectrométrie Raman appliquée à la matière organique aromatique

La spectrométrie Raman est la principale technique analytique utilisée au cours de cette thèse pour caractériser le degré d'ordre structural de la matière organique chondritique.

2.3.1 Spectroscopie Raman : principe

En spectroscopie Raman, l'échantillon est soumis à une lumière excitatrice de fréquence ν_0 (en général un faisceau monochromatique issu d'un laser). La majeure partie de la lumière est alors réfléchi ou transmise par l'échantillon alors qu'une petite fraction est diffusée ($\sim 10^{-3}$ de la lumière incidente). Cette partie est majoritairement diffusée de manière élastique, ce qui correspond à la diffusion Rayleigh. Une infime partie interagit de manière non élastique avec l'échantillon ($\sim 10^{-6}$ de la lumière incidente) et induit alors une interaction vibrationnelle avec l'échantillon : il s'agit de la diffusion Raman. La lumière diffusée à la fréquence $(\nu_0 + \nu_{vib})$ est connue sous le nom de diffusion Raman Anti-Stokes, alors que celle diffusée à $(\nu_0 - \nu_{vib})$ est connue sous le nom de diffusion Raman Stokes (Fig. 2.6). L'intensité de la diffusion Raman est directement liée à la population de l'état initial de la molécule. Ainsi l'intensité des raies Stokes est liée à la population de l'état fondamental de la molécule ($\vartheta = 0$), elle est donc généralement plus intense que l'intensité des raies Anti-Stokes. En général, seules les bandes Stokes de la diffusion Raman sont ainsi enregistrées.

2.3.2 Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique

Le spectre Raman d'un matériau carboné peut être divisé en premier ordre (1100-1800 cm^{-1}) et second ordre (2300-3500 cm^{-1}) (Fig. 2.7).

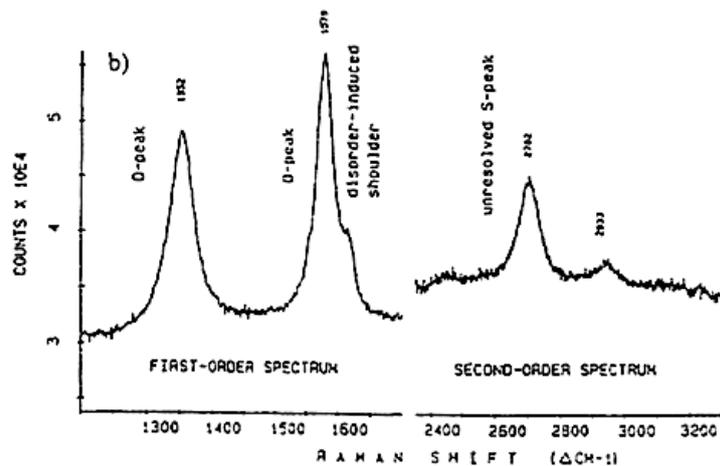


FIG. 2.7 – Spectre Raman d'un matériau carboné désordonné

Les bandes dites du 1^{er} ordre sont dans la région spectrale $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ et celles du second entre 2400 et 3200 cm^{-1} . Les bandes considérées dans cette étude sont les bandes D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) et G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$).

2.3.2.1 Bandes Raman du premier ordre d'un matériau carboné

Les propriétés de symétrie des modes du graphite monocristallin ont été étudiées dès le début des années 70 (Tuinstra and Koenig, 1970) et peuvent être formalisées comme suit : $\Gamma = 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$. Seuls les modes de symétrie E_{2g} sont actifs en Raman : E_{2g1} à 42 cm^{-1} et E_{2g2} à 1582 cm^{-1} . E_{2g1} correspond à la vibration relative des atomes perpendiculairement aux couches et donc parallèlement à l'axe c du cristal. Etant de basse énergie, ce mode est très proche de la bande Rayleigh et donc difficilement observable dans la pratique. Le second mode E_{2g2} correspond à la vibration d'étirement C-C des atomes de carbone dans la structure (Fig. 2.8). C'est ce mode qui est répertorié sous le nom de « bande G » : bande étroite à 1580 cm^{-1} (e.g. Tuinstra and Koenig, 1970; Lespade et al., 1984; Wopenka and Pasteris, 1993) et qui est l'unique bande du premier ordre caractérisant un graphite parfait. Il est à noter que la bande G est relative au mouvement des atomes de carbone de type sp^2 : au sein des matériaux carbonés amorphes, sa présence n'implique donc pas nécessairement la présence de domaines aromatiques.

La structure parfaite du graphite peut être facilement altérée. Le désordre structural par rapport au graphite monocristallin induit alors des changements marqués dans un spectre Raman. Le profil de la bande G est modifié : elle est élargie et se déplace vers de plus hautes énergies jusqu'à 1600 cm^{-1} (Tuinstra and Koenig, 1970). De nouvelles bandes apparaissent dans la région du premier ordre à 1200 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} (Wopenka and Pasteris, 1993; Ferrari and Robertson, 2000). Parmi celles-ci, la bande à 1350 cm^{-1} est de loin la plus importante en intensité et est nommée en général « bande de défauts » ou encore « bande D ».

Cela fait maintenant plus de 30 ans que la bande D a été observée pour la première fois (Tuinstra and Koenig, 1970) et son intensité est communément utilisée dans la cadre d'applications pratiques pour évaluer le degré de désordre de matériaux carbonés (e.g. Wopenka and Pasteris, 1993; Raynal, 2003). Mais les mécanismes physiques d'activation des bandes de défauts, et en particulier de la bande D, ne sont pas totalement déterminés.

Origine physique de la bande de défauts

Cette bande présente plusieurs caractéristiques expérimentales que les modèles doivent expliquer pour être validés : 1) il s'agit d'une bande dispersive (Fig.2.9). Sa fréquence augmente avec une énergie incidente croissante de l'ordre de $\sim 50\text{ cm}^{-1}\cdot\text{eV}^{-1}$ pour des excitations visibles ($E_{inc} \leq 3\text{eV}$, soit $\lambda_{inc} \geq 412\text{nm}$) (Pocsik et al., 1998; Matthews et al., 1999); 2) il existe une relation entre la dimension du domaine cohérent L_a et l'intensité relative de la bande de défaut (Tuinstra and Koenig, 1970; Ferrari and Robertson, 2000) et 3) les fréquences Stokes et anti-Stokes de la bande D ne sont pas exactement les

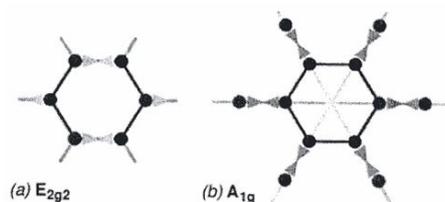


FIG. 2.8 – Modes impliqués dans les bandes Raman du 1^{er} ordre
G (a) et D (b) de matériaux carbonés

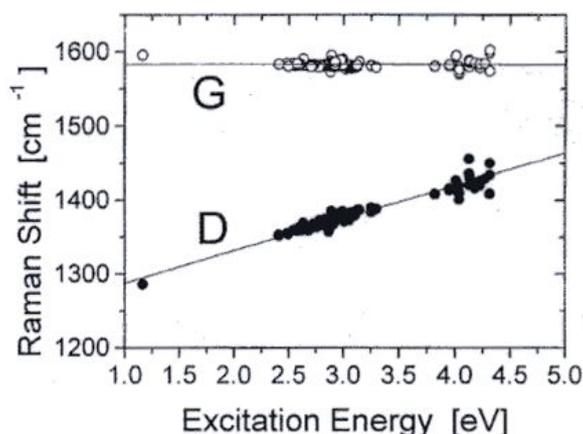


FIG. 2.9 – Dispersion de la bande D en fonction de l'énergie incidente

($E = 1.0\text{eV} \leftrightarrow \lambda = 1237.5\text{nm}$; $E = 3.0\text{eV} \leftrightarrow \lambda = 412\text{nm}$; $E = 5.0\text{eV} \leftrightarrow \lambda = 247.5\text{nm}$). D'après Pocsik et al. (1998).

mêmes (Cançado et al., 2002).

Dans leur papier précurseur, Tuinstra and Koenig (1970) attribuent la bande D à un changement dans les règles de sélection de l'activité Raman de certains phonons : inactif dans des tailles infinies de cristallites (graphite monocristallin), le mode de symétrie A_{1g} (Fig. 2.8) deviendrait actif en présence de cristallites de tailles finies. Lespade et al. (1982) renforcent cette interprétation en considérant les modèles de densité d'état des graphites. Cette interprétation a toutefois été remise en cause à la fin des années 90 : elle n'explique pas le caractère dispersif de la bande D en fonction de l'énergie incidente (Pocsik et al., 1998; Vidano et al., 1981; Matthews et al., 1999). Pour expliquer la présence de la bande D, Pocsik et al. (1998) introduisent alors une nouvelle règle de sélection Raman : le vecteur d'onde (\vec{k}) de l'électron photo-excité définirait le vecteur d'onde (\vec{q}) du phonon diffusé. La règle de sélection classique $\vec{k} = \vec{0}$ pour un monocristal parfait serait ainsi remplacée par $\vec{k} = \vec{q}$ (Matthews et al., 1999; Ferrari and Robertson, 2000).

Toutefois, cette règle de quasi-sélection n'explique pas la différence de fréquence entre les bandes des domaines Stokes et Anti-Stokes. Un nouveau concept de double résonance (Fig. 2.10) a alors été introduit (Thomsen and Reich, 2000; Saito et al., 2002; Cançado et al., 2002) : une première résonance a lieu lors de l'absorption du photon incident (diffusion de l'électron photo-excité) et une seconde lors de la collision inélastique entre l'électron et un phonon. La double diffusion permet d'expliquer le caractère dispersif de la bande D mais ne rend pas compte du désordre structural au sein des matériaux carbonés considérés.

D'un point de vue pratique, il est possible d'utiliser la spectrométrie Raman pour caractériser les matériaux carbonés désordonnés malgré l'absence d'une description physique satisfaisante des mécanismes d'activation des bandes induites par le désordre. Dans la suite, les bandes D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) et G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) ne sont donc abordées que de façon empirique et seule leur sensibilité au degré d'ordre structural de la matière carbonée est considérée.

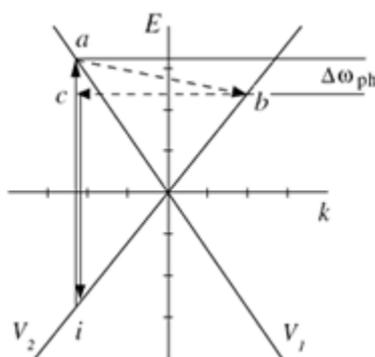


FIG. 2.10 – Vue schématique de la double résonance Raman

Schéma en une dimension décrivant 2 bandes de dispersion linéaires caractérisées par 2 vitesses de Fermi v_1 et v_2 . La double résonance peut se décomposer en 4 étapes : $i \rightarrow a$, $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$ et $c \rightarrow i$. Pour une énergie incidente donnée, il existe au moins un couple (q, ω_q) phonique permettant la double résonance.

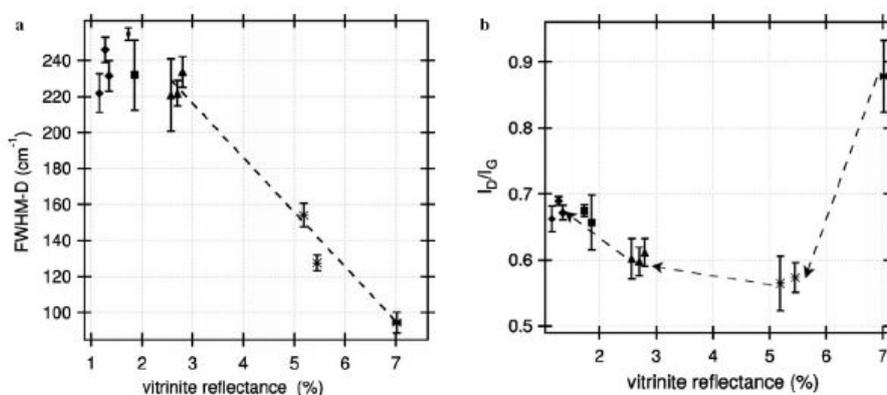


FIG. 2.11 – Variation des paramètres spectraux de charbons ligno-humiques en fonction de la réflectance de la vitrinite. Au-delà d'un certain seuil de maturité (\sim RV% > 2%), les paramètres spectraux Raman permettent de distinguer chacun des charbons.

2.3.2.2 Bandes Raman du second ordre d'un matériau carboné

Outre les bandes D et G, un matériau carboné peut présenter des bandes du second ordre, vers 2500 - 3000 cm^{-1} , qui sont considérées comme des combinaisons ou des harmoniques de bandes du premier ordre (Nemanich and Solin, 1979; Lespade et al., 1984). En particulier, la principale bande Raman du second ordre de la matière carbonée se trouve vers 2720 cm^{-1} . Elle correspond au premier harmonique de la bande D et est parfois dénommée « bande S ». Les caractéristiques de cette bande dépendent, comme pour les bandes D et G, du degré d'ordre structural du matériau. Cependant, il apparaît que la bande S est principalement sensible à l'établissement de l'ordre tri-dimensionnel dans le réseau graphitique (Lespade et al., 1984) : sa largeur croît et son intensité décroît lorsque diminue le degré d'ordre structural selon la direction d'empilement des plans aromatiques et elle se divise en deux bandes distinctes lors du passage à l'ordre tri-dimensionnel. Toutefois, l'intensité des bandes Raman du second ordre des matériaux carbonés désordonnés est faible (Wopenka and Pasteris, 1993).

2.3.3 Caractérisation structurale de la matière organique

Il a été souligné dans les paragraphes précédents le caractère dispersif des bandes Raman, dû aux effets de résonance qui surviennent quelque soit la longueur d'onde excitatrice. Cette propriété des bandes Raman du premier ordre des matériaux carbonés se traduit par une excitation spécifique de certaines fractions hybridées sp^2 en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Ainsi les relations qui sont décrites

ci-dessous ne sont uniquement valables pour $\lambda_{exc} = 514nm$.

Pour les matériaux carbonés les plus ordonnés, il existe une relation entre les paramètres spectraux Raman et un paramètre structural de la matière carbonée polyaromatique en l'occurrence la dimension des domaines cohérents (L_a , Fig. 2.2). Cette relation a tout d'abord été calibrée par Tuinstra and Koenig (1970) en estimant le paramètre de diffraction des rayons X et qui obéit à la relation :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \text{ avec } C(514.5 \text{ nm}) \sim 44\text{\AA}$$

Dans le cas de composés graphitiques formés en laboratoire, Beny-Bassez and Rouzaud (1985) ont toutefois montré qu'il existait autant de relations de ce type que de précurseurs organiques et d'histoires thermiques et ont montré que la surface relative de la bande D était un meilleur critère de désordre structural que I_D/I_G . Wopenka and Pasteris (1993) ont finalement montré qu'il existe une seule relation reliant le paramètre spectral Raman I_D/I_G au paramètre structural L_a dans le cas de graphites désordonnés naturels. Beny-Bassez and Rouzaud (1985) et Wopenka and Pasteris (1993) ont travaillé sur des matériaux carbonés différents : synthétiques et naturels, respectivement. Ainsi, l'apparente contradiction entre leurs conclusions peut être liée à l'absence d'effet cinétique significatif dans le processus de graphitisation naturel.

Les relations précédentes ne peuvent pas s'appliquer aux matériaux carbonés désordonnés. Toutefois, les spectres Raman et leurs caractéristiques spectrales sont contrôlés par la maturité et la structure chimique initiale du précurseur organique (e.g. Wopenka and Pasteris, 1993; Raynal, 2003; Quirico et al., 2005). Ainsi, sans nécessairement aboutir à une quantification de la structure de la matière carbonée polyaromatique, il est possible de définir empiriquement des traceurs spectraux de la maturité de matériaux issus d'une même série métamorphique (e.g. Beny-Bassez and Rouzaud, 1985; Kelemen and Fang, 2001; Raynal, 2003; Quirico et al., 2005).

La spectrométrie Raman visible trace significativement la maturité de charbons ligno-humiques à partir d'un pouvoir réflecteur de la vitrinite de 1% environ. Il n'existe pas de traceur unique qui couvre toute la gamme de maturité (1-7%) (Raynal, 2003; Quirico et al., 2005). Pour une gamme de maturité allant des semi-anthracites aux anthracites, la largeur de la bande D et sa surface relative sont des indicateurs sensibles. Pour les charbons les plus matures, semi-anthracite et anthracite ($5\% < RV < 7\%$), le rapport des intensités au pic des bandes D et G devient également très sensible. Au-delà de cette gamme de maturité, l'intensité de la bande D commence à diminuer avec un degré d'ordre croissant. Il est alors possible de quantifier le structure de la matière organique à partir des relations énoncées ci-dessus.

Les caractéristiques spectrales des bandes du premier ordre sont contrôlées par la maturité des matériaux carbonés désordonnés mais également par la structure chimique initiale du précurseur organique. Par conséquent, il n'est pas possible de définir un traceur spectral unique de la maturité. Seuls des traceurs relatifs à une famille homogène de matériaux, en termes de précurseur et de contexte métamorphique, peuvent être déterminés. En particulier, les paramètres spectraux les plus sensibles au degré d'ordre structural de la matière organique polyaromatique des chondrites sont la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM-D) et l'intensité relative de la bande de défaut (I_D/I_G) (Quirico et al., 2003; Bonal et al., 2006a,b).

Méthodes expérimentales et instrumentation

Les matériaux carbonés désordonnés sont caractérisés par une organisation multi-échelle (structure, texture, microtexture), qui est l’empreinte de la nature du précurseur chimique et de l’histoire thermique (température, pression, cinétique...) de la roche mère. Au cours de cette thèse, le métamorphisme thermique subi par les chondrites a été abordé à partir des modifications structurales induites par le processus de graphitisation. La structure de la matière organique polyaromatique a été caractérisée par spectrométrie Raman : il s’agit du principal outil d’investigation exploité dans le présent travail. La microtexture de la matière organique polyaromatique de quelques chondrites a également été étudiée par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Cette technique est la seule qui permette de visualiser directement la micro-texture et l’orientation moléculaire locale.

Dans ce chapitre, ces deux techniques analytiques sont décrites successivement : les spécificités liées à la matière carbonée, l’instrumentation, l’acquisition et le traitement des données sont ainsi précisés. La spectrométrie Raman permet de travailler sur les matériaux carbonés directement issus de leur roche mère. En revanche, certaines techniques analytiques comme la microscopie électronique en transmission ou encore la microsonde ionique nécessitent des matériaux carbonés purifiés. La purification de la matière organique insoluble par dissolution des minéraux et les spécificités liées au travail sur milli-quantités sont développées en un dernier point.

3.1 Spectrométrie Raman

Les matériaux carbonés sont sombres et opaques : ils présentent un fort coefficient d’extinction optique. Le faisceau laser incident ne pénètre donc que de manière superficielle dans l’échantillon. Lespade et al. (1984) ont estimé cette profondeur d’analyse à une centaine de nanomètres. Ainsi, dans le cadre de la matière carbonée polyaromatique, la microspectrométrie Raman est une technique d’analyse de surface (Vidano et al., 1981; Lespade et al., 1984). La concentration de la puissance laser sur d’aussi faibles volumes peut induire des problèmes d’échauffement voire de thermodégradation remettant en question la pertinence et la reproductibilité des mesures réalisées. Cette question a été examinée pour les matériaux graphitiques par Beyssac et al. (2003) et pour des matériaux de plus faibles maturités, charbons et kérogènes, par Quirico et al. (2005).

La définition d’une procédure permettant l’obtention de résultats reproductibles lors de l’acquisition dans différents laboratoires nécessite :

- des conditions expérimentales clairement définies
- une quantification de l’information spectrale par une procédure d’ajustement mathématique précise et stable
- des sensibilité et précision contrôlées et quantifiées des mesures et de la procédure d’ajustement.

Ces différents points sont discutés ci-dessous et les choix expérimentaux et analytiques réalisés au cours de cette thèse sont justifiés.

3.1.1 Protocole expérimental

3.1.1.1 Choix des paramètres d'acquisition des spectres

Quirico et al. (2005) se sont focalisés sur l'optimisation, la précision et la reproductibilité des mesures Raman sur des échantillons carbonés peu organisés. Ils ont étudié 11 charbons ligno-humiques dont le pouvoir réflecteur de la vitrinite (RV%) varie entre 1 et 7%. Quirico et al. (2005) se sont en particulier intéressés à l'influence des paramètres expérimentaux sur les données spectrales et ont montré que la spectrométrie Raman est sensible à la maturité des charbons au-delà d'un seuil tel que $RV\% > 1\%$.

Trois longueurs d'onde dans le domaine optique visible ont été utilisées (632.8 nm, 514.5 nm et 457.9 nm) sur trois charbons de maturités différentes ($RV\% = 1.16, 1.86$ et 5.45%). Pour les charbons de plus faibles maturités, les signatures Raman sont intriquées dans un fond de fluorescence qu'aucune des longueurs d'onde excitatrice n'élimine totalement. Toutefois, les intensités de fluorescence les plus faibles ont été obtenues avec la longueur d'onde 514.5nm et les plus fortes avec 632.8 nm. Cette observation n'est pas cohérente avec les travaux de Kelemen and Fang (2001), d'après lesquels une excitatrice dans le rouge permet d'éviter totalement la fluorescence. Toutefois, les paramètres expérimentaux comme la puissance sur l'échantillon ou encore le temps d'acquisition n'étant pas précisés dans cette publication, les résultats ne peuvent pas en être vérifiés. La longueur d'onde 514.5 nm a donc été sélectionnée et utilisée systématiquement pour les mesures réalisées sur les chondrites. Il faut toutefois souligner que les spectres Raman des chondrites de type 3 (ordinaires ou carbonées) sont presque totalement dépourvus de cette fluorescence (exception peut-être des chondrites de types <3.1).

Quirico et al. (2005) ont montré que la reproductibilité des spectres Raman de matériaux organiques polyaromatiques faiblement ordonnés est contrôlée par les conditions atmosphériques (acquisition à l'air ou sous atmosphère inerte), par le temps d'irradiation et par la puissance en surface de l'échantillon. Ceci est dû à des effets de photo-oxydation et de stabilité des échantillons sous l'irradiation laser. Toutefois dans des conditions expérimentales appropriées et maintenues constantes, les spectres Raman obtenus sont reproductibles et les effets de thermo-dégradation contrôlés. Les temps d'acquisition, fenêtre spectrale, puissance sur l'échantillon... ont donc été rigoureusement maintenus constants pour chaque campagne d'acquisition de données sur les chondrites.

Des spectres Raman ont été acquis au cours de cette thèse sur des chondrites auparavant étudiées par Quirico et al. (2003) dans des conditions expérimentales différentes. La comparaison des différents jeux de données montre que les valeurs numériques moyennes des paramètres spectraux varient avec les conditions d'acquisition des spectres, ce qui rend particulièrement difficile des comparaisons inter-laboratoires. Toutefois, les informations portées par les paramètres sont auto-cohérentes. En effet, les paramètres spectraux des deux études sont corrélés par une droite de pente 0.88 avec un coefficient de corrélation de 99.3% (Fig.3.1). Une seule chondrite semble avoir un degré d'ordre structural différent dans les deux études. D'après les données de Quirico et al. (2003), Bishunpur (LL3.1) serait ainsi plus métamorphisée que Krymka (LL3.1), ce que contredisent les nouvelles données. Or, d'après des données pétrographiques, telles la composition de l'olivine dans la matrice (Brearley and Jones, 1998) ou encore la concentration en chrome dans les olivines (Grossman, 2004), Krymka est effectivement plus métamorphisée que Bishunpur. Un contrôle moins strict des conditions expérimentales dans l'étude Quirico et al. (2003) pourrait expliquer l'apparente erreur d'évaluation du degré d'ordre structural de la matière carbonée de Bishunpur.

Ainsi, la comparaison de paramètres Raman n'a de sens que si les conditions expérimentales et analytiques sont identiques, ce qui peut mettre à mal l'efficacité de cette méthode dans le cas de comparaisons inter-laboratoires. Mais il faut souligner à nouveau que dans le cas d'un strict contrôle des conditions d'acquisition et de traitement des spectres, les jeux de données sont fiables et précis. Une condition nécessaire à une approche inter-laboratoires serait peut être dans un premier temps d'utiliser des objets référents communs.

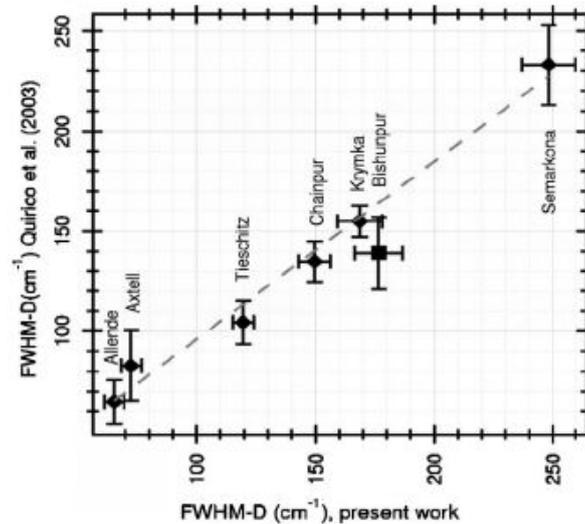


FIG. 3.1 – Comparaison de données acquises dans des conditions expérimentales différentes

Les données précédemment acquises par Quirico et al. (2003) sont corrélées à celles acquises lors de cette étude. Le cas de Bishunpur est discuté dans le texte.

3.1.1.2 Instrumentation et conditions expérimentales

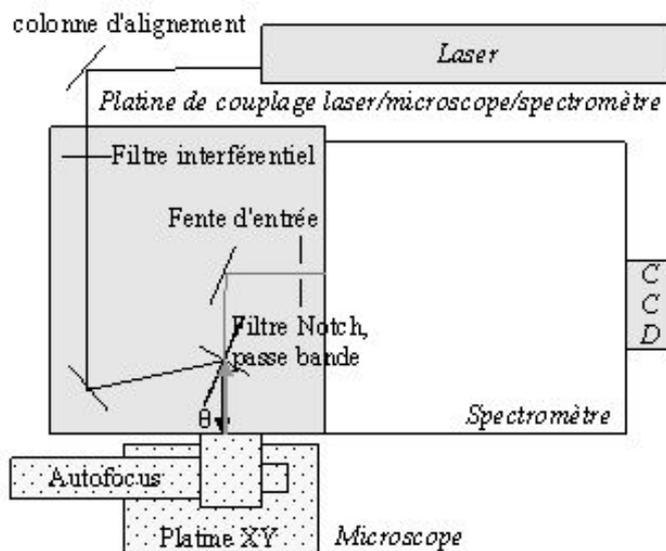
Pendant mes trois années de thèse, j'ai eu un accès privilégié au micro-spectromètre LABRAM (Horiba Jobin-Yvon), instrument national de l'INSU, situé au Laboratoire de Sciences de la Terre (ENS Lyon) (Fig. 3.2).

Cet instrument est caractérisé par une géométrie dite « backscattering » : le faisceau monochromatique du laser est focalisé sur une zone réduite de l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique qui collecte également le faisceau rétrodiffusé dans l'axe optique du microscope. A l'aide d'une lame séparatrice, le faisceau rétrodiffusé est alors dirigé vers le pré-monochromateur et le spectromètre, tous deux munis de réseaux holographiques de 1800 traits/mm, 600 traits/mm ou 150 traits/mm. Après dispersion par les réseaux, le pinceau de lumière est collecté par un détecteur multi-canal Jobin-Yvon. Le spectromètre utilisé est muni d'un système confocal qui permet d'augmenter sensiblement le rapport signal/bruit ainsi que la résolution spatiale par rapport à un système classique.

Les temps d'acquisition et les puissances sur échantillons sont variables et sont fixés avant acquisition. Sous contrôle de la puissance laser envoyée sur l'échantillon, la spectrométrie Raman est une analytique non destructive. Afin d'avoir un jeu de mesures cohérent, les conditions d'acquisition ont été maintenues constantes tout au long des mesures réalisées (Tab. 3.1). L'objectif x50 donne une taille de spot de l'ordre de $2\mu\text{m}$ (G. Montagnac, *comm. pers.*), ce qui permet de choisir précisément la zone de travail. A condition d'avoir laissé le temps nécessaire au laser pour chauffer, la puissance laser sur l'échantillon (mesurée régulièrement en sortie de l'objectif x10) est constante le long des acquisitions. L'utilisation d'un laser à argon (laser Ar^+ Spectra Physics) donne accès à plusieurs longueurs d'onde dont $\lambda = 514.5\text{nm}$.

3.1.2 Protocole analytique

Les caractéristiques spectrales des bandes du carbone du premier ordre sont notamment contrôlées par la maturité du matériau carboné (e.g. Tuinstra and Koenig, 1970; Wopenka and Pasteris, 1993; Raynal, 2003). La quantification de la variabilité spectrale permet donc de définir des traceurs spectraux sensibles à cette maturité.


 FIG. 3.2 – Schéma de principe du μ spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon

paramètre	spécification
λ_{exc}	514.5 nm
réseau	1800traits/mm
objectif	50x
plage spectrale	700-3700 cm^{-1}
temps d'acquisition	2 x 30s / fenêtre spectrale
puissance sur l'échantillon	500 \pm 20 μW

TAB. 3.1 – Conditions d'acquisition des spectres de chondrites

3.1.2.1 Choix d'une méthode d'ajustement

Pour quantifier les informations issues des spectres Raman, un ajustement des bandes Raman D et G par des fonctions mathématiques est nécessaire. Différentes procédures ont été proposées dans la littérature (e.g. Ferrari and Robertson, 2000; Beyssac et al., 2002; Raynal, 2003) : le nombre de bandes variant de 1 à 4 et les profils pouvant être Lorentzien, Gaussien, de Breit-Wigner-Fano, de Voigt...

Les bandes du premier ordre de la matière carbonée sont très particulières. Mise à part la bande G dans un cristal parfait de graphite qui est associée de façon univoque au mode de vibration E_{2g2} et parfaitement ajustée avec un profil Lorentzien, les autres composantes (D, D'...) sont induites par des défauts dans le réseau cristallin. Il n'y a que peu ou prou de consensus sur les mécanismes d'activation physique impliqués (cf Chap. 2). En particulier, la condition $\vec{k} \neq \vec{0}$ est violée. Ainsi, le premier ordre peut aussi bien être formé de bandes discrètes que d'un continuum de bandes. Le choix de la procédure d'ajustement est donc arbitraire, sa qualité n'étant contrainte que par le paramètre χ^2 et par sa capacité à rendre compte de la maturité de l'échantillon. La pertinence de l'ajustement à deux bandes (fonctions de Breit-Wigner-Fano et Lorentzienne) ayant été démontrée dans le cadre de matériaux terrestres peu matures et de chondrites ordinaires (Raynal, 2003; Quirico et al., 2003), cette procédure a été utilisée dans la présente étude. L'utilisation de deux profils spectraux permet notamment de minimiser le nombre de paramètres libres et de comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres groupes de recherche (e.g. Ferrari and Robertson, 2000).

J'ai directement bénéficié de la procédure d'ajustement définie par Raynal (2003). Les seules modifications réalisées sont :

- le choix permanent d'ajuster les bandes D et G avec une Lorentzienne et un profil de Breit-Wigner-Fano. Dans son étude, Raynal (2003) faisait également appel à un ajustement par deux Lorentziennes. Dans la gamme de maturité des échantillons étudiés au cours de cette thèse, la valeur du χ^2 montre que l'ajustement par deux fonctions différentes est systématiquement meilleur. Un modèle d'ajustement unique permet de surcroît de s'affranchir d'une éventuelle dépendance des paramètres spectraux avec le modèle choisi.

- l'extraction de la ligne de base a lieu entre 700 et 2000 cm^{-1} au lieu de 900-1900 cm^{-1} . Cette modification est rendue possible par l'amélioration de l'instrumentation : accès dans un temps raisonnable à une gamme spectrale plus large.

Dans la pratique, les données acquises avec le spectromètre Raman sont sous forme de fichiers .txt traités ensuite avec des programmes écrits en IDL. Ensuite, pour des raisons de commodités, l'interface graphique IGOR a été choisie. Le but ici n'est pas de décrire les différents programmes, puisqu'ils n'ont pas été élaborés au cours de cette thèse, mais simplement d'explicitier la méthode suivie.

3.1.2.2 Méthode d'ajustement

Bien que faible dans la gamme de maturité des chondrites de type 3, certains spectres présentent un fond de fluorescence. Ainsi, une correction de ligne de base est nécessaire avant de réaliser l'ajustement par des profils définis. Elle consiste en l'extraction d'une droite entre 700 et 2000 cm^{-1} . Une fois la correction de ligne de base réalisée, la bande D est ajustée à un profil Lorentzien et à la bande G à un profil de Breit Wigner Fano. La fonction de Lorentz s'écrit :

$$f_{Lorentz} = \frac{K}{2\pi} \times \frac{\Delta}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{\Delta}{2})^2} \text{ avec } \Delta = FWHM, I_{max} = \frac{2K}{\pi\Delta} \text{ et } \omega_0 = \omega_{max}$$

Le profil de Breit-Wigner-Fano est un profil à quatre paramètres : ω_0 , Γ , Q , I_0 défini comme suit :

$$f_{BWF}(\omega) = I_0 \times \frac{[1 + 2 \times \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}]^2}{1 + [2 \times \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}]^2} \text{ avec } I_{max} = I_0 \times (1 + \frac{1}{Q^2}), \omega_{max} = \omega_0 + \frac{\Gamma}{2Q} \text{ et } FWHM = \Gamma \times \frac{(1 + \frac{1}{Q^2})}{(1 - \frac{1}{Q^2})}$$

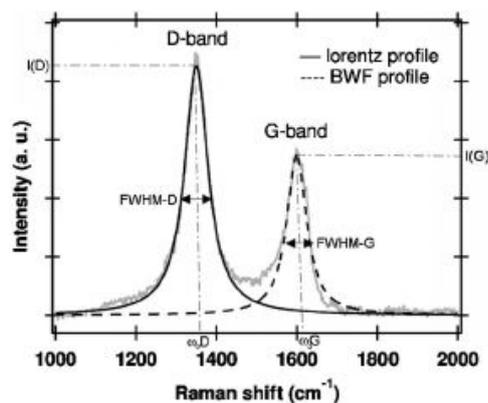


FIG. 3.3 – Ajustement des bandes réalisé dans cette thèse

La bande D a été ajustée à un profil Lorentzien et la bande G a un profil de Breit-Wigner-Fano. Différents paramètres spectraux sont alors obtenus, $FWHM - D$ et I_D/I_G étant les plus sensibles dans la gamme de maturité de la matière organique chondritique.

L'ajustement du spectre par un modèle à deux bandes (Fig. 3.3) permet d'avoir diverses caractéristiques des bandes D et G :

- position du maximum (ω)
- largeur à mi-hauteur ($FWHM$)
- intensité au pic
- intensité intégrée, i.e surface de la bande

Deux autres grandeurs utiles dans l'exploitation des données sont calculées à partir des paramètres de bandes fournis par l'ajustement : la surface relative de la bande D, $A_D/(A_D + A_G)$ et son intensité relative, I_D/I_G .

Il est envisagé de réaliser des cartographies Raman par la suite. Le nombre de données à analyser serait alors beaucoup plus important. Il pourrait alors être pertinent d'utiliser des méthodes de traitements statistiques comme par exemple une analyse en composantes principales.

3.1.2.3 Signification des barres 1σ

Les matériaux carbonés naturels sont hétérogènes aux niveaux structural, textural et microtextural. Le degré d'hétérogénéité d'un échantillon peut être une information à part entière sur le degré d'avancement dans le processus de graphitisation. Le nombre de spectres nécessaire pour rendre compte de cette hétérogénéité est alors une question cruciale.

De ce fait, une étude systématique a été réalisée sur un charbon ligno-humique de basse maturité (PSOC 880, low volatile bituminous, RV%= 1.86%). Une centaine de spectres a été réalisée sur des grains différents de charbons. Cette étude montre que :

- les barres 1σ ne diminuent pas avec une statistique croissante, elles sont donc bien le reflet de l'hétérogénéité de l'échantillon (Fig. 3.5)
- les paramètres spectraux s'étendent sur une gamme de variation assez large (Fig. 3.4).

Ainsi même avec un échantillon statistique de grande taille, la largeur de la distribution des paramètres Raman ne diminue pas : elle est le reflet de l'hétérogénéité naturelle de l'échantillon. Ainsi l'augmentation du nombre de spectres acquis n'est pas forcément significatif en terme de précision des paramètres spectraux. De plus, l'acquisition systématique d'une centaine de spectres sur chaque chondrite n'est pas envisageable, car cela serait beaucoup trop demandeur en temps d'acquisition. Au cours de cette étude, le nombre de spectres réalisés sur chacune des chondrites a fluctué en fonction de la qualité de la préparation des échantillons, directement liée aux propriétés pétrographiques des chondrites. En effet, les chondrites carbonées CO sont caractérisées par des chondres plus petits que les chondrites

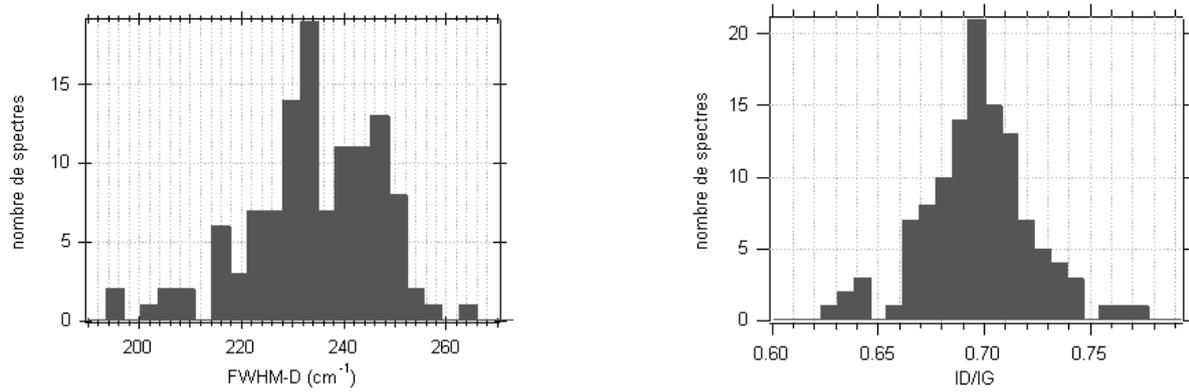


FIG. 3.4 – Distribution des paramètres Raman FWHM-D et I_D/I_G .

Ces paramètres spectraux sont relatifs au charbon ligno-humique PSOC 880, sur lequel une centaine de spectres a été acquise : les échantillons naturels sont caractérisés par une hétérogénéité intrinsèque, particulièrement visible sur ces histogrammes.

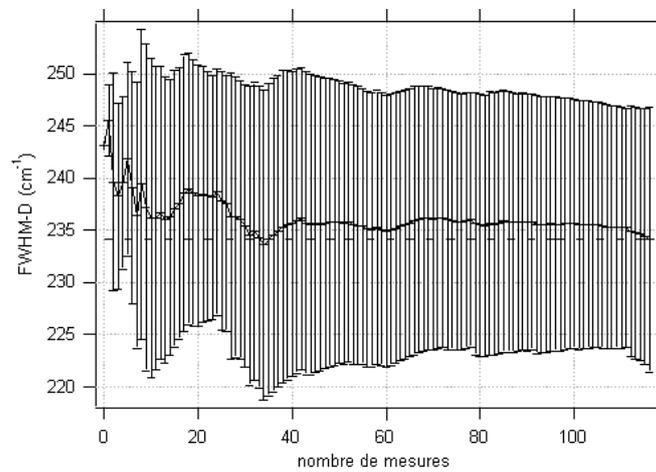


FIG. 3.5 – Valeur moyenne du paramètre Raman FWHM-D calculée de façon itérative pour chaque mesure supplémentaire. Les barres 1σ sont le reflet de l'hétérogénéité de l'échantillon : l'augmentation du nombre de spectres n'est donc forcément pas significatif en terme de précision des paramètres spectraux.

carbonées CV3 ou ordinaires (Rubin, 1989), la sélection des grains de matrice (cf paragraphe 3.3.1) en était donc d'autant plus difficile : cela explique l'échantillon statistique de faible taille obtenue pour certaines chondrites CO (cf Chap. 6). Entre 15 et 20 spectres ont été typiquement acquis sur chacune des chondrites étudiées. D'après l'analyse réalisée sur le charbon ligno-humique, cette statistique peut être considérée comme correcte puisqu'elle permet de rendre compte de l'hétérogénéité propre de l'échantillon. Toutefois, il serait tout-à-fait envisageable de réaliser des échantillonnages plus importants sur des chondrites particulières telles Mokoia (CV3) ou Bali (CV3), connues pour être très hétérogènes.

3.2 Microscopie électronique en transmission et à haute résolution

La microscopie électronique en transmission et à haute résolution n'est pas la technique de caractérisation principale utilisée au cours de cette thèse : seules quelques chondrites ont été étudiées (cf Chap. 7). Le principe de cette technique analytique n'est donc que brièvement décrit.

3.2.1 Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) consiste à utiliser un faisceau d'électrons et des lentilles électromagnétiques en lieu et place de la lumière visible et des lentilles d'un microscope optique

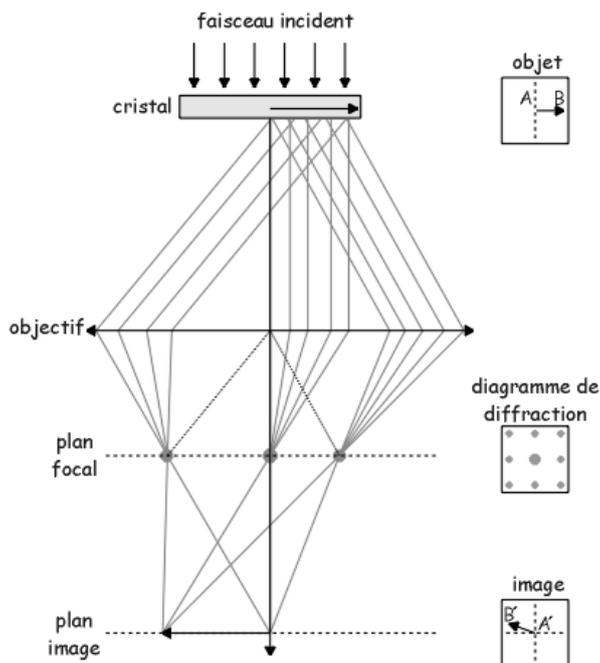


FIG. 3.6 – Plan focal et plan image de l'objectif d'un microscope électronique en transmission

L'un ou l'autre de ces plans sur l'écran fluorescent est observé par un réglage des lentilles d'agrandissement.

conventionnel. Un microscope électronique en transmission est constitué de trois systèmes principaux : une colonne optique électronique, un système de vide et des éléments électroniques de mesure (détecteurs de rayons X...). La colonne est un élément primordial du MET. Elle est constituée de tous les appareils nécessaires à la production, à la focalisation et à l'observation du faisceau d'électrons. Elle regroupe donc le canon à électrons, les lentilles électromagnétiques et finalement un écran fluorescent. Cette technique permet d'obtenir une image très agrandie de l'échantillon (de très forts grossissements, jusqu'à un million de fois, peuvent être atteints). Il est ainsi possible de visualiser la morphologie de l'échantillon avec une grande résolution spatiale.

La microscopie électronique en transmission tire surtout partie du comportement ondulatoire des électrons. Un échantillon présentant une certaine périodicité va en effet diffracter le faisceau d'électrons. Le MET permet de visualiser l'image de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif (Fig. 3.6), c'est-à-dire la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique, ce qui donne accès aux propriétés cristallographiques du matériau. En plaçant un diaphragme dans le plan focal de l'objectif, il est possible de laisser passer uniquement soit les électrons non déviés (faisceau 000), soit l'un des faisceaux diffractés et ainsi sélectionner celui qui sera utilisé pour former l'image de l'échantillon.

3.2.1.1 Imagerie en champs clair et sombre

Pour former une image en champ clair (Fig. 3.7a), le diaphragme est centré sur le faisceau direct ; seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Toutes les parties cristallines de la préparation apparaissent donc sombres sur fond clair.

Pour former une image en fond sombre (Fig. 3.7b), le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté hkl d'un cristal ; seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélective hkl contribuent à la formation de l'image. Le cristal apparaît clair sur fond sombre. Une image en champ sombre peut être obtenue à partir de chaque réflexion hkl , en donnant à la préparation l'orientation adéquate et en déplaçant le diaphragme de contraste sur la tache $T(hkl)$ correspondante. En pratique, ce n'est pas le diaphragme qui est déplacé mais le faisceau incident qui est incliné d'un angle 2θ par un système de double réflexion, le diaphragme étant fixé sur l'axe optique.

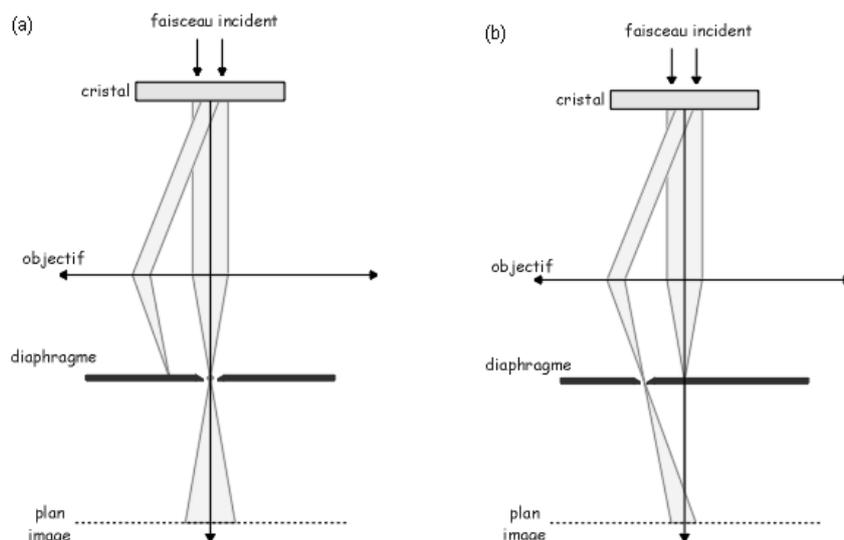


FIG. 3.7 – Modes d'imagerie en champs clair (a) et sombre (b)

Les domaines polyaromatiques des matériaux carbonés sont à l'origine d'une diffraction de Bragg par les plans 002 (e.g. Monthieux, 1997). Ainsi, en mode champ sombre 002, les USB pratiquement parallèles au faisceau apparaîtront comme des points brillants et les domaines d'orientation moléculaire comme des zones claires plus ou moins étendues. Il est ainsi possible d'évaluer le degré d'orientation mutuelle des USB dans le matériau, c'est à dire sa microtexture (e.g. Oberlin et al., 1980; Monthieux, 1997).

3.2.1.2 Imagerie haute résolution

En microscopie électronique en transmission et haute résolution (HRTEM pour High Resolution Transmission Electron Microscopy), l'image est obtenue en faisant interférer, dans des conditions favorables (faible épaisseur d'échantillon, pas de charges résiduelles...), les faisceaux incident et diffracté (contraste de phase).

Si l'on fait interférer le faisceau 000 avec le faisceau diffracté 002, des franges d'interférences représentatives de la disposition des plans aromatiques dans l'échantillon (Oberlin et al., 1980, 1984) sont obtenues sur le plan d'observation. Ce mode de fonctionnement permet de visualiser directement la structure et la microtexture du matériau : lorsqu'une couche aromatique est parfaite et sous l'angle de Bragg 002, la frange est rectiligne. Un empilement élémentaire parfait (USB) peut alors y être repéré et le nombre N de couches empilées ainsi que leur diamètre L_a (e.g. Oberlin et al., 1980, 1984; Monthieux, 1997) peuvent être mesurés. La microscopie à haute résolution permet ainsi d'accéder à la projection de la micro-texture du matériau.

3.2.2 Instrumentation et mode d'imagerie utilisé

Les images en haute résolution ont été réalisées par J.N. Rouzaud avec deux instruments : un Philips CM20 travaillant à 200kV au Centre de Recherche sur la Matière Divisée à Orléans, ainsi qu'un Jeol 2010 travaillant également à 200kV au service commun de MET de Jussieu géré par le Laboratoire de réactivité de surface.

L'objectif de ce travail était de visualiser directement les feuillets polyaromatiques dans le matériau, c'est donc le mode haute résolution en franges d'interférence 002 qui a été utilisé. Les échantillons, préalablement réduits en poudre fine, ont été déposés sur des grilles recouvertes d'une toile de carbone par évaporation d'une goutte d'éthanol ultra pur. Les images n'ont été réalisées que dans les régions les

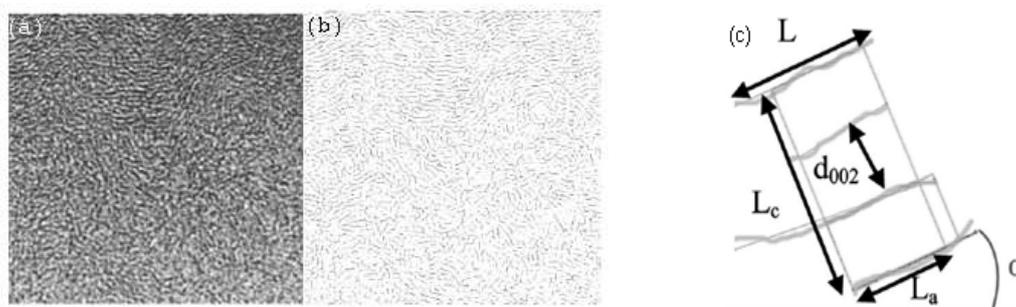


FIG. 3.8 – Images HRTEM brute (a), squelettisée (b) et paramètres texturaux déduits (c)

Ces images ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) ont été obtenues en franges d'interférence 002 dans un kérogène de type III peu mature (Rouzaud and Clinard, 2002)

plus fines (moins de 10 nm d'épaisseur) et au niveau des trous de la toile de carbone. Chaque image était accompagnée d'une analyse élémentaire pour s'assurer de la présence de carbone.

Les techniques d'analyse développées par Rouzaud and Clinard (2002) permettent d'extraire une information quantitative des images HRTEM de matériaux carbonés. Tout repose sur la numérisation des images brutes et la squelettisation des clichés (Fig. 3.8). Chaque image obtenue est vectorisée puis analysée dans le but d'isoler et de caractériser les segments (qui sont les feuillets polyaromatiques vus par la tranche) et domaines cohérents (feuillets empilés liés) significatifs présents. Il est alors possible de mesurer différents paramètres de structure (Fig. 3.8) pour chaque segment et domaine cohérent de l'image, et d'en étudier la distribution globale.

3.3 Préparation des échantillons

La microspectrométrie Raman utilisant une longueur d'onde excitatrice dans le domaine optique visible permet de travailler sur des roches brutes. La microscopie électronique en transmission ou encore l'analyse isotopique nécessite en revanche d'isoler au préalable la matière organique insoluble. La préparation des échantillons bruts et leur déminéralisation sont décrites successivement.

3.3.1 Micromanipulation d'échantillons bruts

Chaque chondrite a été fournie par des muséums nationaux et internationaux, leur masse variant de quelques milligrammes au gramme. Avant toute sélection de grain, il convient de casser l'échantillon de façon à travailler avec du matériau frais présent dans le volume. Les chondrites carbonées de type CO et CV sont relativement dures par rapport à des chondrites CI/CM friables, l'usage d'un marteau peut alors se révéler nécessaire !

Le tri des grains frais de matrice a lieu sous une loupe binoculaire placée dans une hotte à flux laminaire de classe 100, munie d'un objectif 20x. La matrice se distingue visuellement des morceaux de chondres et des inclusions de métal. La distinction est facilitée par l'utilisation d'une lame quart d'onde polarisante : les grains de matrice sont sombres et opaques en lumière réfléchiée ; les morceaux de chondres, contenant des minéraux, sont colorés. La sélection des grains de matrice se fait manuellement à l'aide d'un pinceau fin ou d'une pointe fine en tungstène. La taille typique des grains sélectionnés est de $50 \mu\text{m}$ avant écrasement. Une taille comparable de grains permet un écrasement homogène.

Environ 20 grains de matrice de chaque échantillon sont typiquement déposés sur une lame de verre propre. Ces grains sont ensuite écrasés entre cette dernière et une seconde à l'aide d'une presse (Fig. 3.9) mise au point par Raynal et al. (2000). Après séparation et en fonction de l'adhérence des grains sur chacune des lames, l'une et/ou l'autre est conservée pour l'acquisition des spectres. Un cliché à la loupe binoculaire permet de référencer les grains analysés.

L'opération d'écrasement présente plusieurs intérêts :

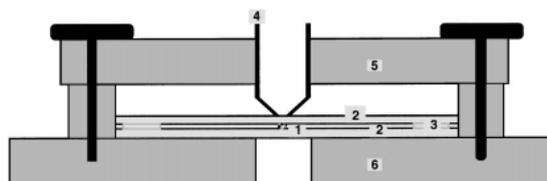


FIG. 3.9 – Schéma de la presse utilisée pour l'écrasement des grains

1 : échantillon ; 2 : lame en verre de microscope ; 3 : papier aluminium ; 4 : piston d'écrasement ; 5 : poutre de guidage ; 6 : plaque support ; d'après Raynal et al. (2000).

1. la matière carbonée, sombre et opaque, est caractérisée par un haut coefficient d'extinction de la lumière visible. Comme il a été souligné précédemment, dans le cadre des échantillons carbonés, la spectrométrie Raman est une analyse de surface (Vidano et al., 1981; Lespade et al., 1984), il est donc indispensable de travailler sur du matériau frais et non patiné.
2. le caractère opaque de la matière carbonée entraîne une extrême sensibilité à l'effet de la chaleur induite par le laser. Ceci provoque un déplacement du mode E_{2g2} (Kagi et al., 1994) : la position de la bande G peut varier de 1567 cm^{-1} à 1576 cm^{-1} . Les matériaux désordonnés comme ceux étudiés dans cette thèse sont particulièrement sensibles aux traitements thermiques. Il est donc important d'augmenter la surface de contact avec le substrat.
3. une surface bien plane permet d'augmenter le rapport signal/bruit en optimisant le volume sondé et le nombre de photons collectés
4. d'un point de vue très pratique, cela permet de minimiser la perte des grains pendant le transport.

L'orientation relative du faisceau incident par rapport à la structure du matériau étudié a une influence sur le spectre obtenu : dans le cas de matériaux bien cristallisés, les spectres obtenus dans le plan des couches aromatiques montrent une bande de défaut moins importante que ceux obtenus sur la tranche de ces mêmes couches (Lespade et al., 1982; Katagiri et al., 1988). Toutefois, compte tenu du caractère hautement désordonné de la plupart des échantillons étudiés au cours de cette thèse, la sensibilité des bandes aux effets d'orientation est négligeable : la distribution moyenne des plans aromatiques est aléatoire dans le volume échantillonné en Raman.

La préparation des échantillons décrite ci-dessus permet d'obtenir des spectres optimaux en terme de rapport signal/bruit. Mais, il faut tout de même souligner que la spectroscopie Raman ne nécessite pas de préparation particulière pour des mesures préliminaires. J'ai ainsi réalisé des spectres de poussières interplanétaires dans leur conditionnement initial : piégées dans une goutte d'huile de silicone entre deux lames de verre (Bonal et al., 2006c).

3.3.2 Isolement de la matière organique insoluble

L'isolement de la matière organique insoluble se fait par des bains successifs dans des solvants et acides éliminant la matière organique soluble et les minéraux de la roche mère. Une nouvelle procédure de séparation a été mise au point par Cody et al. (2002). Elle repose sur les différences de densité et de miscibilités des différentes phases dans un mélange d'une solution salée (NH_4F , KF ou CsF) et de dioxane- CS_2 (Cody et al., 2002). Cette technique serait efficace et peut-être moins contraignante au niveau de la manipulation des produits chimiques, comme peut l'être l'acide fluorhydrique (Cody et al., 2002). Toutefois, l'isolement de la matière organique insoluble par déminéralisation chimique avec un mélange HF/HCl est la technique la plus commune (e.g. Lewis et al., 1975; Huss and Lewis, 1994b; Amari et al., 1994; Gardinier et al., 2000).

Au début de cette thèse, le laboratoire n'avait aucune expertise sur la déminéralisation d'échantillons. J'ai donc appris le protocole chimique au Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique (ENS de Chimie de Paris) avec S. Derenne et L. Rémusat. Ce protocole est largement utilisé en sciences

de la Terre, mais optimisé pour des quantités minimales de l'ordre du gramme. Il a donc fallu l'adapter aux « milli-quantités » (typiquement 100mg) fournies par les muséums.

3.3.2.1 Les différentes étapes du protocole chimique : description et intérêt

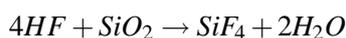
Le protocole de déminéralisation utilisé est celui initialement décrit par Lewis et al. (1975) et utilisé par différents groupes comme celui de Chicago travaillant sur les gaz rares et les grains présolaires Alaerts et al. (1979); Amari et al. (1994); Huss and Lewis (1994b) ou encore Gardinier et al. (2000).

Il est indispensable de broyer l'échantillon dans un premier temps : la granulométrie fine ($\sim 100\mu\text{m}$, Durand and Nicaise, 1980) et homogène rendra les réactions d'autant plus rapides et efficaces. Le protocole chimique appliqué aux chondrites est résumé par la figure 3.10. Les volumes indiqués tiennent compte des concentrations des acides et solvants disponibles au laboratoire, à savoir : HCl (37%) et HF (48%).

Élimination des solubles : les molécules organiques solubles polaires et apolaires sont typiquement éliminées par un mélange méthanol/dichlorométhane.

Élimination des carbonates : l'élimination des carbonates est nécessaire de façon à réduire au maximum les sels de fluorures qui sont susceptibles de se former lors de l'étape suivante. En effet, l'acide fluorhydrique réagit avec des composés inorganiques pour former des sels fluorés comme le CaF_2 qui est insoluble (Robl and Davis, 1993). Ainsi, l'acide chlorhydrique HCl est utilisé en prétraitement pour éliminer les carbonates et également pour inhiber la formation de sels lors du bain avec l'acide fluorhydrique HF. Une solution d'HCl permet également d'éliminer la plupart des sulfures.

Élimination des silicates : cette étape clé se fait par bullage dans un mélange HF/HCl. Etant donné les propriétés très toxiques et corrosives de l'acide fluorhydrique, cette opération chimique a lieu sous hotte dédiée, avec des mesures de protections optimales pour l'opérateur. L'attaque acide doit avoir lieu sous atmosphère inerte de façon à éviter l'oxydation de l'échantillon avec l'oxygène de l'air. L'acide fluorhydrique est particulièrement efficace pour casser les liaisons silicatées en convertissant SiO_2 en SiF_4 selon la réaction :



avec SiF_4 qui est un gaz à température ambiante. Le mélange HF/HCl permettrait également l'élimination de métal et de sulfures comme la troilite (FeS). La nature exacte des réactions chimiques ayant lieu lors de cette attaque acide n'est pas comprise : il s'agit d'une méthode empirique.

Éliminations des minéraux néoformés et des solubles relargués : l'efficacité de l'attaque acide par le mélange HF/HCl dépend en grande partie de la composition de l'échantillon initial. L'attaque acide présente en particulier quelques limitations. Ainsi :

- tous les minéraux ne sont pas dissous par l'acide fluorhydrique HF. Les minéraux résiduels les plus fréquents sont les sulfures de fer comme la pyrite (FeS_2), qui n'est toutefois que peu présente dans les chondrites (Brearley and Jones, 1998). Des oxydes lourds, des sulfates et d'autres silicates peuvent également résister à l'attaque acide (Durand and Nicaise, 1980). Les broyeurs utilisés peuvent également apporter une pollution en tungstène.

- la néoformation de fluorides tels des fluorures de calcium (CaF_2) ou de magnésium (MgF_2) ou encore des composés fluorés complexes ($\text{MgAlF}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaAlF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) est possible (Durand and Nicaise, 1980).

- certains minéraux sont engagés dans la matière organique (Fig. 3.11) qui joue alors le rôle protecteur face aux acides.

La décomposition des minéraux silicatés peut induire la libération de nouveaux composés solubles. Un nouveau bain avec des solvants peut alors s'avérer utile pour éliminer d'éventuelles molécules organiques solubles.

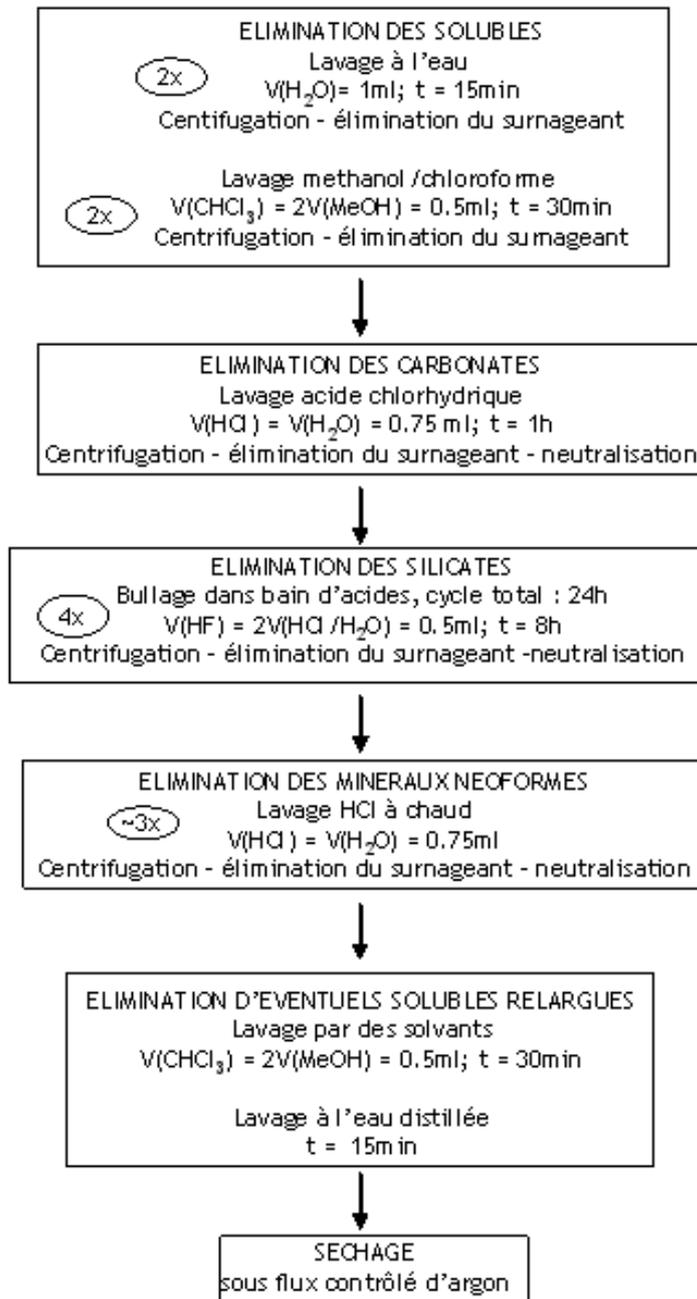


FIG. 3.10 – Procédure de déminéralisation suivie pour les chondrites

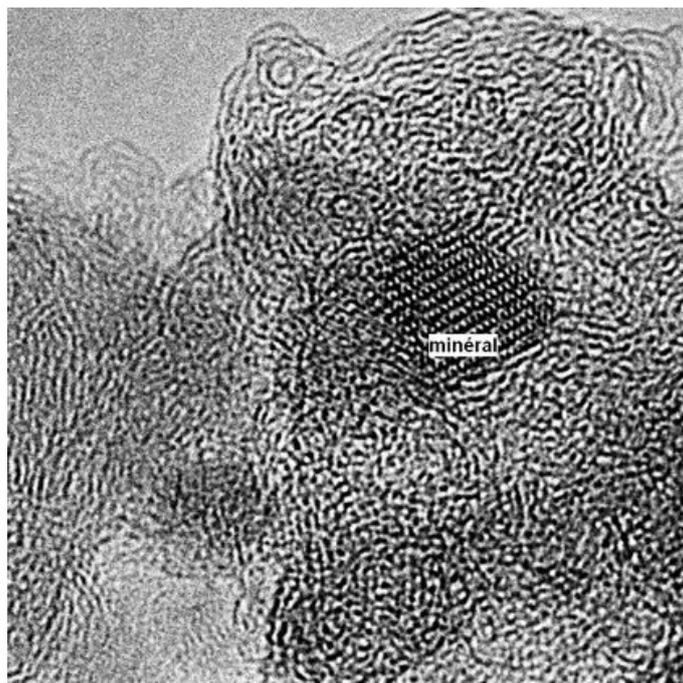


FIG. 3.11 – Image HRTEM montrant un minéral encagé dans la matière organique (25x25nm²) avec l'aimable autorisation de L. Remusat et S. Derenne

3.3.2.2 Spécificités liées au travail sur « milli-quantités »

Etant donné les faibles quantités de matières initiales et finales, un travail dans un tube unique tout au long du protocole apparaît plus adapté. De même, éviter l'intrusion de corps étrangers comme un agitateur magnétique permet d'augmenter le rendement de la procédure. Ainsi :

- le travail se fait dans un microtube unique (contenance : 2mL) en polypropylène (il présente l'avantage d'être transparent en comparaison au téflon pour un coût raisonnable). Le dichlorométhane est alors remplacé par du chloroforme pour éliminer les composés organiques solubles.

- l'agitation se fait via un bain à ultrason et non par un agitateur magnétique. Le microtube est maintenu en suspension dans l'eau par un porte-échantillon flottant et maintenu au centre du bain par un moyen ad hoc.

- il est possible que la solution chauffe lors d'une longue agitation dans le bain à ultrasons. Pour éviter une pression trop forte à l'intérieur du tube et toute contamination (projection d'eau du bain par exemple), un bouchon au diamètre adapté est placé sur le tube de manière à ce que les vapeurs d'acide ou de solvants puissent s'échapper.

- Etant donné les faibles volumes utilisés pour l'attaque acide HF/HCl, les réactifs s'évaporent avant la fin d'un cycle de 24h. Ainsi 3 cycles de 8h avec neutralisations intermédiaires sont conseillés. Le bullage sous argon permet d'avoir une agitation permanente à l'intérieur du tube.

- Le lavage avec HCl à chaud se fait dans le bain à ultrasons dont l'eau aura été préalablement chauffée.

3.3.2.3 Efficacité de la déminéralisation

Chondrites carbonées CI/CM : les échantillons déminéralisés au LPG et ceux référents de S. Derenne ont une composition élémentaire comparables (analyses réalisées par EDX, Fig. 3.12). Toutefois, la qualité de ces échantillons peut être améliorée. Il pourrait par exemple être intéressant de traiter à nouveau ces échantillons avec du sulfure de carbone (CS₂) pour éliminer le soufre résiduel : produit chimique non utilisé par Gardinier et al. (2000) mais utilisé par exemple par Huss and Lewis (1994b); Busemann (1998). Toutefois, il est possible que le soufre ne soit pas sous forme élémentaire (S. Derenne, *comm.*

pers.) d'où une inefficacité potentielle du sulfure de carbone.

Chondrites carbonées CV/CO : la qualité des échantillons obtenus n'est pas optimale : trop de fluorures de magnésium se sont formés lors de l'attaque acide. Malgré une analyse optique satisfaisante (fine granulométrie, échantillons opaques et sombres), l'analyse par microscopie électronique à haute résolution montre explicitement la fine inter-relation entre fluorures et matière organique. La multiplication des bains de HCl à chaud ne s'avère pas totalement efficace : une dizaine de bains ne semble pas avoir diminué la quantité de fluorures dans l'échantillon d'IOM de la météorite d'Allende (CV3). Il serait peut-être intéressant d'essayer l'utilisation d'acide borique (HBO_3) (Durand and Nicaise, 1980) ou encore du chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) (Johnson and Maxwell, 1981; Busemann, 1998) pour éliminer les fluorures néoformés lors de l'attaque acide.

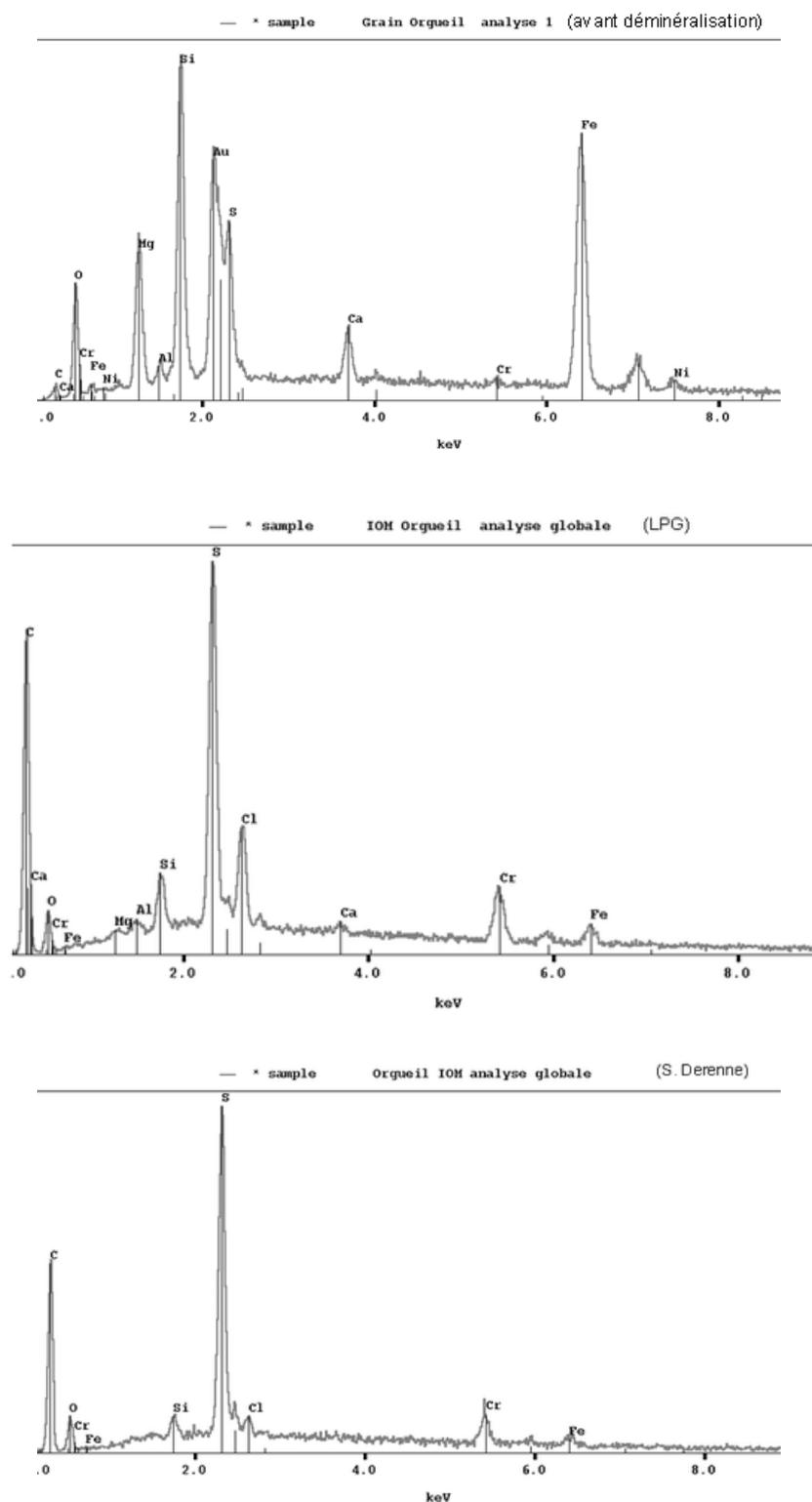


FIG. 3.12 – Analyse élémentaire d'un grain d'Orgueil brut et de son IOM

(a) : grain brut d'Orgueil posé sur une feuille d'or (b) : échantillon déminéralisé au LPG ; (c) échantillon de référence de S. Derenne. Ces analyses qualitatives montrent que la déminéralisation permet d'éliminer les silicates et ainsi d'enrichir l'échantillon en carbone.

Un nouvel outil d'évaluation du degré métamorphique des chondrites

L'utilisation du degré d'avancement de la graphitisation de la matière organique comme outil thermométrique est une idée très ancienne en géochimie organique. Pourtant les relations entre la structure la matière organique et le métamorphisme thermique n'ont été que peu abordées dans la littérature relative aux chondrites. Le contrôle métamorphique de la maturation de la matière organique est complexe dans les conditions naturelles. De nombreux co-facteurs autres que la température sont en effet susceptibles d'agir sur le processus de graphitisation.

Le but de ce chapitre est d'évaluer les influences potentielles de ces différents paramètres sur la structure de la matière organique chondritique pour aboutir à la définition d'un nouvel outil d'évaluation du degré métamorphique des chondrites.

Le degré d'ordre structural de la matière organique de plus de trente chondrites issues de trois classes chimiques différentes a été établi par microspectrométrie Raman. Une étude par microscopie électronique en transmission (HRTEM) a également été menée sur quelques chondrites aboutissant à la caractérisation de la microtexture et à une semi-quantification de la structure. De plus, parallèlement à l'étude de l'organisation multi-échelle de la matière organique, une étude pétrographique a été réalisée sur toutes les chondrites. Les résultats obtenus par les différentes techniques analytiques sont présentés dans le premier point de ce chapitre.

La sensibilité de la structure de la matière organique à l'histoire thermique des chondrites est démontrée et les influences potentielles de la minéralogie, de l'altération aqueuse et du précurseur organique sont discutées dans un second point. L'évaluation de la température de pic de métamorphisme à partir du degré d'ordre structural de la matière organique est ensuite examinée.

Jusqu'à présent, le degré métamorphique des chondrites était principalement évalué par thermoluminescence induite (TLI). La signification d'un type pétrographique défini à partir du degré d'ordre structural de la matière organique et par TLI est alors discutée en fin de ce chapitre.

4.1 Traceurs de l'histoire métamorphique des chondrites

4.1.1 Chondrites étudiées et techniques analytiques utilisées

L'étude de différentes séries chondritiques était nécessaire pour comprendre l'information portée par la structure de la matière organique et pour évaluer l'influence potentielle de co-facteurs à l'histoire thermique sur la maturation de la matière organique. Plusieurs séries métamorphiques de chondrites non équilibrées ont ainsi été étudiées, à savoir :

- 9 chondrites carbonées CV (6 oxydées et 3 réduites) (Tab. 4.1)
- 8 chondrites carbonées CO (dont 1 Antarctique) (Tab. 4.3)
- 6 chondrites ordinaires non équilibrées (Tab. 4.5)

- 11 chondrites ordinaires Antarctiques (Tab. 4.5)

Chacune de ces chondrites a été fournie par des muséums nationaux et internationaux, sous forme d'échantillons bruts de quelques milligrammes et sous forme de lames minces ou sections polies.

Les chondrites ordinaires non équilibrées sont les objets référents utilisés pour contraindre les types pétrographiques des chondrites carbonées CV et CO. Elles ont été auparavant étudiées par Quirico et al. (2003), mais il a été montré (cf Chap.3) que la comparaison de paramètres spectraux n'a de sens que si les spectres Raman ont été acquis et analysés suivant un protocole identique. C'est pourquoi les chondrites ordinaires ont été à nouveau caractérisées dans le présent travail.

L'étude d'une série de chondrites CV était initialement motivée par la controverse soulevée par Quirico et al. (2003). Ces auteurs ont attribué un type pétrographique à Allende et Axtell largement supérieur à celui établi par thermoluminescence induite et communément accepté dans la communauté. Ces météorites, ayant en leur sein les inclusions réfractaires les plus grosses et les plus nombreuses, font l'objet de nombreuses études cosmochimiques. Une évaluation fiable de leur degré métamorphique est donc indispensable.

Le travail sur la série de chondrites carbonées CO s'est inscrit dans la continuité. Ces chondrites sont toutes de type 3. Elles ont fait l'objet de nombreuses études leur attribuant des types pétrographiques mais aucun des traceurs de métamorphisme utilisés ne permet de comparer directement le degré métamorphique des chondrites CO avec celui de chondrites issues d'une autre classe chimique.

Il est montré dans ce chapitre et les deux suivants que la structure de la matière organique est un traceur du degré métamorphique puissant, présentant de nombreux avantages par rapport à d'autres traceurs utilisés dans la littérature. La spectrométrie Raman est une technique fiable, nécessitant peu de matière, non destructive et rapide en mettre en place. Le travail sur les chondrites ordinaires Antarctiques cherchait notamment à montrer que cette technique pourrait être utilisée comme technique standard de classification métamorphique des chondrites.

Toutes les chondrites ont fait l'objet d'une double approche : caractérisation structurale de la matière organique et étude pétrographique. La structure de la matière organique chondritique a été étudiée par microspectrométrie Raman au Laboratoire de Sciences de la Terre (ENS Lyon). Les conditions d'acquisition et de traitement des données ont été rigoureusement maintenues identiques le long des campagnes de mesures (cf Chap. 3), de façon à ce que la comparaison des paramètres spectraux des différentes chondrites soit significative (Quirico et al., 2005). L'étude pétrographique a été menée en collaboration avec Michèle Bourrot-Denise (Laboratoire d'Etude de la Matière Extraterrestre - MNHN Paris). Elle a consisté en l'étude de la composition de phénocristaux silicatés (olivine et pyroxène) dans les chondrites réduits et des relations texturales des phases minérales opaques métalliques et sulfurées.

L'organisation micro-texturale de certaines météorites a été étudiée par microscopie électronique en transmission à haute résolution en collaboration avec Jean-Noël Rouzaud (Laboratoire de Géologie, ENS Paris). Cette technique analytique nécessite des échantillons de matière organique insoluble (IOM pour Insoluble Organic Matter) parfaitement purifiés. Le travail réalisé a largement été ralenti par la qualité non satisfaisante des IOM chondritiques (notamment à cause de la présence de fluorures de magnésium néoformés, cf Chap. 3) et nécessiterait d'être poursuivi. Toutefois, des résultats préliminaires ont été obtenus et sont significatifs.

Différents traceurs du métamorphisme thermique des chondrites sont disponibles dans la littérature, telle l'abondance de grains présolaires (e.g. Huss and Lewis, 1995) ou encore la concentration de la composante P3 (Huss and Lewis, 1994a). Ces traceurs ont été confrontés au degré d'ordre structural de la matière organique.

4.1.2 Spectrométrie Raman sur la matière organique chondritique

4.1.2.1 Traceurs spectraux

Tous les spectres obtenus de la matrice des chondrites (Fig. 4.1, 4.2, 4.3) comportent les bandes du premier et du second ordre de la matière carbonée polyaromatique. L'ajustement des bandes du premier ordre par deux fonctions mathématiques (une fonction Lorentzienne (D) et un profil de Breit Wigner

Fano (G), cf Chap. 3) permet d'obtenir des paramètres quantifiant les variations spectrales visuellement observées. La spectrométrie Raman est une technique analytique très sensible au degré d'ordre structural de la matière carbonée désordonnée (cf Chap. 2, e.g. Raynal, 2003; Quirico et al., 2005). Dans la gamme de maturité des chondrites étudiées, les paramètres spectraux les plus sensibles pour qualifier la structure de la matière organique sont la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM-D) et son intensité relative (I_D/I_G) : FWHM-D diminue et I_D/I_G augmente avec un degré d'ordre structural croissant de la matière organique (cf Chap. 2 ; Raynal, 2003 ; Quirico et al., 2003 ; Quirico et al., 2005 ; Bonal et al., 2006a ; Bonal et al., 2006b).

Les matériaux étudiés sont faiblement ordonnés, le second ordre n'est ainsi que peu structuré (Fig. 4.1, Fig.4.2, Fig.4.3). De plus, pour les chondrites les plus métamorphisées, le rapport signal/bruit dans cette région du spectre n'est pas satisfaisant pour une analyse numérique. Le second ordre de la matière carbonée polyaromatique n'a ainsi fait l'objet d'aucun ajustement numérique mais a pu être visuellement considéré pour confirmer les hiérarchies structurales établies à partir du premier ordre.

4.1.2.2 Degré structural de la matière organique chondritique

Les hiérarchies structurales obtenues au sein des chondrites carbonées CV3, CO3 et chondrites ordinaires sont décrites successivement.

Chondrites CV3 (Fig. 4.4a, Tab. 4.2)

Les paramètres spectraux FWHM-D et I_D/I_G révèlent deux groupes au sein des chondrites CV3. Le premier groupe est composé des objets dont la matière organique est la moins mature, à savoir Kaba, Leoville, Efremovka, Vigarano caractérisées par FWHM-D $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ et $I_D/I_G < 1$. Le second groupe est composé des chondrites dont la matière organique est la plus mature, à savoir Grosnaja, Mokoia, Bali, Axtell et Allende. Les spectres Raman de la matière organique de ces météorites sont caractérisés par FWHM-D $< 105 \text{ cm}^{-1}$ et $I_D/I_G > 1$. Dans ce second groupe, la hiérarchie en terme de degré de maturité est clairement établie du fait de la non superposition des barres de dispersion. Au sein du premier groupe, la distinction est plus délicate du fait du chevauchement des barres de dispersion et des valeurs moyennes très proches des paramètres. Ainsi au sein des chondrites carbonées CV3, la hiérarchie structurale suivante est observée :

Kaba < Leoville - Vigarano - Efremovka << Grosnaja < Mokoia - Bali < Axtell < Allende

Chondrites CO3 (Fig. 4.4b, Tab. 4.4)

ALHA77307 est caractérisée par la matière organique la plus désordonnée au sein des chondrites de type CO (FWHM-D $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ et $I_D/I_G \sim 0.8$). La matière organique de Colony est légèrement plus mature. Kainsaz a une matière organique dont la maturité est intermédiaire entre ALHA77307/Colony et les autres CO3. Felix, Lancé, Ornans, Isna et Warrenton sont caractérisées par $1.1 < I_D/I_G < 1.5$ et $65 < \text{FWHM-D} (\text{cm}^{-1}) < 90$. Parmi ces dernières, les barres de dispersion se superposent, mais les valeurs moyennes des paramètres permettent de les distinguer. Au sein des chondrites CO, la hiérarchie structurale suivante est donc observée :

ALHA77307 < Colony < Kainsaz < Felix < Lancé < Ornans < Warrenton - Isna

Chondrites ordinaires (Fig.4.4c, Tab. 4.6)

Les paramètres spectraux FWHM-D et I_D/I_G mettent en évidence 4 groupes parmi ces chondrites :

1) QUE97008 est définitivement la météorite avec la matière organique la moins structurée caractérisée par FWHM-D $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ et $I_D/I_G \sim 0.9$.

2) MET00526, MET96503, EET90161 sont respectivement alignées dans cet ordre dans le graphique et leurs paramètres spectraux ont des valeurs intermédiaires aux groupes 1 et 3.

3) Y791558, GRO95502, GRO95544, LEW86018 et LEW86270 ont une matière organique plus structurée que les météorites du groupe 2 et sont caractérisées par : $140 \text{ cm}^{-1} < \text{FWHM-D} < 160 \text{ cm}^{-1}$ et $1.0 < I_D/I_G < 1.2$.

4) GRO95545 apparaît nettement comme la météorite ayant la matière organique la plus structurée avec $\text{FWHM-D} \sim 107 \text{ cm}^{-1}$ et $I_D/I_G \sim 1.2$.

On aboutit donc finalement à la hiérarchie structurale suivante :

QUE97008 << MET00526 < MET96503 < EET90161 << Y791558 < GRO95502 < GRO95544 ~
LEW86018 < LEW86270 < GRO 95545

La microspectrométrie Raman est donc très sensible au degré d'ordre structural de la matière organique chondritique : elle met en évidence une large gamme de variation structurale au sein des chondrites de type 3.

famille	nom	chute/trouvaille	muséum
CV3 Ox	Allende	chute	MNHN, FMNH
	Axtell	trouvaille	MNHN, FMNH
	Grosnaja	chute	BM, NM, FMNH
	Mokoia	chute	MNHN, BM
	Bali	chute	NM, MNHN
	Kaba	chute	BM, NM
CV3 Red	Efremovka	trouvaille	MNHN, US NMNH, FMNH
	Leoville	trouvaille	MNHN, US NMNH, FMNH
	Vigarano	chute	US NMNH, FMNH

TAB. 4.1 – Chondrites CV3 étudiées et muséums les ayant fournies

MNHN : Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) - BM : British Museum (Londres) - US NMNH : US National Museum of Natural History (Washington) - NM : Naturhistorisches Museum (Vienne) - FMNH : Field Museum of Natural History (Chicago) - JSC : NASA Meteorite Working Group, Johnson Space Center (Houston)

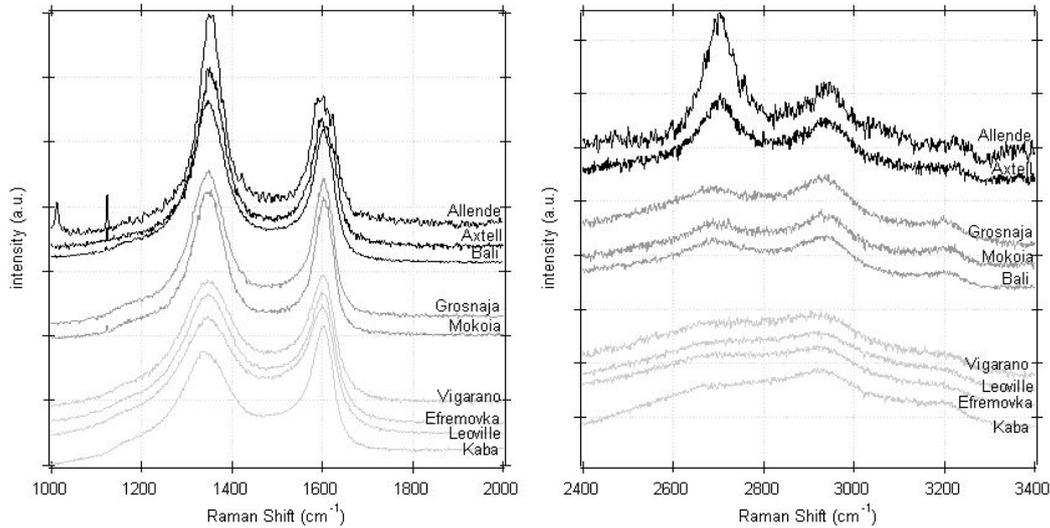


FIG. 4.1 – Spectres bruts représentatifs des chondrites CV3 normalisés par rapport à I(G)

Visuellement, des différences sont mises en évidence entre chacune des météorites. En particulier, $I_D/I_G < 1$ pour Efremovka, Leoville, Vigarano et Kaba ; $I_D/I_G \sim 1$ pour Mokoia et Grosnaja ; $I_D/I_G > 1$ pour Axtell, Bali et Allende. Le second ordre n'étant que faiblement structuré, aucun ajustement mathématique n'a été réalisé, mais il permet de différencier visuellement chacune des chondrites.

météorite	FWHM-D	σ (FWHM-D)	I_D/I_G	$\sigma-I_D/I_G$
Kaba	157.1	6.3	0.85	0.05
Vigarano	158.1	5.8	0.94	0.01
Efremovka	154.7	16.6	1.00	0.03
Leoville	169.0	10.4	0.94	0.03
Grosnaja	105.7	6.2	1.05	0.04
Mokoia	89.4	8.0	1.13	0.08
Bali	90.9	7.4	1.20	0.08
Axtell	72.3	4.0	1.42	0.04
Allende	65.1	4.3	1.54	0.06

TAB. 4.2 – Paramètres spectraux des chondrites CV3

CO	chute/trouvaille	muséum
ALHA77307		JSC
Colony	trouvaille	MNHN
Kainsaz	chute	MNHN
Felix	chute	MNHN
Ornans	chute	MNHN
Lancé	chute	MNHN
Warrenton	chute	MNHN
Isna	trouvaille	MNHN

TAB. 4.3 – Chondrites CO3 étudiées et muséums les ayant fournies

MNHN : Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) - BM : British Museum (Londres) - US NMNH : US National Museum of Natural History (Washington) - NM : Naturhistorisches Museum (Vienne) - FMNH : Field Museum of Natural History (Chicago) - JSC : NASA Meteorite Working Group, Johnson Space Center (Houston)

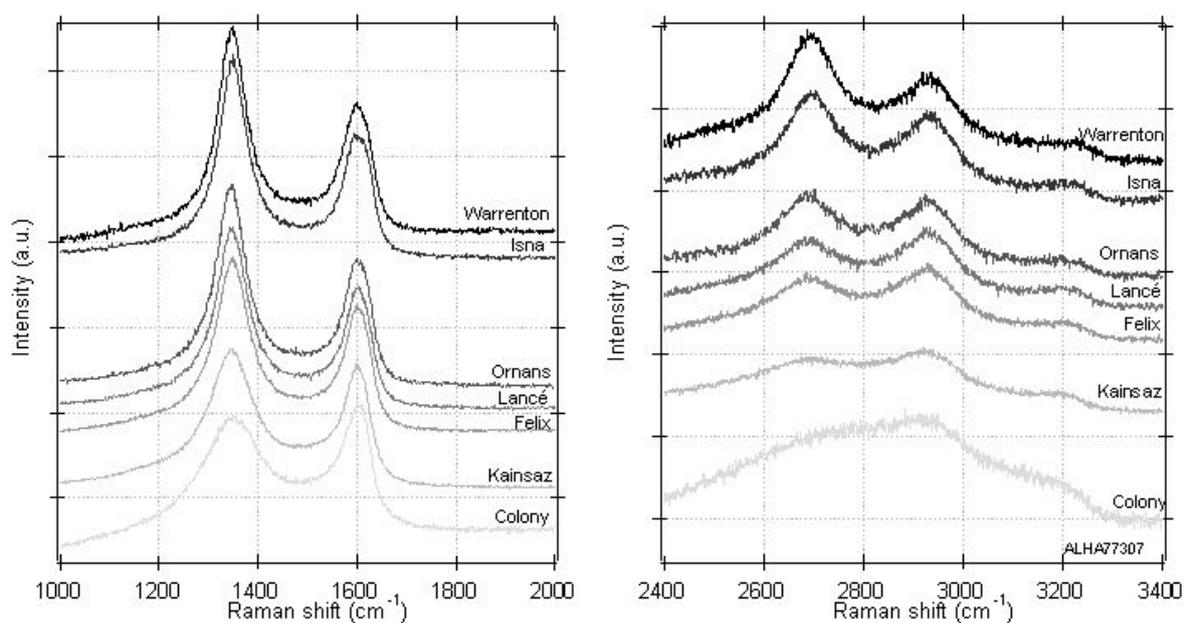


FIG. 4.2 – Spectres bruts représentatifs des chondrites CO3 normalisés par rapport à I(G)

météorite	FWHM-D	$\sigma(\text{FWHM-D})$	I_D/I_G	$\sigma(I_D/I_G)$
ALHA77307	216.9	10.8	0.83	0.02
Colony	175.3	10.0	0.98	0.05
Kainsaz	117.0	5.6	1.10	0.03
Felix	89.4	8.5	1.35	0.09
Lancé	83.2	7.6	1.40	0.06
Ornans	76.9	2.3	1.45	0.10
Warrenton	68.3	3.2	1.53	0.12
Isna	69.3	9.2	1.50	0.15

TAB. 4.4 – Paramètres spectraux des chondrites CO3

4.1. TRACEURS DE L'HISTOIRE MÉTAMORPHIQUE DES CHONDRITES

				Ordinaires Antarctiques	type	muséum
				EET 90161	L 3.4	JSC
				GRO 95502	L 3.5	JSC
				GRO 95544	L 3.1	JSC
				GRO 95545	L 3.1	JSC
				LEW 86549	L 3.0/3.7	
				LEW 86018	L 3.1	JSC
				LEW 86270	L 3.1	JSC
				MET 00526	H 3.2	JSC
				MET 96503	L 3.6	JSC
				RKP 86700	L 3.0/3.9	JSC
				QUE 97008	L 3.4	JSC

UOC		chute/trouvaille	muséum
Semarkona	LL 3.0	chute	MNHN
Krymka	LL 3.1	chute	MNHN
Bishunpur	L/LL 3.1	chute	MNHN
Chainpur	LL 3.4	chute	MNHN
Tieschitz	H/L 3.6	chute	MNHN
Parnallee	LL 3.7	chute	MNHN

TAB. 4.5 – Chondrites ordinaires étudiées et muséums les ayant fournies

MNHN : Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) - JSC : NASA Meteorite Working Group, Johnson Space Center (Houston)

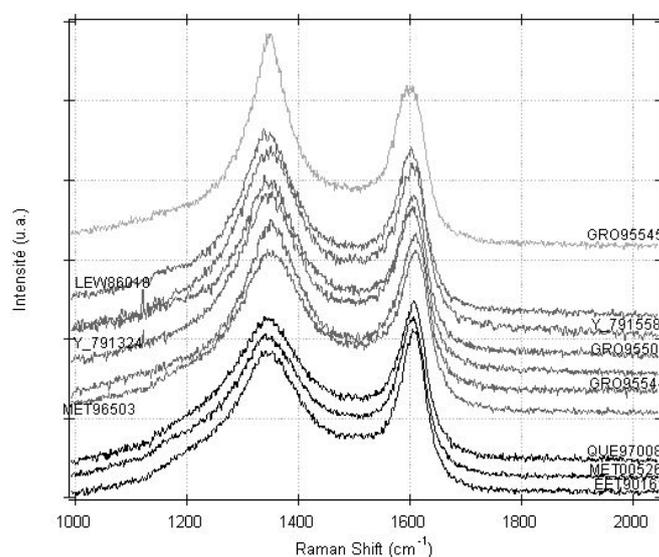


FIG. 4.3 – Spectres bruts représentatifs de chondrites ordinaires normalisés par rapport à I(G)

météorite	$FWHM_D$	$\sigma(FWHM_D)$	I_D/I_G	$\sigma(I_D/I_G)$
LEW86018	142.3	8.0	1.01	0.03
EET90161	181.7	12.8	0.94	0.05
MET00526	191.2	24.8	0.93	0.06
GRO95544	145.6	19.9	1.06	0.04
GRO95545	107.2	25.0	1.25	0.17
QUE97008	219.6	8.8	0.89	0.02
MET96503	187.1	11.0	0.95	0.06
GRO95502	153.2	8.5	1.02	0.04
LEW86270	140.8	27.3	1.11	0.07

météorite	$FWHM_D$	$\sigma(FWHM_D)$	I_D/I_G	$\sigma(I_D/I_G)$
Semarkona	248.2	11.2	0.85	0.03
Krymka	168.7	9.5	0.95	0.03
Bishunpur	176.5	10.1	0.94	0.03
Chainpur	149.6	6.8	1.04	0.03
Tieschitz	119.5	4.5	1.06	0.02
Parnallee	65.9	5.3	1.62	0.09

TAB. 4.6 – Paramètres spectraux des chondrites ordinaires non équilibrées

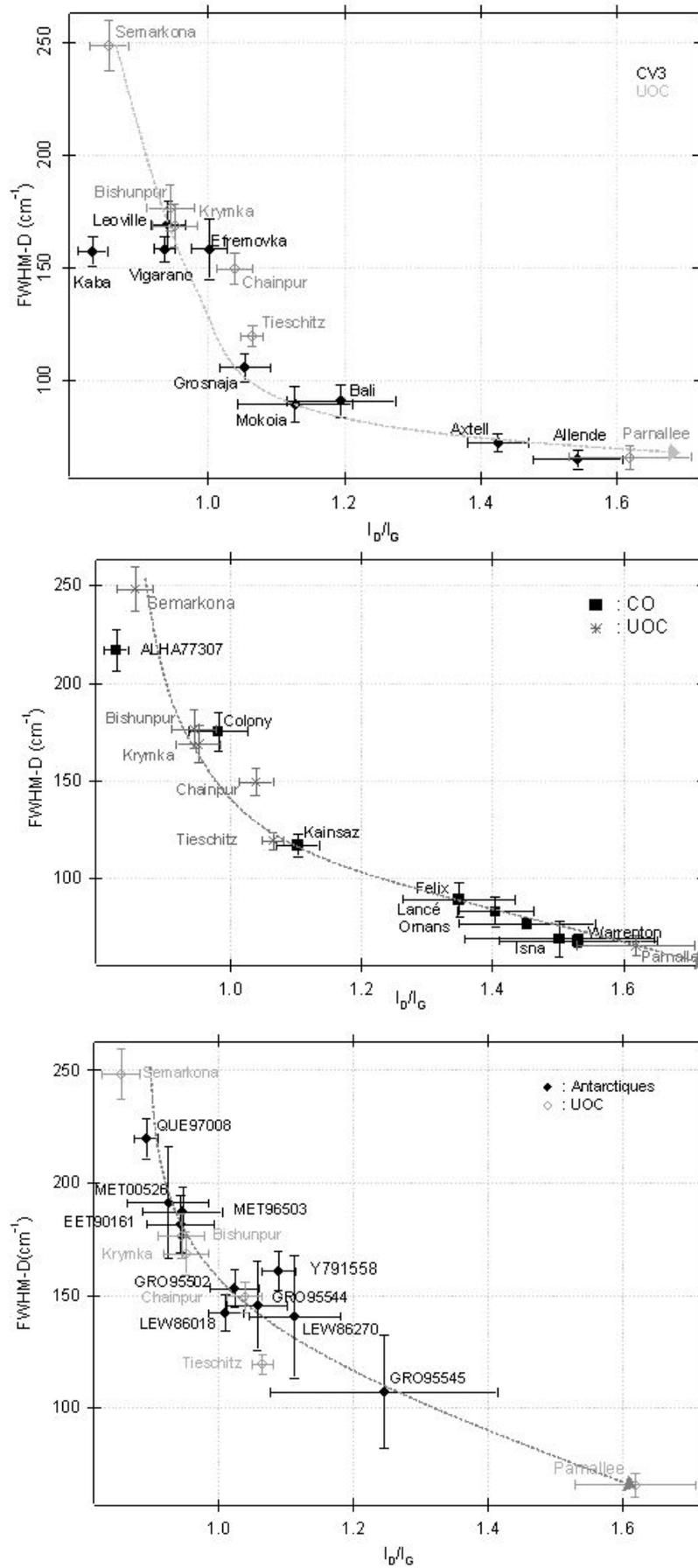


FIG. 4.4 – Représentation graphique des paramètres spectraux FWHM-D et I_D/I_G des chondrites étudiées

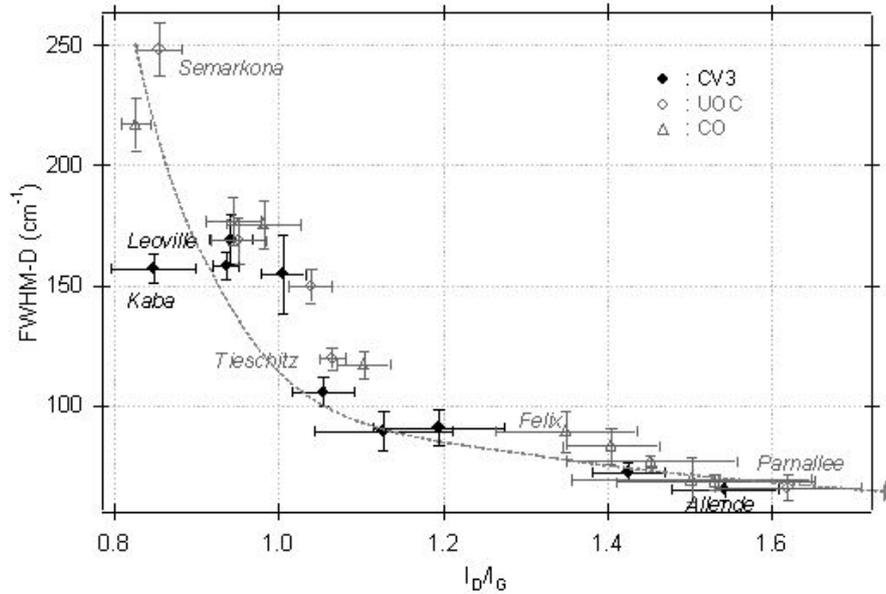


FIG. 4.5 – Paramètres spectraux des bandes Raman du premier ordre des chondrites : $FWHM_D$ vs I_D/I_G .

Les points correspondent aux valeurs moyennes, les barres d'erreur aux déviations standards. $FWHM_D$ et I_D/I_G sont les paramètres spectraux les plus pertinents d'évaluation du degré structural de la matière organique dans cette gamme de maturité. Une large gamme de variation structurale de la matière carbonée est ainsi mise en évidence au sein des chondrites de type 3.

4.1.3 Etude texturale de la matière organique

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) requiert des échantillons enrichis en carbone obtenus par déminéralisation des échantillons météoritiques (cf Chap. 3). Du fait des faibles quantités de météorites disponibles sous forme brute ($m \leq 300mg$), du temps nécessaire pour déminéraliser (10 jours en moyenne/IOM) et de la difficulté à obtenir des échantillons de qualité satisfaisante, seules quelques chondrites ont été étudiées, à savoir : Allende (CV_{Ox}), Mokoia (CV_{Ox}), Kaba (CV_{Red}), Leoville (CV_{Red}), Tieschitz (H/L 3.6) et enfin Ornans (CO3).

Etant donnée l'échelle d'analyse et l'hétérogénéité intrinsèque aux échantillons naturels, un échantillon statistique de grande taille est nécessaire pour conclure quant à la représentativité des microtextures observées. De nombreuses images ont ainsi été réalisées mais seules les plus représentatives sont montrées ici (Fig. 4.6).

Cette technique analytique permet d'imager directement le profil des unités polyaromatiques et donne ainsi accès à leur organisation multi-échelle. Les images réalisées révèlent différentes microtextures : lamellaire, micro-poreuse et en « oignon ». De plus, le logiciel de traitement d'images développé par Rouzard and Clinard (2002) permet d'obtenir des données structurales semi-quantitatives (cf Chap. 3) :

- les couches aromatiques dans Allende sont les plus longues (jusqu'à quelques nm avec une moyenne à 0.9 nm) et c'est dans cette météorite que le plus grand nombre de couches empilées a été observé (de 3 à 6 avec une moyenne à 2.4). La distance interfeuillet est de l'ordre de 0.40 nm (elle est de 0.3354 nm dans le graphite).

- la longueur des feuillets aromatiques varie entre 0.8 et 0.9 nm dans Leoville
- la longueur des feuillets aromatiques varie entre 0.7 et 1 nm dans Mokoia.

La texture d'un matériau carboné dépend fortement du type de précurseur organique et des conditions thermo-barométriques. Ainsi ce travail, même s'il n'est que préliminaire, permet tout de même de donner des contraintes sur le précurseur organique, ce qui sera exploité dans la suite.

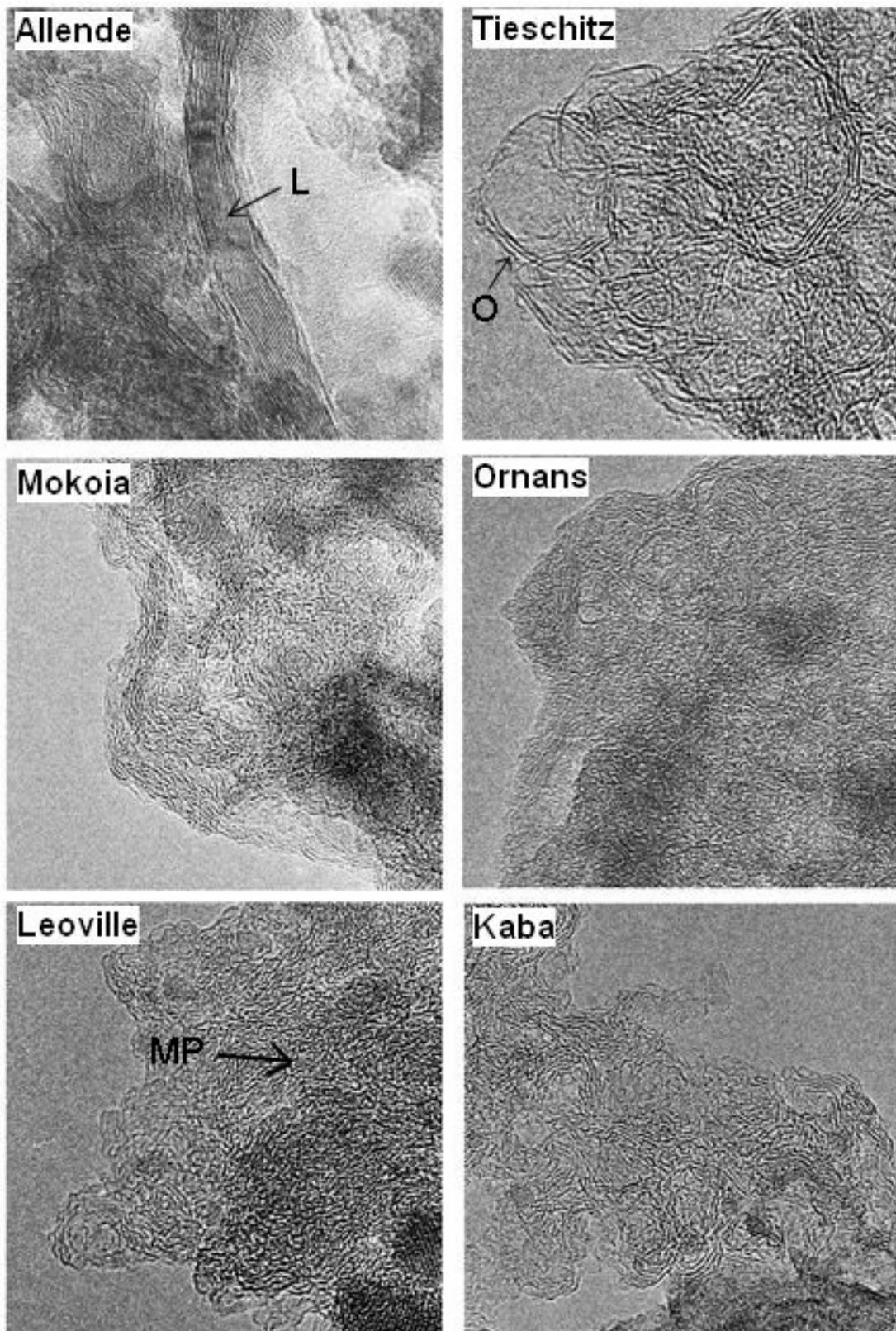


FIG. 4.6 – Images HRTEM de Allende, Mokoia, Leoville, Kaba (CV3), Tieschitz (H/L 3/6) et Ornans (CO3)
Toutes ces images sont à la même échelle $40 \times 40 \text{nm}^2$; différentes microtextures sont visibles sur ces images : L = lamellaire, O = en oignon et MP = microporeuse. A degré métamorphique équivalent, elles révèlent une microtexture comparable.

4.1.4 Etude pétrographique des chondrites

Dans ce chapitre seuls les résultats de l'étude pétrographique qui permettent de renforcer la compréhension du contrôle de la maturation de la matière organique sont considérés. Les problématiques propres aux chondrites carbonées CV et CO sont développées dans les chapitres 5 et 6.

4.1.4.1 Pétrographie des minéraux opaques

La pétrographie des phases minérales opaques a initialement été développée au sein des chondrites ordinaires (Bourot-Denise et al., 1997). Cette technique est basée sur des observations en microscopie optique, en lumière réfléchie, d'assemblages de phases métalliques et sulfurées dont la minéralogie et la texture dépendent du degré métamorphique de l'objet (Bourot-Denise et al., 1997; Quirico et al., 2003). Avec un degré métamorphique croissant, les frontières entre ces différentes phases minérales opaques évoluent : initialement très irrégulières, elles tendent ensuite à être rectilignes, les phases métalliques et sulfurées se séparant progressivement.

Quirico et al. (2003) ont montré que ce critère pétrographique révèle une séquence métamorphique cohérente avec le degré d'ordre structural de la matière organique des chondrites ordinaires de type 3. Dans le cadre du présent travail, cette technique pétrographique a été appliquée aux chondrites carbonées CO, dont la minéralogie opaque est assez comparable à celle des chondrites ordinaires (e.g. Brearley and Jones, 1998), contrairement aux chondrites CV3. La séquence métamorphique établie au sein des chondrites CO à partir de ce critère est cohérente avec celle établie à partir de la structure de la matière organique (Bonal et al., 2006a ; cf Chap. 6).

4.1.4.2 Composition des minéraux silicatés présents dans les chondres

Le métamorphisme thermique provoque l'homogénéisation et l'équilibrage progressifs de la composition des minéraux mafiques. Ceci se traduit par un enrichissement progressif en fer des olivines et pyroxènes présents dans les chondres de type I (chondres dits réduits, initialement pauvres en FeO en comparaison aux chondres de type II, e.g. Brearley and Jones (1998)). La migration progressive du cation Fe^{2+} de la matrice vers les chondres de type I se traduit par :

- des zonations des phénocristaux d'olivine visibles sur des images réalisées en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (images BSE) pouvant être caractérisées par des profils de concentration obtenus par microsonde électronique

- des enrichissements en fer des pyroxènes, quantifiables par des analyses en microsonde électronique.

Scott and Jones (1990) ont montré que la composition en fer des pyroxènes est sensible à des degrés de métamorphisme plus hauts que les olivines : les olivines s'équilibrent plus vite que les pyroxènes étant donnée la différence des coefficients de diffusion du fer dans ces silicates. Considérer à la fois des phénocristaux d'olivines et de pyroxènes permet ainsi d'étudier une large gamme métamorphique.

Au sein des chondrites ordinaires, la zonation des phénocristaux d'olivine augmente avec un type pétrographique croissant (Chap. 5 + McCoy et al. (1991); Brearley and Jones (1998)) : des zonations tout d'abord fines ont tendance à s'élargir entre les types 3.4 et 3.7. La formation d'olivine riche en fer y est systématique et la zonation augmente progressivement jusqu'à un type 3.8. La chondrite ordinaire Dhajala (H3.8) a ainsi des phénocristaux d'olivines quasiment équilibrés dans les chondres de type I.

Des variations de zonation sont également observées au sein des chondrites carbonées CV3 et CO3 (cf Chap. 5 et 6) et permettent d'établir une hiérarchie en accord avec le degré d'ordre structural de la matière organique.

4.1.5 Nanodiamants et abondance de la composante P3

Des grains présolaires ont été incorporés dans les chondrites de toute classe chimique où ils sont présents dans la matrice fine. Au sein d'une classe chimique, leur abondance reflète principalement le

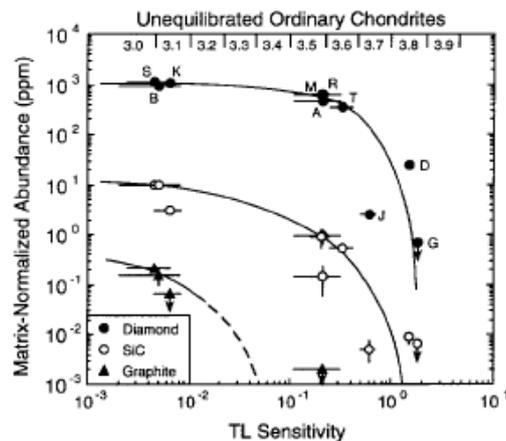


FIG. 4.7 – Abondances de grains présolaires en fonction du type pétrographique des chondrites ordinaires
 Les nanodiamants sont les grains présolaires les plus abondants et résistants au métamorphisme thermique (Huss and Lewis, 1995).

degré de métamorphisme subi par la météorite (Huss, 1990; Alexander et al., 1990; Huss and Lewis, 1994b).

Les diamants sont les grains présolaires qui sont les plus abondants et résistants au métamorphisme thermique (Fig. 4.7), seuls ces grains présolaires sont donc considérés dans la suite. Les abondances de diamants présolaires varient entre chaque classe de chondrites : les chondrites carbonées CO et CV ont une abondance initiale plus grande que Orgueil ou que les chondrites ordinaires (Huss and Lewis, 1995 ; Fig. 4.8). Ces différences de concentration initiale sont corrélées avec des propriétés physiques et chimiques de la chondrite considérée. Elles sont ainsi interprétées comme le résultat de processus pré-accrétion dans le disque proto-planétaire (Huss and Lewis, 1995). Toutefois, au sein d'une famille de chondrites donnée, la quantité de nanodiamants varie en fonction du degré métamorphique des objets (Huss, 1990; Alexander et al., 1990; Huss and Lewis, 1994b). Ce traceur est donc confronté dans la suite au degré d'ordre structural de la matière organique.

Les gaz nobles sont présents en quantité variable dans toutes les chondrites. En particulier, les nanodiamants sont les phases porteuses de chacun des 5 gaz nobles (He, Ar, Ne, Kr, Xe) distribués en différentes composantes. Les trois composantes principales portées par les nanodiamants sont dénommées HL, P3 et P6, selon la nomenclature de Huss and Lewis (1994a). Seule la composante P3 est ici prise en compte du fait de sa sensibilité à l'histoire thermique des nanodiamants. La composante P3 est caractérisée par une abondance isotopique dite normale : elle est suffisamment similaire à celle de la nébuleuse pour qu'une origine exotique ne puisse pas être démontrée à partir de sa composition isotopique (e.g. Huss and Lewis, 1994b). Cette composante est relâchée en laboratoire à « basse » température ($T < 800^{\circ}\text{C}$) lors de la graphitisation des nanodiamants (Huss and Lewis, 1994b).

La teneur en P3 varie énormément au sein d'une série chondritique avec des facteurs de variations au delà de 100 et est corrélée à différents traceurs métamorphiques (Huss and Lewis, 1994a) : le métamorphisme thermique est donc le principal facteur responsable des variations d'abondance de la phase P3. De plus, les températures de libération des gaz P3 de diamants purifiés ou d'un résidu issu d'une attaque par acide chromique sont les mêmes (ce qui n'est pas le cas de toutes les composantes telles HL) : au premier ordre, la libération du P3 ne dépend donc pas significativement de la minéralogie environnante des nanodiamants. Il semble ainsi que la teneur en P3 dans les nanodiamants est essentiellement fonction de la température maximale subie par les diamants, sur le corps parent ou dans la nébuleuse (Huss and Lewis, 1994a; Huss et al., 2003).

Ainsi, si toutes les classes de chondrites ont hérité du même mélange initial de diamants présolaires (e.g. Huss, 1990; Anders and Zinner, 1993; Huss and Lewis, 1994b; Alexander et al., 1998), ce paramètre permet de comparer le degré métamorphique des chondrites quelques soient leurs classes chimiques

	Kr-P3	Xe-P3	P3
	$(\times 10^{-8} \text{cc/g})$		
Orgueil (CI1)	100.96	34.42	135.38
Semarkona (LL3.0)	35.57	15.33	50.90
Bishunpur (LL 3.1)	12.79	5.59	18.38
Tieschitz (H/L 3.6)	2.32	1.23	3.55

TAB. 4.7 – Abondance de la composante P3 de quelques chondrites

La concentration de la composante P3 diminue avec un degré métamorphique croissant. Ce traceur métamorphique, interclasse, est principalement sensible à la température maximale connue par les nanodiamants (Huss and Lewis, 1994a).

(Huss and Lewis, 1994b,a; Huss et al., 2003). Huss and Lewis (1994a) ont calibré ce thermomètre à partir de températures disponibles dans la littérature pour les chondrites de type 3.

La composante P3 apparaît donc comme un traceur métamorphique particulièrement pertinent qui sera en particulier utilisé dans ce chapitre pour contraindre la signification physique de la structure de la matière organique. Toutefois, il faut souligner que la physique du relâchement de gaz en surface de nanodiamants n'est pas triviale et quelques points particuliers méritent d'être soulignés.

Même si les abondances varient de façon très large entre météorites, les quantités de gaz mises en jeu sont très faibles (Tab. 4.7) et décroissent très rapidement. Ainsi ce traceur métamorphique serait plus sensible aux faibles degrés métamorphiques qu'aux hauts degrés métamorphiques ($TP > 3.4$).

Il est considéré que la libération de la composante P3 ne dépendrait que de la température maximale subie par les nanodiamants. Pourtant le thermomètre défini par Huss and Lewis (1994a) est calibré à partir de températures disponibles dans la littérature (qui seront notamment fortement remises en question dans la suite de ce manuscrit) et non à partir des températures de libération obtenues en laboratoire. Les auteurs expliquent leur choix de la façon suivante. L'abondance de la phase P3 est au premier ordre indépendante de la minéralogie. Toutefois, des mesures de chauffage en laboratoire par palier de températures semblent montrer que les changements structuraux à la surface des nanodiamants sont catalysés par la présence d'oxydes et de silicates (Gary Huss, *comm. pers.*). La température de libération de la composante P3 en laboratoire serait dès lors plus faible qu'en milieu naturel, d'où une calibration indépendante du thermomètre.

4.2 Maturation de la matière organique et histoire métamorphique

La sensibilité de la structure de la matière organique à l'histoire thermique est discutée en prenant en compte les résultats des différentes études analytiques menées.

4.2.1 Sensibilité à l'histoire thermique

4.2.1.1 Maturation de la matière organique et traceurs pétrographiques

Les images BSE des phénocristaux d'olivine des chondrites CV3 révèlent une variabilité de la zonation en fer au sein des chondres de type I. Ainsi deux groupes peuvent être distingués : 1) Leoville, Vigarano, Efremovka, Kaba et Bali et 2) Allende, Axtell, Mokoia et Grosnaja. Dans le premier groupe, aucune zonation des phénocristaux d'olivine n'est visible. Dans le second groupe, des zonations sont en revanche systématiquement observées et augmentent en moyenne le long de la séquence Grosnaja ~ Mokoia << Axtell < Allende. Ce critère pétrographique ne permet pas de distinguer le degré métamorphique des différentes chondrites aussi finement que le permet la structure de la matière organique. Toutefois, parmi les plus métamorphisées (groupe 2) la même séquence est mise en valeur.

La seule exception notable est Bali ($CV3_{Ox}$). D'après le degré d'ordre structural de la matière organique, Bali apparaît légèrement plus métamorphisée que Mokoia ($CV3_{Ox}$). Mais, alors que les phénocristaux d'olivine dans les chondres de type réduit de Mokoia sont zonés, ceux de Bali ne le sont pas.

Cette apparente incohérence peut certainement s'expliquer par la nature bréchique de Bali (cf Chap. 5, Bonal et al. (2006b)).

Au sein des chondrites carbonées CO, la séquence métamorphique établie à partir des zonations des phénocristaux d'olivine est également en accord avec celle établie à partir du degré d'ordre structural de la matière organique (cf Chap. 6). Des mesures quantitatives ainsi qu'une analyse statistique ont également été réalisées sur les pyroxènes des chondrites CO (cf Chap. 6). Ce critère aboutit également à une hiérarchie en accord avec celle établie à partir de la structure de la matière organique. Pour les objets les plus métamorphisés ce critère permet de distinguer Warrenton et Isna dont la structure de la matière organique est trop proche pour objectivement les distinguer (cf Chap. 6).

Une zonation chimique dépend de nombreux facteurs pétrologiques tels la minéralogie environnante ou encore la teneur initiale en FeO. Elle dépend également de l'histoire thermique sur le corps parent : température de pic de métamorphisme, temps de refroidissement... Par conséquent, il n'est pas possible de définir une échelle absolue qui ferait correspondre une largeur de zonation à un type pétrographique pour toutes les chondrites quelque soit leur classe chimique. Toutefois, au sein d'une classe chimique de chondrites, ce traceur aboutit à une hiérarchie métamorphique en accord avec le degré d'ordre structural de la matière organique.

L'étude des relations texturales entre les minéraux opaques permet d'établir une hiérarchie en accord avec le degré d'ordre structural de la matière organique au sein des chondrites carbonées CO (Bonal et al., 2006a; cf Chap. 6). Toutefois, la sensibilité de ces différents traceurs de l'histoire thermique apparaît différente. En effet, d'après ce traceur pétrographique, le degré métamorphique de Félix (CO3) semblerait plus proche de celui de la météorite Kainsaz que de Lancé. Selon la structure de la matière organique, Felix serait au contraire plus proche de Lancé que de Kainsaz.

La sensibilité des différents traceurs métamorphiques, structuraux et pétrographiques, n'évolue pas de façon linéaire et similaire (cf Chap. 5 et 6). Des différences plus ou moins fines de degré métamorphique pourront ainsi être soulignées par tel ou tel critère métamorphique. Toutefois, la structure de la matière organique indique les mêmes hiérarchies métamorphiques que la pétrographie des minéraux opaques et que la composition des minéraux silicatés. Le métamorphisme sur le corps parent contrôle donc non seulement la maturité de la matière organique mais également la distribution de fer à travers l'objet et les relations texturales des phases minérales opaques. Ainsi, au sein d'une classe chimique de chondrites, le degré d'ordre structural de la matière organique est représentatif du degré de métamorphisme subi par l'objet.

4.2.1.2 Maturation de la matière organique vs. nanodiamants et composante P3

Les abondances de nanodiamants sont disponibles pour les chondrites carbonées CV3 Allende, Axtell, Mokoia, Leoville et Vigarano, pour les chondrites CO3 ALHA77307, Colony et Kainsaz et enfin pour les chondrites ordinaires Semarkona, Bishunpur, Krymka et Tieschitz. Ces données dépeignent les mêmes séries métamorphiques que le degré de maturité de la matière organique polyaromatique (Fig. 4.8).

Les concentrations de la composante P3 disponibles indiquent la même hiérarchie que la structure de la matière organique, pour les chondrites carbonées CV, CO et les chondrites ordinaires. L'abondance de la composante P3 est corrélée au traceur spectral FWHM-D (cm^{-1}) (Fig. 4.9), cette corrélation peut être décrite par un polynôme de degré 2 d'équation : $0,050 - 0,001x + 1,18 \cdot 10^{-5}x^2$. La corrélation entre le degré structural de la matière organique avec un traceur métamorphique indépendant est un argument supplémentaire montrant la sensibilité de la structure de la matière organique à l'histoire thermique.

La structure de la matière organique aboutit à des hiérarchies en accord avec des traceurs pétrographiques indépendants. De plus, elle est corrélée à la quantité de nanodiamants et à l'abondance de la composante P3. **Le traceur structural est donc sensible à l'histoire thermique subie par les chondrites sur leur corps parent.**

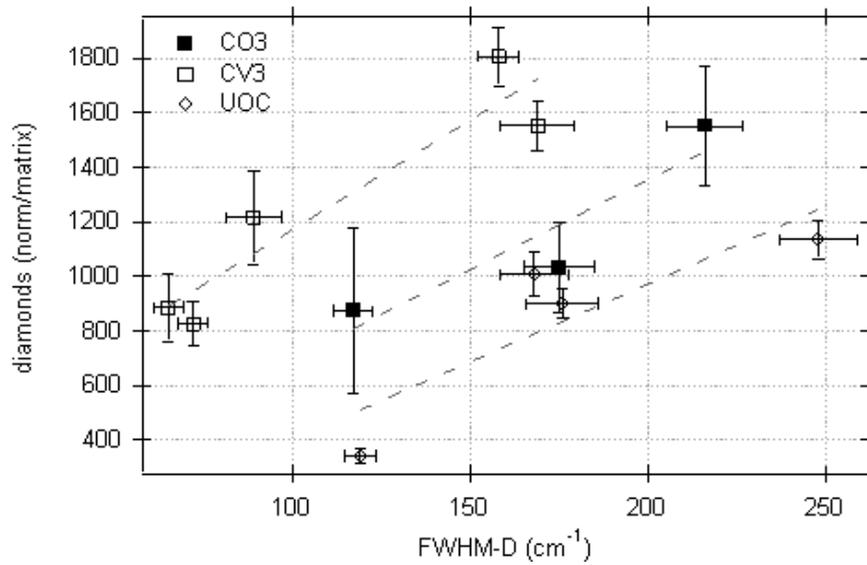


FIG. 4.8 – **Quantité de nanodiamants présolaires en fonction de la maturité de la matière organique**

Les grains présolaires étant uniquement présents dans la matrice des objets, les quantités sont normalisées par rapport à la matrice de chacune des chondrites. Les abondances de nanodiamants dépeignent les mêmes séries métamorphiques que le degré de maturité de la matière organique polyaromatique.

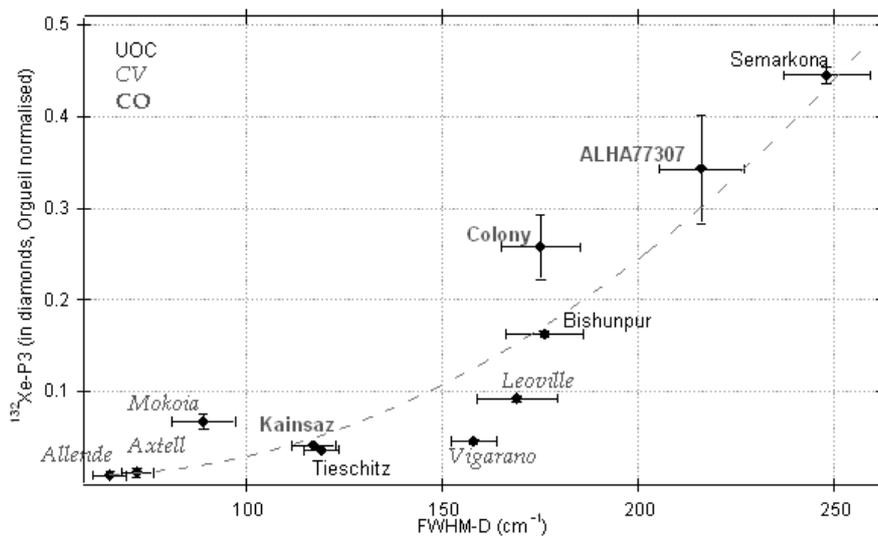


FIG. 4.9 – **Composante planétaire P3 isotopiquement normale en fonction du paramètre spectral FWHM-D**

Les concentrations de la composante P3 révèlent la même hiérarchie que la structure de la matière organique.

4.2.2 Effets potentiels de co-facteurs à l'histoire thermique sur la maturation de la matière organique

4.2.2.1 Maturation de la matière organique et altération aqueuse

L'influence de l'altération aqueuse sur la maturation de la matière organique est un problème complexe (cf Chap. 2). Dans le cadre de l'étude des chondrites, c'est un point particulièrement crucial étant donné que ce processus secondaire a agit sur de nombreux objets et de façon hétérogène dans une série chimique donnée.

La présence d'eau est non seulement susceptible de modifier la cinétique de maturation de la matière organique mais également de modifier le chemin chimique d'évolution emprunté. Toutefois, les résultats obtenus sur les chondrites tendent à montrer que si l'altération aqueuse a un effet sur la maturation de la matière organique insoluble, celui-ci est faible voire négligeable. Ce point peut être illustré en considérant les chondrites carbonées CV3. Ces météorites représentent un groupe chondritique très hétérogène caractérisé par une histoire astéroïdale extrêmement complexe : l'intensité de l'altération aqueuse peut être négligeable ou au contraire intense et comparable à celle des chondrites carbonées CI (Brearley and Jones (1998), cf Chap. 5). Il en résulte une subdivision des chondrites CV3 en deux sous-groupes : oxydées et réduites. La distinction se fait sur des critères compositionnels (cf Chap. 5) et elle est généralement interprétée en terme de différents degrés d'altération aqueuse (e.g. Brearley and Jones, 1998; Krot et al., 1995). Schématiquement, les chondrites CV3 dites « oxydées » ont subi plus d'altération aqueuse que celles dites « réduites ». Or, le degré d'ordre structural de la matière organique des chondrites carbonées CV3 est décorrélié de l'intensité de l'altération aqueuse. En effet, à partir des seuls paramètres Raman FWHM-D et I_D/I_G (Fig. 4.4a) il n'est pas possible de discriminer les chondrites CV_{Ox} et CV_{Red} : l'évolution structurale révélée par la Fig. 4.4a est homogène. La seule chondrite qui est légèrement en dehors du chemin de graphitisation défini par les paramètres spectraux des chondrites CV3 est Kaba ($CV3_{Ox}$). D'après le degré d'ordre structural de sa matière organique, elle n'est que très peu métamorphisée, ce qui est en accord avec les traceurs pétrographiques. Il est donc possible que pour un aussi faible degré métamorphique, l'altération aqueuse ait légèrement influencé la maturation de sa matière organique. Toutefois, cette apparente différence de Kaba n'est peut-être due qu'à un biais statistique. En effet, les valeurs moyennes des paramètres spectraux de Kaba (FWHM-D et I_D/I_G) n'ont été obtenus qu'à partir de 12 spectres (avec un rapport signal sur bruit correct et caractérisés par une ligne de base régulière sans fond de fluorescence). Or, tout échantillon naturel est potentiellement hétérogène. Il a en particulier été montré sur un charbon de faible maturité que même avec un échantillon statistique de grande taille les paramètres spectraux peuvent varier de façon significative (cf Chap. 3) (PSOC 880 : $210 < \text{FWHM-D} (cm^{-1}) < 260$ et $0.65 < I_D/I_G < 0.75$). Ainsi, il conviendrait dans un premier temps d'acquérir des spectres Raman sur un nouvel échantillonnage de grains de matrice pour confirmer ou non la particularité de cette chondrite. Il serait alors possible ou non d'esquisser une interprétation en terme d'effets potentiels de l'altération aqueuse. Il faut souligner que c'est la seule chondrite qui s'écarte de la tendance générale.

Il semble donc légitime de considérer que **la structure de la matière organique est un traceur du métamorphisme thermique indépendant du degré d'altération aqueuse** subi par l'objet sur le corps parent. Cette caractéristique est un des avantages importants de la microspectrométrie Raman par rapport à des techniques plus classiquement utilisées pour évaluer le degré métamorphique comme la thermoluminescence induite (cf paragraphe 4.3.2).

4.2.2.2 Maturation de la matière organique et minéralogie

Les différentes classes chimiques de chondrites se distinguent minéralogiquement les unes des autres (cf Chap. 1). Or, certains minéraux sont susceptibles de jouer un rôle catalytique sur le processus de maturation de la matière organique (e.g. Wopenka and Pasteris, 1993). Toutefois, la structure de la matière organique permet d'établir une hiérarchie métamorphique qui est cohérente avec les traceurs pétrographiques quelle que soit la classe chimique des objets considérés. Le cas des chondrites carbonées CV3 peut par exemple être à nouveau souligné : malgré une minéralogie différente entre chondrites oxydées

($CV3_{Ox}$) et réduites ($CV3_{Red}$) (cf Chap. 5), le degré d'ordre structural de la matière organique révèle une hiérarchie métamorphique en accord avec les traceurs métamorphiques minéralogiques au sein de cette série chondritique. De plus, la concentration de la composante P3 est un traceur de l'histoire métamorphique considéré au premier ordre indépendant de la minéralogie (Huss and Lewis, 1994a). La corrélation avec le paramètre structural FWHM-D (Fig. 4.9) tend donc à montrer que **la maturation de la matière organique n'est pas influencée par la minéralogie des objets.**

4.2.2.3 Précurseur organique chondritique

Outre les conditions thermiques, la structure chimique du précurseur organique influence la maturation de la matière organique (Wopenka and Pasteris, 1993) : pour des conditions (P, T, t) le degré d'ordre structural de la matière carbonée et son chemin d'évolution dépendent de son précurseur (cf Chap. 2). Les différences spectrales observées entre chondrites faiblement métamorphosées et charbons ligno-humiques attestent en particulier de cette sensibilité (Quirico et al., 2005).

A partir des seuls paramètres structuraux, il n'est pas possible de distinguer les différentes classes chimiques des chondrites étudiées. En effet, les paramètres Raman caractérisant la matière organique des chondrites, toutes classes chimiques confondues, dessinent un chemin d'évolution « homogène » (Fig. 4.5) à l'exception de Kaba ($CV3_{Ox}$) qui est légèrement en dehors de cette tendance générale. L'apparente particularité de la chondrite Kaba a été discutée auparavant (cf paragraphe 4.2.2.1) et ne sera donc pas considérée ici. Ainsi, la spectrométrie Raman de la matière organique chondritique tend à montrer que si les précurseurs organiques des chondrites ordinaires et carbonées CV et CO ne sont pas identiques, ils sont au moins très proches des points de vue structural et chimique (Bonal et al., 2006a,b).

L'étude microtexturale menée sur quelques chondrites corrobore l'idée de la similarité des précurseurs organiques des différentes chondrites. En effet, la microtexture reflète la chimie du précurseur organique et les conditions de formation. Ainsi différentes microtextures peuvent être obtenues à partir de différents précurseurs soumis à diverses conditions de formation (en laboratoire ou en milieux naturels terrestres ou extraterrestres). Or, à degré métamorphique similaire, la microtexture de chondrites issues de classes chimiques différentes apparaît comparable. En effet, des images HRTEM (Fig. 4.6) ont été réalisées sur des chondrites issues de trois classes chimiques différentes (ordinaires, carbonées CO et CV). Plusieurs types de microtexture sont observées (e.g. microporeuse, « oignon-like »), mais à degré métamorphique comparable (Allende (CV3), Tieschitz (H/L 3.6), Ornans (CO3)) ces images révèlent une microtexture suffisamment proche pour supposer légitimement que les précurseurs organiques sont chimiquement et structuralement proches. Les différentes formes de microtexture peuvent suggérer une hétérogénéité compositionnelle du précurseur, que la spectrométrie Raman ne perçoit pas forcément puisqu'elle fournit une information structurale moyennée à l'échelle du $\sim \mu m^3$.

Alexander et al. (1998) ont étudié la composition isotopique du carbone et de l'azote de la matière organique insoluble, ainsi que la concentration en nanodiamants de chondrites ordinaires et carbonées de type CM, CR, CI et de chondrites à enstatite. A partir de ces données et de la prise en compte des processus post-accrétion ayant affecté de façon différente chacune des chondrites étudiées, ils proposent un scénario de formation de la matière organique chondritique : les chondrites auraient toutes accrété un matériau organique similaire. Les études structurale et texturale menées lors de cette thèse renforcent cette hypothèse. Toutefois, une *similarité* structurale et chimique des précurseurs est évoquée et non l'*unicité*. Le cas de la chondrite Tagish Lake (chondrite carbonée de type 2) peut par exemple être souligné. En effet, Wang et al. (2005) ont montré une grande similarité de structure de la matière organique insoluble de chondrites CI/CM, dominée par des aromatiques à 1 ou 2 cycles (notamment l'alkyl-benzène) et des chaînes aliphatiques (C_nH_{2n+2}) (cf Fig. 1.12, Chap. 1). Les variabilités de concentration des différentes fractions organiques obtenues par pyrolyse entre chondrites CI/CM sont suffisamment faibles pour être interprétées comme le résultat de différentes intensités de processus secondaires. En revanche, cette interprétation semble peu convaincante pour la chondrite Tagish Lake : la distribution des différentes fractions organiques est notablement différente, une différence potentielle de précurseurs organiques pourrait alors être considérée.

Les hiérarchies établies à partir du degré d'ordre structural de la matière organique présente dans la matrice des chondrites sont en accord avec la pétrographie des phases minérales opaques, avec la composition des phénocristaux d'olivine et de pyroxènes, avec la quantité de nanodiamants et avec la concentration de la composante gazeuse P3. La structure de la matière organique apparaît ainsi comme un traceur métamorphique pertinent. De plus, les circulations fluides et les variabilités minéralogiques entre objets ont des effets mineurs ou négligeables sur la maturation de la matière organique, et les précurseurs organiques des chondrites ordinaires et carbonées apparaissent proches d'un point de vue chimique et structural. **La structure de la matière organique apparaît donc comme un traceur métamorphique qui permet de comparer directement le degré métamorphique de chondrites issues de différentes classes chimiques.**

4.2.3 Maturation vs. couple « temps-température »

La matière organique apparaît comme un traceur pertinent du degré métamorphique des chondrites. Toutefois, il est indispensable de comprendre la signification de sa structure en terme de paramètres physiques des conditions métamorphiques, en particulier le couple « temps-température ».

4.2.3.1 Sensibilité à la température de pic de métamorphisme

Dans le cas de conditions métamorphiques terrestres plus avancées que pour les chondrites de type 3, des mesures systématiques sur plusieurs familles de métasédiments suggèrent un contrôle de la structure de la matière carbonée par la température de pic de métamorphisme. Beyssac et al. (2002) ont ainsi défini un géothermomètre à partir d'une série d'échantillons métasédimentaires qui lie une température de pic de métamorphisme à un paramètre spectral Raman (cf Chap. 2). Ce géothermomètre suggère donc qu'à une température donnée il correspond un degré moyen d'organisation du matériau carboné, stable à l'échelle des temps géologiques. L'absence de contrôle cinétique peut thermodynamiquement être interprétée par un processus de graphitisation continu, constitué par une succession d'états métastables dont les paliers sont essentiellement contrôlés par la température. La pression, quant à elle, agit essentiellement sur la microtexture.

Pour des maturités plus faibles de matériaux carbonés, la littérature apparaît plus contrastée. Ainsi Lopatin (1971) rapporte un contrôle par le couple temps-température, en se basant sur des études de bassins stratigraphiquement bien documentés, ce qui est contraire à des travaux postérieurs de Barker (1983) par exemple. La maturité d'une roche sédimentaire peut être caractérisée par le pouvoir réflecteur de la vitrinite (cf Chap. 2). Or ce paramètre est corrélé à la température de pic de métamorphisme ou encore à la température d'homogénéisation des inclusions fluides (Barker, 1983; Barker and Goldstein, 1990; Barker et al., 1998). Ainsi même pour les matériaux faiblement ordonnés la maturité semble être principalement contrôlée par la température (Barker, 1983; Barker and Goldstein, 1990).

Ainsi d'après les études citées ci-dessus, il semble légitime de considérer que la maturation de la matière organique chondritique est principalement sensible à la température de pic de métamorphisme. La faible influence de la variable temporelle semble être confirmée par la corrélation entre le degré d'ordre structural de la matière organique et l'abondance de la composante P3 (Fig. 4.9), qui semble être uniquement sensible à la température maximale connue par les nanodiamants (Huss and Lewis, 1994a). La validité de cette interprétation apparaît également confirmée à posteriori par la cohérence de la température de pic de métamorphisme évaluée pour les chondrites les plus métamorphisées (cf paragraphe 4.2.3.2, Chap. 5 et 6).

Le degré d'ordre structural de la matière organique chondritique apparaît donc principalement sensible à la température du pic de métamorphisme.

4.2.3.2 Evaluation de la température de pic de métamorphisme

La nature du précurseur organique peut influencer la maturation de la matière organique. Le seuil de maturité au-delà duquel la « mémoire du précurseur » est effacée dépend des caractéristiques intrinsèques

du type de précurseur et de l'histoire thermo-barométrique. Sa localisation constitue un enjeu pour mettre en application des approches thermométriques basées sur la structure du carbone. En effet, des composés présentant des différences dans leur structure chimique auront des chemins de graphitisation distincts, au sein desquels un même degré d'ordre structural rendra compte de conditions thermométriques différentes. La localisation précise de la disparition de l'effet de mémoire du précurseur est difficile à déterminer. Wopenka and Pasteris (1993) ont proposé une valeur seuil moyenne pour L_a de 30Å qui correspond à des graphites désordonnés pour lesquels l'ordre tri-périodique commence à se mettre en place. Beyssac et al. (2002) suggèrent que ce seuil survient plus tôt.

Les spectres des échantillons les moins métamorphisés de l'étude de Beyssac et al. (2002) apparaissent comparables à ceux des chondrites carbonées les plus métamorphisées du présent travail, telles Isna (CO3), Warrenton (CO3) et Allende (CV3). Il semble alors légitime de considérer un effacement *significatif* (pas forcément total) de la mémoire du précurseur organique chondritique. La température de pic de métamorphisme évaluée à partir du géothermomètre de Beyssac et al. (2002) (330°C, cf Chap. 5) est cohérente avec des estimations basées sur des critères indépendants (diffusion du fer dans les olivines, Weinbruch et al. (1994); la concentration en nickel dans les assemblages métal-sulfure, Zanda et al. (1995); distance basale des unités aromatiques, Rietmeijer and Mackinnon (1985)). La température de pic de métamorphisme obtenue pour un objet comme Allende (CV3) est relativement basse par rapport à des valeurs qui circulent dans de nombreuses publications (de l'ordre de 600°C). Toutefois, il sera montré aux chapitres 5 et 6 que jusqu'à présent il n'existe pas de données thermométriques fiables qui contredisent une température de pic de métamorphisme de l'ordre de 330°C.

En revanche, les météorites les moins métamorphisées gardent significativement la trace du précurseur organique : les paramètres spectraux des charbons ligno-humiques et des chondrites sont situés dans des zones bien distinctes dans des diagrammes traçant les paramètres les uns en fonction des autres (Quirico et al., 2003, 2005). De plus, la bande D de spectres Raman de charbons ligno-humiques présente des sous structures qui ne sont pas visibles dans les spectres des météorites. Ainsi pour les chondrites les moins métamorphisées, la composition chimique contrôle l'évolution de la structure de la matière organique ; il n'est donc en aucun cas possible d'utiliser le géothermomètre de Beyssac et al. (2002) ou toute autre calibration basée sur des échantillons terrestres du fait de la dépendance au précurseur organique. Des expériences en laboratoire qui consisteraient à faire subir un traitement thermique à un échantillon chondritique et à obtenir un spectre Raman pour chaque palier de température ne sont pas envisageables : en effet les cinétiques de transformation sont trop lentes pour atteindre en laboratoire les degrés d'organisation rencontrés dans la nature aux mêmes températures (Beyssac, 2001).

Ainsi **la structure de la matière organique est le reflet de la température de pic de métamorphisme**. Elle est estimable dans le cas des météorites les plus métamorphisées à partir d'un géothermomètre calibré avec des matériaux carbonés terrestres. La mémoire du précurseur organique pour les chondrites les moins métamorphisées empêche en revanche toute calibration d'un thermomètre à partir d'échantillons terrestres.

4.3 Un nouvel outil d'évaluation du métamorphisme thermique des chondrites

L'attribution des types pétrographiques des chondrites carbonées CV3 et CO3 est donnée dans les chapitres 5 et 6 respectivement. Elle ne l'est pas dans ce chapitre où seule la technique, et non les implications sur les objets, est considérée. Toutefois, il est dès à présent possible de souligner les limitations de l'échelle pétrologique actuellement définie et d'en proposer une nouvelle.

4.3.1 Un nouveau traceur du degré métamorphique des chondrites

La structure de la matière organique des chondrites définit un nouvel indice métamorphique. Ce traceur présente de nombreux avantages par rapport à l'intensité de thermoluminescence induite (TLI)

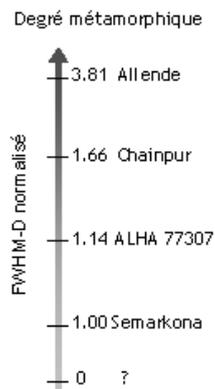


FIG. 4.10 – Largeur à mi-hauteur de la bande D normalisée par rapport à Semarkona

Un nouvel indice métamorphique potentiel.

utilisée de façon standard pour évaluer le degré métamorphique des chondrites :

- la structure de la matière organique est sensible à un paramètre physique identifié qui est la température de pic de métamorphisme. Le critère structural peut être utilisé quelque soit la classe chimique des chondrites. Les types pétrographiques attribués par thermoluminescence induite sont au contraire déterminés à partir d'une calibration différente entre chondrites ordinaires et carbonées (e.g. Guimon et al., 1995; Sears et al., 1980, 1991) et la sensibilité physique de la TLI n'est pas clairement définie (cf paragraphe 4.3.2).

- la maturation de la matière organique est indépendante du degré d'altération aqueuse. Cette caractéristique a notamment permis d'étudier l'histoire thermique des chondrites carbonées CV3 (Bonal et al., 2006b, cf Chap. 5). Par la suite cette technique pourrait également être appliquée à des chondrites fortement altérées mais métamorphisées comme les chondrites carbonées « CM métamorphisées ». Le travail réalisé au cours de cette thèse encourage à l'utilisation d'une échelle pétrologique avec deux axes transversaux au lieu d'un seul (cf Chap. 1).

Un nouvel indice métamorphique pourrait être défini par la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM-D) normalisée par rapport à Semarkona (Fig. 4.10). Quirico et al. (2003) ont notamment montré que la chondrite Semarkona (LL 3.0) a subi un certain degré de métamorphisme thermique. Dans la nouvelle échelle pétrologique, elle serait ainsi qualifiée par le chiffre 1 et les météorites plus métamorphisées par un chiffre supérieur à 1. Aucune chondrite moins métamorphisée que Semarkona (LL3.0) n'a été étudiée au cours de cette thèse. Ainsi le « point zéro » de métamorphisme n'est pas encore localisé sur cette échelle. Il faut toutefois noter que la spectrométrie Raman ne permet pas de caractériser les objets très faiblement organisés, rendant particulièrement difficile la localisation précise du « point zéro » de métamorphisme.

Cette nouvelle échelle apparaît plus pertinente que celle représentée par 10 types pétrographiques arbitrairement définis par TLI et qui ne permettent pas de rendre compte de la diversité métamorphique des chondrites. Par exemple, dans la région définie par les paramètres spectraux de Tieschitz (H/L 3.6) et Parnallee (LL 3.7), il y a énormément de chondrites présentes, ce qui remet en question la pertinence d'un unique type pétrographique, à savoir 3.6.

La question de la représentativité de la structure de la matière organique de quelques grains de matrice se pose. La cohérence de l'approche structurale avec de nombreux traceurs métamorphiques indépendants montre la pertinence de ce traceur métamorphique. Toutefois cette approche ne permet pas de révéler l'hétérogénéité d'objets bréchiques. Le cas de la chondrite Mokoia (CV3_{Ox}) peut ainsi être souligné. En effet, Mokoia se distingue des autres chondrites CV3 par une présence relativement abondante (~ 5 vol%) de zones particulières appelées « clasts » (< 0.05 - 2 mm). La minéralogie, la chimie et la texture des minéraux de ces clasts sont uniques et indiqueraient qu'ils ont été fortement métamorphisés au-delà de 750-800°C avant leur incorporation dans cette brèche (Krot and Hutcheon, 1997). Ces zones sont

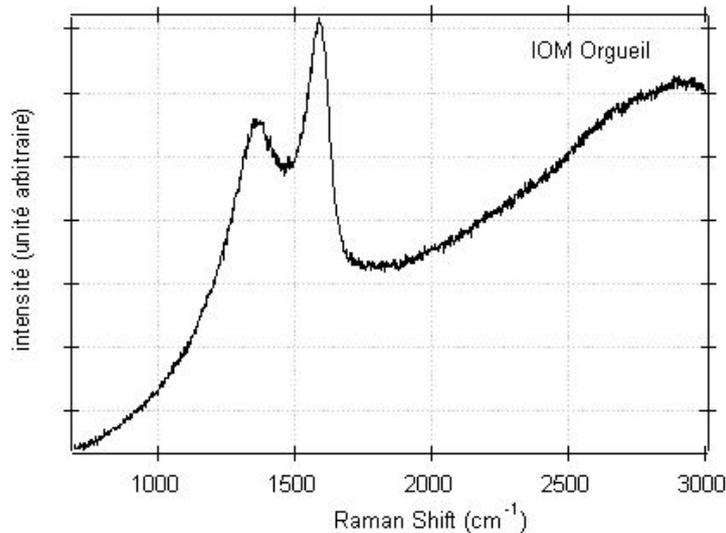


FIG. 4.11 – Spectres Raman de la chondrite Orgueil (CI1)

Ce spectre est entâché d'un fond de fluorescence limitant la pertinence du protocole analytique actuellement défini.

ainsi interprétées par Krot et al. (1998) comme du matériel CV4/5 provenant de l'intérieur de l'astéroïde parent des CV3. Avec l'échantillonnage à l'aveugle tel qu'il a été réalisé tout le long de cette thèse, cette hétérogénéité n'a pas été observée et ne peut pas être mise en évidence. Dans le cas d'objets bréchiques ou particulièrement hétérogènes, il pourrait ainsi être intéressant de réaliser des cartographies Raman sur des lames minces de chondrites (les effets de polissage apparaissant négligeables sur cette gamme de maturité, E. Quirico, *comm. pers.*) afin de coupler l'information structurale à une information minérale et spatiale. Avec une platine d'acquisition automatique, cette solution est tout-à-fait envisageable.

Il a été montré que la spectrométrie Raman est particulièrement sensible au degré d'ordre structural de la matière carbonée présente dans les chondrites de type 3 et que ce paramètre est un traceur métamorphique particulièrement pertinent. Cette technique semble difficilement envisageable pour l'étude des chondrites de type 4, 5, 6 où les quantités de carbone sont très restreintes (Tab. 4.8). Les chondrites de type 1 et 2 sont en revanche très riches en carbone (Tab. 4.8). Mais le protocole analytique actuellement défini ne semble pas adapté. En effet, les spectres Raman de chondrites carbonées CI/CM sont caractérisés par un fond de fluorescence (Fig. 4.11) due à une délocalisation des e_{π}^{-} dans la structure aromatique (e.g. Valeur, 2005). De ce fait le traitement analytique des spectres peut être remis en question : en particulier la définition d'une nouvelle ligne de base apparaît indispensable.

4.3.2 Thermoluminescence induite : discussion

La thermoluminescence induite est une technique standard pour évaluer le degré métamorphique des chondrites. Le présent travail remet fortement en cause sa validité. La thermoluminescence induite serait sensible au degré de cristallisation des feldspaths issus des verres riches en aluminium de la mésostase des chondres et de la matrice par le métamorphisme thermique (Sears et al., 1980). Cette technique mesure le signal de thermoluminescence induit par une dose définie d'irradiation et mesurée en fonction de la température ; la thermoluminescence naturelle ayant été éliminée préalablement. L'intensité du signal alors obtenu - appelée sensibilité de thermoluminescence - serait contrôlée par l'abondance de feldspaths et varie sur trois ordres de grandeurs dans le cas des chondrites ordinaires non équilibrées.

Les mesures de thermoluminescence réalisées par palier de température conduisent à une courbe typique composée d'un ou deux pics. Dans les chondrites ordinaires de type 3, seul un pic est observé dont la position (température de pic) et la largeur seraient liés au degré d'ordre des éléments Al et Si dans les chaînes feldspathiques (Keck and Sears, 1987). Dans un graphique donnant la température du pic en fonction de sa largeur (Fig. 4.12), les chondrites ordinaires de types >3.2 se distribuent en deux zones

chondrites	variation C(wt%)	<C(wt%)>
Orgueil (CI1)		2.80
CM2	1.22-2.69	1.72
LL3	0.02-0.57	0.305
L3	0.04-1.08	0.54
CO3/CV3	0.02-0.80	0.36
L4	0.01-0.64	0.20
H4	0.01-0.18	0.09
L5	0.03-0.21	0.13
H5	0.01-0.14	0.088
LL6	0.02-0.14	0.064
L6	0.01-0.9	0.13
H6	0.02-0.06	0.04

TAB. 4.8 – Variation de la concentration en carbone en fonction du type pétrographique

La faible abondance de carbone (Jarosewich, 1990) dans les chondrites de type supérieur à 3 rend difficile l'application de la technique actuellement définie.

bien distinctes : un groupe représentant les types 3.2-3.5 et un autre représentant les types 3.5-3.9. Cette séparation serait due à une transition de phase du feldspath : des feldspaths de basse température vers ceux de haute température. D'après des mesures en laboratoire sur du feldspath sodique cette transition aurait lieu vers 500-600°C (Smith, 1972). Ainsi les chondrites ordinaires de type 3.5 n'auraient pas subi de température au delà de 500°C et celles de type supérieur auraient subi une température minimale de 500°C (e.g. Sears et al., 1980; Sears and Dodd, 1988). Guimon et al. (1985) ont émis quelques réserves quant à la signification de cette température. En effet, les feldspaths chondritiques sont des oligoclases pour lesquelles peu de données expérimentales de laboratoire existent et de faibles différences compositionnelles peuvent avoir des incidences sur le contrôle du signal de thermoluminescence. Or le feldspath synthétique utilisé par Smith (1972) est de l'albite pure, qui n'est pas présente dans les chondrites.

La technique de thermoluminescence induite a été initialement définie et appliquée aux chondrites ordinaires (Guimon et al., 1985; Sears et al., 1980, 1995). Elle a ensuite été étendue aux chondrites carbonées CV (Guimon et al., 1995) et CO (Keck and Sears, 1987; Sears et al., 1991). Il sera montré au chapitre 5 que l'application aux chondrites CV3 n'est pas pertinente et qu'elle a en particulier conduit à considérer les chondrites CV3 comme des objets plus primitifs qu'ils ne le sont réellement (Bonal et al., 2006b). L'application aux chondrites CO3 soulève également quelques problèmes (cf Chap. 6, Bonal et al., 2006a).

Les types pétrographiques des chondrites carbonées CV3 oxydées ont été systématiquement sous estimés, ce qui démontre que la cristallisation des feldspaths est perturbée par l'altération aqueuse. Un problème majeur vient du fait que la méthode établie pour les chondrites ordinaires a été directement appliquée aux chondrites carbonées, sans tentative de compréhension supplémentaire, alors que les courbes de thermoluminescence sont totalement différentes. En effet, alors que les chondrites ordinaires ont une courbe de thermoluminescence caractérisée par un pic, les chondrites carbonées le sont par deux : un à ~130°C et un à ~250°C. L'unique pic des chondrites ordinaires dont la position varie de ~130°C à ~230°C trahirait la présence de feldspath de basse et de haute température respectivement. Dans les chondrites CO, le second pic à ~250°C serait induit par les feldspaths « primaires » et celui à ~130°C est interprété comme dû à des feldspaths « secondaires » de basse température (Keck and Sears, 1987). Ce dernier pic serait directement relié au métamorphisme, il est ainsi utilisé pour dériver les types pétrographiques. Ce pic est caractérisé par une large variabilité en intensité, mais pas en température. Cette différence par rapport aux chondrites ordinaires est interprétée comme étant le résultat d'un refroidissement plus lent des chondrites carbonées par rapport aux chondrites ordinaires (Guimon et al., 1995; Keck and Sears, 1987; Sears et al., 1991).

Tout ceci révèle trois problèmes principaux de la thermoluminescence induite. Premièrement, cette

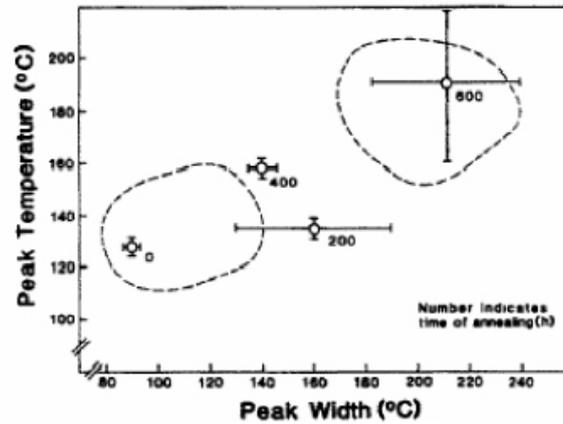


FIG. 4.12 – Température du pic de thermoluminescence induite en fonction de sa largeur.

Les chondrites ordinaires de type 3.2-3.5 et 3.5-3.9 sont nettement séparées (figurées par les cercles en pointillés), ce qui refléterait une transition de phase des feldspaths.

technique conduit à une mauvaise évaluation du degré métamorphique des objets ayant subi de l'altération aqueuse. Deuxièmement, les types pétrographiques finaux des études reposant sur la thermoluminescence induite sont attribués en prenant en compte différents paramètres, parmi lesquels la thermoluminescence n'est pas toujours considérée en priorité, en particulier pour les objets de bas types pétrographiques. Les types pétrographiques sont donnés avec une incertitude de ± 0.1 qui apparaît très grande pour une classification en 10 sous-types de 0.1. Enfin, cette technique ne permet pas de comparer le degré métamorphique de chondrites issues de classes chimiques différentes : les différences dans les courbes de thermoluminescence des chondrites carbonées et ordinaires révèlent nettement que cette technique est directement dépendante de la composition minéralogique. Ce dernier point est particulièrement critique pour avoir une compréhension globale des objets.

Ainsi un type pétrographique déterminé par thermoluminescence induite contient des informations sur l'histoire thermique de la chondrite (couple temps-température) mais aussi sur la structure et la formation des feldspaths. Au sein d'une série homogène de météorites, une hiérarchie métamorphique cohérente peut être obtenue à condition d'un degré d'altération aqueuse négligeable. En revanche, aucune quantification du couple temps-température ne peut être réalisée, au contraire de ce qui a été avancé (Guimon et al., 1995; Sears et al., 1991). Pour montrer la cohérence de leur interprétation, ces auteurs s'appuient sur des taux de refroidissement métallographique déterminé par Wood (1967) qui ne peuvent pas être considérés comme une contrainte robuste : peu de crédit est accordé à ce type de données pour des objets ayant subi une température inférieure à 580°C (Willis and Goldstein, 1981).

Chondrites carbonées CV3

Depuis la chute de la météorite d'Allende en 1969, les chondrites carbonées CV ont joué un rôle majeur dans les sciences météoritiques : cette chute exceptionnelle de plus de 2 tonnes marque le début d'une période faste en terme d'analyses chimique, isotopique et minéralogique. Il est toutefois regrettable qu'une majorité d'études ne se soit consacrée qu'à Allende.

Les chondrites CV sont particulièrement connues pour contenir les plus abondantes et plus grosses inclusions réfractaires, premiers condensats du système solaire. Dans la première étude dédiée aux chondrites carbonées CV3, McSween (1977b) a qualifié cette classe chondritique de particulièrement hétérogène et complexe, ce qui la rend particulièrement intrigante et intéressante. La diversité minéralogique de ces chondrites sera soulignée dans le premier point de ce chapitre.

L'interprétation de certaines caractéristiques pétrographiques des chondrites CV3 fait l'objet d'un débat : s'agit-il de signatures nébulaires ou astéroïdales ? La plupart des scientifiques ont interprété les caractéristiques d'altération en terme d'interaction en phases gazeuse et solide dans la nébuleuse (e.g. Peck and Wood, 1987; Palme and Wark, 1988; Weinbruch et al., 1990; Kimura and Ikeda, 1995). Quelques groupes seulement tels Housley and Cirlin (1983); Housley (1986); Krot et al. (1995); Kojima and Tomeoka (1996) interprètent plutôt les signatures pétrographiques comme dues à de l'altération sur le corps parent. Cette question nécessite non seulement de considérer une série de chondrites (et pas uniquement Allende), mais également une évaluation fiable du degré métamorphique de ces chondrites. Or, Quirico et al. (2003) ont montré que selon le degré d'ordre structural de leur matière organique, Allende et Axtell apparaissent beaucoup plus métamorphisées que ne l'évalue la thermoluminescence induite (Guimon et al., 1995).

Le degré métamorphique des chondrites CV3 a ainsi été réévalué à partir du degré d'ordre structural de la matière organique, ce qui est développé dans la seconde partie de ce chapitre. Il est notamment montré que les types pétrographiques jusqu'à maintenant établis tendent à considérer ces chondrites plus primitives qu'elles ne le sont réellement. La structure de la matière organique est sensible à la température de pic de métamorphisme (cf Chap. 4) : la pertinence de celle évaluée pour Allende est alors discutée.

Parallèlement à l'approche structurale, une approche pétrographique a été adoptée pour étudier ces chondrites. L'interprétation des zonations des phénocristaux d'olivine dans les chondres de types réduits ainsi que la composition des olivines de la matrice font l'objet du dernier point de ce chapitre. Il est notamment montré que le présent travail apporte des arguments supplémentaires au modèle d'altération astéroïdale.

Ce travail a été publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Bonal et al., 2006b).

5.1 Une classe chondritique hétérogène

Toute chondrite est un assemblage minéralogique composé de chondres, d'inclusions réfractaires, de minéraux opaques et d'une matrice. Comme montré au chapitre 1, ces différentes composantes ont des caractéristiques bien définies pour chacune des classes chondritiques (Brearley and Jones, 1998).

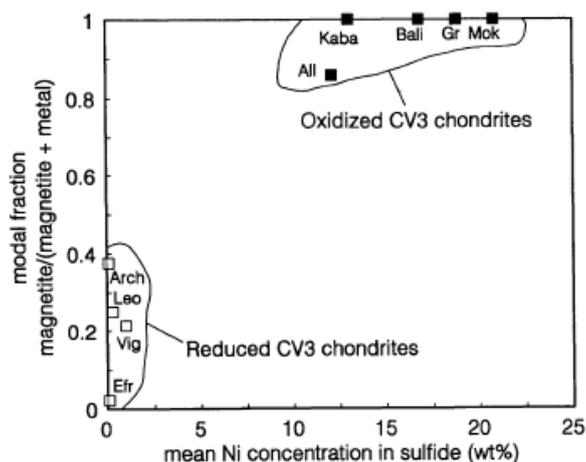


FIG. 5.1 – Distinction des CV3 oxydées et réduites

Cette distinction se base sur la fraction modale de magnétite normalisée en fonction de la concentration moyenne en nickel dans les sulfures. D'après Krot et al. (1995)

En particulier, Van Schmus (1969) a distingué les chondrites CV principalement sur la base de critères texturaux :

- des chondres moins abondants mais plus gros (0.5-2 mm de diamètre) que dans des chondrites ordinaires (Van Schmus, 1969), la majorité sont de type I avec une texture porphyrique
- une matrice en quantité variable mais en moyenne plus abondante que dans les chondrites CO et moins abondante que dans les CM : elle représente 35 à 50% en volume (matrice/chondres = 0.5-1.2) (Van Schmus and Hayes, 1974; McSween, 1977b; Brearley and Jones, 1998). Elle a une granulométrie légèrement plus grande que celle des autres chondrites : $\sim 5\mu\text{m}$.
- une abondance en métal qui peut être comparable à celle des L et LL
- une abondance importante en inclusions réfractaires de taille millimétrique à centimétrique (e.g. MacPherson et al., 1988)

Les chondrites CV représentent un groupe très hétérogène qui a ainsi été initialement divisé en deux : chondrites oxydées (CV_{Ox}) et réduites (CV_{Red}) (McSween, 1977b). Les bases de cette distinction sont principalement la concentration en nickel dans les sulfures et les phases métalliques ainsi que les abondances modales d'alliage Fe-Ni et de magnétite (Fig. 5.1). Les phases opaques majoritaires dans les chondrites dites réduites sont le métal et la troilite (FeS). La phase métallique la plus abondante est la kamacite ($\alpha\text{Fe-Ni}$ pauvre en Ni), avec parfois des occurrences de taenite ($\gamma\text{Fe-Ni}$ riche en Ni) dans Leoville et Vigarano. La troilite (FeS) est l'unique sulfure présent dans les chondrites CV dites « réduites ». Dans les CV3 dites « oxydées », la magnétite (Fe_3O_4) est majoritaire par rapport au métal ; les sulfures sont principalement riches en Ni avec de la pentlandite et de la pyrrhotite, la troilite étant une phase mineure.

Plus tard, Weisberg et al. (1997) ont subdivisé le groupe des chondrites oxydées principalement en fonction des quantités relatives de matrice et de la nature des phyllosilicates : oxydée du type Allende (CV_{OxA}) et oxydée du type Bali (CV_{OxB}). Ainsi, Allende, Axtell appartiennent au même sous-groupe et Bali, certaines fractions de Mokoia, Kaba et Grosnaja se différencient. Le rapport matrice sur chondres augmente dans l'ordre CV_{red} (0.5 – 0.6), CV_{OxA} (0.6 – 0.7) et CV_{OxB} (0.7 – 1.2) (Tab. 5.1). Le rapport métal/magnétite diminue dans le même ordre (McSween, 1977b; Simon et al., 1995).

Il y a de nombreuses différences minéralogiques significatives entre les sous-groupes des chondrites. Ces différences sont largement secondaires et résultent d'une altération qui a affecté à divers degrés la plupart des chondrites CV (Krot et al., 1995, 1998).

Dans les chondrites dites oxydées, la présence de phyllosilicates (jusqu'à 50% en volume) a principalement été remarquée dans les chondrites de type Bali (CV_{OxB}), caractérisées par des degrés d'altération

CV3	Kaba	Grosnaja	Bali	Mokoia	Allende	Efremovka	Vigarano	Leoville
sous-groupe	Ox_B	Ox_B	Ox_B	Ox_B	Ox_A	<i>Red</i>	<i>Red</i>	<i>Red</i>
matrice/chondre	1.17	1.16	1.12	0.70	0.66	0.62	0.55	0.58

TAB. 5.1 – Rapport matrice/chondre des CV3 étudiées

Le rapport matrice/chondres (McSween, 1977b; Weisberg et al., 1997) augmente dans l'ordre CV_{Red} , CV_{Ox_A} , CV_{Ox_B} . Le rapport métal/magnétite diminue dans le même ordre.

très variables. Dans Bali, Kaba et Mokoia des phyllosilicates sont présents dans la matrice, les chondres et les inclusions réfractaires, mais les espèces minérales ainsi que leurs concentrations peuvent énormément varier d'une chondrite à une autre ainsi qu'au sein d'une même chondrite (Cohen et al., 1983; Keller and Buseck, 1990a; Tomeoka and Buseck, 1990; Keller et al., 1994; Krot et al., 1995; Kimura and Ikeda, 1998). Les phyllosilicates dans les matrices de ces chondrites et dans les chondres de Kaba sont généralement de la saponite, alors que dans les chondres et inclusions réfractaires de Mokoia, un mélange de saponite, phlogopite et serpentine est présent. Dans la matrice de Grosnaja, trois différents groupes de phyllosilicates sont présents (serpentine, smectite, chlorite), la serpentine et la chlorite étant majoritaires (Keller and McKay, 1993). La distribution des produits d'altération aqueuse de Bali est très hétérogène, ce qui pourrait s'expliquer par un contrôle par la composition locale, la température et la quantité de fluide (Keller et al., 1994).

Dans les chondrites dites oxydées de type Allende (CV_{Ox_A}), les traces de l'altération aqueuse sont moins évidentes. Toutefois, il faut noter que seules Axtell et Allende forment ce sous-groupe, et Allende a principalement été étudiée. Allende est quasiment dépourvue d'eau (0.0 wt % McSween (1977b); <0.1wt% Jarosewich (1990)) et aucune phase hydratée ne semble être présente dans sa matrice (Brearley and Jones, 1998). En revanche, la présence de talc, d'amphibole a été notée par Brearley (1987) dans ses chondres. Cette absence de minéraux hydratés dans la matrice pourrait être expliquée par la déshydratation provoquée par le haut degré de métamorphisme thermique (cf paragraphe 5.2) subi par cette météorite.

Les chondrites CV_{Red} sont considérées comme inaltérées (e.g. Kimura and Ikeda, 1998; Krot et al., 1995, 1998). Dans la matrice de Vigarano, quelques cristaux fins et dispersés de saponite ont toutefois été décrits (Graham and Lee, 1992).

Ainsi les trois sous-groupes des chondrites CV3 (CV_{Red} , CV_{Ox_A} , CV_{Ox_B}) semblent avoir subi de l'altération aqueuse, mais avec des intensités très diverses (e.g. Tomeoka and Buseck, 1990; Keller and Buseck, 1990a; Keller et al., 1994; Lee et al., 1996), ce qui explique en partie la variabilité pétrographique qui les caractérise. Dans ce chapitre, il va être montré que les différences compositionnelles de certaines phases minéralogiques s'expliquent également par la prise en compte du métamorphisme thermique et par des différences dans la succession des processus post-accrétion (Bonal et al., 2006b).

5.2 Degré métamorphique des chondrites CV3

5.2.1 Chondrites CV3 étudiées

Une série composée de 9 chondrites de classe CV et de type 3 (Tab. 6.1) a été étudiée :

- Allende et Axtell sont dites oxydées de type A ; Allende est une chute, Axtell une trouvaille
- Bali, Kaba, Grosnaja et certaines fractions de Mokoia sont dites oxydées de type B ; ce sont toutes des chutes
- Efremovka, Leoville et Vigarano sont trois chondrites CV dites réduites ; seule Vigarano est une chute mais également une brèche.

Des analyses par spectrométrie Raman sur des échantillons bruts ainsi qu'une analyse pétrographique sur des sections fines ou polies ont été menées conjointement.

Dans son étude précurseur, McSween (1977b) concluait que les chondrites CV3 ont subi du métamorphisme thermique et en particulier qu'Allende est l'objet le plus métamorphisé. Les propriétés de

thermoluminescence induite ont par la suite réfuté cette conclusion. En effet, Guimon et al. (1995) n'ont attribué des types qu'entre 3.0 et 3.3 (Tab. 6.1) : les chondrites CV3 n'auraient ainsi subi que peu de métamorphisme thermique. Mais, il faut souligner que les corrélations entre les propriétés chimiques, minéralogiques et la sensibilité de thermoluminescence sont beaucoup moins marquées pour cette famille de chondrites que pour les chondrites ordinaires. De plus, les matières carbonées polyaromatiques d'Allende et Axtell seraient plus ordonnées que celle de Tieschitz (H/L3.6). Ainsi, un type pétrographique supérieur à 3.6 a été proposé par Quirico et al. (2003).

Ainsi, jusqu'au travail mené dans cette thèse, les chondrites carbonées CV étaient principalement considérées comme des objets ayant subi peu de métamorphisme thermique et aucun consensus ne semblait être adopté quant à l'intensité, la nature et la succession des processus altérants (Krot et al., 1995).

5.2.2 Attribution de nouveaux types pétrographiques

La pertinence de la structure de la matière organique en tant que traceur métamorphique a été démontrée au chapitre précédent. Le degré d'ordre structural de la matière organique polyaromatique est le reflet du métamorphisme thermique subi par l'objet dans son ensemble, est indépendant du degré d'altération aqueuse, est sensible à la température de pic de métamorphisme (qui peut être évaluée dans le cas des chondrites les plus métamorphisées). De plus, l'étude structurale menée par microspectrométrie Raman montre que les précurseurs organiques des chondrites carbonées et ordinaires sont très proches (cf Chap. 4). De ce fait, il est possible de comparer les paramètres spectraux des chondrites CV avec ceux des chondrites ordinaires non équilibrées pour en déduire des contraintes sur les types pétrographiques. Cette technique aboutit donc à l'utilisation d'une échelle pétrographique unique pour qualifier le métamorphisme thermique des chondrites, ce qui n'était pas le cas auparavant avec la thermoluminescence induite.

La comparaison des paramètres spectraux caractérisant les chondrites CV3 et ordinaires (Fig. 5.2) aboutit aux contraintes suivantes sur les types pétrographiques (Tab. 6.1) :

- Bali, Axtell et Allende sont les chondrites CV3 les plus métamorphisées, leurs types pétrographiques sont supérieurs à 3.6
- Mokoia et Grosnaja sont également métamorphisées mais légèrement moins, leurs types pétrographiques sont de l'ordre de 3.6
- Vigarano, Efremovka, Leoville sont moins métamorphisées, leurs types pétrographiques sont compris entre 3.1 et 3.4
- enfin Kaba est la CV3 la moins métamorphisée parmi celles étudiées, son type pétrographique est de l'ordre de 3.1

Les types pétrographiques nouvellement établis sont différents de ceux définis par thermoluminescence induite (ITL) par Guimon et al. (1995). La cohérence des présents résultats avec d'autres traceurs métamorphiques (cf Chap. 4, Bonal et al. (2006b)) prouve que l'ITL conduit à une évaluation erronée du degré métamorphique. Comme il a été souligné au chapitre précédent, l'erreur commise sur les types pétrographiques des CV_{Red} est moins importante que celle sur les types pétrographiques des CV_{Ox} . Le signal de thermoluminescence induite refléterait le degré de cristallisation des feldspaths (e.g. Sears et al., 1980; Benoit et al., 2002) : l'altération aqueuse dont ont souffert les CV_{Ox} a dû aboutir à la dissolution du verre feldspathique de la mésostase, d'où une sous-évaluation du degré métamorphique de ces chondrites.

Ainsi les chondrites carbonées CV3 ne sont pas systématiquement primitives mais au contraire représentent une large gamme métamorphique.

5.2.3 Allende : évaluation d'une température de pic de métamorphisme

Pour les chondrites les plus métamorphisées, la structure de la matière organique est le reflet de la température de pic de métamorphisme (cf Chap. 4). De plus, au-delà d'un certain degré d'organisation, les effets du précurseur organique sur la maturation de la matière organique semblent minimaux (cf Chap.

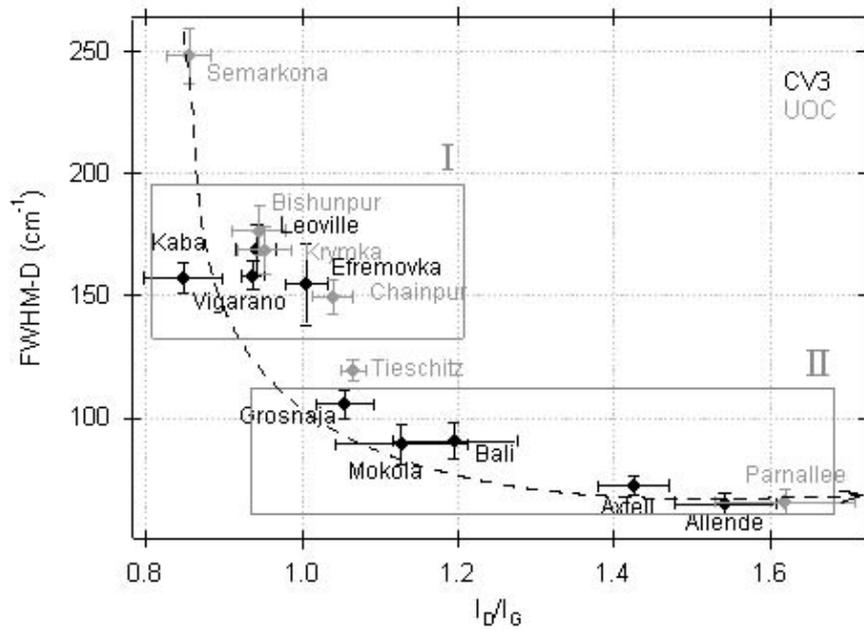


FIG. 5.2 – Paramètres spectraux caractérisant le degré d'ordre structural de la matière organique polyaromatique des chondrites CV3. La structure de la matière organique met en évidence deux groupes parmi les chondrites CV3 (I et II). La comparaison avec les paramètres des chondrites ordinaires permet d'attribuer des types pétrographiques.

météorite	C/T ¹	O/R ²	TP (ITL)	TP (ce travail)
Allende	C	O	3.2	>3.6
Axtell	T	O	3.0	>3.6
Bali	C	O	3.0	>3.6
Mokoia	C	O	3.2	~ 3.6
Grosnaja	C	O	3.3	~3.6
Efremovka	T	R	3.2	3.1-3.4
Vigarano	C	R	3.3	3.1-3.4
Leoville	T	R	3.0	3.1-3.4
Kaba	C	O	3.0	3.1

TAB. 5.2 – Comparaison des types pétrographiques attribués dans cette étude et précédemment par Guimon et al. (1995). 1 : Chute/Trouvaille ; 2 : Oxydée/Réduite

1 + e.g. Beyssac et al. (2002)). L'utilisation du géothermomètre de Beyssac et al. (2002), calibré avec des roches métasédimentaires terrestres, est ainsi légitime pour les chondrites les plus métamorphisées.

Une comparaison visuelle entre les spectres Raman des métasédiments de l'étude de Beyssac et al. (2002) et de la chondrite Allende aboutit à 330°C comme température de pic de métamorphisme.

Les spectres Raman des matériaux carbonés désordonnés sont particulièrement sensibles aux conditions d'acquisition des spectres (Quirico et al., 2005). Celles-ci étant différentes entre le présent travail et l'étude de O. Beyssac et collaborateurs, la température obtenue ne peut qu'être considérée comme une contrainte, il ne s'agit ici que d'une évaluation préliminaire de la température de pic de métamorphisme. En particulier la faible incertitude $\pm 50^\circ\text{C}$ de ce géothermomètre ne peut en aucun cas être considérée ici.

Pour une utilisation optimale du géothermomètre de Beyssac et al. (2002), deux solutions sont envisageables :

1) refaire de nouvelles acquisitions spectrales de la matière organique chondritique dans les mêmes conditions expérimentales que l'étude référente. Toutefois, une puissance de 1-5 mW à la surface des échantillons métasédimentaires terrestres est déposée ; ce qui dans le cas d'échantillons fragiles et précieux comme les chondrites semble trop important.

2) refaire des mesures spectrales sur les échantillons de Beyssac et al. (2002) dans les mêmes conditions expérimentales que la présente étude, refaire la même analyse spectrale par un ajustement à deux bandes (qui apparaît plus justifié dans le cas des échantillons faiblement ordonnés) et réaliser à nouveau une calibration du géothermomètre. Dans le cadre de cette thèse, cette solution qui semble idéale n'a pas pu être envisagée, principalement par un manque de disponibilité des échantillons.

Ayant fait l'objet de nombreuses études depuis sa chute, Allende est une chondrite pour laquelle diverses évaluations de la température de pic de métamorphisme ont été réalisées :

- à partir du nickel de la pentlandite des assemblages troilite-pentlandite-awaruite présents dans les chondres, Zanda et al. (1995) ont abouti à la température de métamorphisme suivante pour Allende : $335 \pm 50^\circ\text{C}$.

- à partir de profil de concentration Fe/Mg dans les olivines, en supposant une durée de métamorphisme de 10^6 ans et en utilisant plusieurs estimations de coefficients de diffusion dans l'olivine, Weinbruch et al. (1994) aboutissent à une température de pic de métamorphisme entre 600K (soit 327°C) et 750K (487°C). Les auteurs apportent cependant plus de confiance à la température la plus basse (600K) car évaluée à partir de coefficient de diffusion plus réalistes dans le cas d'olivine naturelle riche en impuretés.

- à partir des distances interfeuillettes d_{002} et d'une calibration à partir de roches métamorphiques terrestres, Rietmeijer and Mackinnon (1985) ont estimé $\sim 335^\circ\text{C}$ comme température de graphitisation.

- d'après ses propriétés de thermoluminescence induite, Allende serait caractérisée par la présence de feldspaths de basse température (Guimon et al., 1995). Ainsi 600°C (température de transition feldspathique considérée par Guimon et al. (1985, 1995); Sears et al. (1980)...) serait une limite supérieure de la température de métamorphisme subie par Allende. Toutefois, étant donné les types pétrographiques erronés auxquels l'étude de Guimon et al. (1995) a conduit, peu de crédit ne peut qu'être accordé aux propriétés de thermoluminescence induite.

- à partir de la quantité de gaz rares de la composante P3, Huss and Lewis (1994a) aboutissent à une température de pic de métamorphisme de l'ordre de 600°C pour Allende. Toutefois, leur thermomètre est calibré à partir des données disponibles dans la littérature. Notamment 600°C comme température de métamorphisme pour les chondrites ordinaires de type 3.5-3.6. Or, la température de transitions des feldspaths de basse température à ceux de haute température a été évaluée en laboratoire sur des plagioclases (Smith, 1972). La présence d'impuretés ou une nature différente de feldspath est susceptible de faire varier cette température (Guimon et al., 1985). Cette température n'apparaît donc pas fiable.

Ainsi la contrainte apportée à partir du degré structural de la matière organique sur la température de pic de métamorphisme subie par la météorite Allende est cohérente avec une majorité d'estimations basées sur des critères différents (Rietmeijer and Mackinnon, 1985; Weinbruch et al., 1994; Zanda et al., 1995).

5.3 Histoires nébulaire vs. astéroïdale

Une des questions essentielles concernant les chondrites CV3 est de savoir si elles contiennent des traces pétrographiques dans leurs chondres et matrice de condensation ou d'échanges gaz-solide nébulaires ou si au contraire ces caractéristiques résultent de processus astéroïdaux. Cette question a longtemps été débattue et le reste encore actuellement. De nouveaux arguments en faveur de l'altération astéroïdale sont donnés par le présent travail.

5.3.1 Zonation des phénocristaux d'olivine

5.3.1.1 Mode opératoire

Le métamorphisme thermique induit l'homogénéisation et l'équilibre progressifs de la composition des minéraux au sein d'une chondrite. En particulier, les phénocristaux d'olivine dans les chondres de type I sont initialement pauvres en FeO, présentent donc une zonation initiale limitée. Ces minéraux sont donc particulièrement adaptés pour détecter la diffusion du fer de la matrice vers les chondres.

Le degré d'équilibre de ces minéraux a été observé sur des images en électrons rétrodiffusés (images Back Scattering Electron) (Fig. 5.3), quelques profils de composition ont également été obtenus (Fig. 5.5). La longueur de zonation varie énormément d'un chondre à un autre et également au sein d'un chondre donné. Cela révèle la complexité de la physique régissant la diffusion du fer à travers les minéraux. En effet la diffusion va dépendre des concentrations initiales en fer, de la texture, de la composition de la matrice, de l'orientation du minéral... Ainsi il a délibérément été choisi de se contenter d'une analyse qualitative basée sur de l'analyse visuelle d'images. Toutefois, dans le but d'avoir des données comparables les unes aux autres, des chondres de type I uniquement ont été considérés (pauvres en fer, McSween (1977b)) avec un environnement (minimum de minéraux opaques, contact large entre l'olivine et la matrice) et une composition (chondres POP : Porphyrique, riche en Olivine et Pyroxène) comparables. De plus, seuls des grains en contact avec la matrice ont été considérés à l'analyse. L'étude pétrographique a été réalisée par l'utilisation d'un microscope à balayage électronique : les images des chondres ont été réalisées avec un JEOL JSM 840 A à l'université Paris VI (Jussieu). Les silicates ont été analysés avec un sonde électronique à 15kV et 15nA avec le programme d'étalonnage PAP.

5.3.1.2 Résultats

L'étude préliminaire menée sur des chondrites ordinaires est en accord avec de précédents travaux (e.g. Brearley and Jones, 1998, et références internes) :

- aucune zonation n'est visible sur les images BSE pour des objets de types entre 3.0 et 3.2 (Semarkona, Krymka, Bishunpur, ALHA77176) (Fig. 5.3a)
- pour des types compris entre 3.4 et 3.7 (Chainpur, L/LL3.4 ; Hallingeborg, L3.5 ; Tieschitz, H3.6 ; Fig. 5.3 et c), la formation d'olivine riche en fer est systématique et la zonation augmente progressivement
- les olivines sont équilibrées dans un type 3.8 (Dhajala, Fig. 5.3d).

Pour les chondrites CV3, la même approche a été suivie. Les images BSE mettent en évidence deux groupes :

- Leoville, Vigarano, Efremovka, Kaba, Bali
- Allende (Fig. 5.3e), Axtell (Fig. 5.3f), Mokoia (Fig. 5.3g) et Grosnaja (Fig. 5.3h).

Dans le premier groupe, les images BSE ne révèlent pas la formation d'olivine riche en fer, alors que des zonations sont systématiquement observées dans les chondrites du second groupe. Des profils compositionnels mettent en évidence des zonations jusqu'à 10 μm dans Allende et Axtell (Fig. 5.5) et une zonation plus fine (quelques microns) dans Mokoia et Grosnaja.

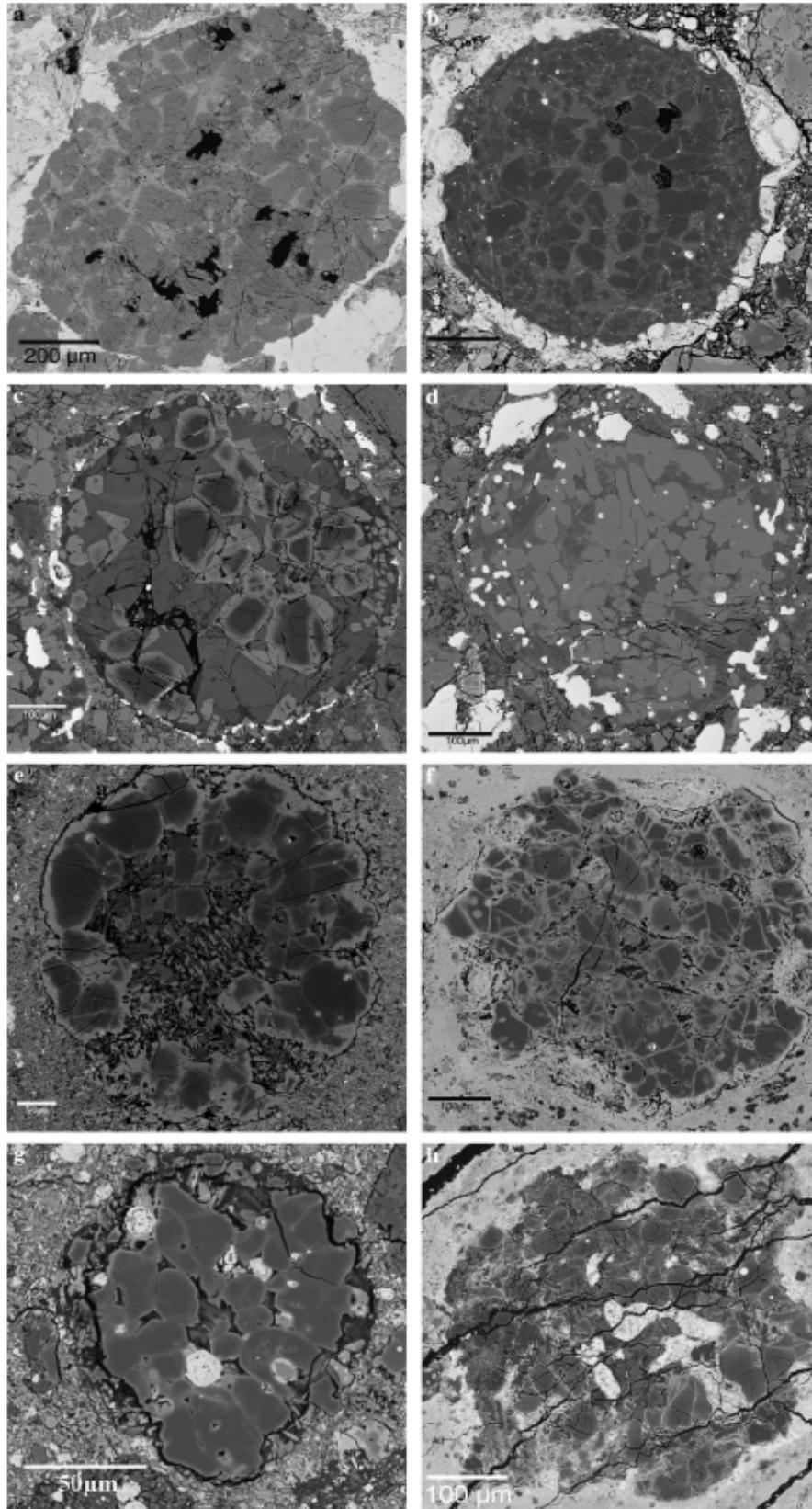


FIG. 5.3 – Zonation des phénocristaux d’olivine dans des chondres de type I dans des chondrites ordinaires et dans des CV3

a : Semarkona (LL3.0), x100 ; **b** : Chainpur (L/LL3.4), x90 ; **c** : Villa Natamueros (L3.7), x140 ; **d** : Dhajala (H3.8), x150
e : Allende, x190 ; **f** : Axtell, x150 ; **g** : Mokoia, x370 ; **h** : Grosnaja, x200

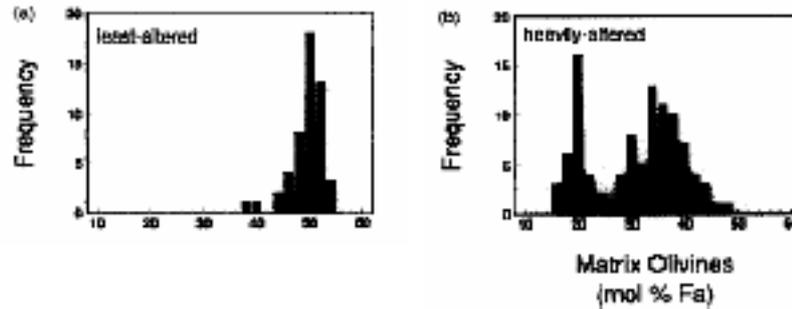


FIG. 5.4 – Dispersion compositionnelle de l'olivine dans la matrice de Bali

Ces histogrammes mettent bien en évidence la grande hétérogénéité de cette météorite, d'après Keller et al. (1994).

5.3.1.3 Interprétation astéroïdale

La zonation en fer des chondres a été expliquée par une interdiffusion entre les chondres et du gaz nébulaire (e.g. Peck and Wood, 1987; Hua et al., 1988; Ikeda and Kimura, 1995, 1996; Kimura and Ikeda, 1997) ou par interdiffusion sur le corps parent sous l'action du métamorphisme thermique (Housley and Cirlin, 1983; Housley, 1986; Krot et al., 1995; Kojima and Tomeoka, 1996). Mais il est regrettable que de nombreuses études se soient focalisées uniquement sur Allende. Les études ayant considéré des séries de CV observent également des variations des zonations d'un objet à un autre. Par exemple, Peck and Wood (1987) reportent l'absence de zonation dans Kaba et Vigarano, une zonation légère dans Grosnaja et Mokoia. Kimura and Ikeda (1997) décrivent des analyses systématiques et aboutissent à la hiérarchie suivante en terme de zonation : Leoville < Efremovka < Vigarano < Allende. Ces résultats sont consistants avec la présente étude.

Une zonation chimique dépend de l'histoire thermique du corps parent (température de pic de métamorphisme et temps de refroidissement) pendant laquelle l'équilibre prend place. Mais elle dépend également de facteurs pétrologiques comme la minéralogie environnante, la teneur initiale en fer... Par conséquent, ce traceur métamorphique ne permet pas de comparer le degré métamorphique de chondrites issues de classes chimiques différentes, mais permet d'établir une hiérarchie métamorphique au sein d'une série chondritique donnée.

La zonation des phénocristaux d'olivine aboutit à la même hiérarchie métamorphique que le degré structural de la matière organique polyaromatique. Cette caractéristique pétrographique résulte donc, comme au sein des chondrites ordinaires, de processus astéroïdaux et non nébulaires.

Bali est une exception. En effet, selon l'ordre structural de sa matière organique polyaromatique, elle a un degré métamorphique intermédiaire à Grosnaja et Axtell. Pourtant aucune zonation n'a été observée sur les olivines de ses chondres, contrairement à Grosnaja et Axtell. Bali est la seule chondrite CV3 pour laquelle les différents traceurs métamorphiques ne semblent pas cohérents.

Toutefois, Bali est une météorite très hétérogène, qui présente à la fois des zones très altérées, à un degré comparable à des chondrites CM (Keller et al., 1994), et des zones peu altérées (Brearley and Jones, 1998). La dispersion compositionnelle de l'olivine dans la matrice (Fig. 5.4) met bien en évidence cette hétérogénéité, qui peut s'expliquer par divers épisodes aqueux mais également par différentes intensités métamorphiques (cf paragraphe 5.3.2).

Il est évident qu'une technique micrométrique comme la spectrométrie Raman peut souffrir d'artefacts dûs à l'hétérogénéité des échantillons. De plus il est tout-à-fait possible que les échantillons bruts analysés par microspectrométrie Raman et la section polie étudiée pétrographiquement ne soient pas issus d'une zone de même degré métamorphique, ce qui pourrait expliquer l'apparente contradiction des traceurs métamorphiques. Pour des objets aussi hétérogènes que Bali, l'idéal serait d'avoir les différentes « lithologies ». Mais la disponibilité de nombreuses lames minces et échantillons bruts seraient alors nécessaire, ce qui n'est pas réaliste.

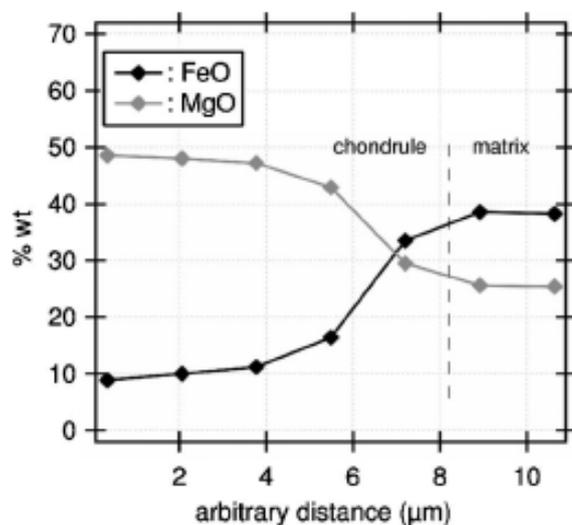


FIG. 5.5 – Profils de concentration à travers un phénocristal d'olivine de la météorite d'Allende. L'interdiffusion de Fe-Mg entre la matrice et le coeur du cristal est limitée à quelques micromètres.

5.3.2 Composition des olivines de la matrice et altération aqueuse

Sous l'action du métamorphisme thermique, des changements texturaux, ainsi que des variations d'ordre minéralogique et compositionnel sont observées dans la matrice des chondrites ordinaires de type 3 (Huss et al., 2006). Le long d'une série métamorphique, les grains d'olivine ont une variabilité compositionnelle qui diminue progressivement jusqu'à un type 3.8 où la valeur équilibre en fayalite est alors atteinte (Fig. 5.6). La composition de l'olivine dans la matrice des chondrites ordinaires est ainsi considérée comme un traceur sensible au métamorphisme thermique subi sur le corps parent. En revanche dans les chondrites carbonées CV3, l'interprétation de ce critère est débattue : la dispersion de la fayalite dans la matrice est interprétée comme le résultat de la condensation nébulaire (Hua and Buseck, 1995; Weisberg and Prinz, 1998) ou au contraire comme le reflet de la température subie sur le corps parent (e.g. Scott et al., 1988).

La caractérisation métamorphique réalisée au cours du présent travail, confrontée aux données compositionnelles disponibles dans la littérature amène à penser que la dispersion de la composition des grains d'olivine dans la matrice est non seulement contrôlée par le métamorphisme thermique mais également par l'intensité de l'altération aqueuse, et plus particulièrement par la position temporelle de cet événement par rapport au pic de métamorphisme.

L'altération aqueuse peut redistribuer des éléments comme le fer à travers la matrice et les grains d'olivine, ce qui est supporté par des caractéristiques pétrographiques (Krot et al., 1997) et par des calculs thermodynamiques qui ont récemment démontré que de la fayalite peut se former sur le corps parent sous l'action de l'altération aqueuse (Zolotov et al., 2005). Ainsi il semble plus juste de comparer les compositions de chondrites ayant a priori subi des degrés d'altération aqueuse comparable : donc uniquement des oxydées ou uniquement des réduites.

La dispersion de la fayalite diminue respectivement de Kaba ($\sim Fa_{15-90}$), à Mokoia ($\sim Fa_{10-90}$), Grosnaja ($\sim Fa_{40-60}$), Axtell ($\sim Fa_{40-60}$) et Allende ($\sim Fa_{45-55}$). La hiérarchie mise ainsi en évidence correspond à celle déduite du degré d'ordre structural de la matière organique. Toutefois, les olivines de Mokoia apparaissent particulièrement hétérogènes par rapport à celles de Grosnaja, qui est une météorite de degré métamorphique comparable (cf paragraphe 5.2). Cette différence peut être expliquée par une succession différente des processus altérants ou encore par plusieurs processus aqueux : dans Mokoia l'altération aqueuse pourrait avoir succédé au pic de métamorphisme contrairement à Grosnaja ou un nouvel épisode aqueux pourrait avoir fait suite à un choc avec un objet glacé. Ainsi dans cette dernière, tous les minéraux hydratés par l'altération aqueuse ont été déshydratés et transformés par le métamor-

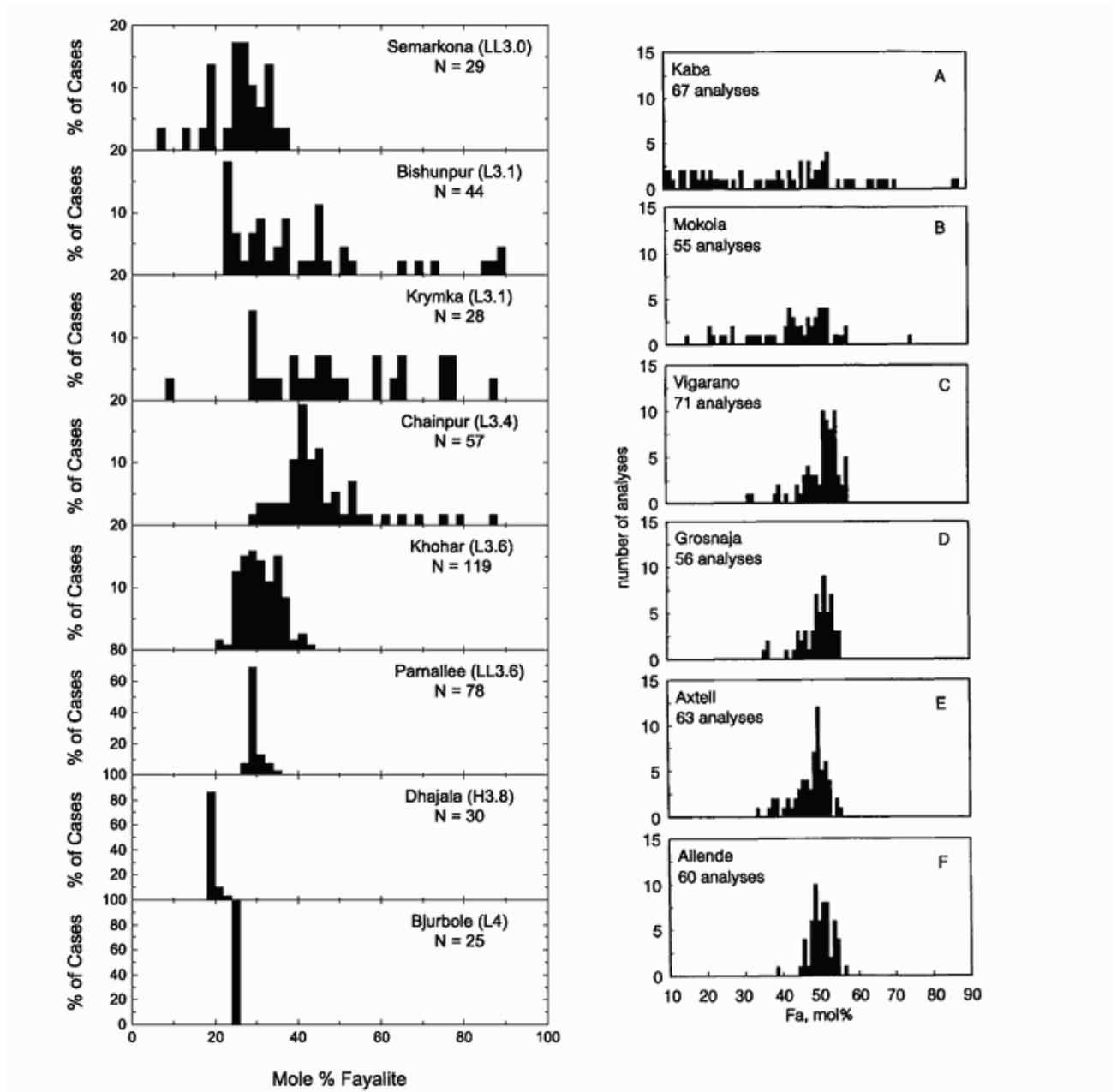


FIG. 5.6 – Histogrammes compositionnels des olivines de la matrice de chondrites ordinaires et de chondrites carbonés CV3. Avec un degré métamorphique croissant, la variabilité compositionnelle de l'olivine diminue progressivement ; d'après Krot et al. (1995) et Huss et al. (2006)

phisme thermique postérieur, d'où une rééquilibration. Au contraire dans Mokoia, une redistribution du fer via l'altération aqueuse aurait succédé au pic de métamorphisme thermique.

Ce scénario est tout-à-fait consistant avec l'abondance non négligeable en phyllosilicates dans Mokoia (Tomeoka and Buseck, 1990) et non dans Grosnaja. Il est également cohérent avec le fait que lors de la préparation des échantillons, Mokoia s'était nettement distinguée des autres chondrites par sa texture extrêmement friable.

Vigarano (CV_{Red}) a subi peu de métamorphisme et est pourtant caractérisée par une hétérogénéité beaucoup plus fine que Kaba (CV_{Ox}) : Kaba a subi plus d'altération aqueuse que Vigarano.

Ainsi, le présent travail était focalisé sur le degré de maturation de la matière organique des chondrites carbonées CV3. Il aboutit non seulement à une caractérisation de l'histoire thermique de ces chondrites, mais également à une meilleure compréhension de certaines caractéristiques pétrographiques.

Chondrites carbonées CO3

Les chondrites carbonées CO, dont les caractéristiques minéralogiques et pétrographiques sont développées dans le premier point de ce chapitre, sont toutes de type 3 mais ont subi une large gamme d'intensité métamorphique (McSween, 1977a; Keck and Sears, 1987; Scott and Jones, 1990; Sears et al., 1991). Toutefois, les types pétrographiques jusqu'à présent attribués ne permettent pas de comparer leurs degrés métamorphiques avec ceux de météorites d'une autre classe chimique. De plus, plusieurs études sont basées sur les propriétés de thermoluminescence induite, qui ont conduit à une évaluation erronée des types pétrographiques des chondrites carbonées CV (Bonal et al., 2006b).

Le degré métamorphique des chondrites carbonées CO a été étudié selon une double approche, pétrographique et structurale. Ainsi le second point de ce chapitre développe les contraintes métamorphiques apportées par la pétrographie des phases minérales silicatées et opaques. Le degré d'ordre structural de la matière organique chondritique et les contraintes qu'il apporte sur l'histoire thermique de ces chondrites sont ensuite présentés. Les notions de température de pic de métamorphisme et de cinétique sont en particulier soulignées. Une évaluation fiable du degré métamorphique des chondrites ne permet pas uniquement de leur attribuer un type pétrographique sur une échelle donnée. Cela permet, entre autre, une nouvelle lecture de certaines caractéristiques pétrographiques. Ainsi, le dernier point de ce chapitre s'attache à donner des contraintes sur l'altération aqueuse et à rediscuter le paradoxe de la météorite d'Ornans.

Le travail présenté en partie dans ce chapitre fait l'objet d'un papier soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (en révision).

6.1 Chondrites carbonées CO3

6.1.1 Caractéristiques minéralogiques et pétrographiques

Pétrographiquement, les chondrites carbonées CO se distinguent des autres chondrites par :

- des chondres abondants (35-45 vol%) mais relativement petits (~150 μm) (Rubin, 1989)
- des inclusions réfractaires abondantes mais plus petites que dans les chondrites CV3 (Tab. 1.1, Chap. 1)
- une matrice (30-40 vol.%) moins abondante que dans les chondrites CV mais plus abondante que dans les chondrites ordinaires. Dans la météorite ALHA 77307 la fraction de matrice est légèrement plus grande (45-50 vol. %).

Leurs chondres sont principalement porphyriques riches en olivine. Les chondres de type I contiennent généralement des assemblages de métal (taenite et kamacite) et de sulfures (Brearley and Jones, 1998). Des minéraux opaques sont également présents dans la matrice de certains objets. La composition du métal change d'un objet à un autre : la quantité de Ni dans la kamacite augmente et diminue dans la taenite avec un degré métamorphique croissant (McSween, 1977a; Scott and Jones, 1990). Dans ALHA 77307, les chondres de type I contiennent de la troilite et/ou de la magnétite ainsi que de la pentlandite

(Scott and Jones, 1990; Brearley and Jones, 1998). Dans Ornans, la magnétite est également présente, la phase métallique est la taenite, la kamacite étant absente (McSween, 1977a).

La matrice de ALHA 77307 est particulière par rapport à celle des autres chondrites carbonées CO. Elle est très déséquilibrée, est formée de silicates amorphes, pyroxène, olivine, magnétite, kamacite, pentlandite, pyrrhotite, anhydrite et phyllosilicates (Brearley, 1993). Sa matrice contient également une quantité non négligeable de grains présolaires (Huss et al., 2003; Kobayashi et al., 2005), dont des silicates, ce qui atteste parmi d'autres arguments de son caractère primitif.

Les matrices des chondrites 3.1-3.8 sont dominées par l'olivine riche en FeO (Brearley and Jones, 1998). Avec un type pétrographique croissant, l'hétérogénéité compositionnelle de l'olivine diminue, ainsi que la valeur moyenne en fayalite : elle passe de $\sim Fa_{66-68}$ dans ALHA77307 à $\sim Fa_{32}$ dans Warrenton (e.g. Scott and Jones, 1990; Brearley and Jones, 1998). L'abondance des grains présolaires diminue également avec un type pétrographique croissant (e.g. Huss, 1990; Huss et al., 2003).

Quelques chondrites CO présentent des traces d'altération aqueuse dont les effets semblent uniquement affecter la matrice (Brearley and Jones, 1998). ALHA 77307 contient des phyllosilicates (serpentine, saponite) et de l'anhydrite qui ont probablement été produits in situ mais peuvent également être dû à l'érosion subie en Antarctique, où cette météorite a été trouvée (Brearley, 1993). La matrice de Lancé (une chute) est également riche en phyllosilicates, qui ont partiellement remplacé l'olivine originelle. En revanche, les matrices de Kainsaz et Warrenton n'en contiennent apparemment pas (Keller and Buseck, 1990b).

6.1.2 Une série métamorphique

McSween (1977a) est le premier à avoir mis en évidence une série métamorphique au sein des chondrites carbonées CO₃. Il définissait alors trois degrés métamorphiques : de I vers III, le degré de cristallisation de la matrice augmente, l'hétérogénéité des minéraux mafiques diminue et l'enrichissement en FeO des olivines et des pyroxènes augmente (McSween, 1977a). Il a toutefois effectué des mesures de composition moyenne de minéraux choisis de façon aléatoire. Pourtant, les chondres de type I et II, par exemple, ont des compositions élémentaires globales différentes et se sont formés sous des conditions différentes : ils sont ainsi susceptibles de présenter des contrôles différents de la composition en fer (e.g. Jones, 1990).

Sur la base de nombreuses corrélations entre variations texturales et minéralogiques dans les chondres, dans la matrice et dans les opaques, cette classification a été affinée selon un schéma identique aux chondrites ordinaires de type 3. Ainsi à partir des compositions des olivines et pyroxènes (teneur moyenne en fer et dispersion de la fayalite/ferrosilite) dans les chondres de type IA et II, Scott and Jones (1990) ont défini une échelle allant de 3.0-3.7 pour les chondrites étudiées dans la présente étude. A partir des propriétés de thermoluminescence induite, Sears et al. (1991) ont défini une échelle allant de 3.0 à 3.9 pour ces mêmes chondrites. Enfin récemment, Chizmania et al. (2002) ont défini des types pétrographiques de 3.0 à 3.8 à partir des textures des inclusions d'olivine (amoeboid olivine inclusions) et à partir des distributions compositionnelles des olivines.

Les types pétrographiques attribués par ces différentes études ne sont pas identiques (Tab. 6.1). Toutefois, les auteurs s'accordent globalement sur la hiérarchie métamorphique.

Dans la présente étude, une série de 8 chondrites carbonées CO a été considérée : ALHA 77307, Colony, Kainsaz, Felix, Lancé, Ornans, Warrenton et Isna. Chacune de ces chondrites a été préalablement étudiée par McSween (1977a); Keck and Sears (1987); Scott and Jones (1990); Sears et al. (1991); Chizmania et al. (2002).

6.2 Pétrographie des silicates et des phases minérales opaques

La composition des minéraux mafiques présents dans les chondres et la matrice évolue avec le degré de métamorphisme. En particulier, Scott and Jones (1990) ont montré que la composition en fer des

CO3	C/T	McSween ¹	Scott et Jones ²	Sears et al. ³	Chizmania et al. ⁴	ce travail ⁵
ALHA 77307	T	-	3.0	3.1	3.0	3.0
Colony	T	I	3.0	3.0	3.0	3.1
Kainsaz	C	I	3.1	3.2	3.2	3.6
Felix	C	II	3.2	3.4	3.3	>3.6 (1)
Ornans	C	II	3.3	3.4	3.4	>3.6 (3)
Lancé	C	II	3.4	3.4	3.5	>3.6 (2)
Warrenton	C	III	3.6	3.6	3.7	≥3.7 (1)
Isna	T	III	3.7	3.7	3.8	≥3.7 (2)

TAB. 6.1 – Comparaison des types pétrographiques attribués aux chondrites CO3 par différentes études

C : chute ; T : trouvaille, 1 :McSween (1977a) ; 2 :Scott and Jones (1990) ; 3 :Sears et al. (1991) ; 4 :Chizmania et al. (2002) ; 5 : Bonal et al. (2006a)

pyroxènes est sensible à des degrés de métamorphisme plus hauts que les olivines : les olivines s'équilibrent en effet plus vite étant donnée la différence des coefficients de diffusion. Par conséquent, étudier les compositions des olivines et des pyroxènes permet de qualifier une large gamme métamorphique.

Une démarche comparable à Scott and Jones (1990) a été adoptée mais en restreignant les mesures sur les olivines et pyroxènes dans les chondres de type I. Ce premier critère pétrographique a été complété par l'étude des assemblages de minéraux opaques métal-sulfure, sensibles au degré de métamorphisme thermique (Bourot-Denise et al., 1997; Quirico et al., 2003).

6.2.1 Composition moyenne et dispersion des silicates

Les chondres sélectionnés pour étudier la composition des phénocristaux d'olivine et de pyroxènes ont été rigoureusement choisis. Ils étaient de forme circulaire, avec une granulométrie homogène (15-50 μm) et une composition chimique comparable : la fayalite au centre des phénocristaux d'olivine était toujours inférieure au pourcent (la valeur minimale de la ferrosilite dans les orthopyroxènes était de façon similaire inférieure au pourcent).

La zonation des olivines a été qualitativement étudiée à partir des images en électrons rétrodiffusés obtenues par microscopie à balayage électronique. La zonation dans les pyroxènes étant beaucoup plus diffuse, la composition en fer a été mesurée quantitativement avec une microsonde électronique (SX 100, université Paris VI - 15kV, 15nA et algorithme PAP). Le nombre de mesures, influant directement la représentativité statistique, était évidemment restreint par la surface d'analyse disponible. Ainsi une centaine de points de mesures a été réalisée sur chaque chondrite, exceptée ALHA 77307 dont la section polie ne donnait accès qu'à une quarantaine de points.

6.2.1.1 Composition des phénocristaux de pyroxène

Une analyse qualitative a été menée sur les pyroxènes ; le traitement des données a alors été complété par une analyse statistique menée en collaboration avec Eric Lewin (Laboratoire de Géologie des Chaînes Alpines - Grenoble). Traditionnellement, les données sont représentées sous forme d'histogrammes. Malheureusement, cette représentation n'est que peu adaptée aux faibles statistiques (E. Lewin, *comm. pers.*). De ce fait, il a été choisi d'utiliser les distributions cumulées (Fig. 6.2) qui souffrent de moins d'artefacts que les histogrammes dans ce cas-là.

Les données ont été correctement ajustées par une loi « Log-Normale », qui est utilisée de façon générale en géochimie (e.g. Ahrens, 1965; Allegre and Lewin, 1995). Les paramètres statistiques tels la moyenne arithmétique, la déviation standard ont ainsi été déterminés directement sur les données expérimentales et sur les ajustements réalisés (Tab. 6.2).

Ornans reflète une distribution bimodale de la composition de la ferrosilite (Fig. 6.2), ce qui met bien en évidence la complexité du processus de diffusion : le couple temps-température est certainement le facteur principal de diffusion mais de nombreux co-facteurs peuvent également intervenir, comme la

CO3	N	<Fs> / stdev (mole %) ¹	<logFs> / stdev (mole %) ¹	<logFs> / stdev (mole %) ²
ALHA 77307	37	1.86 / 0.86	0.51 / 0.50	0.534 / 0.512
Colony	107	1.53 / 0.55	0.37 / 0.30	0.353 / 0.280
Kainsaz	143	1.75 / 0.79	0.47 / 0.40	0.435 / 0.431
Felix	89	1.87 / 0.97	0.52 / 0.44	0.447 / 0.394
Lancé	89	2.71 / 1.58	0.86 / 0.51	0.822 / 0.517
Ornans	143	3.21 / 1.76	0.98 / 0.63	1.068 / 0.705
Warrenton	118	4.61 / 3.22	1.28 / 0.72	1.269 / 0.777
Isna	114	5.36 / 3.77	1.48 / 0.60	1.430 / 0.598

TAB. 6.2 – Composition en ferrosilites des phénocristaux de pyroxènes dans les chondres de type I

1 : valeurs obtenues sur les données expérimentales ; 2 : valeurs obtenues par l'ajustement des données à une loi Log-normale

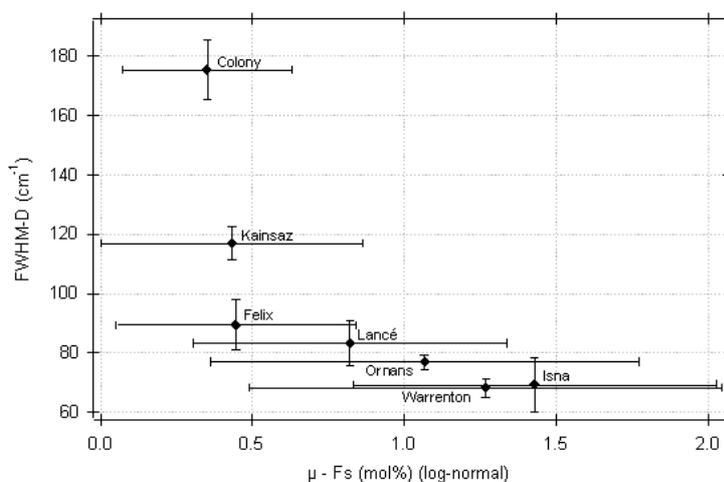


FIG. 6.1 – Paramètres structural (FWHM-D) et compositionnel (valeur moyenne et déviation standard de LogFs dans le pyroxène). La composition des phénocristaux d'olivine met en évidence la même série métamorphique que le degré d'ordre structural de la matière carbonée.

géométrie du milieu par exemple. La localisation des mesures n'a pas été référencée, il n'a donc pas été possible d'étudier un lien potentiel entre la composition du pyroxène et des paramètres texturaux tels la taille du grain. La présente étude est à considérer comme préliminaire et en supplément de l'étude plus approfondie de la structure de la matière organique. La diffusion étant un processus physique très complexe, sa compréhension détaillée nécessiterait une étude à part entière.

Différentes étapes peuvent être distinguées dans l'évolution de la composition des pyroxènes. Dans un premier temps, la variabilité compositionnelle de la ferrosilite diminue et la valeur moyenne de ferrosilite augmente avec un métamorphisme croissant. Ensuite, la variabilité de composition ayant atteint son maximum diminue, la valeur moyenne de ferrosilite continuant à augmenter jusqu'à la valeur équilibre.

Dans la série de chondrites CO3 considérées, la valeur moyenne de Fs et la déviation standard du LogFs mettent en évidence la hiérarchie suivante : Colony < Kainsaz < Felix < Lancé < Ornans < Warrenton < Isna. De Warrenton à Isna, l'hétérogénéité commence à diminuer, reflétant le fait que Isna est légèrement plus métamorphisée que Warrenton et presque équilibrée. Il est à noter que cette diminution ne peut être mise en valeur que par l'utilisation d'une distribution statistique adéquate. La hiérarchie mise en évidence est en accord avec le degré d'ordre structural de la matière organique (Fig. 6.1).

6.2.1.2 Composition des phénocristaux d'olivine

La zonation des phénocristaux d'olivine augmente avec un type pétrographique croissant dans les chondrites ordinaires (cf Chap. 5, Brearley and Jones (1998), Bonal et al. (2006b)). Parmi les chondrites CO3, les images en électrons rétrodiffusés des chondres de type I (Fig. 6.3) mettent en évidence différents groupes :

- dans ALHA 77307 et Colony, aucun enrichissement en fer n'est visible. Toutefois, ces deux chondrites sont susceptibles d'avoir subi de l'altération terrestre, qui peut perturber la composition élémentaire.

- dans Kainsaz et Felix, la zonation des phénocristaux d'olivine est fine mais systématique.

- dans Ornans et Lancé, la zonation est plus large, et les petits cristaux d'olivine en bordure des chondres peuvent être équilibrés. Dans certains chondres de Ornans, le fer a diffusé jusqu'au centre et la zonation des olivines paraît plus hétérogène que dans Lancé.

- les olivines de Warrenton et Isna apparaissent clairement plus enrichies en FeO que les autres chondrites. Une majorité d'olivines est notamment équilibrée dans Isna ; dans Warrenton la zonation des olivines est en revanche encore visible, les olivines n'étant pas enrichies en leur centre.

Ainsi la zonation des olivines met en valeur la hiérarchie suivante au sein des chondrites CO3 : ALHA 77307 - Colony < Kainsaz < Felix < Lancé < Ornans < Warrenton < Isna.

6.2.2 Pétrographie des phases minérales opaques

La pétrographie des opaques a initialement été développée pour les chondrites ordinaires. Cette technique est basée sur des observations en lumière réfléchie d'assemblages de minéraux opaques de métal-sulfure dont les phases en présence et les textures dépendent du degré métamorphique (Bourrot-Denise et al., 1997; Quirico et al., 2003). Les minéraux prédominants sont la troilite (FeS), la pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈), la kamacite (phase métallique pauvre en nickel) et la taenite (phase métallique riche en nickel).

6.2.2.1 Evolution dans les chondrites ordinaires

Semarkona (LL3.0) se distingue des autres chondrites ordinaires en ne présentant que des associations du type kamacite-pentlandite-troilite. Les sulfures et la kamacite sont finement liés par des frontières longues et irrégulières. A partir d'un type 3.1 le mélange kamacite-pentlandite-troilite est remplacé par l'association troilite-kamacite-taenite, seuls les effets texturaux sont alors pris en compte pour évaluer le degré métamorphique de l'objet. Les contacts entre phases métalliques et sulfurées deviennent progressivement linéaires jusqu'à des types 3.4-3.5. Au-delà d'un type 3.5, à l'extérieur des chondres, les phases métalliques coalescent indépendamment des phases sulfurées. De plus, les minéraux opaques perdent leur forme arrondie et deviennent plus anguleux. A partir d'un type 3.8, les grains de métal coalescent pour finalement former des inclusions plus grosses qu'initialement. A l'intérieur des chondres, la séparation progressive des phases métalliques et sulfurées est également observée.

6.2.2.2 Evolution dans les chondrites carbonées CO3

Les phases opaques les plus abondantes dans les chondrites carbonées CO3 sont la kamacite, la taenite et la troilite, qui sont présentes à l'intérieur des chondres, dans les anneaux autour des chondres et dans la matrice (Brearley and Jones, 1998). La similarité des phases opaques entre chondrites ordinaires et carbonées CO3 permet d'utiliser ce traceur métamorphique. L'altération terrestre éprouvée par les trouvailles empêche l'utilisation de ce critère sur ALHA 77307, Colony and Isna. Il faut également noter que les chocs sont susceptibles d'avoir modifié les relations entre les différentes phases présentes dans Isna et Lancé, dans lesquelles des associations eutectiques ont été observées.

A l'intérieur des chondres, une abondance croissante de sulfures est observée le long de la série : Ornans, Warrenton, Isna > Felix > Kainsaz. Dans les chondres de Kainsaz, seules les billes de minéraux

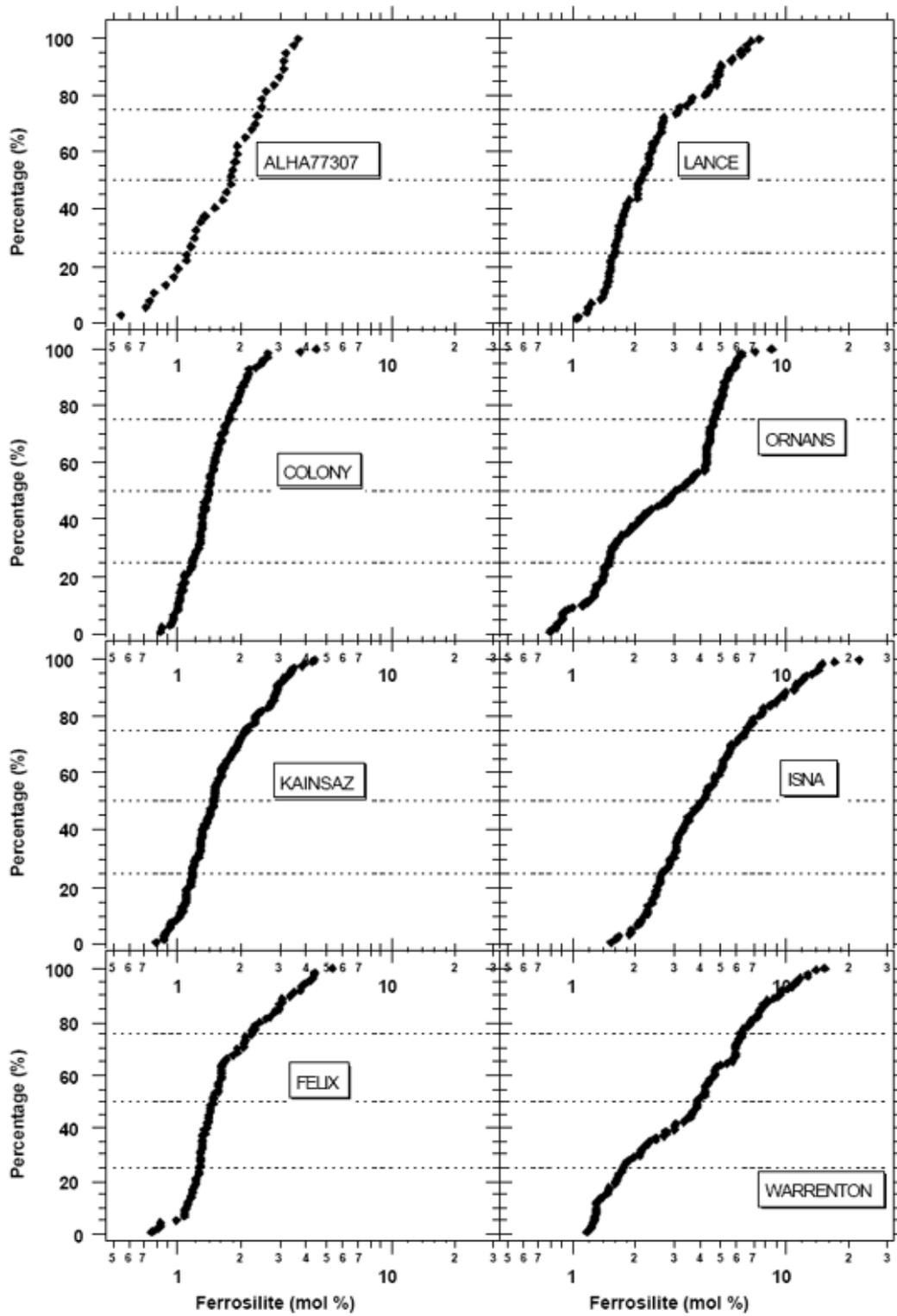


FIG. 6.2 – Distribution cumulées de la composition des pyroxènes

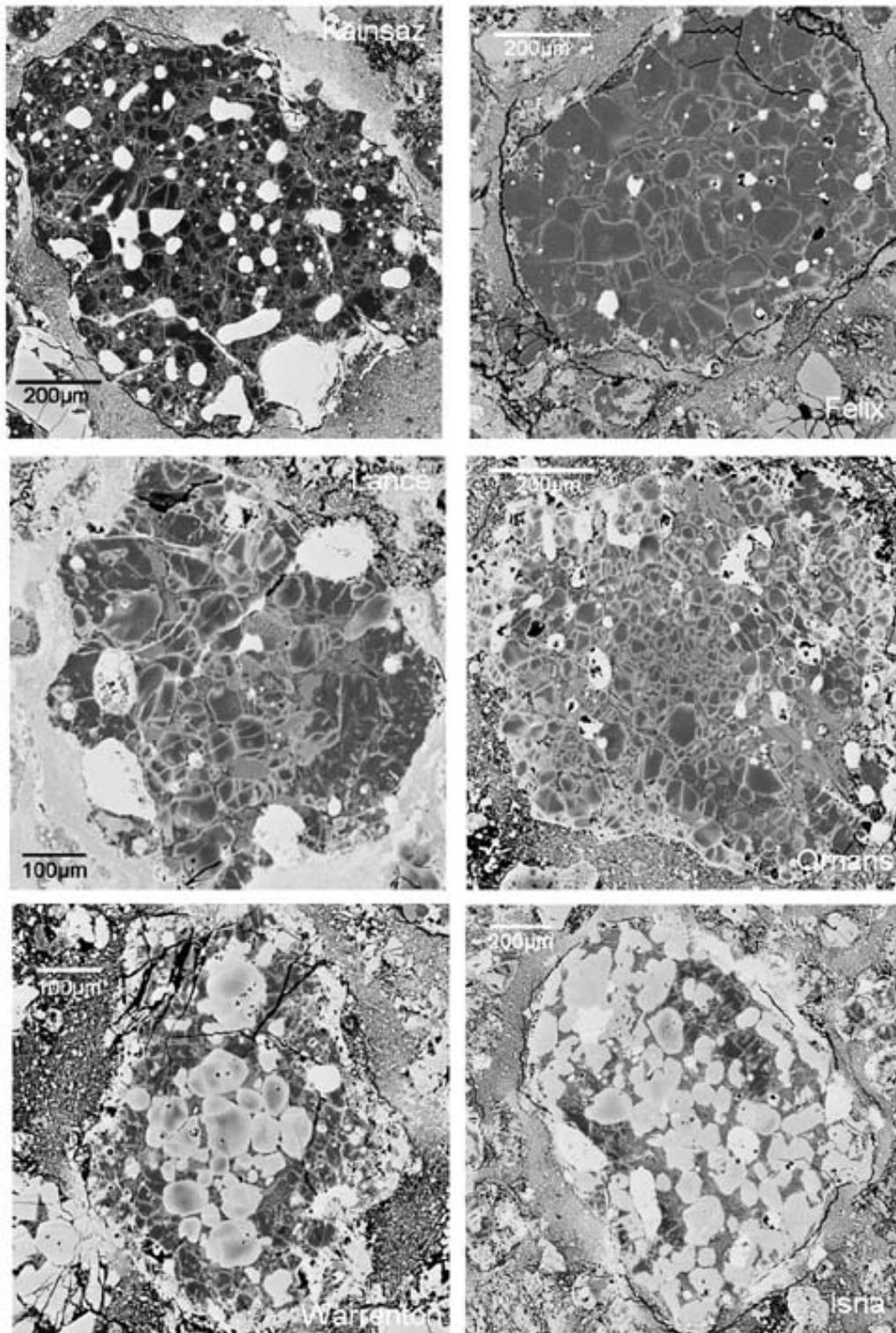


FIG. 6.3 – Images MEB de chondres de type I avec des phénocristaux d’olivine en contact avec la matrice (Kainsaz, x220 ; Felix, x250 ; Lancé, x330 ; Ornans, x270 ; Warrenton, x330 ; Isna, x160) ; la zonation des phénocristaux d’olivine dans les chondres de type I met en évidence la même série métamorphique que le degré d’ordre structural de la matière organique.

d'opaques en bordure de chondres comportent des traces de sulfures. Dans Felix, celles en bordure sont toutes sulfurées et dans Ornans, Warrenton et Isna, même les billes internes sont riches en sulfures.

A l'extérieur des chondres, les associations de minéraux opaques sont arrondies dans Kainsaz, Felix et Lancé alors qu'elles sont plus anguleuses dans Ornans, Warrenton et Isna. Les phases métalliques et sulfurées ne sont pas totalement séparées dans Ornans, contrairement à Warrenton et Isna.

Ces différentes observations révèlent la hiérarchie métamorphique suivante : Kainsaz < Felix - Lancé < Ornans < Warrenton < Isna.

6.3 Degré métamorphique des chondrites CO3

6.3.1 Attribution de nouveaux types pétrographiques

6.3.1.1 Degré structural de la matière organique

La même démarche que pour les chondrites carbonées CV3 (cf Chap. 5) a été adoptée pour attribuer des types pétrographiques aux chondrites CO3. Rappelons simplement ici qu'elle repose sur le degré d'ordre structural de la matière organique qui est représentatif du degré métamorphique subi par l'objet dans son ensemble : les hiérarchies métamorphiques établies à partir de ce traceur métamorphique et à partir des critères pétrographiques sont similaires. De plus, comme il a été montré au chapitre 4, le degré d'ordre structural de la matière organique peut être considéré comme un traceur métamorphique interclasse. Ainsi, des contraintes sur les types pétrographiques sont obtenues par comparaison avec les objets référents que sont les chondrites ordinaires.

La comparaison des paramètres spectraux FWHM-D (cm^{-1}) et I_D/I_G (Fig. 6.6) aboutit aux contraintes suivantes :

- ALHA 77307 apparaît comme la chondrite la plus primitive parmi les CO étudiées. Ses paramètres spectraux la place entre Semarkona (LL3.0) et Bishunpur (LL3.1). Ainsi, si un nombre doit lui être attribué, le plus juste serait peut-être 3.03 ; cette subdivision de l'échelle pétrographique a également été proposée par Grossman and Brearley (2005).

- Colony est très proche de Bishunpur (LL3.1), Kainsaz de Tieschitz (H/L 3.6) ; les types pétrographiques respectivement attribués sont donc 3.1 et 3.6. Les contraintes sur les types pétrographiques sont en accord avec celles établies à partir de l'abondance de la composante P3 (Fig. 6.5).

- L'estimation d'un type pétrographique pour Felix, Lancé, Ornans, Warrenton et Isna est plus difficile, ce qui est directement lié à linéarité de l'échelle pétrographique et aux différentes sensibilités des paramètres spectraux. En effet, tous ces objets sont situés entre Tieschitz (H/L 3.6) et Parnallee (LL 3.7). Or, la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande D est comparable entre Tieschitz (H/L 3.6) et Parnallee (LL3.7) ($54 cm^{-1}$) et entre Bishunpur (LL3.1) et Tieschitz (H/L 3.6) ($57 cm^{-1}$). L'échelle linéaire de 3.0 à 3.9 et en particulier l'échelon de 3.6 à 3.7 ne permet donc pas de rendre compte du niveau de sensibilité du traceur structural. Cela remet également en question les chondrites ordinaires référentes utilisées. En effet, la variation des paramètres spectraux FWHM-D et I_D/I_G est tellement large entre 3.6 et 3.7 qu'il est légitime d'imaginer que d'autres chondrites ordinaires de type 3.7 ne seraient pas au même endroit dans le graphe FWHM-D vs. I_D/I_G . Ainsi il a été choisi d'attribuer le type 3.6 à Felix, Lancé, Ornans en spécifiant l'ordre hiérarchique de la manière suivante : 3.6 (1), 3.6 (2) et 3.6 (3) respectivement. Warrenton et Isna ont été classifiées comme 3.7 (1) et 3.7 (2). Une sous-classification 3.62, 3.65... pourrait être imaginée mais la multiplication de sous-types ne paraît pas pertinente.

La structure de la matière organique polyaromatique aboutit donc à la hiérarchie métamorphique suivante :

ALHA 77307 (3.03) < Colony (3.1) < Kainsaz (3.6) < Felix 3.6 (1) < Lancé 3.6 (2) < Ornans 3.6 (3) < Warrenton 3.7 (1) < Isna 3.7 (2)

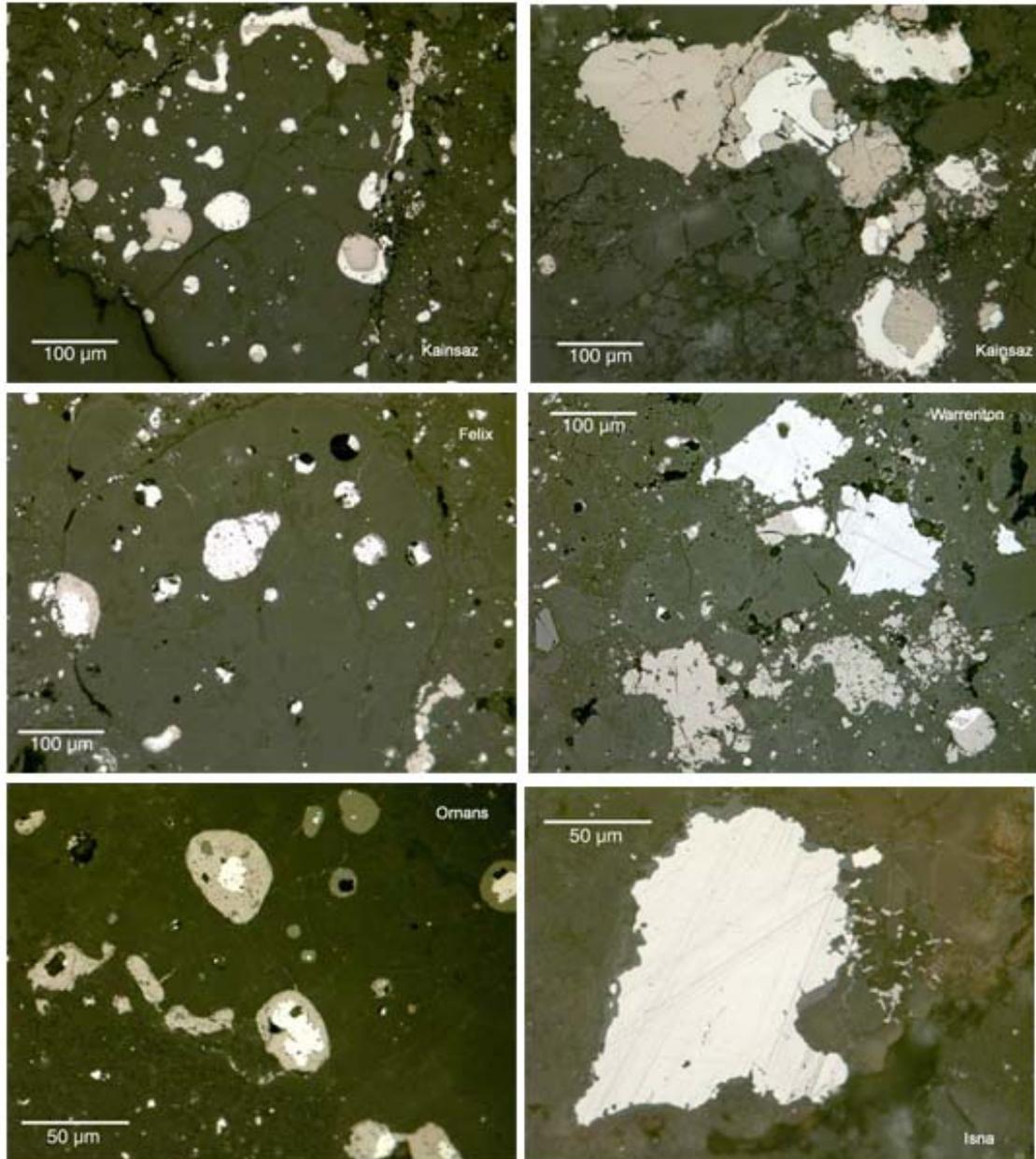


FIG. 6.4 – Pétrographie des opaques

Dans Kainsaz, seules les billes de minéraux d'opaques en bordure de chondres comportent des traces de sulfures. Dans Felix, celles en bordure sont toutes sulfurées et dans Ornans, même les billes internes sont riches en sulfures. A l'extérieur des chondres, les contacts entre phases minérales métalliques et sulfurées évoluent au cours du métamorphisme thermique

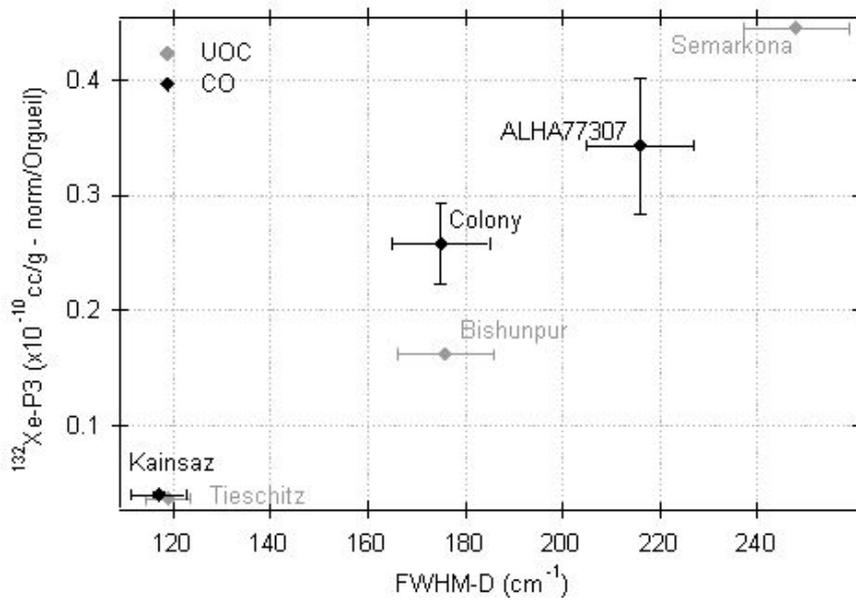


FIG. 6.5 – Concentration en P3 en fonction du traceur spectral FWHM-D

Les contraintes sur les types pétrographiques données par le degré d'ordre structural de la matière organique sont cohérentes avec celles données par l'abondance de la composante P3.

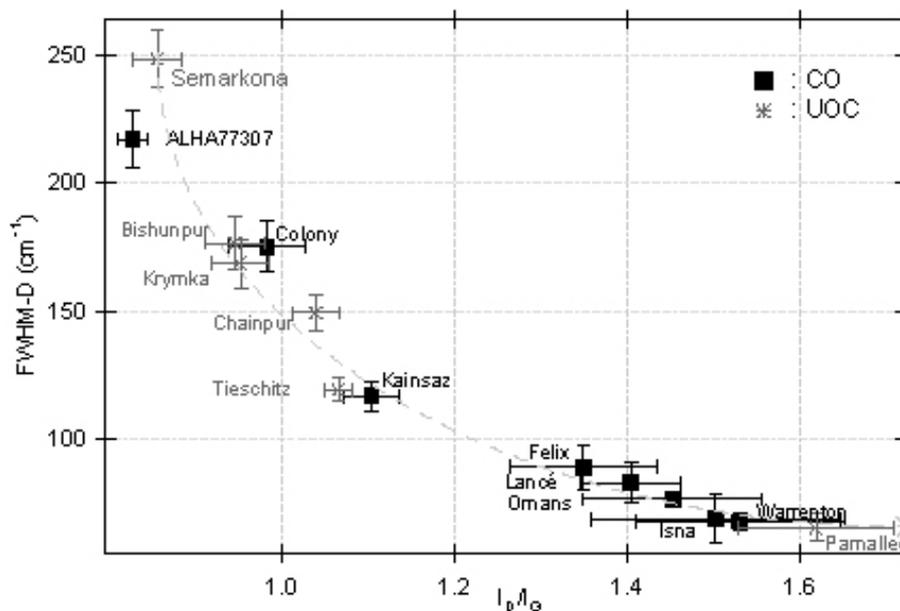


FIG. 6.6 – Comparaison des paramètres spectraux des chondrites ordinaires déséquilibrées et des chondrites carbonées CO3. La comparaison des paramètres spectraux des chondrites carbonées CO avec ceux des chondrites ordinaires permet d'obtenir des contraintes sur les types pétrographiques.

6.3.1.2 Sensibilité des traceurs métamorphiques

La hiérarchie métamorphique établie est en accord avec celles établies à partir des critères pétrographiques. Toutefois, les écarts relatifs entre chacune des chondrites varient en fonction du traceur métamorphique considéré. En effet :

- la structure de la matière organique ne permet pas de discriminer Warrenton et Isna. La faible statistique, ainsi que l'hétérogénéité potentielle du degré d'ordre structural de la matière organique, peuvent certainement expliquer en partie les barres d'erreur importantes reliées aux paramètres spectraux moyens. Mais la difficulté de distinguer des chondrites relativement métamorphisées peut également être inhérente à la technique. En revanche, la composition des silicates révèle qu'Isna est une météorite proche de l'équilibre, Warrenton étant moins métamorphisée.

- d'après la pétrographie des minéraux opaques et la composition des pyroxènes, Felix serait plus proche de Kainsaz que de Lancé en terme de degré métamorphique. Au contraire, d'après la structure de la matière organique, Felix, Lancé et Ornans sont trois chondrites se distinguant nettement de Kainsaz.

Les différents traceurs, structuraux et pétrographiques, n'ont donc pas tous la même sensibilité au degré métamorphique des objets ; d'où l'importance de multiplier les critères pour étudier le degré métamorphique d'un objet.

Cette étude sur les chondrites carbonées CO montre particulièrement les limitations de l'échelle pétrographique telle qu'elle est actuellement définie. Sa linéarité et la division en 10 sous-groupes ne permet pas de rendre compte des différences subtiles de degré métamorphique de ces chondrites. C'est en particulier le cas pour Felix, Lancé, Ornans, Warrenton et Isna que la spectrométrie Raman différencie mais qui sont toutes intermédiaires aux types 3.6 et 3.7. Ainsi, pour avoir une vue juste du degré métamorphique des objets, le plus pertinent serait peut-être de considérer directement la Fig. 6.6 pour avoir une évaluation plus fine des différences métamorphiques entre chaque météorite et de faire abstraction de l'échelle linéaire de 3.0 à 3.9.

6.3.2 Histoire thermique des chondrites CO : température et cinétique

D'après Keck and Sears (1987) et Sears et al. (1991) les chondrites carbonées CO auraient subi une histoire métamorphique différente des chondrites ordinaires. En effet, ces deux séries sont caractérisées par des propriétés de thermoluminescence induite différentes. Cette différence est interprétée par des températures de pic de métamorphisme plus faibles mais par un taux de refroidissement plus long (Sears et al., 1991; Keck and Sears, 1987). De ce fait, la température de transition de phase des feldspaths n'aurait pas été atteinte, d'où la présence du pic de thermoluminescence caractéristique des feldspaths de basse température. Mais le refroidissement étant plus lent, la cristallisation du feldspath aurait été d'autant plus longue, d'où une intensité de thermoluminescence induite plus grande pour les chondrites CO que pour les chondrites ordinaires.

Toutefois, le contrôle du signal de thermoluminescence n'étant pas clairement compris et défini, il est possible d'imaginer l'intervention d'autres paramètres que la cinétique de l'histoire thermique pour expliquer les différences observées entre chondrites ordinaires et carbonées. Ainsi, la présence de minéraux différents responsables de thermoluminescence, ou de feldspaths de composition différente pourrait également être responsable de variation du signal de TL. De plus, la différence de signal de thermoluminescence pourrait également s'expliquer par une température de pic de métamorphisme comparable entre chondrites ordinaires et carbonées, mais avec un refroidissement plus lent pour les carbonées. Une quantité plus importante de feldspath initialement sous forme haute température aurait ainsi pu être à nouveau transformée en feldspath de basse température (Guimon et al., 1995).

Dissocier les effets cinétiques des effets purement thermiques est très délicat. Toutefois, il semblerait que les effets de cinétiques soient négligeables sur la structure de la matière organique polyaromatique dans le cadre de temps d'évolution géologique et pour les matériaux les plus matures (cf Chap. 4, Beyssac et al. (2002)).

Parnallee est une chondrite ordinaire de type 3.7 qui est caractérisée par un degré d'ordre structural légèrement plus important qu'Isna, Warrenton et Allende. Le degré d'ordre structural de la matière organique permet de comparer directement le degré métamorphique des chondrites ordinaires et carbonées (cf Chap. 4); et dans cette gamme de maturité, il est principalement le reflet de la température de pic de métamorphisme (Beysac et al., 2002). Ainsi d'après le géothermomètre de Beysac et al. (2002), cette chondrite ordinaire aurait subi une température de pic de métamorphisme légèrement supérieure à 330°C, comme les chondrites carbonées Warrenton, Isna et Allende. Cette température apparaît particulièrement faible par rapport aux températures généralement attribuées aux chondrites ordinaires :

- Dodd (1969) a proposé la gamme de température 400-600°C pour les chondrites ordinaires de type 3. Mais l'auteur a lui-même souligné que ces températures étaient entachées de nombreuses incertitudes. Cette gamme de température est notamment en désaccord avec la température établie pour Semarkona (LL3.0) à partir du nickel dans la pentlandite : $\sim 230 \pm 20$ °C (Zanda et al., 1995).

- Guimon et al. (1985); Sears et al. (1980) ont proposé 500-600°C comme température de métamorphisme pour passer d'un type 3.5 à 3.6. Cette température est basée sur des variations de propriétés de thermoluminescence induite et correspond à la température de transition de phase de l'albite pure (Smith, 1972). Toutefois, la pertinence de cette température semble limitée. En effet, le contrôle des températures de transitions des plagioclases est complexe et dépend notamment de leur composition. Par exemple, un plagioclase de composition An_{25} a une température de transition entre 400 et 500°C, ce qui est bas par rapport à de l'albite pure qui a une température de transition à ~ 680 °C. Or la composition des feldspaths n'est pas connue dans les chondrites ordinaires (Brearley, 1990).

- Wlotzka (2005) a établi une gamme de température entre 625 et 683°C pour les chondrites ordinaires de types 3.7-3.8 avec une moyenne à 653 ± 20 °C pour celles de type L. Cette évaluation est largement supérieure à celle proposée dans le présent travail. Toutefois, plusieurs points de cette étude peuvent être discutés. Les températures proposées par Wlotzka (2005) correspondent à des températures d'équilibre de la réaction d'échange de Fe/Mg entre olivine et spinel riche en chrome. Ce thermomètre minéral a été utilisé par plusieurs auteurs. Il a notamment été montré que le coefficient de distribution $K_D = \frac{(Mg/Fe)_{olivine}}{(Mg/Fe)_{spinel}}$ à une température donnée dépend du rapport $\frac{Cr}{Cr+Al}$ dans le spinel. Ainsi $\ln K_D$ est corrélé de façon linéaire à $\frac{Cr}{Cr+Al}$, la position et la pente des droites de corrélation dépendant de la température d'équilibre. Plusieurs géothermomètres ont été développés pour cette réaction entre 700° et 1200°C. Ils n'ont été que très peu appliqués aux chondrites d'une part parce que les différentes calibrations données dans la littérature sont assez différentes les unes des autres et d'autres part, parce qu'ils sont calibrés pour une gamme de température très haute pour des chondrites de type 3. Le choix d'une calibration est assez délicat et de larges différences dans les estimations de température d'équilibre peuvent en découler. Wlotzka (2005) reconnaît lui-même que les températures chondritiques doivent être considérées avec précaution car elles dépendent fortement de la calibration dans la région des faibles températures, qui n'est pas accessible expérimentalement. Ainsi, l'estimation de température d'équilibre pour les chondrites 3.7-3.8 n'est pas convaincante.

- Brearley (1990) a étudié par microscopie électronique en transmission des agrégats riches en carbone de chondrites ordinaires de types 3.4-3.6. En utilisant le géothermomètre empirique de Rietmeijer and Mackinnon (1985), il montre que la gamme de température 400-600°C pour les types 3.0-3.5 est trop haute et qu'elle doit être réévaluée. Selon cet auteur, la graphitisation aurait lieu sur la gamme de température 300-450°C, ce qui revoit considérablement à la baisse l'échelle de température métamorphique connue par les chondrites ordinaires de type 3.

Ainsi la température de métamorphisme établie à partir du géothermomètre de Beysac et al. (2002) pour Parnallee reste inférieure à une majorité d'estimations. Toutefois, ces études ne déterminent pas de façon précise et robuste les températures de métamorphisme. Cela révèle toute la complexité de la détermination d'une température de métamorphisme d'objets dont les minéraux n'ont pas atteint l'équilibre. Les thermomètres basés sur l'étude de minéraux sont entachés de nombreuses incertitudes : les minéraux peuvent notamment avoir subi une rééquilibration pendant le refroidissement jusqu'à ce que la température de fermeture de la diffusion dans le minéral soit atteinte. En revanche, aucune modification du carbone ne peut avoir lieu lors du refroidissement du fait de l'irréversibilité des processus de graphi-

tisation. Ainsi, en prenant en compte les différentes incertitudes, la température établie pour Parnallee ne paraît pas totalement aberrante.

La présente étude ne permet pas de conclure de façon définitive sur une température de pic de métamorphisme différente ou au contraire semblable entre chondrites ordinaires et carbonées. Les arguments quant à une température de pic de métamorphisme inférieure et une vitesse de refroidissement plus lente apportés par l'ITL ne semblent que peu convaincants. Mais l'hypothèse d'une même température de pic de métamorphisme mais d'une cinétique de refroidissement différente semble tout-à-fait plausible. L'étude Raman demande encore à être approfondie pour fournir des contraintes plus robustes sur la température. Des effets catalytiques potentiels des minéraux au sein des chondrites par rapport aux métasédiments ou encore un effet mémoire du précurseur organique, par exemple, devront par la suite être pris en compte et évalués.

6.4 Altération aqueuse : intensité et contrainte temporelle

Des traces de l'altération aqueuse dans les chondrites CO sont reportées par plusieurs études. Des phyllosilicates ont ainsi été identifiés dans ALHA77307 (Brearley, 1993) et dans Lancé (Keller and Buseck, 1990b). La présence de phyllosilicates n'a pas été notée dans les matrices de Kainsaz et de Warrenton, mais des oxydes riches en Fe^{3+} y ont été observés (Keller and Buseck, 1990b). Lancé apparaît comme la chondrite CO3 ayant le plus subi d'altération aqueuse, avec une minéralogie altérée semblable à la chondrite CV oxydée Mokoia (Keller and Buseck, 1990b). La quantité d'eau dans Lancé est beaucoup plus importante que dans les autres CO3, dans lesquelles elle décroît de Ornans, Kainsaz, Felix, Warrenton à Isna respectivement (McSween (1977a), Fig. 6.7).

Toutes les chondrites carbonées CO ont subi du métamorphisme thermique, rendant d'autant plus difficile l'évaluation du degré d'altération aqueuse : les minéraux hydratés sont en effet susceptibles d'avoir subi de la déshydratation. Il peut être ainsi difficile d'obtenir des indices sur la minéralogie hydratée initiale et sur l'ampleur et la nature du changement aqueux.

6.4.1 Fayalite et teneur en eau

Dans le chapitre précédent, il a été montré que la composition des grains d'olivine dans la matrice est non seulement sensible au métamorphisme thermique, mais également à l'intensité de l'altération aqueuse. En particulier, la dispersion compositionnelle de l'olivine apparaît sensible à la position temporelle de l'altération aqueuse par rapport au pic de métamorphisme thermique (Bonal et al., 2006b).

La composition des grains d'olivine de la matrice est corrélée avec le degré métamorphique de ALHA 77307, Kainsaz, Ornans et Warrenton (Brearley and Jones (1998), Fig. 6.8). Ainsi si ces chondrites ont subi de l'altération aqueuse sur leur corps parent, elle a eu lieu avant le pic de métamorphisme.

D'autre part, la concentration globale en eau n'est pas corrélée avec le degré métamorphique des objets (Fig. 6.7). Isna est une trouvaille. Ainsi, l'érosion terrestre pourrait avoir eu une conséquence directe sur sa teneur en eau et ne sera donc pas considérée par la suite. Si l'on considère uniquement Kainsaz, Felix et Warrenton, il y a une corrélation approximative entre la teneur en eau et le degré métamorphique, ce qui suggère que ces trois chondrites aient subi un événement aqueux comparable. En revanche, le pourcentage en eau résiduelle dans Ornans et Lancé semblent indiquer qu'elles ont subi un degré d'altération aqueuse plus élevé que les autres chondrites CO. Toutefois, la teneur en fer de la fayalite dans la matrice étant en accord avec le degré métamorphique, l'altération aqueuse subie par Ornans a certainement eu lieu avant le pic de métamorphisme thermique.

Lancé est caractérisée par une composition des olivines de la matrice beaucoup plus large que Kainsaz, Ornans et Warrenton (Itoh and Tomeoka, 2003). Cette large variabilité compositionnelle des olivines de la matrice de Lancé témoigne d'un événement aqueux postérieur au pic de métamorphisme thermique. Si le pic de métamorphisme thermique avait été atteint après l'épisode aqueux, la composition des olivines aurait été plus homogène, notamment que Kainsaz. Cette interprétation est également en accord

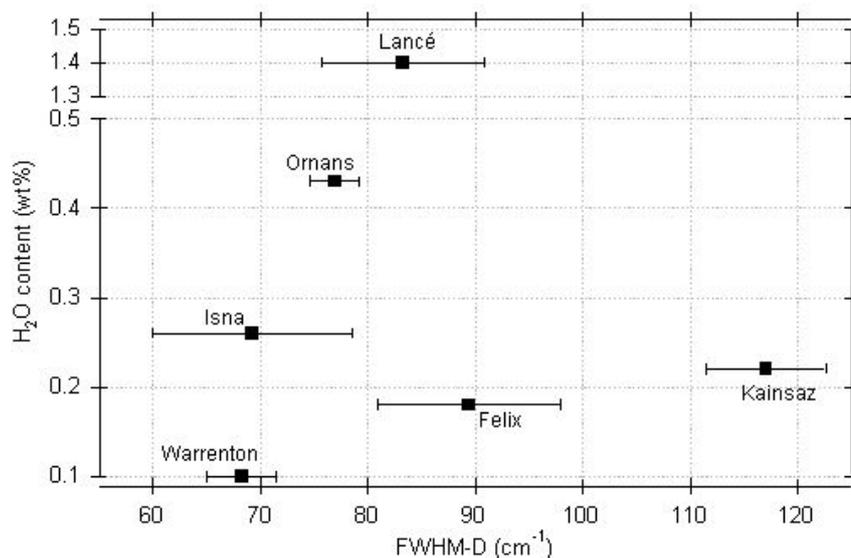


FIG. 6.7 – Concentration en eau en fonction du degré métamorphique.

La cassure dans l'échelle verticale est à noter : la quantité d'eau dans Lancé est beaucoup plus importante que dans les autres chondrites CO3.

avec la concentration globale en eau particulièrement élevée dans Lancé (Fig. 6.7) et sa minéralogie hydratée similaire à celle de la chondrite CV Mokoia.

6.4.2 Altération aqueuse et thermoluminescence

L'intensité de l'altération aqueuse peut également être discutée en comparaison aux chondrites carbonées CV3. Comme il a été montré au chapitre précédent, ces chondrites forment une classe très hétérogène et complexe d'objets (e.g. McSween, 1977b). Elles présentent des diversités minéralogiques, pétrologiques et chimiques considérables en comparaison des chondrites CO3 (McSween, 1977a). Une telle hétérogénéité peut être interprétée comme le résultat de processus astéroïdaux, dont différentes intensités du métamorphisme thermique et d'altération aqueuse (e.g. Krot et al., 1995; Bonal et al., 2006b; Kojima and Tomeoka, 1996).

Les types pétrographiques des chondrites CV3 oxydées ont été systématiquement sous-estimés par cette technique (cf Chap. 5), ce qui n'est pas le cas pour les chondrites CV3 réduites. Cette différence a été interprétée comme une conséquence de l'altération aqueuse. En effet, cet épisode post-accrétion peut dissoudre les verres et les feldspath de la mésostase des chondres. Les propriétés de thermoluminescence induite, à partir desquelles les types pétrographiques ont été définis, varient en conséquence.

Dans les chondrites CO3, la thermoluminescence induite sous-estime systématiquement les types pétrographiques, mais la hiérarchie métamorphique établie est en accord avec le degré structural de la matière organique et les différents traceurs spectraux. Ceci tend à montrer que l'ampleur de l'altération aqueuse dans les chondrites CO3 est plus faible que dans les chondrites CV3.

6.5 Le paradoxe d'Ornans aboli

Dans le premier papier général dédié aux chondrites carbonées CO, McSween (1977a) soulignait que selon ses propriétés chimiques (abondances en volatiles, quantité de carbone) Ornans apparaissait comme un objet plus métamorphisé que selon ses propriétés pétrographiques. McSween a considéré trois degrés de métamorphisme allant croissant de I à III. Ainsi selon la quantité de carbone et de gaz nobles primordiaux (Ar, Xe, Kr, Ne), Ornans serait de degré métamorphique III alors qu'elle apparaîtrait de degré métamorphique II selon des critères pétrographiques. Plus récemment, Greenwood and Franchi (2004) ont à nouveau souligné que Ornans a beaucoup moins de carbone dans sa matrice que son type

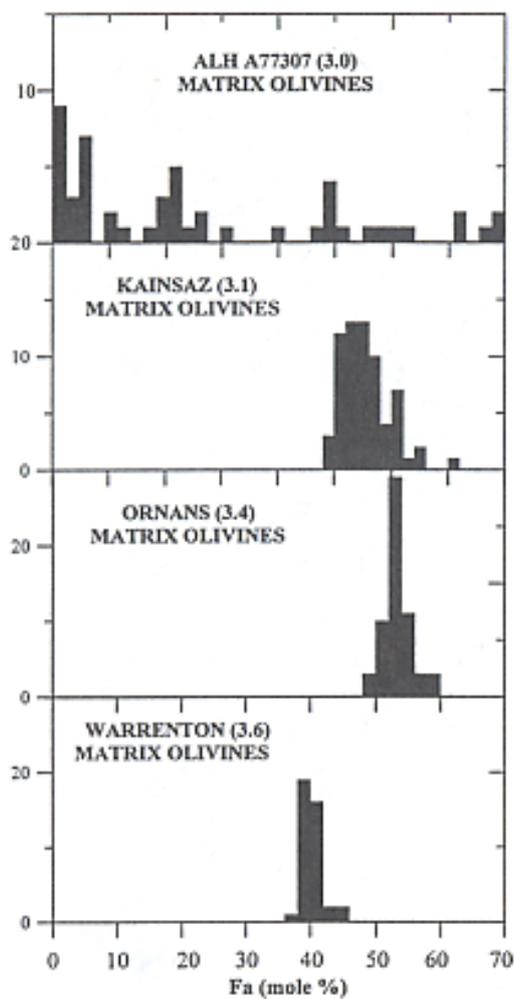


FIG. 6.8 – Composition de l'olivine de la matrice de chondrites carbonées CO3.
La composition des grains d'olivine dans la matrice évolue le long de la série métamorphisme
ALHA77307-Kainsaz-Ornans-Warrenton.

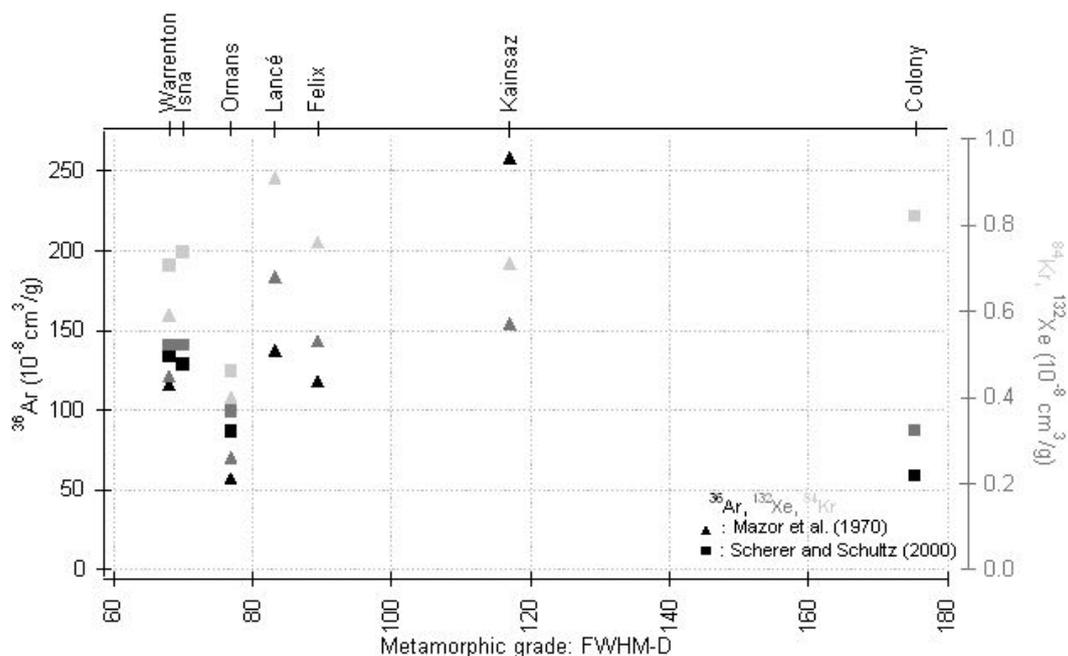


FIG. 6.9 – Concentration en gaz nobles en fonction du degré métamorphique des chondrites CO3.

La concentration totale en gaz nobles diminue avec un degré métamorphique croissant mais ce n'est pas un traceur métamorphique précis.

pétrographique ne le laisse supposer. La chondrite carbonée Ormans apparaîtrait ainsi comme un objet paradoxal.

6.5.1 Métamorphisme et concentration totale en gaz nobles

Les concentrations en gaz nobles ^{36}Ar , ^{132}Xe , ^{84}Kr des différentes chondrites étudiées n'apparaissent pas corrélées au degré métamorphique des chondrites CO3 (Fig. 6.9). Ce résultat est en désaccord avec de précédentes études (Marti, 1967; Mazor et al., 1970; Scherer and Schultz, 2000), ce qui peut s'expliquer par l'absence jusqu'à présent de paramètres précis et fiables d'évaluation du degré métamorphique.

Les résultats de la présente étude montrent que l'abondance totale en gaz nobles dans les chondrites n'est pas simplement contrôlée par le métamorphisme thermique, ce qui n'est pas totalement surprenant. En effet, il conviendrait tout d'abord de prendre en compte les proportions relatives en matrice de chacune des chondrites. De plus, les gaz nobles primordiaux piégés dans les chondrites se distribuent en différentes phases telles les phases dites planétaires P1, P3, P6 ou encore des phases piégées dans des grains présolaires comme HL (nomenclature explicitée dans Huss and Lewis (1994b)). Or ces composantes gazeuses ont des comportements différents face au métamorphisme : Huss and Lewis (1994a) ont démontré que la composante P3 est le meilleur traceur métamorphique parmi les différentes phases gazeuses. En revanche, l'abondance de la composante P1 ne semble pas corrélée au degré de métamorphisme thermique (Fig. 6.10). De plus, une grande variation des évaluations des concentrations en gaz nobles est à noter entre plusieurs études (cf Fig. 6.9).

Schématiquement, la concentration totale en gaz nobles diminue avec un degré métamorphique croissant mais ce n'est pas un traceur métamorphique précis.

6.5.2 Métamorphisme et teneur en carbone

La quantité de carbone est souvent utilisée comme un indicateur du métamorphisme thermique dans les chondrites (e.g. Sears et al., 1991). Sur la Fig. 6.11, les quantités de carbone pour différentes séries chondritiques sont tracées en fonction du traceur spectral Raman FWHM-D (cm^{-1}). Les quantités de

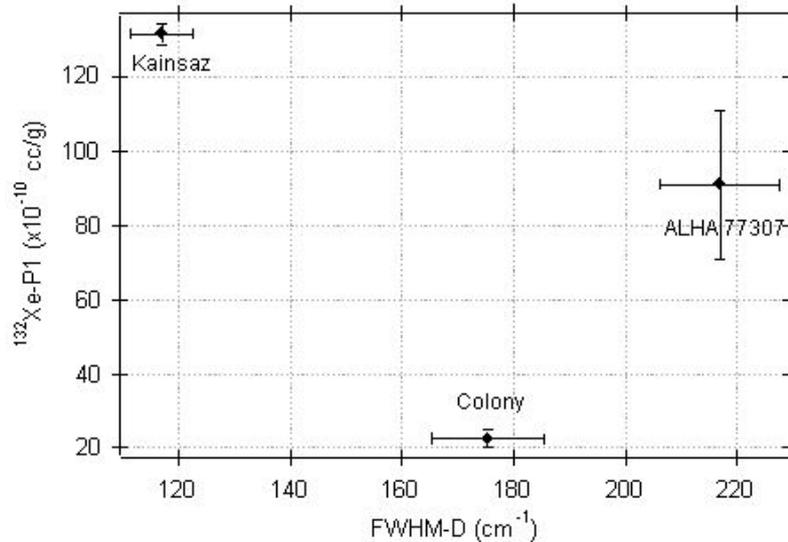


FIG. 6.10 – Abondance de la composante P1 en fonction du degré métamorphique de ALHA 77307, Colony et Kainsaz.

Les gaz nobles primordiaux se distribuent en différentes composantes, telle la composante P1 (Huss et al., 2003) dont l'abondance n'apparaît pas corrélée au degré métamorphique des objets.

carbone dans les différentes météorites sont issues de Dodd et al. (1967); Gibson et al. (1971); Kerridge (1985); Jarosewich (1990) et les fractions de matrice utilisée pour la normalisation sont celles déterminées par McSween (1977a,b) (remarque : aucune valeur numérique de la quantité de matrice dans Chainpur n'a été trouvée, elle n'apparaît donc pas sur la Fig. 6.11b).

Ces figures montrent que la quantité de carbone, normalisée à la quantité de matrice présente dans les objets, est grossièrement corrélée au degré métamorphique. Toutefois, elle ne peut pas être considérée comme un traceur fin du métamorphisme thermique des chondrites. De plus, il est à noter qu'une majorité d'auteurs utilise la quantité de carbone non normalisée à la matrice comme traceur métamorphique, qui n'est pas corrélée au degré métamorphique des chondrites (Fig. 6.11a).

Ainsi les deux principaux paramètres qualifiant Ornans d'objet paradoxal s'avèrent n'être en réalité que faiblement corrélés au degré métamorphique des chondrites. A partir des données nouvellement établies au cours de cette thèse, il apparaît donc finalement que la chondrite Ornans n'est pas un objet paradoxal.

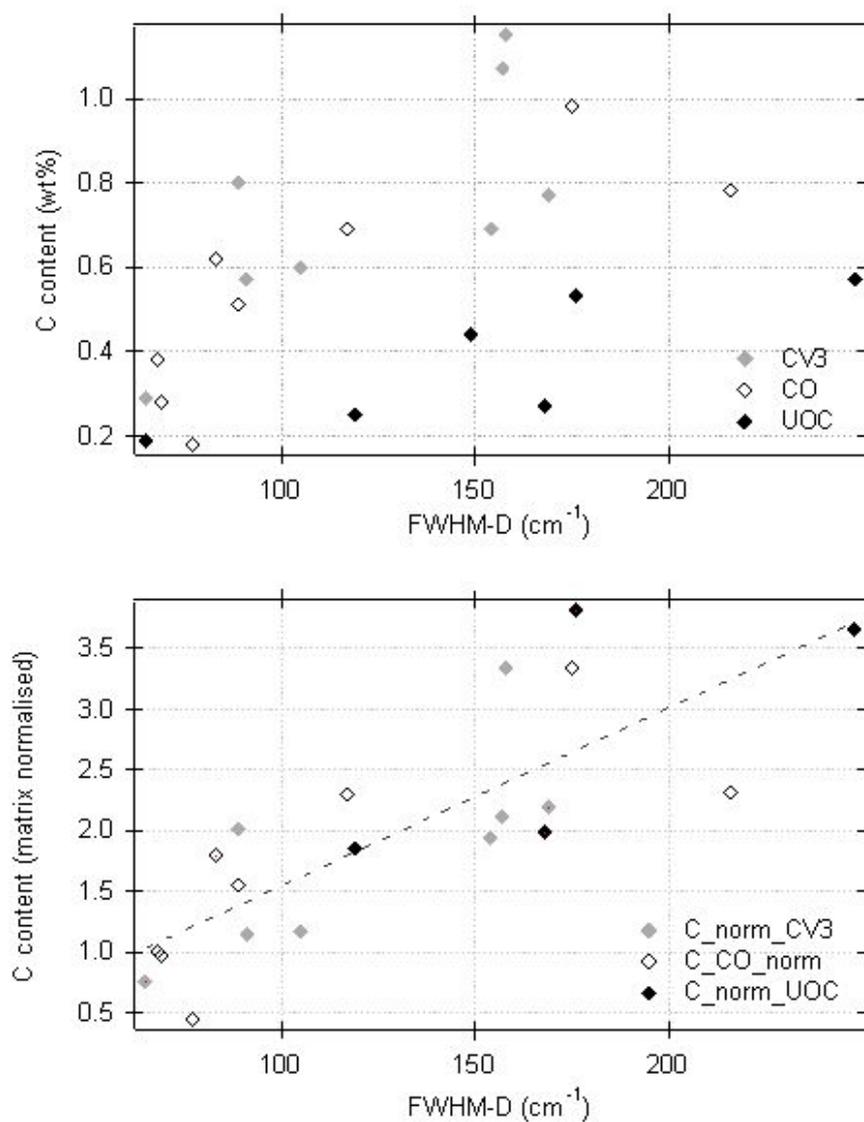


FIG. 6.11 – Quantité de carbone en fonction du degré d'ordre structural de la matière organique

La quantité de carbone non normalisée par rapport à la matrice n'est pas corrélée au degré métamorphique des objets. La quantité de carbone normalisée par rapport à la matrice ne varie que grossièrement avec un degré métamorphique croissant.

Processus post-accretion et composition isotopique

La matière organique polyaromatique présente dans les chondrites est caractérisée par des anomalies isotopiques : elle est enrichie en azote (^{15}N) et en deutérium par rapport à la nébuleuse protosolaire et par rapport à des objets terrestres (e.g. Robert, 2002). Son origine est actuellement débattue. Principalement deux écoles sont en opposition : la première lui attribue une origine solaire (Robert, 2002; Remusat et al., 2006) et la seconde une origine interstellaire (e.g. Alexander et al., 1998; Busemann et al., 2006). Les chondrites sont des roches qui ont subi des processus post-accrétion sur leur corps parent astéroïdal. En particulier, il a été montré dans les chapitres précédents que le métamorphisme thermique induit des modifications structurales de la matière organique polyaromatique. Les processus secondaires sont donc susceptibles de modifier aussi sa composition isotopique. La compréhension et la prise en compte des effets induits par les processus post-accrétion sur la composition isotopique est indispensable afin d'obtenir des contraintes à inclure dans les modèles de formation de la matière organique.

Dans la présente étude, les indicateurs de métamorphisme thermique et d'altération aqueuse sont mis en relation avec la composition isotopique (D et ^{15}N) de la matière organique insoluble de plusieurs chondrites. Les indicateurs d'altération aqueuse sont issus de nombreux travaux disponibles dans la littérature (e.g. Brearley and Jones, 1998). Les indicateurs de métamorphisme thermique sont constitués par le degré d'ordre structural de la matière organique insoluble acquis au cours de cette thèse. Les données isotopiques ont pour la plupart été obtenues à partir de la littérature (e.g. Robert, 2000; Alexander et al., 1998), à l'exception de la chondrite carbonée Leoville (CV3) qui a fait l'objet de mesures au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques à Nancy en collaboration avec J. Aléon.

Dans ce chapitre, les différents modèles de formation de la matière organique proposés dans la littérature et les caractéristiques isotopiques des chondrites sont résumés. Dans un second temps, il est montré que les processus post-accrétion peuvent induire des variations de la composition isotopique en deutérium et azote (^{15}N). Ces observations conduisent à une discussion sur l'origine de la matière organique. Une origine interstellaire est favorisée et l'origine solaire défendue par Remusat et al. (2006) est discutée.

7.1 Composition isotopique des chondrites

Tous les enrichissements en deutérium δD sont donnés en référence à $\delta D_{SMOW} = 1.5575 \times 10^{-4}$ et les enrichissements en azote $\delta^{15}N$ en référence au rapport isotopique dans l'atmosphère terrestre ($^{15}N/^{14}N = 1/272$) suivant le formalisme suivant :

$$\delta Y(\text{‰}) = \left(\frac{Y/X_{mes}}{Y/X_{ref}} - 1 \right) \times 1000$$

avec Y et X deux isotopes, Y/X_{mes} = rapport isotopique mesuré et Y/X_{ref} = rapport isotopique de référence.

Les valeurs référentes à la nébuleuse protosolaire sont les suivantes : $(D/H)_{PSN} = 21 \pm 5 \times 10^{-6}$ soit $\delta D = -840 \pm 30\text{‰}$ (Geiss and Gloecker, 1998) et $^{15}N/^{14}N = 2.39 \pm 0.32 \times 10^{-3}$ soit $\delta^{15}N = -350 \pm 100\text{‰}$ (Owen et al., 2001).

7.1.1 Une contrainte aux modèles de formation

La synthèse de la matière organique polyaromatique présente dans les chondrites n'est que peu comprise : aucun des modèles de formation proposés ne permet de rendre compte de toutes les caractéristiques moléculaires et isotopiques observées. Les modèles attribuant une origine solaire et interstellaire à la matière organique sont présentés successivement.

Une origine solaire de la matière organique chondritique a été l'hypothèse la plus défendue jusqu'au début des années 80. Différents voies synthétiques ont alors été proposées.

Les synthèses de type Fischer-Tropsch (FT) - synthèses catalysées par des minéraux (tels la magnétite ou les phyllosilicates) de molécules organiques à partir de CO, H_2 et NH_3 (e.g. Anders et al., 1973) permettent de reproduire la fraction organique aliphatique soluble. De récents travaux confirment en effet que ce type de synthèse a pu être efficace dans la nébuleuse solaire (Kress and Tielens, 2001). Il a alors été suggéré que la matière organique aromatique insoluble se soit formée par altération pyrolytique du matériel aliphatique produit par ce type de réactions dans la nébuleuse solaire (Anders et al., 1973; Hayatsu et al., 1977; Hayatsu and Anders, 1981). Toutefois, de nombreuses preuves minéralogiques et pétrographiques démontrent que les minéraux (magnétite et phyllosilicates) considérés comme des catalyseurs des réactions de Fischer-Tropsch se sont formés via des processus secondaires sur le corps parent astéroïdal des chondrites et n'étaient pas présents dans la nébuleuse solaire (e.g. Tomeoka, 1990).

Des modèles de synthèse organique par décharge électrique (synthèse de type Miller-Urey sur des molécules simples HCN, H_2O , CH_4 , NH_3 ; Miller et al., 1976), par irradiation UV (Sagan and Khare, 1979) ou encore par condensation à haute température (900-1100K, Morgan et al., 1991) ont également été proposés. Mais les synthèses de Miller-Urey et l'irradiation UV ne permettent pas de synthétiser un matériel macromoléculaire aussi aromatique que la molécule chondritique (Hayatsu and Anders, 1981). Enfin, même si une condensation à haute température permet de produire du matériel avec une aromaticité satisfaisante, la cinétique de synthèse est trop lente : le maintien de la température élevée requise n'est que peu probable dans la région de formation des chondrites.

La composition isotopique des chondrites est peut-être la contrainte la plus forte pour les modèles de formation de la matière organique chondritique. Elle est enrichie en deutérium et en azote (^{15}N) (Robert and Epstein, 1982; Yang and Epstein, 1983; Kerridge, 1983, 1985; Kerridge et al., 1987; Alexander et al., 1998) par rapport à la nébuleuse protosolaire et aux objets terrestres (cf Tab. 1.4; Chap.1). La matière organique des chondrites carbonées CI, CM, CR et des chondrites ordinaires est ainsi caractérisée par des enrichissements en deutérium pouvant atteindre $\delta D = 3200\text{‰}$ (e.g. Kolodny et al., 1980; Robert and Epstein, 1982; Kerridge, 1983; Yang and Epstein, 1983) et par des enrichissements en azote jusqu'à $\delta^{15}N = 160\text{‰}$ (e.g. Kerridge, 1983; Robert and Epstein, 1982). Généralement, les anomalies isotopiques δD et $\delta^{15}N$ sont plus marquées dans les composés insolubles que dans la fraction soluble. Toutefois, certains composés solubles peuvent également être très anormaux isotopiquement (e.g. Epstein et al., 1987; Pizzarello et al., 1994). Ces niveaux d'enrichissements isotopiques en deutérium et azote, ainsi que la gamme de variation isotopique observée dans les chondrites, ne peuvent être produits par aucun des scénarios de synthèse proposés dans le système solaire.

De récents papiers (Robert, 2002; Remusat et al., 2006) sont en faveur d'une origine solaire de la matière organique polyaromatique et des enrichissements isotopiques mesurés. Ces papiers ne débattent pas des voies de synthèse de la matière organique mais considèrent uniquement l'origine des anomalies isotopiques. A partir de l'hétérogénéité isotopique moléculaire ils mettent à mal l'hypothèse interstellaire suivant une démarche qui sera discutée dans la suite de ce chapitre.

La composition isotopique de la macromolécule organique des chondrites laisse suggérer à une ma-

porité d'études une origine interstellaire à au moins une fraction de cette macromolécule (e.g. Robert and Epstein, 1982; Kerridge, 1983; Alexander et al., 1998; Sandford et al., 2001; Busemann et al., 2006). L'interprétation classique de l'origine de l'enrichissement en deutérium est qu'il résulte de réactions ions-molécules dans le milieu interstellaire (Geiss and Reeves, 1981; Dalgarno and Lepp, 1984). D'autres processus pourraient également être pris en compte : (i) réactions grains-gaz à basse température, (ii) photodissociation en phase gazeuse ou encore (iii) photolyse de glaces riches en deutérium par irradiation UV (Sandford et al., 2001). L'hypothèse interstellaire permet d'expliquer les forts enrichissements isotopiques observés au sein des chondrites. Il sera montré dans la suite de ce chapitre que la prise en compte des processus secondaires - notamment sur le corps parent astéroïdal - permet d'expliquer les variabilités isotopiques entre chondrites et peut-être au sein d'une même chondrite.

Le modèle interstellaire est séduisant car il permet d'expliquer la composition isotopique des chondrites, ce qui avait auparavant mis à mal le modèle solaire. Toutefois, de nombreux points demandent encore à être approfondis avant d'avoir un modèle de formation de la matière organique chondritique rendant totalement compte de ses caractéristiques moléculaires et isotopiques. Le rapport D/H mesuré dans les molécules du milieu interstellaire (MIS) est par exemple plus élevé ($2000 < D/H_{MIS} (\times 10^{-6}) < 60000$ soit $11900 < \delta D_{MIS} (\text{‰}) < 384200$; e.g. Robert (2000)) que les enrichissements mesurés dans les chondrites ; ce qui représente un des arguments majeurs des opposants à une origine interstellaire des précurseurs de la matière organique chondritique. Toutefois, en prenant en compte les valeurs maximales mesurées (« hotspots ») au sein des chondrites (e.g. $\delta D = 19400 \pm 4600 \text{‰}$, GRO 95577 (CR1) Busemann et al., 2006) et non les compositions isotopiques globales ($\delta D = 2973 \text{‰}$, GRO 95577 (CR1) Alexander et al., 1998), cette différence n'est plus aussi conséquente. De nombreux processus peuvent potentiellement altérer la composition isotopique initiale des chondrites : de l'incorporation dans la nébuleuse protosolaire aux processus sur le corps parent. Le facteur 10 de différence isotopique entre hotspot et MIS laisse en effet envisager que des processus, autres que les altérations secondaires sur le corps parent des chondrites, aient pu provoquer des transferts isotopiques. Du chauffage nébulaire, qui est envisagé par certains auteurs à partir de l'abondance de gaz nobles au sein de phases présolaires (Huss et al., 2003), pourrait ainsi être considéré.

Il faut également souligner les différences entre les molécules organiques aromatiques observées dans le milieu interstellaire et la macromolécule polyaromatique chondritique. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont observés dans le milieu interstellaire par spectroscopie infrarouge : la bande à $3.3 \mu\text{m}$ est en effet attribuée au mode d'élongation C-H de ces HAP et même si la détermination de leur taille fait encore l'objet d'un débat, ils apparaissent systématiquement plus gros que les assemblages de cycles aromatiques observés dans les chondrites : de 80 à 200 atomes de carbone selon Allamandola et al. (1989) et un assemblage minimum de 60 atomes proposé par Geballe et al. (1994). La préservation des petits assemblages de cycles aromatiques au sein des chondrites et non dans le MIS est expliquée par Derenne et al. (2005) par une protection à la photo-dissociation UV en surface du disque proto-planétaire via une accumulation des cycles aromatiques sur des grains.

7.1.2 Enrichissements et variabilités isotopiques

Les chondrites sont caractérisées par leur grande variabilité isotopique : l'enrichissement en deutérium et en azote (^{15}N) de la matière organique insoluble varie entre classe chimique de chondrites et au sein d'une même classe (Kerridge, 1983; Yang and Epstein, 1983; Alexander et al., 1998) (cf Tab. 1.4, Fig. 7.1). Depuis l'avènement des techniques micrométriques, des enrichissements à l'échelle du micron ont également été mesurés : de très forts enrichissements en deutérium (δD jusqu'à 25000‰) et en azote ($\delta^{15}\text{N}$ jusqu'à 1500‰) sont ainsi présents dans la météorite Murchison (CM2) (e.g. Busemann et al., 2006). Dans la suite le terme « hotspot » communément employé par la communauté sera utilisé pour désigner ces zones micrométriques fortement enrichies.

La majorité des études détermine la composition isotopique de la macromolécule organique polyaromatique dans son ensemble. Seules quelques études ont réalisé une analyse moléculaire spécifique de composés obtenus par dégradation thermique et chimique de l'IOM (Sephton et al., 2000; Remusat et al., 2006). Ces études montrent que le deutérium n'est pas uniformément réparti au sein de la macromolécule

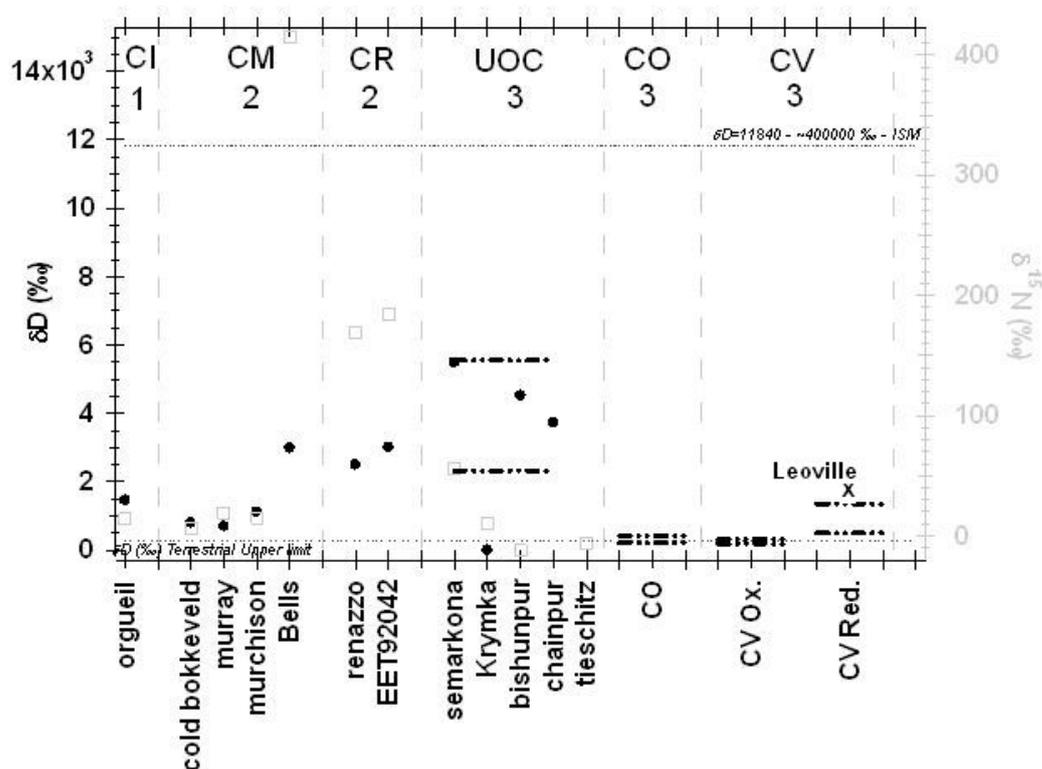


FIG. 7.1 – Composition isotopique (D et ^{15}N) de la matière organique chondritique

Au cours de cette thèse, seule la chondrite Leoville a fait l'objet de mesures isotopiques (en collaboration avec J. Aléon). Cette figure met en évidence la variabilité isotopique qui caractérise la matière organique insoluble des chondrites.

organique et révèlent ainsi une nouvelle échelle de l'hétérogénéité isotopique.

Les compositions isotopiques des chondrites sont attribuées à un mélange de 1) une composante nébulaire et 2) de molécules issues du nuage moléculaire parent et enrichies en D ou ^{15}N par la chimie interstellaire. L'hétérogénéité de la composition isotopique (D et ^{15}N) de la matière organique chondritique peut alors s'expliquer par :

1) un effet source : mélange hétérogène des matériaux solaires et présolaires dans la zone de formation des chondrites

2) des transferts isotopiques variables provoqués par différentes intensités des effets secondaires

Le terme de « transfert isotopique » est ici utilisé au sens large pour rendre compte à la fois des réactions d'échanges isotopiques réversibles et irréversibles faisant appel à des réactions chimiques induisant des ruptures de liaison (e.g. Schimmelmann et al., 2001).

Le rapport « nanodiamants / C organique » apparaît sensiblement constant dans les chondrites ordinaires et à enstatite, ce qui suggère que toutes les chondrites ont acquis un matériau organique comparable (Alexander et al., 1998). De plus, la caractérisation structurale de la matière organique insoluble réalisée dans le présent travail renforce cette hypothèse en démontrant la similarité structurale et chimique des précurseurs organiques des chondrites carbonées CV, CO et des chondrites ordinaires (cf Chap. 4). Ainsi il semble que l'hypothèse d'effet source ne puisse rendre compte que très partiellement de la variabilité isotopique observée. La seconde hypothèse est ainsi privilégiée. Alexander et al. (1998) ont montré que les processus post-accrétion sont susceptibles d'avoir perturbé la composition isotopique de l'azote et définissent alors un modèle où la matière organique est d'origine interstellaire et ainsi caractérisée par de forts enrichissements isotopiques initiaux. Les chondrites auraient accréte une matière organique comparable à celle de Renazzo (CR2) et leurs caractéristiques isotopiques auraient été modifiées par les processus post-accrétion.

7.2 Effets des processus géologiques sur la composition isotopique

7.2.1 Transfert isotopique D-H sur le corps parent

Un transfert isotopique D-H sur le corps parent astéroïdal sous l'action des processus post-accrétion peut facilement être mis en évidence à partir des compositions isotopiques des chondrites carbonées CV. Ces chondrites sont issues de la même classe chimique, il est donc légitime de considérer que les pré-curseurs organiques sont très similaires ou encore que le mélange de matériaux solaires et présolaires au sein de ces chondrites est comparable. Ainsi un effet source ne peut pas être évoqué pour expliquer la variabilité isotopique qui caractérise leur matière organique insoluble ($194 < \delta D(\text{‰}) < 1360$; Alexander et al., 2005).

Ces chondrites forment une classe chimique extrêmement hétérogène au niveau minéralogique, ce qui reflète une histoire astéroïdale complexe : les chondrites carbonées CV dites oxydées auraient notamment subi une altération aqueuse beaucoup plus importante que les chondrites carbonées CV dites réduites (e.g. McSween (1977b), Krot et al. (1995), cf Chap.5). Or, les chondrites CV_{Red} sont systématiquement plus enrichies en deutérium ($\delta D = 500 - 1360\text{‰}$) que les chondrites CV_{Ox} ($\delta D = 194 - 239\text{‰}$). Ces résultats montrent sans ambiguïté que des transferts isotopiques D-H entre l'eau et la matière organique ont pu avoir lieu sur le corps parent, conduisant à une diminution de l'enrichissement initial en deutérium. Cette observation est en accord avec la littérature de géochimie organique qui démontre qu'en conditions géologiques terrestres les circulations fluides et le métamorphisme thermique modifient le rapport D/H. Même si l'extrapolation d'expériences de laboratoire aux conditions géologiques est toujours délicate, celles-ci permettent de comprendre les mécanismes mis en jeu et de souligner des évolutions. Schimmelmann et al. (1999, 2006) ont notamment montré que dans le cas de kérogènes de type II, un transfert isotopique significatif a lieu très rapidement (une dizaine d'heures) dès 310°C (Fig. 7.2). Il faut souligner que cette température est tout-à-fait pertinente dans le cas de l'histoire thermique des chondrites CV3 (cf Chap. 5).

Les chondrites carbonées CI/CM/CR n'ont pas subi un métamorphisme thermique aussi intense que les chondrites de type 3 mais ont subi de l'altération aqueuse à différentes intensités. Les chondrites carbonées CI sont celles qui ont été le plus intensément altérées comme en atteste la présence ubiquiste de phyllosilicates dans leur matrice. Les chondrites carbonées CM, de type 2, sont moins altérées que les chondrites CI, de type 1. Les chondrites carbonées CR sont qualifiées par le type 2 comme les chondrites CM mais leur degré d'altération aqueuse semble avoir été moins important (e.g. Brearley and Jones, 1998). Or, les chondrites carbonées CR sont nettement plus enrichies en deutérium ($2100 < \delta D(\text{‰}) < 3000$) que les chondrites carbonées CI/CM ($650 < \delta D(\text{‰}) < 1450$). En milieu terrestre, les réactions de transferts isotopiques sont opérantes dès 50°C (Schimmelmann et al., 1999; Sessions et al., 2004; Schimmelmann et al., 2006), températures envisagées sur le corps parent des chondrites de types 1 et 2 (e.g. Zolensky et al., 1993). Même si les réactions de transferts isotopiques D-H sont moins efficaces à faible température, elles ne sont pas bloquées cinétiquement et leur efficacité va dépendre de l'intensité du processus aqueux. Les différences isotopiques entre chondrites CI, CM et CR peuvent être ainsi expliquées.

Les chondrites sont issues de corps parents astéroïdaux sur lesquels elles sont susceptibles d'avoir subi non seulement de l'altération aqueuse mais également du métamorphisme thermique. Il semblerait que les effets des deux principaux processus secondaires ne soient pas identiques sur la composition isotopique. Schématiquement les chondrites ordinaires de type 3 ont subi relativement peu d'altération aqueuse mais une large gamme de métamorphisme thermique. Au contraire, les chondrites CI/CM sont issues de corps parents sur lesquels des fortes circulations de fluides ont eu lieu mais n'ont pas subi de métamorphisme thermique. Or, les chondrites ordinaires de type 3 sont nettement plus enrichies en deutérium ($1489 < \delta D(\text{‰}) < 5484$) que les chondrites carbonées CI/CM ($650 < \delta D(\text{‰}) < 1100$). Il apparaît donc que les phases porteuses de l'anomalie isotopique en hydrogène soient plus facilement perturbées par une circulation de fluide que par un processus thermique. Ainsi un fort enrichissement en deutérium de la matière organique insoluble n'implique pas forcément la préservation de la structure initiale : Semarkona (LL3.0) qui a subi du métamorphisme thermique (Quirico et al., 2003) est plus

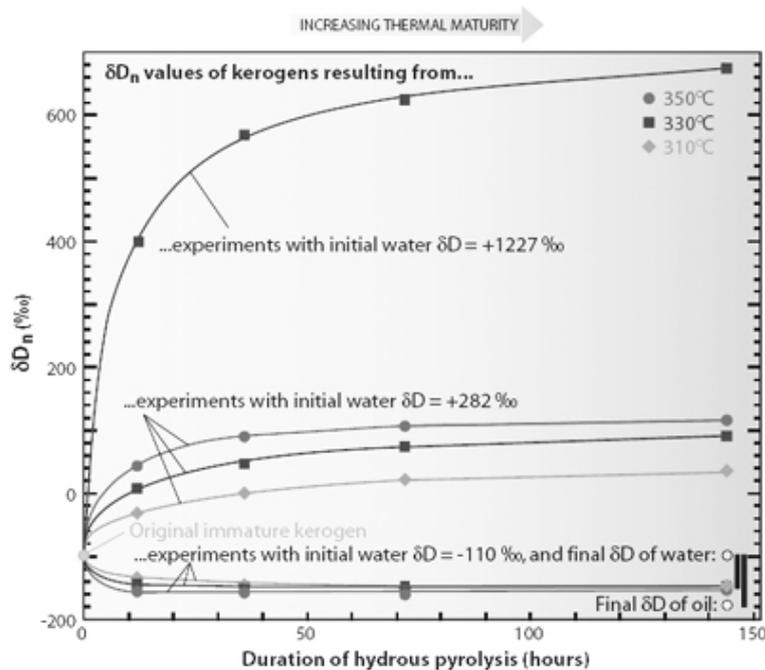


FIG. 7.2 – Variation de la composition isotopique en hydrogène d’un kérogène de type II lors d’une pyrolyse en phase aqueuse avec des eaux isotopiquement distinctes et à trois températures. Dans le cas de kérogène de type II, un transfert isotopique significatif a lieu très rapidement dès 310°C (d’après Schimmelmann et al. (2006))

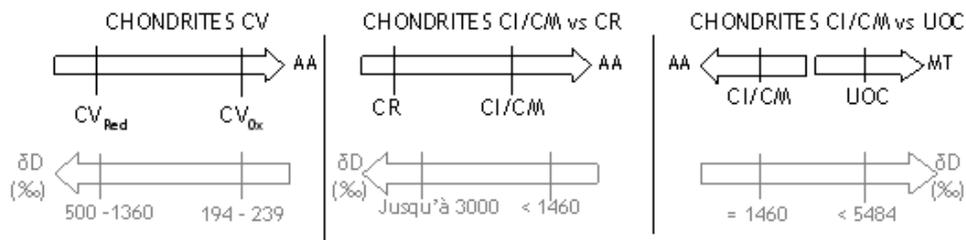


FIG. 7.3 – Représentation symbolique des variations de la composition isotopique de l’hydrogène en fonction des processus altérants. AA : altération aqueuse ; MT : métamorphisme thermique

enrichie en deutérium que Orgueil, n’ayant probablement subi qu’une très faible température.

A partir des données expérimentales de Schimmelmann et al. (1999) et les équations de cinétiques de transferts isotopiques entre kérogènes et eau (ou hydrogène) établies par Lécluse and Robert (1994), Aléon et al. (2001) montrent qu’une centaine d’années seulement sont nécessaires pour passer d’un kérogène initialement riche en deutérium tels ceux observés dans les molécules organiques interstellaires ($\sim 1 \times 10^{-1}$ dans C_2H_3 , Bell et al. (1988)) à un kérogène caractérisé par $D/H = 3.5 \times 10^{-4}$, soit $\delta D = 1258\text{‰}$, observé dans des chondrites carbonées et ordinaires.

Même s’il n’est qu’approximatif, ce calcul permet de rendre compte que l’échange isotopique entre l’eau liquide et la matière organique est rapide et qu’il peut de façon non négligeable diminuer le rapport isotopique interstellaire D/H sur le corps parent.

Seules des tendances de l’évolution de la composition isotopique de la matière organique chondritique en fonction des processus altérants peuvent être décrites. Il n’est ainsi pas envisageable de discuter la composition isotopique des chondrites au cas par cas. Mais, la prise en compte des transferts isotopiques induits par les processus post-accrétion permet d’expliquer les variations isotopiques en deutérium observés entre chaque classe de chondrites.

7.2.2 Sensibilité de la composition isotopique de l'azote aux processus secondaires

Comme la composition isotopique de l'hydrogène, celle de l'azote est très variable d'une météorite à une autre, et également au sein d'une météorite. Si un précurseur organique commun est considéré pour toutes les chondrites, les variabilités observées en azote (^{15}N) peuvent également facilement s'expliquer en prenant en compte les processus post-accrétion. Toutefois, la sensibilité de la phase porteuse de l'anomalie isotopique en azote (^{15}N) aux processus géologiques secondaires semble différente de celle du deutérium.

En particulier, cet isotope semble plus sensible au métamorphisme thermique. En effet, les objets métamorphisés tels les chondrites ordinaires de type 3 apparaissent moins enrichies en azote ($-12 \leq \delta^{15}\text{N}(\text{‰}) \leq 9$ avec toutefois une valeur notable pour Semarkona (LL3.0) $\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = 56$) que les chondrites de types CI1 et CM2 ($6 \leq \delta^{15}\text{N}(\text{‰}) \leq 50$). De plus, la concentration en azote est corrélée au degré métamorphique des chondrites (Fig. 7.4). La composition isotopique de l'azote a particulièrement été discutée auparavant par Alexander et al. (1998). Ils ne disposaient pas alors de critère quantitatif du degré métamorphique des objets, mais ils avaient souligné la sensibilité au métamorphisme thermique par la corrélation entre la concentration en azote 15 et le rapport C/N. La différence importante de concentration en azote entre Renazzo ($\delta^{15}\text{N} = 170\text{‰}$) et Semarkona ($\delta^{15}\text{N} = 56\text{‰}$) laisse suggérer que la phase porteuse de cette anomalie isotopique est particulièrement sensible au métamorphisme et lui confère donc un caractère très labile.

L'altération aqueuse ne semble pas être sans effet non plus sur la phase porteuse de l'anomalie isotopique : en effet, les chondrites CI et CM sont nettement appauvries en ^{15}N par rapport aux chondrites carbonées CR (Fig. 7.5), la différence étant comparable entre Renazzo et Semarkona $\Delta\delta^{15}\text{N} \sim 120\text{‰}$ et Renazzo et Orgueil $\Delta\delta^{15}\text{N} \sim 160\text{‰}$.

Sephton et al. (2003) ont réalisé des combustions par palier de température sur des matières organiques insolubles de chondrites carbonées de type 1 et 2 et de chondrites à enstatite. Ils montrent que la matière organique insoluble peut être comprise comme un assemblage de deux entités :

- la première, dénommée LOM (Labile Organic Matter), est macromoléculaire et libérée par pyrolyse en phase aqueuse. Cette phase est libérée entre 250 et 350°C et est enrichie en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} \leq 85\text{‰}$)
- la seconde, dénommée ROM (Refractory Organic Matter), résiste aux pyrolyses en phase aqueuse. Elle est donc considérée comme une matière carbonée plus réfractaire que la fraction LOM qui ne résiste pas aux pyrolyses en phase aqueuse. Lors d'une pyrolyse, cette fraction est relâchée entre 350 et 500°C. Cette fraction organique est pauvre en carbone et azote ($\delta^{15}\text{N} \leq -25\text{‰}$).

Les expériences de laboratoire menées par Sephton et al. (2003) montrent que la fraction organique dite labile (LOM), enrichie en azote (^{15}N), est particulièrement affectée par l'altération aqueuse. De ce fait la composition isotopique de la matière organique insoluble des chondrites CI/CM est principalement contrainte par celle de la fraction organique plus réfractaire (ROM). Ces auteurs montrent également à partir de données isotopiques des différentes fractions organique (LOM et ROM) obtenues sur des chondrites à enstatite que le métamorphisme thermique tend à préserver l'enrichissement isotopique observé dans la phase LOM mais que celui-ci ne résiste pas aux hauts degrés métamorphiques. Cette observation permet d'expliquer que Semarkona (LL3.0) qui a subi un peu de métamorphisme thermique (Quirico et al., 2003) soit plus enrichie en azote (^{15}N) qu'une chondrite CI ou CM ($\delta^{15}\text{N} = 56\text{‰}$ vs $\delta^{15}\text{N} = 14\text{‰}$ (Orgueil)) n'ayant pas subi de métamorphisme thermique mais de l'altération aqueuse.

L'existence de deux phases azotées avait été auparavant suggérée par Alexander et al. (1998). Ces auteurs proposaient d'expliquer les schémas de libération de l'azote lors de pyrolyse par l'existence : 1) d'une phase azotée enrichie isotopiquement, relâchée à basse température, probablement d'origine présolaire (contribution de l'ordre de 40-60%) et 2) d'une phase non enrichie en ^{15}N relâchée à plus haute température, vraisemblablement d'origine solaire. L'existence de ces deux phases azotées au sein de la molécule organique macromoléculaire permet d'expliquer la différence de sensibilité de l'enrichissement isotopique face aux processus secondaires.

Ainsi les observations ci-dessus montrent que la phase organique porteuse de l'anomalie isotopique (^{15}N) est très sensible aux processus post-accrétion. Ceci est cohérent avec le fait que les chondrites car-

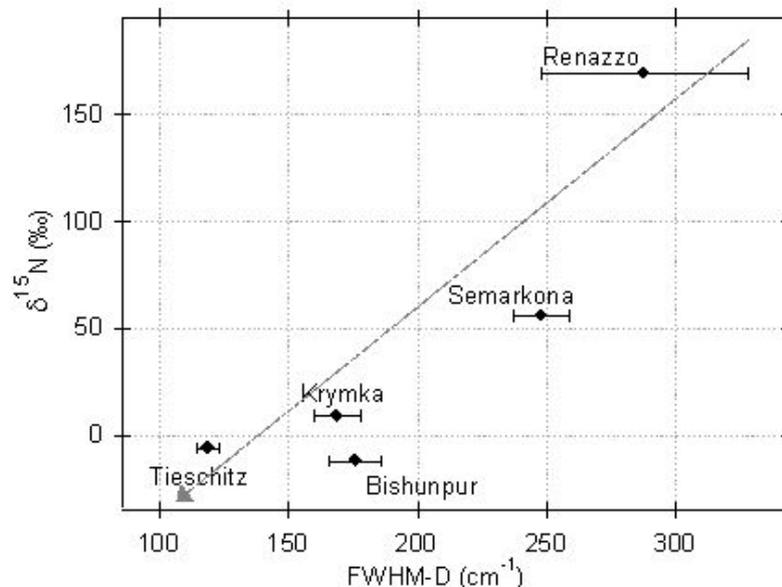


FIG. 7.4 – Composition isotopique de l’azote en fonction du degré métamorphique de chondrites ordinaires et d’une chondrite carbonée CR. La phase porteuse de l’anomalie isotopique en azote (^{15}N) semble particulièrement sensible au métamorphisme thermique.

	$\delta^{15}N(\text{‰})$	
	hotspot [1]	IOM [2]
GRO 95577 (CR1)	1510 ± 240	233.2
EET 92042 (CR2)	1770 ± 280	185.5
Al Rais (CR2)	1740 ± 350	146.3
Orgueil (CI1)	-	14
Murchison (CM2)	-	15
Semarkona (LL3.0)	-	56

TAB. 7.1 – Enrichissement isotopique en azote de quelques chondrites carbonées et ordinaires

[1] : d’après Busemann et al. (2006) et [2] : d’après Alexander et al. (1998). Les chondrites carbonées CR2, qui ont subi le moins de processus secondaires, sont les plus enrichies en azote (^{15}N).

bonées CR, qui sont les chondrites ayant subi le moins de processus secondaires, sont les plus enrichies en azote (^{15}N) (Tab. 7.1).

La différence de sensibilité des compositions isotopiques en azote et hydrogène aux processus altérants suggèrent une phase porteuse organique différente, ce qui apparait cohérent avec le manque de corrélation spatiale entre les « hotspots » en deutérium et en azote (Busemann et al., 2006).

7.3 Origine de la matière organique insoluble : solaire vs. interstellaire

Etudier les effets post-accrétion sur la composition isotopique de la matière organique a des implications directes sur les modèles de formation des chondrites. Seules des tendances peuvent être soulignées jusqu’à présent : le travail demande à être poursuivi pour aboutir à des conclusions fermes. Toutefois, la cohérence des interprétations peut être dès à présent évaluée. Dans la suite, les modèles interstellaire et solaire sont discutés successivement.

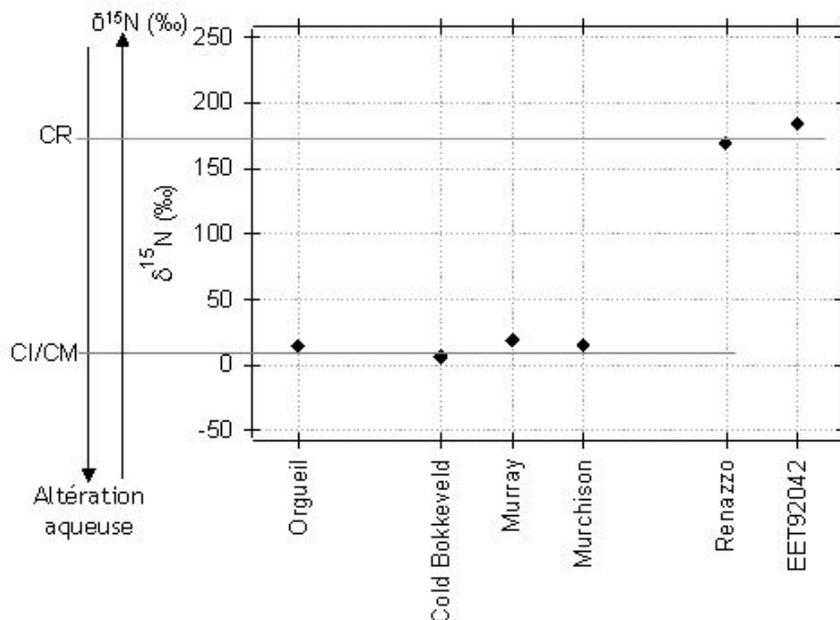


FIG. 7.5 – Variation de la composition isotopique de l'azote en fonction du degré d'altération aqueuse.

La phase porteuse de l'anomalie isotopique en azote (^{15}N) semble non seulement sensible au métamorphisme thermique mais également à l'altération aqueuse.

7.3.1 Enrichissement isotopique : signature de chimie interstellaire

Alexander et al. (1998) ont proposé leur modèle de formation de matière organique à partir uniquement des variations isotopiques en azote et carbone. Ce travail est ici complété en prenant également en compte les variations isotopiques de l'hydrogène. Cette étude s'inscrit donc dans le cadre d'une origine interstellaire des précurseurs de la matière organique.

Les différents processus auxquels la matière organique (initialement riche en deutérium et azote (^{15}N)) a été soumise, au niveau de la nébuleuse éventuellement, et sur le corps parent, ont modifié sa composition isotopique initiale. Les observations décrites précédemment montrent que les processus post-accrétion modifient la composition isotopique des chondrites : des transferts isotopiques H-D entre l'eau et la matière organique ont notamment eu lieu et le porteur de l'anomalie en ^{15}N apparaît sensible à de faibles degrés de métamorphisme thermique.

La prise en compte des processus post-accrétion permet d'expliquer la variabilité isotopique observée entre objets. Elle permet également d'expliquer l'hétérogénéité isotopique à l'échelle micrométrique. En effet, les effets induits par les processus altérants et en particulier par l'altération aqueuse ne sont pas homogènes à cette échelle. Péetrographiquement il apparaît que les chondrites carbonées CI/CM ont été soumises à de l'altération aqueuse de façon ubiquiste sur leur corps parent astéroïdal. Toutefois, à échelle micrométrique, il apparaît que des fractions organiques ont été préservées de l'altération aqueuse. Par résonance paramagnétique de l'électron, Binet et al. (2002, 2004a,b) ont en effet démontré la présence de radicaux libres dans la matière organique insoluble des météorites Orgueil (CI1), Murchison (CM2) et Tagish Lake (CI2). Ils représenteraient une signature extraterrestre puisqu'ils n'ont jamais été observés dans des charbons terrestres. Ces radicaux, étant instables en présence d'eau, sont interprétés comme les traces de matière organique primitive qui aurait échappé aux épisodes d'hydrothermalisme. Ainsi certaines fractions organiques ont totalement échappé aux circulations de fluides hydrothermaux et ont pu conserver la composition isotopique telle qu'elle était avant les processus post-accrétion. Les hotspots représentent donc certainement ces fractions organiques préservées des processus post-accrétion, qui ont ainsi conservé de forts enrichissements isotopiques.

Dans le cadre d'une origine interstellaire des précurseurs de la matière organique, les objets ayant

le mieux préservé leurs caractéristiques initiales sont ceux qui présentent les plus forts enrichissements en deutérium *et* azote (^{15}N). Le bilan des données isotopiques des chondrites désigne les chondrites carbonées CR comme ces objets, ce qui est cohérent avec de nombreuses contraintes pétrographiques : le rapport des concentrations en éléments lithophiles normalisées au magnésium et aux chondrites CI est ~ 1 et ces météorites ne présentent pas de traces de métamorphisme thermique ou de chocs (Krot et al., 2002). Les travaux de Alexander et al. (1998); Sephton et al. (2003) concluent également que ces chondrites apparaissent comme les plus primitives des points de vue pétrographiques et isotopiques.

7.3.2 Enrichissement isotopique secondaire : discussion

Dans leur récent papier, Remusat et al. (2006) concluent quant à une origine secondaire des enrichissements isotopiques des chondrites lors d'un échange avec un réservoir solaire riche en deutérium. Leur travail est uniquement basé sur l'analyse isotopique de la matière organique insoluble extraite de la météorite Orgueil (CI1). Ces auteurs suivent une approche moléculaire et montrent que le deutérium n'est pas uniformément distribué au sein de la macromolécule. L'atome d'hydrogène est principalement sous trois formes : H dit benzénique, H aliphatique et H aromatique. Les compositions isotopiques de différents pyrolysats de la matière organique insoluble ont été déterminées, les auteurs ont alors analytiquement déterminé la distribution de l'enrichissement en deutérium pour les trois types de liaison hydrogène : $\delta D_{benz} = 1250\text{‰}$; $\delta D_{ali} = 550\text{‰}$; $\delta D_{aro} = 150\text{‰}$. Cette solution permet de rendre compte convenablement de la composition isotopique de 15 molécules issues de la pyrolyse de l'IOM d'Orgueil.

Il est regrettable que les auteurs n'aient étudié que la météorite Orgueil pour finalement conclure à l'origine des enrichissements isotopiques observés dans toutes les chondrites. En effet, Wang et al. (2005) montrent une hétérogénéité potentielle de la composition isotopique des fractions aromatiques issues de la pyrolyse de matière organique insoluble de chondrites carbonées CI/CM/CR.

De plus, les auteurs font l'hypothèse que la macromolécule actuellement observée dans les chondrites est identique à celle présente dans la nébuleuse solaire au moment des échanges isotopiques présumés et que la distribution isotopique observée actuellement entre les différents types d'hydrogène est représentative de la distribution initiale au niveau de la nébuleuse. Or, le travail réalisé au cours de cette thèse est une illustration des effets induits par les processus post-accrétion sur la structure de cette macromolécule et, il a été montré ci-dessus que la circulation de fluides sur le corps parent peut favoriser les échanges isotopiques et donc induire une variation de la composition isotopique initiale.

Remusat et al. (2006) concluent à une origine solaire de la matière organique en faisant l'hypothèse que l'échange isotopique au niveau moléculaire est contrôlé par l'énergie de la liaison C-H. L'énergie de liaison d'un hydrogène relié à un groupement benzélique (type 1 ; 87 kcal.mol^{-1}) est plus faible que celle d'un H dans un cycle aromatique (type 3 ; $111 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Donc l'échange isotopique serait plus facile pour l'hydrogène de type 1 (Remusat et al., 2006). Ainsi, si on suppose une matière initialement riche en deutérium, l'hydrogène de type 1 échangeant plus vite que celui de type 3 devrait être moins enrichi en deutérium. L'inverse étant observé ($\delta D_{benz} > \delta D_{aro}$), la matière organique ne peut pas être initialement riche en deutérium, elle est donc solaire d'après Remusat et al. (2006) (Fig. 7.6).

Le raisonnement mis en oeuvre repose sur l'hypothèse que la vitesse de transfert isotopique peut être paramétrée par la seule constante physique qu'est l'énergie de liaison. Or, les transferts isotopiques ayant lieu au sein d'une macromolécule organique sont difficiles à modéliser du fait de la superposition de divers mécanismes (Schimmelmann et al., 1999, 2006). La figure 7.7 illustre des mécanismes typiques d'échange isotopique entre différents types d'hydrogènes au sein d'une macromolécule organique. Les différents mécanismes décrits démontrent sans ambiguïté la complexité physico-chimique d'un échange isotopique régi par de nombreux paramètres autres que l'énergie de liaison. De plus, la figure 7.7 montre qu'un hydrogène aliphatique (type 2, Remusat et al. (2006)) échange finalement moins facilement qu'un hydrogène aromatique (type 3, Remusat et al. (2006)) malgré une énergie de liaison plus faible.

De nombreux paramètres tels la minéralogie, le rapport eau/roche, la composition et la structure du matériau organique, etc... peuvent influencer la vitesse de transfert isotopique. Sa modélisation est donc particulièrement difficile. Des expériences en laboratoire de pyrolyse en phase aqueuse peuvent aider

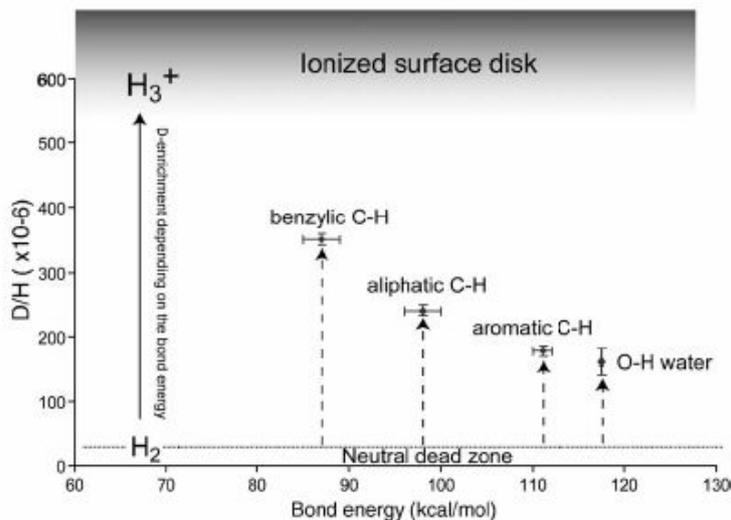


FIG. 7.6 – Rapport D/H des différents types d'hydrogène en fonction de l'énergie de liaison C-H.

La matière organique s'enrichirait en deutérium d'autant plus facilement que l'énergie de liaison C-H est faible (Remusat et al., 2006).

mais l'extrapolation au milieu naturel est délicate. Toutefois, il est à noter que :

- les composés n-alcane sont les plus résistants aux transferts isotopiques avec une demi-vie excédant le milliard d'années dans de l'eau pure et probablement 10^6 à 10^8 ans dans des conditions géologiques typiques (Schimmelmann et al., 1999; Sessions et al., 2004).

- l'hydrogène aromatique semble être affecté par les transferts isotopiques sur une échelle de temps plus faible : 10^3 à 10^6 ans à faible température ($T < 100^\circ\text{C}$) (Alexander et al., 1982)

- des hydrogènes liés à des groupes hydroxyles, carboxyles ou encore amines peuvent subir un échange isotopique quasiment instantanément à température ambiante (Schimmelmann et al., 2006). L'énergie de liaison N-H (93 kcal.mol^{-1}) est très proche de celle de la liaison C-H (99 kcal.mol^{-1}), leur comportement isotopique sont pourtant totalement différents.

Il est également intéressant de remarquer que lors de pyrolyse d'un kérogène initialement pauvre en deutérium ($\delta D = -110\text{‰}$) en solution aqueuse riche en deutérium ($\delta D = 1260\text{‰}$), l'eau sert de réservoir infini et sa composition isotopique ne varie que très peu. En effet, au bout de 144h, le kérogène est fortement enrichi en deutérium ($\delta D = 670\text{‰}$) et la composition isotopique de l'eau n'a que peu varié ($\delta D = 1150\text{‰}$) (Schimmelmann et al., 1999). Ces expériences montrent que s'il y a eu transferts isotopiques au sein de la matière organique sur le corps parent lors de la circulation des fluides hydrothermaux, la matière organique s'est appauvrie en deutérium, mais qu'il est tout-à-fait possible que la composition isotopique de l'eau, ayant un rôle de réservoir, n'ait que peu varié. En revanche, dans le cas où il n'y a eu que peu de fluides hydrothermaux sur le corps parent, ceux-ci ne peuvent plus jouer le rôle d'un réservoir infini et il est ainsi possible qu'ils se soient enrichis en deutérium. Cette notion de réservoir infini ou non permet en particulier d'expliquer que $\delta D_{H_2O}(\text{Semarkona}) \gg \delta D_{H_2O}(\text{Orgueil})$ alors que Orgueil est largement plus altérée que Semarkona (Tab. 7.2) ou encore que $\delta D_{H_2O}(\text{Renazzo}) \gg \delta D_{H_2O}(\text{Orgueil})$. L'absence d'une phase altérée fortement enrichie en deutérium n'est donc pas une preuve que la matière organique n'a pas été initialement très deutérée, contrairement à ce qu'avancent certains auteurs.

Ainsi, les différents travaux réalisés sur de la matière organique sédimentaire ou sur des composés organiques synthétiques montrent clairement que l'hypothèse faite par Remusat et al. (2006) pour expliquer la corrélation entre l'enrichissement en deutérium et l'énergie de liaison n'est pas vérifiée.

Les modèles de formation de la matière organique chondritique ont des implications directes sur la définition des objets les mieux préservés. D'après le scénario proposé par Remusat et al. (2006), la matière organique insoluble est un produit de la nébuleuse proto-solaire. Dans cette matière initiale, les sites organiques aurait ainsi eu une composition isotopique dont la valeur doit être proche de celle de la

	$(D/H)_{H_2O} \times 10^{-6}$	$\delta D(\text{‰})_{H_2O}$	$(D/H)_{IOM} \times 10^{-6}$	$\delta D(\text{‰})_{IOM}$
Orgueil (CI1)	160 ± 10	27	383 ± 3	1459
Renazzo (CR2)	260 ± 35	669	545 ± 80	2499
Semarkona (LL 3.0)	< 390	1503	1010 ± 150	5484
Murchison (CM2)	142 ± 6	-88	330 ± 20	1118

TAB. 7.2 – Composition isotopique de la matière organique insoluble et de phases hydratées de quelques chondrites d'après Robert (2000)

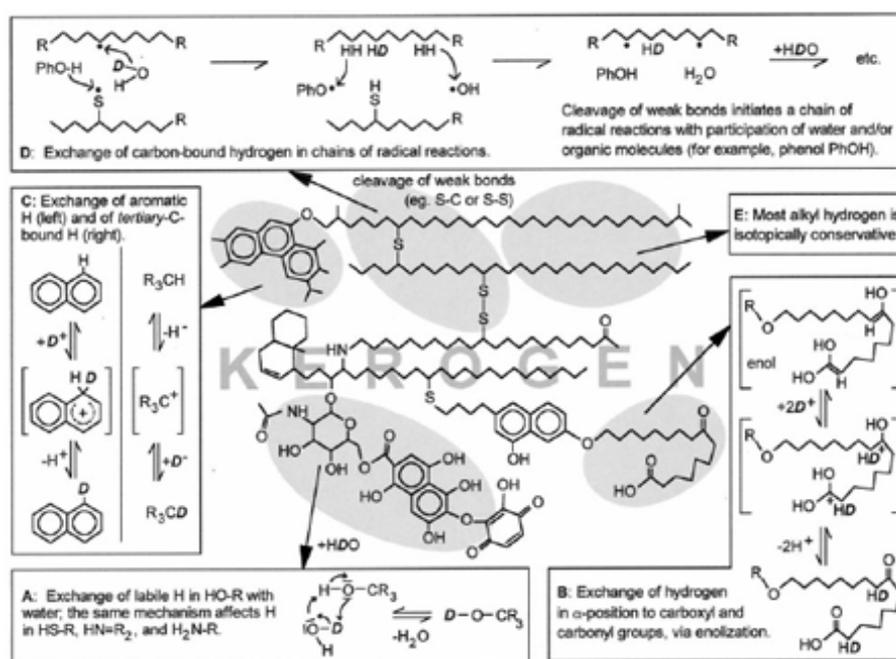


FIG. 7.7 – Différents mécanismes d'échanges isotopiques D-H envisageables au sein d'un kérogène.

Les différents mécanismes décrits démontrent sans ambiguïté la complexité physico-chimique d'un échange isotopique, régi par de nombreux paramètres autres que l'énergie de liaison. Il est à noter également qu'un hydrogène dit aliphatique échange moins facilement qu'un hydrogène dit aromatique, malgré une énergie de liaison plus faible (Schimmelmann et al., 2006).

nébuleuse, soit $\delta D = -840\text{‰}$. Après sa synthèse la matière organique insoluble aurait été transportée dans une région de la nébuleuse où des conditions physiques comparables à celle du milieu interstellaire ont permis aux réactions ions-molécules d'avoir lieu. La matière organique aurait alors acquis son enrichissement en deutérium, de façon proportionnelle à l'énergie de liaison.

D'après ces auteurs la matière organique de la météorite Abee doit ainsi être représentative de la matière initiale puisque $\delta D = -560\text{‰}$. Mais cette météorite à enstatite est une chondrite de type 5, choquée et partiellement fondue. Il ne semble donc pas très pertinent de considérer sa matière organique comme représentative de matière « primitive »... De plus, selon l'interprétation de Remusat et al. (2006), les météorites carbonées CR apparaissent comme des objets paradoxaux. En effet, ces chondrites apparaissent comme les objets les moins altérés au niveau de leur pétrographie. Pourtant elles sont caractérisées par les plus hauts enrichissements en deutérium et ^{15}N . Si l'enrichissement était réellement secondaire, leur matière organique serait ainsi la moins « primitive »...

La démarche suivie et les différents arguments avancés pour attribuer une origine solaire à la matière organique et une origine secondaire aux enrichissements en deutérium ne semblent donc que peu convaincants. De plus, un sujet aussi large et complexe que l'origine de la matière organique dans les météorites nécessite de travailler sur plusieurs chondrites de différentes classes chimiques : la prise en compte des hétérogénéités intrinsèques aux chondrites ou induites par les processus post-accrétion est indispensable.

7.4 Matière organique polyaromatique des cosmomatériaux

7.4.1 Matière organique : chondrites et IDP

Les idées énoncées dans ce chapitre ne constituent que le début d'une activité de recherche qui nécessite d'être approfondie. Au cours de ma thèse, par manque d'accès facile à une sonde ionique il n'a pas été possible de mener à terme ce projet. Toutefois, les données isotopiques disponibles dans la littérature ont permis de souligner d'ores et déjà la sensibilité de la composition isotopique aux processus post-accrétion et mettent en valeur (si besoin était) que tous les objets ont été transformés et ne sont donc pas représentatifs de la matière primitive telle qu'elle était présente au sein de la nébuleuse proto-solaire.

Il a été démontré dans ce chapitre que les récents travaux en faveur d'une origine solaire de la matière organique chondritique n'apparaissent que peu convaincants. Ils sont notamment basés sur une hypothèse n'ayant pas de fondement physique et le modèle énoncé ne permet pas de rendre compte des propriétés pétrographiques actuelles des chondrites.

Les anomalies isotopiques en azote (^{15}N) et en deutérium suggèrent que la matière organique insoluble préserve de la matière interstellaire ayant survécu à la formation du système solaire et à son incorporation dans les planétésimaux. Le chauffage, les mélanges et les réactions chimiques lors de l'effondrement du nuage protosolaire, dans le disque protoplanétaire et pendant l'accrétion des corps parents des météorites sont autant de mécanismes et de lieux où les signatures isotopiques initiales de la matière organique interstellaire ont pu être modifiées ou effacées. De plus, les processus sur le corps parent, altération aqueuse et métamorphisme thermique, ont pu modifier les phases organiques porteuses des anomalies isotopiques et ainsi conduire à des échanges avec la matière isotopiquement solaire. La détection d'anomalies isotopiques prouve toutefois que l'information primitive de la matière organique n'a pas été totalement effacée.

Dans le cadre de la détermination de la composition isotopique du réservoir à partir duquel la matière organique s'est formée, il est intéressant de ne pas se limiter à l'étude des chondrites mais de considérer également les autres cosmomatériaux disponibles en laboratoire. Certaines catégories de poussières interplanétaires stratosphériques (IDP) sont potentiellement d'origine cométaire et auraient subi moins de

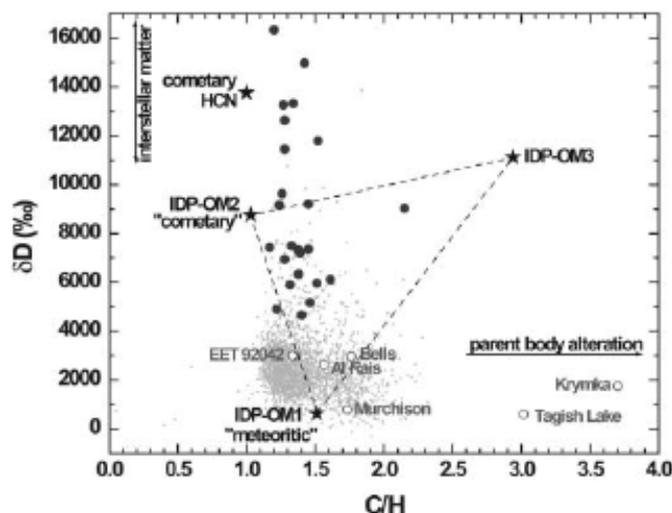


FIG. 7.8 – δD vs C/H de la chondrite EET92042 (CR2) et des fractions OM1, OM2 et OM3 d'IDP.

Le mélange des 3 composantes organiques suggérées par Aléon et al. (2001) au sein des IDP n'a pas été retrouvé au sein des chondrites étudiées par Busemann et al. (2006)

processus post-accrétion que les chondrites. Leur petite taille représente une réelle difficulté technique. Toutefois, l'avènement des techniques micrométriques telles que l'imagerie isotopique a permis d'étudier la composition isotopique de certaines d'entre elles. Ces études ont révélé une hétérogénéité isotopique à l'échelle du micron et des enrichissements moyens en deutérium et azote (^{15}N) plus importants que dans la majorité des chondrites (e.g. Messenger, 2000; Aléon et al., 2001, 2003; Aléon and Robert, 2004; Floss et al., 2004), à l'exception des chondrites carbonées CR. En effet, la récente étude de Busemann et al. (2006) révèle des hotspots très enrichis en deutérium (jusqu'à 20000‰) et azote (jusqu'à 1500‰) dans ces chondrites. Même s'il est vrai que des enrichissements encore plus importants en deutérium ont été mesurés dans certaines poussières interplanétaires (e.g. 24000‰ dans Dragonfly; Messenger, 2002), ces valeurs extrêmes sont rares : seulement 4% des fragments d'IDP analysés ont une composition en deutérium supérieure à 10 fois la valeur terrestre (Messenger et al., 2006). Il est également intéressant de noter que la concentration en azote dans les poussières interplanétaires stratosphériques peut être beaucoup plus élevée que dans les chondrites. En effet, des concentrations jusqu'à 20 wt% ont été mesurées dans certaines IDP (e.g. Aléon et al., 2003), ce qui représente une valeur jusqu'à 10 fois plus élevée que dans les chondrites.

Aléon et al. (2001) ont suggéré que la matière organique présente dans les IDP soit formée d'un mélange de trois composantes (OM1, OM2 et OM3) caractérisées par une composition isotopique distincte. OM1 serait une matière organique similaire à la matière macromoléculaire présente dans les chondrites (C/H ~ 1.5 ; D/H $\sim 250 \times 10^{-6}$); d'après les auteurs OM2 serait associée à des polymères de HCN puisqu'elle présente une signature isotopique voisine de celle mesurée dans les comètes (C/H ~ 0.8 ; D/H $\sim 1500 \pm 150 \times 10^{-6}$ contre 1 et $2300 \pm 400 \times 10^{-6}$ respectivement dans Hale-Bopp Meier et al., 1998) et enfin OM3 serait une matière organique très polymérisée (C/H ~ 3) et très riche en D (D/H $\sim 2000 \times 10^{-6}$) d'origine interstellaire. Ce mélange de trois matières organiques n'a pas été retrouvé au sein des chondrites (Busemann et al., 2006, Fig. 7.8). Toutefois, la présence d'enrichissements isotopiques en deutérium et azote (^{15}N) dans les chondrites et les poussières interplanétaires suggère un lien entre ces différents matériaux (Fig. 7.9). Les différences entre les compositions isotopiques des chondrites et des poussières pourraient s'expliquer par des précurseurs organiques différents, par des mélanges différents des trois types de matière organiques supposés par Aléon et al. (2001) ou encore par des différences dans l'intensité des processus secondaires qui provoqueraient des variabilités dans les concentrations respectives des différents types supposés de matière organique.

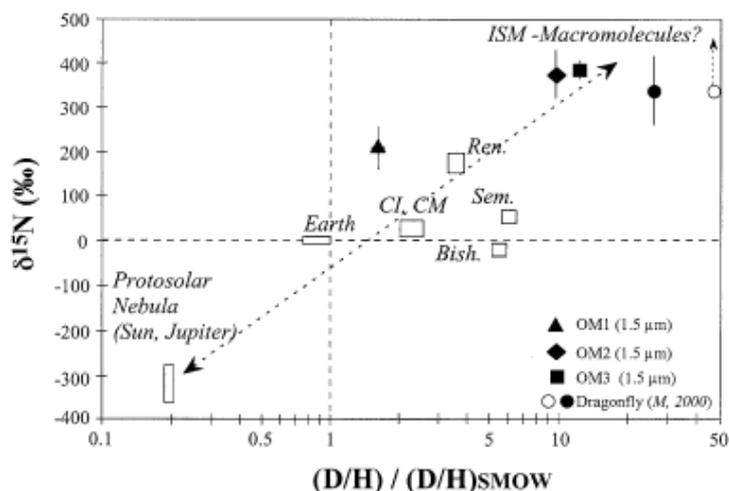


FIG. 7.9 – Composition isotopique de l'hydrogène et de l'azote de la matière organique polyaromatique de cosmomatériaux (chondrites, IDPs). La présence d'enrichissements isotopiques en deutérium et azote (^{15}N) dans les chondrites et les IDP suggère un lien entre ces différents matériaux (Aléon et al., 2003)

7.4.2 Pistes de travail

Les mesures isotopiques doivent être multipliées de façon à caractériser un plus grand nombre d'objets. En particulier il a été souligné précédemment dans le chapitre l'intérêt de connaître les compositions isotopiques des chondrites CV3, oxydées et réduites. Cette catégorie de chondrites représente un laboratoire naturel pour étudier les effets respectifs du métamorphisme thermique et de l'altération aqueuse. Jusqu'à présent seules des gammes de variations isotopiques ont été publiées. Les effets induits par le métamorphisme thermique et par l'altération aqueuse pourraient en particulier être dissociés en déterminant la composition isotopique de chondrites CV oxydées et réduites de degré métamorphique comparable, par exemple Kaba (CV_{Ox} 3.1) et Leoville (CV_{Red} 3.1-3.4) ou encore la météorite Bali qui est formée de phases très hydratées et d'autres non (cf Chap. 5).

L'étude des cosmomatériaux dont la composition isotopique est moins perturbée par les processus post-accrétion que les chondrites - IDP, grains Stardust - est également nécessaire et envisagée pour étudier les liens potentiels entre comètes et astéroïdes. Travailler sur la météorite Tagish Lake pourrait se révéler très intéressant : elle est autant enrichie en azote que certaines poussières interplanétaires. La différence par rapport aux autres chondrites est-elle due aux processus post-accrétion ou à un effet de précurseur organique ?

L'identification des phases porteuses des anomalies isotopiques serait particulièrement contraignante : cela permettrait certainement de comprendre de façon plus fine les processus mis en jeu lors des transferts isotopiques, d'expliquer les différentes sensibilités des compositions isotopiques aux processus post-accrétion et donnerait également des contraintes sur les processus ayant produit ces signatures isotopiques dans le milieu interstellaire. Le développement d'une chaîne analytique « microspectrométrie Raman multi-longueurs d'onde - microscopie infrarouge - microsonde ionique » devrait permettre d'identifier ces phases porteuses. Les observations suggèrent que l'enrichissement en $\delta^{15}\text{N}$ est localisé dans une fonction très fragile. Le radical CN est un candidat potentiel. Or, il a probablement été identifié par spectrométrie Raman UV dans une chondrite CI (Eric Quirico, *comm. pers.*). Des travaux sont en cours au LPG pour confirmer cette identification. Le couplage de cartographies Raman et d'imageries isotopiques permettrait ainsi de juger du lien entre enrichissement isotopique et le radical CN.

La mise en place d'expériences visant à étudier les cinétiques d'échanges et les mécanismes de fractionnements du deutérium et de l'azote sont également à envisager. L'étude de solides de complexités variées et l'obtention de données expérimentales fiables pourraient apporter des arguments supplémentaires en faveur d'une origine interstellaire des précurseurs de la matière organique.

Conclusion et perspectives

UN NOUVEL OUTIL D'ÉVALUATION DU DEGRÉ MÉTAMORPHIQUE

Dans cette thèse, le métamorphisme thermique subi par les chondrites a été abordé à partir de l'organisation multi-échelle de la matière organique. Le degré d'ordre structural a été déterminé par microspectrométrie Raman et la texture a été étudiée par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Trois séries métamorphiques (chondrites carbonées CO3, CV3 et ordinaires) ont été considérées. Une étude pétrographique a également été menée sur chacune de ces chondrites (Chap. 4).

Les hiérarchies établies à partir des données structurales sont en accord avec celles établies à partir de traceurs métamorphiques indépendants (quantité de nanodiamants, concentration de la composante P3, pétrographie des opaques, composition des phases silicatées des chondres de type I). La maturation de la matière organique est indépendante de la minéralogie des objets et du degré d'altération aqueuse subi par les chondrites : il est ainsi possible de comparer directement le degré métamorphique de chondrites issues de différentes classes chimiques (Chap. 4). Cette étude aboutit à la définition d'un traceur métamorphique dont la signification physique est déterminée : le degré d'ordre structural de la matière organique est sensible à la température de pic de métamorphisme.

Le travail réalisé démontre sans ambiguïté que la thermoluminescence induite, technique couramment utilisée pour évaluer le degré métamorphique des chondrites, n'est pas adaptée aux chondrites carbonées CO et CV (Chap. 4, 5, 6). Cette technique a en particulier conduit à une sous-estimation du degré métamorphique des chondrites carbonées CV3 dites oxydées (Chap. 5). Allende se révèle ainsi comme la chondrite CV3 la plus métamorphisée parmi celles étudiées, et non la plus primitive comme cela a été soutenu auparavant.

Une évaluation correcte du degré métamorphique a permis de mettre fin à un débat concernant l'origine de certaines caractéristiques pétrographiques. Une origine astéroïdale de la zonation des phénocristaux d'olivine dans les chondres des chondrites carbonées CV3 a ainsi été démontrée en opposition à une origine nébulaire (Chap. 5).

Les paramètres spectraux caractérisant le degré d'ordre structural de la matière organique chondritique obtenus au cours de cette thèse sont les premiers traceurs métamorphiques semi-quantitatifs disponibles. À la lumière de ces résultats, il est possible d'évaluer la pertinence de nombreux autres traceurs disponibles dans la littérature. Il a ainsi été montré que le paradoxe d'Ornans (CO3) n'existe pas mais qu'il existe en revanche des traceurs plus ou moins sensibles au degré de métamorphisme thermique (Chap. 6). Ainsi, la quantité de carbone présent dans la matrice, critère utilisé par de nombreux auteurs, peut être considérée, au premier ordre, comme un indicateur du degré de métamorphisme mais ne peut en aucun cas discriminer des objets de degrés métamorphiques proches.

Les limitations de l'échelle pétrographique actuellement utilisée ont été soulignées. Les 10 types pétrographiques actuellement définis ne permettent pas de révéler la large gamme métamorphique présente au sein des chondrites de type 3. En revanche, le degré d'ordre structural de la matière organique est très sensible au métamorphisme thermique : un nouvel indice métamorphique a alors été proposé (Chap. 4).

La présente étude aboutit à une évaluation de la température de pic de métamorphisme thermique de la chondrite Allende de l'ordre de 330°C. Cette température a fait l'objet de nombreuses évaluations

disponibles dans la littérature et la gamme de variation de son estimation se révèle très large : 300 - 600°C. Toutefois, il a été montré qu'à l'heure actuelle aucune donnée thermométrique fiable n'est en désaccord avec la température évaluée à partir du degré d'ordre structural de la matière organique.

L'étude réalisée sur plus de 30 chondrites tend à montrer la similarité structurale et chimique des précurseurs organiques des chondrites carbonées CV, CO et des chondrites ordinaires. Cette étude apporte donc des arguments supplémentaires en faveur du modèle développé par Alexander et al. (1998) énonçant la similarité du précurseur organique de toutes les chondrites.

Les effets induits par les processus post-accrétion sur la composition isotopique en deutérium et azote de la matière organique insoluble ont été démontrés (Chap. 7). Ils ne peuvent en aucun cas être négligés mais doivent au contraire être pris en compte dans le cadre des modèles de formation de la matière organique. De plus, il a été montré qu'un fort enrichissement isotopique en deutérium n'est pas synonyme de la préservation de la structure initiale de la matière organique insoluble et que les chondrites les plus primitives sont celles présentant les plus forts enrichissements en deutérium et en azote, soit les chondrites carbonées CR2. L'étude réalisée est en faveur d'une origine interstellaire des précurseurs de la matière organique insoluble des chondrites.

SUITES DIRECTES À DONNER À CE TRAVAIL

La microspectrométrie Raman est une technique analytique facile et rapide à mettre en oeuvre. La pertinence de la structure de la matière organique en tant que traceur métamorphique a été démontrée dans ce manuscrit et de nombreux résultats ont été obtenus au terme de ces trois années de recherche. Toutefois, la compréhension de la sensibilité de la technique aux paramètres physiques définissant l'histoire thermique des objets nécessite de poursuivre le travail réalisé.

1) *Température de pic de métamorphisme*

La température de pic de métamorphisme thermique des chondrites représente une entrée clé des modèles astéroïdaux, il est donc nécessaire de la déterminer de façon fiable et précise.

Une revue des données disponibles dans la littérature montre que les températures évaluées à partir de thermomètres minéraux sont entachées d'une large variabilité non seulement pour les chondrites non équilibrées de type 3 mais également pour les objets équilibrés de type 4, 5, 6. La concentration de carbone dans des chondrites de types pétrographiques si élevés est très faible, ce qui rend particulièrement difficile la détermination du degré d'ordre structural de leur matière organique. Ainsi, déminéraliser ces chondrites pourrait se révéler indispensable, mais également extrêmement difficile, pour isoler la matière carbonée. Cette étude aurait un double intérêt. D'une part, elle permettrait d'évaluer la température de pic de métamorphisme de ces chondrites à partir d'un critère indépendant de la minéralogie et de la confronter avec les évaluations minéralogiques. D'autre part, elle permettrait de renforcer l'analyse en terme d'effacement de l'effet mémoire du précurseur organique en comparaison aux métasédiments utilisés par Beyssac et al. (2002) pour calibrer son géothermomètre.

La connaissance de la température de pic de métamorphisme est suffisamment cruciale pour y consacrer du temps. Comme il a été souligné dans ce manuscrit la composante gazeuse P3 est un traceur métamorphique sensible à la température maximale connue par les nanodiamants. Ce thermomètre est calibré jusqu'à présent à partir des données disponibles dans la littérature qui surestiment pour la plupart les températures subies par les chondrites de type 3. Concentration de la composante P3 et structure de la matière organique étant toutes deux sensibles au paramètre physique qu'est la température, le couplage de ces deux données pourrait potentiellement conduire à des interprétations intéressantes et à des contraintes sur cette température.

2) *Cartographie structurale et minéralogie*

Dans cette thèse, la technique est basée sur un échantillon statistique de faible taille et les analyses structurales sont réalisées sur des grains de matrice choisis de façon arbitraire au sein de l'objet. Pour des chondrites bréchiques, il serait particulièrement intéressant de travailler à partir d'un échantillon

statistique de grande taille et de conserver une information spatiale pour pouvoir mettre en évidence les différentes lithologies au sein de la brèche. Dans cette gamme de maturité, les effets de polissage sur la structure de la matière organique polyaromatique sont minimes. L'acquisition d'une cartographie structurale sur section polie apparaît ainsi adaptée.

L'acquisition de cartographie structurale pourrait en particulier être intéressante dans le cas de chondrites telles Mokoia. En effet, cette chondrite se distingue des autres chondrites CV3 par une présence relativement abondante (~ 5 vol%) de zones particulières appelées « clasts » (< 0.05 - 2 mm), dont la minéralogie, la chimie et la texture des minéraux sont uniques parmi les chondrites ordinaires et carbonées et indiquent qu'ils ont été extensivement métamorphisés au-delà de 750-800°C (Krot and Hutcheon, 1997) avant leur incorporation dans la brèche. L'identification de ces « clasts » et la comparaison de leur matière organique avec celle d'objets plus métamorphisés pourrait ainsi être intéressante et peut-être apporter des arguments supplémentaires à l'interprétation de Krot et al. (1998), selon qui il s'agit de matériel CV4/5 provenant de l'intérieur de l'astéroïde parent des CV3.

D'autre part, le couplage de l'information structurale de la matière organique et de la minéralogie de l'objet permettrait d'étudier finement les effets de catalyses minérales. Il serait également intéressant de considérer la structure de la matière carbonée présente dans les anneaux de matrice fine entourant de nombreux chondres de chondrites de type 3. Est-elle ou non comparable, en termes de structure et composition chimique de précurseur organique, à celle présente dans la matrice ?

ELARGISSEMENT DES THÉMATIQUES DE RECHERCHE

1) Etude de la matière organique très primitive

Cette thématique doit reposer sur une approche centrée sur différents cosmomatériaux primitifs tels les poussières interplanétaires (IDP), les grains cométaires (Stardust) et des matières organiques insolubles de chondrites dites primitives.

La spectrométrie Raman permet l'acquisition de cartographies structurales. Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de réaliser des spectres Raman préliminaires sur des IDP piégées dans l'huile de silicone (conditionnement de la NASA) (Bonal et al., 2006c), ainsi que des cartographies avec plusieurs longueurs d'onde excitatrices visibles sur des poussières au préalable extraites et écrasées sur une feuille d'or. Les données n'ont pas encore été analysées, mais démontrent dès à présent que cette technique analytique est tout-à-fait envisageable sur d'aussi petits échantillons.

De plus, une information chimique sur des fonctions chimiques spécifiques (CN) peut être obtenue par l'utilisation d'une longueur d'onde excitatrice dans l'UV. Les grains cométaires ainsi que certaines IDP apparaissent enrichis en azote par rapport aux chondrites. La multiplication des objets analysés permettrait d'évaluer si cette différence est due uniquement à des effets de processus altérants, et d'évaluer ainsi la pertinence de l'azote (abondance élémentaire et composition isotopique ^{15}N) en tant que traceur de matériaux très primitifs.

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique complémentaire à la spectrométrie Raman. Elle est peu sensible à la présence de composés aromatiques mais permet d'identifier des fonctions chimiques spécifiques. Elle semble donc adaptée à l'étude de matériaux très faiblement organisés tels les chondrites carbonées CI/CM.

La composition isotopique de la matière organique d'objets primitifs est une contrainte particulièrement forte pour les modèles de formation. Le couplage de l'information structurale, chimique et isotopique devrait notamment permettre d'identifier les phases porteuses des anomalies isotopiques. Cette identification peut potentiellement aider dans la compréhension des processus mis en jeu lors de la synthèse de la matière organique et lors des échanges isotopiques. Pour ce dernier point, il serait également pertinent de réaliser des expériences de laboratoire sur des échantillons synthétiques modèles : expériences d'altération et/ou de chauffage sur des matériaux à composition isotopique et structure contrôlées.

Ainsi les caractérisations structurale, chimique et isotopique peuvent apporter de nombreuses contraintes en terme d'origine de la matière organique. L'étude de différents cosmomatériaux doit également

permettre d'étudier le lien potentiel entre astéroïdes et comètes. De plus, le couplage des données structurales de la matière organique et de la composition en gaz nobles présents en surface des nanodiamants (composante P3) pourrait potentiellement apporter des contraintes sur l'épisode de chauffage nébulaire supposé par Huss et al. (2003).

La poursuite de mes travaux de recherche va s'inscrire dans ces différentes thématiques (origine de la matière organique, caractérisation de la matière organique primitive). Je pourrai dès l'année prochaine mettre en oeuvre les différents moyens évoqués ci-dessus lors du post-doc que je vais réaliser au « Hawaiian Institute of Geophysics and Planetology » (Université de Hawaï) en collaboration avec G. Huss. Un spectromètre Raman avec excitatrices visibles (532 nm et 633 nm) y a été récemment acquis ainsi qu'une sonde ionique (Cameca IMS 1280). De plus, un microscope infrarouge sera très prochainement acquis par l'observatoire des sciences de l'univers de Grenoble et l'ENS Lyon et sera localisé au Laboratoire de Planétologie de Grenoble, avec lequel je continuerai à collaborer.

2) Histoire thermique et phases carbonées d'autres classes chondritiques

La liste des échantillons étudiées au cours de cette thèse n'est absolument pas exhaustive. Ainsi l'étude d'autres classes chimiques de chondrites - chondrites CM métamorphisées, chondrites à enstatite ou encore chondrites CR, CB, CH - peut tout-à-fait être envisagée.

Les chondrites à enstatite ne semble pas contenir de matrice fine. Pourtant des mesures préliminaires par spectrométrie Raman réalisées par E. Quirico démontre la présence d'un matériau organique polyaromatique désordonné. L'acquisition de cartographie structurale de la matière organique par spectrométrie Raman, conservant l'information pétrographique, devrait permettre de localiser ce matériau. Ces chondrites sont également caractérisées par la présence d'inclusions graphitiques dans des minéraux opaques. Ces grains de graphite ont auparavant été localisés dans d'autres chondrites, telles les chondrites carbonées CM (e.g. Mostefaoui et al., 2000). Leur origine n'est pas clairement établie : est-ce des phases nébulaires ou métamorphiques (la présence de métal pourrait potentiellement catalyser la graphitisation et conduire à la formation de graphite) ?

L'étude de chondrites carbonées CM dites métamorphisées pourrait également être intéressante. Par spectrométrie Raman de la matière organique, il serait d'une part facile de les identifier par rapport aux chondrites CM de type 2. D'autre part, il serait intéressant de les comparer à des chondrites ordinaires et carbonées. Ont-elles un degré d'organisation comparable aux chondrites carbonées et ordinaires de même type ? De plus, l'origine de leur degré métamorphique n'est pas clairement établie : est-ce dû à du métamorphisme thermique ou du métamorphisme de chocs ? L'étude du degré d'ordre structural de la matière organique par spectrométrie Raman devrait pouvoir facilement répondre à cette question en raison de la différence de l'échelle spatiale des modifications structurales induites par ces deux types de métamorphisme.

Enfin la multiplication des études structurales de la matière organique de chondrites peu altérées par des processus secondaires (telles les chondrites CR, CH, CB) devrait permettre d'obtenir des contraintes supplémentaires sur la nature du précurseur organique et de discuter son unicité. La poursuite de l'étude texturale par HRTEM pourrait également fournir des contraintes.

Bibliographie

- Ahrens, L. (1965). Observations on the Fe-Si-Mg relationship in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29 :801–806.
- Alaerts, L., Lewis, R., and Anders, E. (1979). Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins - III : LL chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 :1399–1415.
- Alexander, C., Arden, J., Ash, R., and Pillinger, C. (1990). Presolar components in the ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, 33 :603–622.
- Alexander, C., Barber, D., and Hutchison, R. (1989). The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 :3045–3057.
- Alexander, C., Fogel, M., and Cody, G. (2005). The compositions of chondritic insoluble organic matter. *Meteoritics & Planetary Science*, 40 :A5289.
- Alexander, C., Russell, S., Arden, J., Ash, R., Grady, M., and Pillinger, T. (1998). The origin of chondritic macromolecular organic matter : a carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science*, 33 :603–622.
- Alexander, R., Kagi, R., and Larcher, A. (1982). Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 :219–222.
- Allamandola, L., Tielens, A., and Barker, J. (1989). Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons : the infrared emission bands, the excitation-emission mechanism and the astrophysical implications. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 71 :733–755.
- Allegre, C. and Lewin, E. (1995). Scaling laws and geochemical distributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 132 :1–13.
- Aléon, J., Engrand, C., Robert, F., and Chaussidon, M. (2001). Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 :4399–4412.
- Aléon, J. and Robert, F. (2004). Interstellar chemistry recorded by nitrogen isotopes in Solar System organic matter. *Icarus*.
- Aléon, J., Robert, F., Chaussidon, M., and Marty, B. (2003). Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :3773–3783.
- Amari, S., Lewis, R., and Anders, E. (1994). Interstellar grains in meteorites : I. Isolation of SiC, graphite and diamond ; size distributions of SiC and graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :459–470.

- Anders, E., Hayatsu, R., and Studier, M. (1973). Organic compounds in meteorites. *Science*, 182 :781–789.
- Anders, E. and Zinner, E. (1993). Interstellar grains in primitive meteorites : diamond, silicon carbide and graphite. *Meteoritics*, 28 :490–514.
- Bandurski, E. and Nagy, B. (1976). The polymer-like material in the Orgueil meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 :1397–1406.
- Barker, C. (1983). The influence of time on metamorphism of sedimentary organic matter in geothermal systems, western North America. *Geology*, 11 :384–388.
- Barker, C., Bone, Y., and Lewan, M. (1998). Fluid inclusion and vitrinite-reflectance geothermometry compared to heat-flow models of maximum paleotemperature next to dikes, western onshore Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 37 :73–111.
- Barker, C. and Goldstein, R. (1990). Fluid-inclusion technique for determining maximum temperature in calcite and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology*, 18 :1003–1006.
- Bell, M., Avery, L., Matthews, H., Feldman, P., Watson, J., Madden, S., and Irvine, W. (1988). A study of C₃H₂D in cold interstellar clouds. *Astrophysical Journals*, 326 :924–930.
- Bennett, M. and McSween, H. (1996). Revised model calculations for the thermal histories of ordinary chondrite parent bodies. *Meteoritics and Planetary Science*, 31 :783–792.
- Benoit, P., Akridge, G., Ninagawa, K., and Sears, D. (2002). Thermoluminescence sensitivity and thermal history of type 3 ordinary chondrites : eleven new type 3.0-3.1 chondrites and possible explanations for differences among H, L, LL chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37 :793–805.
- Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectrometry. *Scanning Electron Microscopy*, I :119–132.
- Beysac, O. (2001). *Les mécanismes de graphitisation à basse température*. PhD thesis, Université de Paris Sud, Laboratoire de Géologie, ENS Paris.
- Beysac, O., Goffé, B., Petitot, J., Froigneux, E., Moreau, M., and Rouzaud, J. (2003). On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 :2267–2276.
- Beysac, O., Goffé, B., Chopin, C., and Rouzaud, J. (2002). Raman spectrum of carbonaceous material in metasediments : a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, 20 :859–871.
- Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., Pizzarello, S., and Becker, L. (2004a). Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite : comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 39 :1649–1654.
- Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., and Robert, F. (2002). Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 :4177–4186.
- Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., Robert, F., and Ciofini, I. (2004b). Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : a fingerprint of its extraterrestrial origin ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :881–891.
- Bischoff, A. (1998). Aqueous alteration of carbonaceous chondrites : evidence for preaccretionary alteration - a review. *Meteorit. Planet. Sci.*, 33 :1113–1122.

- Bonal, L., Bourot-Denise, M., Quirico, E., and Montagnac, G. (2006a). Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. in revision.
- Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M., and Montagnac, G. (2006b). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 :1849–1863.
- Bonal, L., Quirico, E., Montagnac, G., and Reynard, B. (2006c). Interplanetary dust particles : organic matter studied by Raman spectroscopy and laser induced fluorescence. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :2271.
- Bourot-Denise, M., Zanda, B., and Hewins, R. (1997). Metamorphic transformation of opaque minerals in chondrites. *Workshop on parent body and nebular modification of chondritic materials*.
- Brearley, A. (1987). Disordered biopyribole, amphibole and talc in the Allende meteorite : nebular or parent body aqueous alteration ? *Science*, 276 :76.
- Brearley, A. (1990). Carbon-rich aggregates in type 3 ordinary chondrites : characterization, origins and thermal history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :831–850.
- Brearley, A. (1993). Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALH 77307 : origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :1521–1550.
- Brearley, A. (2005). *Treatise on geochemistry : Meteorites, comets and planets.*, chapter Nebular versus parent-body processing, pages 247–268. "Essential" Choice.
- Brearley, A. and Jones, R. (1998). *in Planetary Materials*, chapter 3 : Chondritic meteorites, pages 3.1–3.198. Mineralogical Society of America.
- Buseck, P. and Huang, B. (1985). Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 :2003–2016.
- Busemann, H. (1998). *Primordial noble gases in "Phase Q" in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed system stepped etching*. PhD thesis, University of Hannover.
- Busemann, H., Young, A., Alexander, C., Hope, P., Mukhopadhyay, S., and Nittler, L. (2006). Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, 312 :727–730.
- Cançado, L., Pimenta, M., Saito, R., Jorio, A., Ladeira, L., Grueneis, A., Souza-Filho, A., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. (2002). Stokes and Anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. *Phys. Rev. B*, 66 :035415 :1–5.
- Chizmania, L., Rubin, A., and Wasson, J. (2002). Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO3 chondrites. Relationship to parent-body aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.*, 37 :1781–1796.
- Ciesla, F., Lauretta, D., Cohen, B., , and Hood, L. (2003). A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science*, 299 :549–552.
- Clayton, D. and Hoyle, F. (1976). Grains of anomalous isotopic composition from novae. *Astrophysical Journal*, 203 :490–496.
- Clayton, R. (2005). *"Meteorites, Comets and Planets" Treatise on Geochemistry*, chapter 6 : Oxygen isotopes in meteorites, pages 129–142. Elsevier.

- Cody, G. and Alexander, C. (2005). NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :1085–1097.
- Cody, G., Alexander, C., and Tera, F. (2002). Solid-state ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite : a self-consistent quantitative analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 :1851–1865.
- Cohen, R., Kornacki, A., and Wood, J. (1983). Mineralogy and petrology of chondrules and inclusions in the Mokoia CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 :1739–1757.
- Cronin, J., Pizzarello, S., and Fyre, J. (1987). ^{13}C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :299–303.
- Dalgarno, A. and Lepp, S. (1984). Deuterium fractionation mechanisms in interstellar clouds. *Astrophysical Journal*, 287 :47–50.
- Dembicki, H. J. (1992). The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 18 :531–539.
- Derenne, S., Rouzaud, J., Clinard, C., and Robert, F. (2005). Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : a high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :3911–3918.
- Dodd, R. (1969). Metamorphism of the ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 :921–951.
- Dodd, R., Van Schmus, W., and Koffmal, D. (1967). A survey of the unequilibrated ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 :921–951.
- Durand, B., editor (1980). *Kerogen : insoluble organic matter from sedimentary rocks*. editions technip.
- Durand, B. and Nicaise, G. (1980). *Procedures for kerogen isolation in "Insoluble Organic Matter from sedimentary rocks"*, chapter 2, pages 35–53. Technip.
- Eglinton, T., Rowland, S., Curtis, C., and Douglas, A. (1986). Kerogen-mineral reactions at raised temperature in the presence of water. *Organic Geochemistry*, 10 :1041–1052.
- Endress, M. and Bishoff, A. (1996). Carbonates in CI chondrites : clues to parent body evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 :489–507.
- Epstein, S., Krishnamurthy, R., Cronin, J., Pizzarello, S., and Yuen, G. (1987). Unusual stable isotopic ratios in amino acid and carboxylic acids extracts from the Murchison meteorite. *Nature*, 326 :477–479.
- Espitalié, J., Senga Makadi, K., and Trichet, J. (1984). Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 6 :365–382.
- Ferrari, A. and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61 (20) :14095–14107.
- Floss, C., Stadermann, F., Bradley, J., Dai, Z., Bajt, S., and Graham, G. (2004). Carbon and nitrogen isotopic anomalies in an anhydrous interplanetary dust particles. *Science*, 303 :1355–1358.
- Gardinier, A., Derenne, S., F., R., Behar, F., Largeau, C., and Maquet, J. (2000). Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters*, 184 :9–21.

- Geballe, T., Joblin, C., D'Hendecourt, L., Jourdain de Muizon, M., Tielens, A., and Léger, A. (1994). Detection of the overtone of the 3.3 micron emission feature in IRAS 21282+5050. *Astrophysical Journal*, 434 :L15–L18.
- Geiss, J. and Gloecker, G. (1998). Abundances of deuterium and helium in the protosolar cloud. *Space Science Reviews*, 84 :239–250.
- Geiss, J. and Reeves, H. (1981). Deuterium in the solar system. *Astron. Astrophys.*, 93 :189–199.
- Gibson, E., Moore, C., and Lewis, C. (1971). Total nitrogen and carbon abundances in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35 :599–604.
- Graham, A. and Lee, M. (1992). The matrix mineralogy of Vigarano CV3 chondrites. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :435–436.
- Greenwood, R. and Franchi, I. (2004). Alteration and metamorphism of CO₃ chondrites : evidence from oxygen and carbon isotopes. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(11) :1823–1838.
- Grossman, J. (2004). Loss of chromium from olivine during the metamorphism of chondrites. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :1320.
- Grossman, J. and Brearley, A. (2005). The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 40 :87–122.
- Grossman, L. and Larimer, J. (1974). Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 12 :71–101.
- Guan, Y., Huss, G., MacPherson, G., and Wasserburg, G. (2000). Calcium-aluminium-rich inclusions from enstatite chondrites : indigenous or foreign ? *Science*, 289 :1330–1333.
- Guimon, R., Keck, D., Weeks, S., Dehart, J., and Sears, G. (1985). Chemical and physical studies of type 3 chondrites - IV : Annealing studies of a type 3.4 ordinary chondrite and the metamorphic history of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 :1515–1524.
- Guimon, R., Symes, S., Sears, D., and Benoit, P. (1995). Chemical and physical study of type 3 chondrites. XII : the metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics*, 30 :704–714.
- Haack, H., Taylor, G., Scott, E., and Keil, K. (1992). Thermal history of chondrites : hot accretion vs. metamorphic reheating. *Geophysical Research Letter*, 19 :2235–2238.
- Hayatsu, R. and Anders, E. (1981). Organic compounds in meteorites and their origins. *Top. Curr. Chem*, 99 :1–37.
- Hayatsu, R., Matsuoka, S., Scott, R., Studier, M., and Anders, E. (1977). Origin of organic matter in the early solar system. VII The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 :1325–1339.
- Hetenyi, M. (1995). Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence, and absence, of calcite and montmorillonite. *Organic Geochemistry*, 23 :121–127.
- Housley, R. (1986). Possible CV parent body alteration processes. *Lunar and Planetary Sciences Conference*, abstract :366–367.
- Housley, R. and Cirilin, E. (1983). *Chondrules and their origins*, chapter On the alteration of Allende chondrules and the formation of matrix, pages 145–161. Lunar and Planetary Institute, Houston.

- Hua, X., Adam, J., Palme, H., and El Goresy, A. (1988). Fayalite-rich rims, veins, and halos around and in forsteritic olivines in CAIs and chondrules in carbonaceous chondrites : types, compositional profiles and constraints of their formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 :1389–1408.
- Hua, X. and Buseck, P. (1995). Fayalite in the Kaba and Mokoia carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 :563–578.
- Huss, G. (1990). Ubiquitous interstellar diamond and SiC in primitive chondrites : abundances reflect metamorphism. *Nature*, 347 :159–162.
- Huss, G. and Lewis, R. (1994a). Noble gases in presolar diamond II : component abundances reflect thermal metamorphism. *Meteoritics*, 29 :811–829.
- Huss, G. and Lewis, R. (1994b). Noble gases in presolar diamonds I : Three distinct components and their implications for diamond origins. *Meteoritics*, 29 :791–810.
- Huss, G. and Lewis, R. (1995). Presolar diamond, SiC and graphite in primitive chondrites : abundance as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 :115–160.
- Huss, G., Meshik, A., Smith, J., and Hohenberg, C. (2003). Presolar diamond, silicon carbide and graphite in carbonaceous chondrites : implications for thermal processing in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :4823–4848.
- Huss, G., Rubin, A., and Grossman, J. (2006). *Meteorites and the early solar system II*, chapter Thermal metamorphism in chondrites, pages 567–586. University of Arizona, Tucson, Arizona.
- Hutcheon, I. (1997). *Workshop on parent body and nebular modification of chondritic materials*, chapter Chronologic constraints on secondary alteration processes, page 27. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Hutchison, R. (1996). Hot accretion of the ordinary chondrites : the rocks don't lie. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :579.
- Hutchison, R. and Bevan, A. (1983). *Chondrules and their origins*, chapter Conditions and time of chondrule accretion, pages 162–179. Lunar and Planetary Institute.
- Ikeda, Y. and Kimura, M. (1995). Anhydrous alteration of Allende chondrules in the solar nebula I : description and alteration of chondrules with known oxygen isotopic compositions. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteorit.*, 8 :97–122.
- Ikeda, Y. and Kimura, M. (1996). Anhydrous alteration of Allende chondrules in the solar nebula. III : alkali-zoned chondrules and heating experiments for anhydrous alteration. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteorit.*, 9 :51–68.
- Itoh, D. and Tomeoka, K. (2003). Dark inclusions in CO3 chondrites : new indicators of parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :153–169.
- Jarosewich, E. (1990). Chemical analyses of meteorites : a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, 25 :323–337.
- Javoy, M., Pineau, F., and H., D. (1986). Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical geology*, 57 :41–62.
- Jehlka, J. and Rouzaud, J. (1989). Organic geochemistry of precambrian shales and shists (Bohemian massif, central Europe). *Advances in Organic Geochemistry*, 16 :865–872.
- Johnson, W. and Maxwell, J. (1981). *Rock and mineral analysis, 2nd Ed.* .

- Jones, R. (1990). Petrology and mineralogy of type II, FeO-rich chondrules in Semarkona (LL3.0) : origin by closed system fractional crystallisation, with evidence for supercooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :1785–1802.
- Jones, R., Lee, T., Connolly, H. J., Love, S., and Shang, H. (2000). *Protostars and Planets IV*, chapter Formation of chondrules and CAIs : theory vs. observation., pages 927–962. University of Arizona Press, Tucson.
- Kagi, H., Tsuchida, I., Watatsuki, M., Takahashi, K., Kamimura, N., Iuchi, K., and Wada, H. (1994). Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite : direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (6) :3527–3530.
- Katagiri, G., Ishida, H., and Ishitani, A. (1988). Raman spectra of graphite edge planes. *Carbon*, 26 (4) :565–571.
- Keck, B. and Sears, D. (1987). Chemical and physical studies of type 3 chondrites - VIII : thermoluminescence and metamorphism in CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54 :3013–3021.
- Keil, K., Stöffler, D., Love, S., and Scott, E. (1997). Constraints on the role of impact heating and melting in asteroids. *Meteoritics & Planetary Science*, 32 :349–363.
- Kelemen, S. and Fang, H. (2001). Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coals. *Energy and Fuels*, 15 :653–658.
- Keller, L. and Buseck, P. (1990a). Aqueous alteration in the Kaba CV3 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :2113–2120.
- Keller, L. and Buseck, P. (1990b). Matrix mineralogy of the Lancé CO3 carbonaceous chondrite : a transmission electron microscope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :1155–1163.
- Keller, L. and McKay, D. (1993). Aqueous alteration of the Grosnaja CV3 carbonaceous chondrite. *Meteoritics*, 28 :378.
- Keller, L., Thomas, K., Clayton, R., Mayeda, T., DeHart, J., and McKay, D. (1994). Aqueous alteration of the Bali CV3 chondrite : evidence from mineralogy, mineral chemistry, and oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :5589–5598.
- Kerridge, J. (1983). Isotopic composition of carbonaceous chondrite kerogen : evidence for an interstellar origin of the organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64 :186–200.
- Kerridge, J. (1985). Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : abundance and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 :177–1714.
- Kerridge, J. and Bunch, T. (1979). *Asteroids*, chapter Aqueous activity on asteroids : evidence from carbonaceous chondrites, pages 745–764. University of Arizona Press, Tucson.
- Kerridge, J., Chang, S., and Shipp, R. (1987). Isotopic characterization of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :2527–2540.
- Kerridge, J. and Matthews, M., editors (1988). *Meteorites and the early solar system*. University of Arizona Press.
- Kimura, M. and Ikeda, Y. (1995). Anhydrous alteration of Allende chondrules in the solar nebula. II : alkali-Ca exchange reactions and formation of nepheline, sodalite and Ca-rich phases in chondrules. *Proc. NIPR. Symp. Antarct. Meteorites*, 8 :123–138.
- Kimura, M. and Ikeda, Y. (1997). Comparative study of anhydrous alteration of chondrules in reduced and oxidized CV chondrites. *Antarct. Meteorit. Res.*, 10 :191–202.

- Kimura, M. and Ikeda, Y. (1998). Hydrous and anhydrous alterations of chondrules in Kaba and Mokoia CV chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 33 :1139–1146.
- Kitajima, F., Nakamura, T., Takaoka, N., and Murae, T. (2002). Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 :163–172.
- Kobayashi, S., Tonomi, A., Sakamoto, K., Nagashima, K., Krot, A., and Yurimoto, H. (2005). Presolar silicate grains from primitive carbonaceous chondrites Y-81025, ALHA 77307, Adelaïde and Acfer 094. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :1931.
- Kojima, T. and Tomeoka, K. (1996). Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body : microtextures of a dark inclusion from Allende. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 :2651–2666.
- Kolodny, Y., Kerridge, J., and Kaplan, I. (1980). Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46 :149–158.
- Kress, M. and Tielens, A. (2001). The role of Fischer-Tropsch catalysis in solar nebula chemistry. *Meteoritics & Planetary Science*, 36 :75–91.
- Krot, A., Fegley, B., Palme, H., and Lodders, K. (2000). *Protostars and Planets IV*, chapter Meteoritical and astrophysical constraints on the oxidation state of the solar nebula., pages 1019–1055. University of Arizona press, Tucson.
- Krot, A. and Hutcheon, I. (1997). Highly oxidized and metamorphosed chondritic clasts in the CV3 carbonaceous chondrite Mokoia : excavated material from the interior of the CV3 asteroid or previously unsampled asteroid. *Lunar and Planetary Science Conference*, 28 :767–768.
- Krot, A., Keil, K., Goodrich, C., Scott, E., and Weisberg, M. (2005). *"Meteorites, Comets and Planets" Treatise on Geochemistry*, chapter 5 : Classification of meteorites, pages 83–128. Elsevier.
- Krot, A., Meibom, A., Weisberg, M., and Keil, K. (2002). The CR chondrite clan : implications for early solar system processes. *Meteoritics & Planetary Science*, 37 :1451–1490.
- Krot, A., Petaev, M., Scott, E., Choi, B., Zolensky, M., and Keil, K. (1998). Progressive alteration in CV3 chondrites : more evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, 33 :1065–1085.
- Krot, A., Scott, E., and Zolensky, M. (1995). Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites : nebular or asteroidal processing ? *Meteoritics*, 30 :748–775.
- Krot, A., Scott, E., and Zolensky, M. (1997). Origin of fayalitic olivine rims and lath-shaped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 32 :31–49.
- Landais, P., Michels, R., and Elie, M. (1994). Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation ? *Organic Geochemistry*, 22 :617–630.
- Larimer, J. and Anders, E. (1967). Chemical fractionations in meteorites - II. Abundance patterns and their interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 :1239–1270.
- Lécluse, C. and Robert, F. (1994). Hydrogen isotopic exchange reaction rates : origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :2927–2939.
- Lee, L., Hutchison, R., and Graham, A. (1996). Aqueous alteration in the matrix of the Vigarano (CV3) carbonaceous chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.*, 31 :477–483.

- Lespade, P., Al-Jishi, R., and Dresselhaus, M. (1982). Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*, 20 :427–431.
- Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., and Cruege, F. (1984). Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22 :375–385.
- Lewan, M. (1985). Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Phil. Trans. Soc. London*, 315 :123–134.
- Lewan, M. (1989). Hydrous pyrolysis study of oil and tar generation from Monterey shale containing high sulfur kerogen. *Symposium on geochemistry, ACS Natl. Mtg. April 9-14, Dallas, Texas*, abstract.
- Lewan, M., Winters, J., and McDonald, J. (1979). Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, 203 :897–899.
- Lewis, R., Srinivasan, B., and Anders, E. (1975). Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science*, 190 :1251–1262.
- Lopatin, N. (1971). Temperature and geological time as factors of carbonification. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 3 :95–106.
- MacPherson, G., Wark, D., and Armstrong, J. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 10 : Primitive material surviving in chondrites : refractory inclusions, pages 746–807. The University of Arizona Press.
- Mansuy, L. and Landais, P. (1995). Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis. 2 : Water and polar compounds. *Energy and fuels*, 9 :809–821.
- Marti, K. (1967). Trapped xenon and the classification of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 2 :193–196.
- Matthews, M., Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M., and Endo, M. (1999). Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B*, 59 :6585–6588.
- Mazor, E., Heymann, D., and Anders, E. (1970). Noble gases in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34 :781–824.
- McCoy, T., Scott, E., Jines, R., Keil, K., and Taylor, G. (1991). Composition of chondrule silicates in LL3-5 chondrites and implications for their nebular history and parent-body metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 :601–619.
- McSween, H. (1977a). Carbonaceous chondrites of the Ornans type : a metamorphic sequence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 :477–491.
- McSween, H. (1977b). Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 :1777–1790.
- McSween, H. (1979). Are carbonaceous chondrites primitive or processed ? A review. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 17 :1059–1078.
- McSween, H. and Patchen, A. (1989). Pyroxene thermobarometry in LL-group chondrites and implications for parent body metamorphism. *Meteoritics*, 24 :219–226.
- McSween, H., Sears, D., and Dodd, R. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 3.3 : Thermal metamorphism, pages 102–113. The University of Arizona Press.
- Messenger, S. (2000). Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature*, 404 :968–971.

- Messenger, S. (2002). Deuterium enrichments in interplanetary dust. *Planetary and Space Science*, 50 :1221–1225.
- Messenger, S., Sandford, S., and Brownlee, D. (2006). *Meteorites and the early solar system II*, chapter The population of starting materials available for solar system construction, pages 187–208. University of Arizona, Tucson.
- Metzler, K., Bischoff, A., and Stöffler, D. (1992). Accretionary dust mantles in CM chondrites : evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :2873–2897.
- Miller, S., Urey, H., and Oro, J. (1976). Origin of organic compounds on the primitive Earth and in meteorites. *J. Molec. Evol.*, 9 :59–72.
- Miyamoto, M., Fujii, N., and Takeda, H. (1981). Ordinary chondrite parent body : an internal heating model. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf*, 12th :1145–1152.
- Monthieux, M. (1997). *Le carbone dans tous ses états*, chapter 4 : "Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques", pages 127–182. Gordon and Breach Science Publishers.
- Morgan, W., Feigelson, E., Wang, H., and Frenklach, M. (1991). A new mechanism for the formation of meteoritic kerogen-like material. *Science*, 254 :109–111.
- Mostefaoui, S., Perron, C., Zinner, E., and Sagon, S. (2000). Metal-associated carbon in primitive chondrites : structure, isotopic composition and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 :1945–1964.
- Murae, T. (1995). Characterization of extraterrestrial high-molecular-weight organic matter by pyrolysis-gas chromatography mass-spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 32 :65–73.
- Nemanich, R. and Solin, S. (1979). First and second order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B*, 20(2) :392–401.
- Oberlin, A., Boulmier, J., and Villey, M. (1980). *Kerogen - Insoluble organic matter from sedimentary rocks*, chapter Electron microscopy study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen, pages 191–241. Editions Technip, Paris.
- Oberlin, A., Goma, J., and Rouzaud, J. (1984). Techniques d'étude des structures et textures (microtextures) des matériaux carbonés. *Journal de chimie physique*, 81 :701–710.
- Oh, J., Rouzaud, J., Oberlin, A., Deubergue, A., and Kwak, Y. (1991). Structural study of graphitization in the Moongyeong Coalfield, South Korea. *Bulletin de la société géologique de France*, 162 :399–407.
- Olsen, E. and Bunch, T. (1984). Equilibration temperatures of the ordinary chondrites : a new evaluation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 :1363–1365.
- Owen, T., Mahaffy, P., Niemann, H., Atreya, S., and Wong, M. (2001). Protosolar nitrogen. *Astrophysical Journal*, 553 :77–79.
- Palme, H. and Wark, D. (1988). CV-chondrites : high temperature gas-solid equilibrium vs. parent body metamorphism. *Lunar and Planetary Science Conference*, abstract :897–898.
- Peck, J. and Wood, J. (1987). The origin of ferrous zoning in Allende chondrule olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :1503–1510.
- Pizzarello, S., Cooper, G., and Flynn, G. (2006). *Meteorites and the early solar system II*, chapter The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, pages 625–651. University of Arizona, Tucson, Arizona.

- Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S., and Cronin, J. (1994). Isotopic analyses of nitrogeneous compounds from the Murchison meteorite : ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :5579–5587.
- Pizzarello, S., Huang, Y., Becker, L., Poreda, R., Nieman, R., Cooper, G., and Williams, M. (2001). The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science*, 293 :2236–2239.
- Pocsik, I., Hundhausen, M., Koos, M., and Ley, L. (1998). Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *J. Non-Cryst. Solids*, 227-230 :1083–1086.
- Quirico, E., Raynal, P., and Bourot-Denise, M. (2003). Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 38 :795–811.
- Quirico, E., Rouzaud, J., Bonal, L., and Montagnac, G. (2005). Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy : progress and problems. *Spectrochimica Acta Part A*, 61 :2368–2377.
- Rambaldi, E. and Wasson, J. (1981). Metal and associated phases in Bishunpur, a highly unequilibrated ordinary chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 :1001–1015.
- Raynal, P. (2003). *Etude en laboratoire de matière extraterrestre : implications pour la physico-chimie du système solaire primitif*. PhD thesis, Université Paris 6.
- Raynal, P., Quirico, E., Borg, J., Deboffle, D., Dumas, P., d'Hendecourt, L., Bibring, J., and Langevin, Y. (2000). Synchrotron infrared microscopy of micron-sized extraterrestrial grains. *Planet. Space Sci.*, 48 :1329–1339.
- Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., and France-Lanord, C. (2006). Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites : a solar system origin ? *Earth and Planetary Science Letters*, 243 :15–25.
- Rietmeijer, F. and Mackinnon, I. (1985). Poorly graphitized carbon as a new cosmo thermometer for primitive extraterrestrial materials. *Nature*, 315 :733–736.
- Robert, F. (2000). Water and organic matter D/H ratios in the solar system : a record of an early irradiation of the nebula ? *Planetary and Space Science*, 50 :1227–1234.
- Robert, F. (2002). Water and organic matter D/H ratios in the solar system : a record of an early irradiation of the nebula ? *Planetary and Space Sciences*, 50 :1227–1234.
- Robert, F. and Epstein, S. (1982). The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 :81–95.
- Robert, F., Javoy, M., Halbout, J., Dimon, B., and Merlivat, L. (1987). Hydrogen isotope abundances in the solar system. Part I : unequilibrated chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :1787–1805.
- Robl, T. and Davis, B. (1993). Comparison of the HF-HCl and HF-BF₃ maceration technique and the chemistry of resultant organic concentrates. *Organic Geochemistry*, 20(2) :249–255.
- Rouzaud, J. and Clinard, C. (2002). Quantitative high resolution transmission microscopy : a promising tool for carbon materials characterisation. *Fuel Processing Technology*, 77-78 :229–235.
- Rouzaud, J., Guechhati, N., Kister, J., and Conard, J. (1991). Structural characterization of coalification ; example of Gironville borehole. *Bull. Soc. Geol. France*, 162 :201–209.
- Rouzaud, J. and Oberlin, A. (1989). Structure, microtexture and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. *Carbon*, 27 :517–529.

- Rubin (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 7 : Oxidation state in chondrites, pages 488–511. Mineralogical Society of America.
- Rubin, A. and Brearley, A. (1996). A critical evaluation of the evidence for hot accretion. *Icarus*, 124 :86–96.
- Rubin, A. E. (1989). Size-frequency distributions of chondrules in CO₃ chondrites. *Meteoritics*, 24 :179–189.
- Sagan, C. and Khare, B. (1979). Tholins : organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature*, 277 :102–105.
- Saito, R., Jorio, A., Souza Filho, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M., and Pimenta, M. (2002). Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2) :27401, 1–4.
- Sandford, S. (1996). The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 31 :449–476.
- Sandford, S., Bernstein, M., and Dworkin, J. (2001). Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteoritics & Planetary Science*, 36 :1117–1133.
- Scherer, P. and Schultz, L. (2000). Noble gas record, collisional history, and pairing of CV, CO, CK and other carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 35 :145–153.
- Schimmelmann, A., Boudou, J., and Lewan, M. (2001). Experimental controls on D/H and ¹³C/¹²C ratios of kerogen, bitume, and oil during hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 32 :109–1018.
- Schimmelmann, A., Lewan, M., and Wintsch, R. (1999). D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS and III. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22 :3751–3766.
- Schimmelmann, A., Sessions, A., and Mastalerz, M. (2006). Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic diagenesis and thermal maturation. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 34 :501–533.
- Scott, E., Barber, D., Alexander, C., Hutchison, R., and Peck, J. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter Primitive material surviving in chondrites : matrix, pages 718–745. University of Arizona, Tucson, Arizona.
- Scott, E. and Jones, R. (1990). Distinguishing nebular and asteroidal features of CO₃ carbonaceous chondrite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :2485–2502.
- Scott, E., Keil, L., and Stöffler, D. (1992). Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :4281–4293.
- Scott, E. and Krot, A. (2005). "Meteorites, Comets and Planets" *Treatise on Geochemistry*, chapter 7 : Chondrites and their components, pages 143–200. Elsevier.
- Scott, E. and Rajan, R. (1981). Metallic minerals, thermal histories and parent bodies of some xenolithic, ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 :53–61.
- Sears, D., Batchelor, J., Lu, J., and Keck, B. (1991). Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparisons with type 3 ordinary chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteorites*, 4 :319–343.
- Sears, D. and Dodd, R. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 1 : Overview and classification of meteorites, pages 3–31. The University of Arizona Press.

- Sears, D., Grossman, J., Melcher, C., Ross, L., and Mils, A. (1980). Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, 287 :791–795.
- Sears, D., Kallemeyn, G., and Wasson, J. (1982). The compositional classification of chondrites. II. The enstatite chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 :597–608.
- Sears, D., Morse, A., Hutchison, R., Guimon, R., Lu, J., Alexander, C., Benoit, P., Wright, I., Pillinger, C., Xie, T., and Lipschutz, M. (1995). Metamorphism and aqueous alteration in low petrographic type ordinary chondrites. *Meteoritics*, 30 :169–181.
- Sephton, M. and Gilmour, I. (2001). Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of macromolecular material in meteorites. *Planet. Space Sci.*, 49 :465–471.
- Sephton, M., Pillinger, C., and Gilmour, I. (1998). $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular polyaromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 :1821–1828.
- Sephton, M., Pillinger, C., and Gilmour, I. (1999). Small-scale hydrous pyrolysis of macromolecular material in meteorites. *Planet. Space Sci.*, 47 :181–187.
- Sephton, M., Pillinger, C., and Gilmour, I. (2000). Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials : analysis by hydrous pyrolysis and $\delta^{13}\text{C}$ of individual compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 :321–328.
- Sephton, M., Verchovsky, A., Bland, P., Grady, M., and Wright, I. (2003). Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :2093–2108.
- Sessions, A., Sylva, S., Summons, R., and Hayes, J. (2004). Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :1545–1559.
- Shu, F., Shang, H., and Lee, T. (1996). Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science*, 271 :1545–1552.
- Simon, S., Grossman, L., I., C., Symes, S., Benoit, P., Sears, D., and Wacker, J. (1995). Axtell, a new CV3 chondrite find from Texas. *Meteoritics*, 30 :42–45.
- Smith, J. (1972). Critical review of synthesis and occurrence of plagioclase feldspars and a possible diagram. *J. Geol.*, 80 :505–525.
- Sonett, C., Colburn, D., Schwartz, K., and Keil, K. (1970). The melting of asteroidal-sized bodies by unipolar dynamo induction from a primordial T-Tauri sun. *Astrophysical and Space Science*, 7 :446–488.
- Stöffler, D., Keil, K., and Scott, E. (1991). Shock metamorphism in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 :3845–3867.
- Teichmüller, M. (1958). Métamorphisme du charbon et prospection du pétrole. *Rev. Ind. Minérale*, n° spécial :1–15.
- Thomsen, C. and Reich, S. (2000). Double resonant Raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85 (24) :5214–5217.
- Tissot, B., Durand, B., Espitalié, J., and Combaz, A. (1974). Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 58 :499–506.
- Tomeoka, K. (1990). Phyllosilicates veins in a CI meteorite : evidence for aqueous alteration on the parent body. *Nature*, 345 :138–140.

- Tomeoka, K. and Buseck, P. (1990). Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite : evidence for aqueous alteration in an oxidizing condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 :1787–1796.
- Tuinstra, F. and Koenig, J. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53 :1126–1130.
- Urey, H. and Craig, H. (1953). The composition of the stones meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4 :36–82.
- Valeur, B. (2005). *Molecular fluorescence : principles and applications*. Wiley-Vch.
- Van Schmus, W. (1969). The mineralogy and petrology of chondritic meteorites. *Earth-Science Reviews*, 5 :145–184.
- Van Schmus, W. and Hayes, J. (1974). Chemical and petrographic correlations among carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 :47–48.
- Van Schmus, W. and Wood, J. (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 :747–765.
- Vidano, R., Fischbach, D., Willis, L., and Loehr, T. (1981). Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Commun.*, 39 :341–344.
- Wang, Y., Huang, Y., Alexander, C., Fogel, M., and Cody, G. (2005). Compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic material from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :3711–3721.
- Weinbruch, S., Armstrong, J., and Palme, H. (1994). Constraints on the thermal history of the Allende parent body as derived from olivine-spinel thermometry and Fe/Mg interdiffusion in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :1019–1030.
- Weinbruch, S., Palme, H., Muller, W., and El Goresy, A. (1990). FeO-rich rims and veins in Allende forsterite : evidence for high temperature condensation at oxidizing conditions. *Meteoritics*, 25 :115–125.
- Weisberg, M. and Prinz, M. (1998). Fayalitic olivine in CV3 chondrite matrix and dark inclusions : a nebular origin. *Meteoritics & Planetary Sciences*, 33 :1087–1099.
- Weisberg, M., Prinz, M., Clayton, R., and Mayeda, T. (1993). The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :1567–1586.
- Weisberg, M., Prinz, M., Clayton, R., and Mayeda, T. (1997). CV3 chondrites : three subgroups, not two. *Meteoritics & Planetary Science*, 32 :138–139.
- Willis, J. and Goldstein, J. (1981). The revision of metallographic cooling rate curves for chondrites. *Proc. Lunar Planet. Sci.*, 12 :1188–1190.
- Wlotzka, F. (2005). Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary chondrites : Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6. *Meteoritics & Planetary Science*, 40 :1676–1702.
- Wood, J. (1967). Chondrites : their metallic minerals, thermal histories and parent planets. *Icarus*, 6 :1–49.
- Wopenka, B. and Pasteris, J. (1993). Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite : applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 78 :533–557.
- Yang, J. and Epstein, S. (1983). Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 :2199–2216.

- Zanda, B., Bourot-Denise, M., and Hewins, R. (1995). Condensate sulfide and its metamorphic transformations in primitive chondrites. *MPSA*, 30 :605.
- Zinner, E. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter Chap : 13.2 "Interstellar cloud material in meteorites", pages 956–983. The University of Arizona Press.
- Zolensky, M., Barrett, R., and Browning, L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 :3123–3148.
- Zolensky, M. and McSween, H. (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 3.4 : Aqueous alteration, pages 114–143. The University of Arizona Press.
- Zolotov, Yu, M., Mironenko, M., and Schock, E. (2005). Thermodynamics constraints on fayalite formation on parent bodies of chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, 40 :A175.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS RELATIVES À CETTE THÈSE

Publications dans des revues à comité de lecture

Bonal, L. ; Bourot-Denise, M. ; Quirico, E. ; Montagnac, G. ; Lewin, E. (2006) Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in revision.

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Bourot-Denise, M. ; G. Montagnac (2006). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **70(7)** : 1849-1863

Quirico E., Rouzaud J.N., Bonal L. and Montagnac G. (2005) Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy : Progress and problems *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **61(10)** : 2368-2377

Résumés soumis à des conférences internationales

Bonal, L. ; Rouzaud, J.N., Quirico, E. (2006) Metamorphic control of noble gas abundances in pristine chondrites. MPSA [poster]

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Aléon, J. (2006) Effects of secondary processes on the isotopic composition of insoluble organic matter. MPSA [poster]

Quirico, E. ; Bonal, L.* ; Bourot-Denise, M. ; Montagnac, G. (2006) Metamorphic history of pristine chondrites as revealed by organic matter : a new petrologic classification. MPSA [oral]

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Montagnac, G. ; Reynard, B. (2006) Interplanetary Dust Particles : Organic Matter studied by Raman Spectroscopy and Laser Induced Fluorescence. LPSC # 2271 [poster]

Bonal, L. ; Rouzaud, J.-N. ; Quirico, E. (2006) Metamorphic control of noble gas abundances in pristine chondrites. LPSC #1792 [poster]

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Montagnac G. ; Reynard, B. (2005) Laser-induced Fluorescence : Potential Interests for Immature Organic Matter Characterization LPSC # 1858. [poster]

Bonal, L. ; Bourot-Denise, M. ; Boronkay, A. ; Montagnac, G. ; Quirico, E. (2005) CO3 Chondrites : Metamorphic Sequence and Interclassification with Ordinary Chondrites LPSC #1699. [poster]

Rouzaud, J.-N* ; Skrzypczak, A. ; Bonal, L. ; Derenne, S. ; Quirico, E. ; Robert, F. (2005) The High Resolution Transmission Electron Microscopy : A Powerful Tool for Studying the Organization of Terrestrial and Extra-Terrestrial Carbons LPSC #1322. [oral]

Quirico, E. ; Rouzaud, J.-N. ; Bonal, L. ; Montagnac, G. (2005) Maturation Grade of Coal Samples as Revealed by Raman Spectroscopy LPSC #1657 [poster]

Bonal, L. ; Bourot-Denise, M. ; Montagnac, G. ; Quirico, E*. (2005) Metamorphic grade of Antarctic Meteorites, MPSA, 40, 5105 [oral]

Quirico, E. ; Bonal, L. (2004) An Infrared Study of the Matrices of CI1 and CM2 Chondrites LPSC # 1803 [poster]

Bonal, L.* ; Quirico, E. ; Bourot-Denise, M. ; G. Montagnac (2004). Petrologic Type of CV3 as Revealed by Raman Spectroscopy of Organic Matter. GeoRaman 2004 (6-11 June 2004, Honolulu - Hawaii) [invited talk].

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Bourot-Denise, M. ; G. Montagnac (2004) Petrologic Type of CV3 Chondrites as Revealed by Raman Spectroscopy of Organic Matter LPSC # 1562 [poster]

Molster, F. J. ; Demyk, K. ; D'Hendecourt, L. ; Bradley, J. P. ; Bonal, L. ; Borg, J. (2003) The first 2-50 μm infrared spectrum of an Interplanetary Dust Particule (IDP) LPSC # 1148 [poster]

Molster, F.J. ; Demick, K. ; D'Hendecourt, L. ; Bradley, J.P. ; Bonal, L. ; Borg, J. (2003) The first IR spectrum of an interplanetary dust particle up to 50 microns. Meeting Astrophysics on dust, Colorado, 26-30 may 2003.

Résumés soumis à des conférences nationales

Bonal, L. ; Quirico, E. et Aléon, J. (2006) Rôle des processus post-accrétion sur la composition isotopique de la matière organique. Programme National de Planétologie - Nancy 2006 [oral]

Bonal, L. ; Quirico, E. ; Bourot-Denise, M. et Montagnac, G. (2006) Spectrométrie Raman : un nouvel outil d'évaluation du métamorphisme thermique subi par les chondrites. Programme National de Planétologie - Nancy 2006 [poster]

Conférence grand public

Bonal, L. ; Midisciences - Grenoble, juin 2005 « Les météorites : des roches extraterrestres »

Les chondrites ont une Matière Organique héritée du nuage présolaire, ayant subi des processus altérants dans la nébuleuse proto-solaire et sur le Corps Parent (Altération Aqueuse, Métamorphisme Thermique), qui ont perturbé les informations primaires. Le MT subi par les chondrites est ici abordé à partir de la MO, transformée de façon irréversible sous l'effet du MT. La structure de la MO de plus de 30 chondrites (CO3, CV3, UOC) a été quantifiée par spectrométrie Raman et la texture de certaines par HRTEM. Minéralogie et pétrographie ont aussi été considérées. Un nouvel outil d'évaluation interclasse du MT subi par les chondrites est défini : cohérent avec d'autres traceurs (concentration en nanodiamants, pétrographie, composante P3), indépendant de l'AA, sensible à la Température de Pic de Métamorphisme. Une TPM est évaluée pour les chondrites les plus métamorphisées : 330°C (Allende). De nouveaux types pétrographiques sont attribués, les limitations de l'échelle pétrographique actuellement définie soulignées. Une nouvelle est proposée, basée sur un paramètre spectral Raman. Certaines caractéristiques pétrographiques sont réinterprétées. Ce travail montre que les précurseurs organiques des chondrites ordinaires et carbonées (CO3, CV3) sont chimiquement et structuralement proches. Il souligne la nécessité de prendre en compte les processus post-accrétion dans la compréhension des signatures isotopiques (D, ^{15}N), que des échanges isotopiques D-H ont eu lieu sur le CP, que la phase porteuse de ^{15}N est très sensible aux processus secondaires. L'hypothèse de précurseurs interstellaires de la MO chondritique est ici favorisée.

mots-clés : chondrites, métamorphisme thermique, spectrométrie Raman, matière organique, composition isotopique

The Organic Matter of primitive chondrites is inherited from the presolar cloud, but the chondritic OM have suffered from secondary processes inside the proto-solar nebula and on their asteroidal parent body (Aqueous Alteration, Thermal Metamorphism), that may erase or transform the initial characteristics. The TM has been approached here from OM, which is irreversibly transformed by TM. More than 30 chondrites (CV3, CO3, UOC) have been studied : structure of the OM has been quantified by Raman spectroscopy, the texture by HRTEM. Petrographic studies have also been done on each chondrite. A new interclass metamorphic tracer is defined : consistent with other ones available in the litterature, independent from the AA and sensitive to the Peak Metamorphic Temperature. For the most metamorphosed chondrites, the PMT is evaluated from the structural grade of the OM : 330°C (Allende), consistent with other available thermometers. The limitations of the commonly defined petrographic scale are shown and a new one based on a Raman spectral parameter is defined. A precise evaluation of the metamorphic grade of the chondrites allows to discriminate the nebular from the asteroidal effects induced on the petrography. This work gives also some constraints to the models of formation of the chondritic OM. It shows that the organic precursor from ordinary and carbonaceous chondrites are chemically and structurally closed and that the understanding of the isotopic characteristics from the OM (D, ^{15}N) requires to take into account the effects induced by the secondary processes. This work favors an interstellar origin of the precursor of the chondritic OM.

keywords : chondrites, thermal metamorphosis, Raman spectrometry, organic matter, isotopic composition