



HAL
open science

Le rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire interne : A la recherche des sources physico-chimiques de l'eau planétaire

Alice Stephant

► **To cite this version:**

Alice Stephant. Le rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire interne : A la recherche des sources physico-chimiques de l'eau planétaire. *Géochimie*. Muséum National d'Histoire Naturelle, 2014. Français. NNT : . tel-01118065

HAL Id: tel-01118065

<https://theses.hal.science/tel-01118065>

Submitted on 18 Feb 2015

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.

MUSEUM NATIONAL



D'HISTOIRE NATURELLE

Ecole Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Année 2014

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité :

Géochimie/Cosmochimie

Présentée et soutenue publiquement par

Alice STEPHANT

Le 12 décembre 2014

Le rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire interne :

A la recherche des sources physico-chimiques de l'eau planétaire

Composition du Jury :

M. Albarède, Francis

Ecole Normale Supérieure, Lyon

Président

M. Roskosz, Mathieu

Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq

Rapporteur

M. Libourel, Guy

Observatoire de la côte d'azur, Nice

Rapporteur

Mme Füri, Evelyn

CRPG-CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy

Examinatrice

M. Remusat, Laurent

IMPMC-MNHN, Paris

Co-encadrant de thèse

M. Robert, François

IMPMC-MNHN, Paris

Directeur de thèse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse François Robert, pour tout ce qu'il m'aura appris au cours de cette thèse et pour ses conseils avisés. Je le remercie également pour son écoute, son soutien à toute épreuve ainsi que pour ses encouragements. J'ai ainsi passé 3 années merveilleuses au sein du Muséum.

Je tiens à remercier Laurent Remusat, qui m'a appris les joies de la NanoSIMS et grâce à qui les mesures de cette thèse ont été possibles. Je le remercie également pour toute l'aide apportée et ce qu'il m'a enseigné au cours de ces 3 dernières années.

Je remercie, Guy Libourel et Mathieu Roskosz, comme rapporteurs, ainsi que Francis Albarède et Evelyn Füri, comme examinateurs, pour avoir accepté de constituer le jury de ma thèse.

Un grand merci à Remi Duhamel, Adriana Gonzales, et Smail Mostefaoui pour toute l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée aux cours des nombreuses sessions NanoSIMS. Je les remercie aussi pour les bons moments passés durant les longues heures d'analyses. Je remercie également Sylvain Pont pour l'aide apportée lors de l'utilisation du MEB et pour l'organisation des stages. Au cours des quelques mesures qui m'ont éloignée de la NanoSIMS, je tiens à remercier Imène Estève, Paul Dumas, Ferenc Borodonvic, Helene Bureau et Caroline Raepsaet. Je remercie également Pierre Cartigny et Jérôme Aléon pour avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse. Je remercie Brigitte Zanda, pour les échantillons de météorite bien évidemment mais également pour sa bonne humeur. Merci à Christine Fieni et Agnieszka Haponska pour les conseils de préparation d'échantillons. Merci à Roger Hewins d'avoir relu tous mes articles, les avis éclairés sur les chondres et la leçon de grammaire des apple pies. Je tiens à remercier les personnes du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de participer à la fête de la science parmi lesquelles Jean-Claude Lorin, Nicole Guilhaumou et Jennifer Miot. Merci à Violaine Sautter de m'avoir supportée une semaine à Houston. Un grand merci aussi à Elisabeth Malassis, Danielle Raddas et Madeleine Selo pour l'aide administrative. Merci à Matthieu Gounelle pour m'avoir donné l'opportunité de présenter quelques TD de microscopie. Je remercie Sylvain Bernard pour son humour à toute épreuve. Je tiens particulièrement à remercier Jean Jacques Pantel pour sa gentillesse et sa bonne humeur, sa présence tout au long de ces années de thèse. Enfin je remercie toutes les personnes

du laboratoire et du Muséum National d'Histoire Naturelle que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces 3 années.

Un grand merci aux étudiants du laboratoire, que ce soit les doctorants, postdocs ou les anciens du Muséum partis vers d'autres horizons. Merci à Julien et Kasia d'avoir partagé les galères de doctorants, merci à Noel et Fred pour les cafés sur la terrasse du matin et de m'avoir remonté le moral pendant la douloureuse épreuve de la rédaction. Merci à Céline, Laurette, Aurélien d'avoir partagé plus qu'un bureau. Merci à Emmanuel, mon cher co-bureau qui même dans son Toronto lointain, étant encore présent pour répondre à mes nombreuses interrogations. Enfin merci à tous les autres étudiants croisés durant ces 3 ans, au détour d'une conférence, d'un séminaire ou autour d'un verre : Julien, Guillaume, Terry-Ann, Boris, Priscille, Noémie, Nassima, Lola, Greg, Maximilien, Reem, Thomas, Vassilissa, Corentin, Léonore, Christophe/Lambert.

Je remercie toutes mes copines Laurence, Hélène, Elodie et en particulier Marine pour leur soutien apporté tout au long de cette thèse et les merveilleux moments passés ensemble qui ne sont pas prêts de s'arrêter. Merci pour toutes ses soirées aux vertus curatives passées au cha-blis et au Earth's. Merci à tous mes amis d'Erquy, de Nogent et d'ailleurs. Merci à mes amis de lycée, toujours présents après toutes ces années : Ducoud, Franck, Maxime, Chaix, Bouvier, Béné, Caillette, Erwan, Marco, Hugues, Auriane, Claire.

Enfin, le meilleur pour la fin, je tiens à remercier ma famille, mes parents, mon frère Matthieu et mes soeurs Aude et Sophie, ainsi que JP et Hugo, que j'aime profondément.

Résumé

Cette thèse est consacrée au rapport isotopique de l'hydrogène de l'eau dans le Système Solaire. L'origine des océans terrestre a depuis toujours été la source de nombreux débats et modèles. Actuellement, les modèles dynamiques de formation du Système Solaire et les modèles géochimiques s'accordent sur une probable origine chondritique de l'eau terrestre, c'est-à-dire provenant des corps parents des météorites primitives, appelées chondrites. De même, les études récentes sur les échantillons lunaires rapportés des missions Apollo tendent à démontrer la présence d'eau dans certains minéraux lunaires, dont l'origine pourrait bien avoir un lien avec les chondrites ou la Terre. En effet, il semblerait que ces trois objets partagent une valeur similaire du rapport isotopique de l'hydrogène, utilisée comme traceur de l'eau dans notre Système Solaire.

Nous avons mesuré les rapports isotopiques de l'hydrogène ainsi que les teneurs en eau dans la chondrite carbonée Paris et les échantillons de sol lunaire provenant d'Apollo 16 et 17. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du NanoSIMS qui est un spectromètre de masse à ions secondaires. La haute résolution spatiale de cet instrument permet d'imager des hétérogénéités chimiques et isotopiques à très petite échelle, essentiel dans ces études. Ces mesures, et en particulier les mesures de teneurs en eau, ont nécessité l'élaboration d'un protocole pour minimiser la contribution de la contamination terrestre pouvant altérer nos résultats.

Pour l'étude de la chondrite Paris qui est une CM2, nous nous sommes intéressés aux chondres de type I. Les chondres, formés avant l'accrétion des corps parents des chondrites, sont susceptibles d'avoir enregistré des informations relatives à leur formation dans la nébuleuse - qui est toujours un sujet actif de recherche - et sur l'altération aqueuse du corps parent. Deux autres chondrites ont également été étudiées pour comparaison : Bishunpur (LL3.15) et Renazzo (CR2). Les minéraux supposés anhydres des chondres, olivines et pyroxènes, montrent de très grandes hétérogénéités isotopiques ainsi que de fortes teneurs en eau. Cela semble indiquer que les chondres de Paris contiendraient une source d'eau distincte de celle ayant circulé sur le corps parent des chondrites. Ces résultats apportent aussi des contraintes quant à la théorie de formation des chondres. En effet, les olivines pourraient avoir été formées à haute pression et haute température pour permettre l'obtention de fortes teneurs en eau. Les hétérogénéités isotopiques indiqueraient un processus de distillation de Rayleigh des chondres dans la nébuleuse avant leur incorporation dans le corps parent des chondrites.

L'étude de « l'eau » lunaire s'est faite sur des échantillons de la fraction fine du sol lunaire - régolithe - provenant de forages effectués sur les sites d'Apollo 16 : 60010/9, 60007/1 et Apollo 17 : 70009/1. L'un des principaux problèmes liés à la mesure du rapport isotopique de l'hydrogène des échantillons lunaires est l'estimation du deutérium produit par spallation. En effet, la Lune n'étant pas protégée par une atmosphère, elle est soumise aux rayonnements solaires et cosmiques galactiques qui, par réaction de spallation, produisent du deutérium dit cosmogénique jusqu'à plusieurs mètres de profondeur. La présence de ce deutérium cosmogénique altère la valeur « initiale » du rapport isotopique lunaire. En plus de cette production de deutérium, le vent solaire implante de l'hydrogène sur les quelques premières dizaines de nanomètres de la surface. Nous avons eu recours au rapport isotopique du lithium comme signature des réactions de spallation. Ce rapport isotopique ne varie que sous l'influence des mêmes rayonnements solaires et cosmiques galactiques qui forment du lithium 6 cosmogénique par réaction de spallation. Les mesures ont été effectuées à l'intérieur des grains de sol lunaire, ainsi qu'en surface. En corrigeant nos mesures du rapport isotopique de l'hydrogène de la production de deutérium de spallation, l'intérieur des grains ne semble retenir aucune eau de type chondritique ou terrestre. La surface des grains contient des quantités d'eau de l'ordre de quelques milliers de ppm dont l'origine serait l'implantation de l'hydrogène du vent solaire sur la surface lunaire.

Abstract

This thesis focuses on the hydrogen isotopic ratio of water in the Solar System. The origin of the terrestrial oceans was the source of a lot of debates and models. Currently, dynamical models of the Solar System formation and geochemical models are consistent with a chondritic origin for terrestrial water, from primitive meteorite (called chondrites) parents bodies. Also, recent studies of lunar samples from Apollo missions tend to demonstrate the presence of water in some lunar minerals, whose origin could have a relation with the chondrites or the Earth. Indeed, it seems that these three objects share a similar hydrogen isotopic ratio, used as a tracer of the water in our Solar System.

We have measured the hydrogen isotopic ratio and the water contents in the carbonaceous chondrite Paris and in lunar soils from Apollo 16 and 17. These measurements were performed using the NanoSIMS which is a secondary ions mass spectrometer. The high spatial resolution of this instrument allows to image chemical and isotopic heterogeneities at a very small scale, which is essential for these studies.

For the study of the Paris chondrite, which is a CM2, we focused on the type I chondrules. Chondrules, formed before the accretion of the chondrite parent bodies, are susceptible to record information relative to their formation in the nebula - which is an active research area - and to the aqueous alteration on the parent bodies. Two other chondrites were also analyzed for comparison : Bishunpur (LL3.15) and Renazzo (CR2). The supposedly anhydrous minerals of chondrules, olivine and pyroxene, exhibit a large range of isotopic heterogeneities together with high water contents. These results suggest that Paris chondrules could contain a different source of water than the one which has circulated on the chondrite parent body. These results also give constraints on the formation theory of chondrules. Olivines could have formed at high pressure and high temperature to obtain a large amount of water. Isotopic heterogeneities suggest a process of Rayleigh distillation of chondrules in the nebula before their incorporation into the chondrites parent bodies.

The study of the lunar « water » was performed on the finest fraction of the lunar soil - regolith - acquired from cores within the Apollo 16 area : 60010/9 and 60007/1 and Apollo 17 area : 70009/1. One of the most important problems related to the measurement of the hydrogen

isotopic ratio in lunar samples is the estimation of the deuterium produced by spallation. Indeed, since the Moon is not protected by an atmosphere, it is submitted to solar and cosmic galactic rays which, by spallation reaction, produce cosmogenic deuterium up to several meters depth. The presence of cosmogenic deuterium alters the « initial » lunar hydrogen isotopic ratio. In addition to this deuterium production, solar wind implants hydrogen up to a depth of tens of nanometers from the surface. We used the lithium isotopic ratio as a tracer for the spallation reactions. This isotopic ratio varies only due to the same solar and cosmic galactic rays which produce cosmogenic lithium 6 by spallation reactions. Measurements were performed inside lunar soil grains and at their surface. By correcting our results for spallation, it seems that the interior of grains does not retain any chondritic or terrestrial water. The surface of the grains shows water contents around thousands of ppm the origin of which would be the hydrogen solar wind implantation into the lunar surface.

Table des matières

Remerciements	v
Résumé	vii
Abstract	ix
Introduction	1
I Contexte Scientifique	7
1 Le rapport isotopique de l'hydrogène : un outil pour découvrir l'origine et l'évolution de l'eau dans le Système Solaire	9
1.1 Les isotopes stables de l'hydrogène	9
1.1.1 L'hydrogène	9
1.1.2 Le deutérium	10
1.1.3 Notion de fractionnement isotopique	11
1.2 L'eau dans le Système Solaire	14
1.2.1 La molécule d'eau	14
1.2.2 Définition de la <i>snow line</i>	14
1.2.3 Distribution de l'eau dans le Système Solaire	15
1.3 Observations du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire	18
1.3.1 Les planètes telluriques	20
1.3.2 Les chondrites	20
1.3.3 Les comètes	23
1.4 Processus de fractionnement isotopique dans la nébuleuse protosolaire et le milieu interstellaire	23
1.4.1 Enrichissement dans le milieu interstellaire	24
1.4.2 Enrichissement dans la nébuleuse protosolaire externe	24
1.4.3 Enrichissement dans la nébuleuse protosolaire interne	25
1.4.4 Evolution de la nébuleuse protosolaire par turbulence et mélange	25

1.5	L'origine des océans terrestres	27
1.5.1	Introduction	27
1.5.2	Le <i>wet</i> scénario : l'eau d'origine nébulaire	27
1.5.3	Le <i>dry</i> scénario : l'eau d'origine cométaire et/ou chondritique	28
1.6	Problématiques	31
2	Les chondrites : objets primitifs hydratés	33
2.1	Les chondrites : classification primaire	34
2.1.1	La chimie des chondrites	34
2.1.2	Isotopie de l'oxygène	37
2.1.3	Les composants principaux : pétrologie et textures	40
2.2	Les chondres	42
2.2.1	Caractéristiques	42
2.2.2	Classification	43
2.2.3	Théories de formation des chondres	44
2.2.4	Scénario de Libourel et Krot (2007) : entre nébulaire et planétaire	48
2.3	Processus secondaires : l'altération aqueuse	50
2.3.1	Types pétrologiques : classification secondaire	50
2.3.2	L'altération aqueuse des chondrites carbonées	50
2.4	Scénarios de l'altération aqueuse : théories nébulaires vs théories du corps parent	54
2.4.1	Arguments en faveur d'une origine nébulaire	55
2.4.2	Arguments en faveur d'une origine astéroïdale	56
2.4.3	Homogénéité ou hétérogénéité isotopique des composants : les variations de D/H intra-chondrite	57
2.5	Problématiques	58
3	L'eau lunaire : une origine complexe	61
3.1	La Lune, satellite de la Terre	63
3.1.1	Introduction	63
3.1.2	Théories de formation	63
3.1.3	Structure interne	65
3.2	La surface lunaire	67
3.2.1	Le régolithe lunaire	67
3.2.2	Les roches lunaires : Highland, Mare et KREEP	67
3.2.3	La fraction fine du régolithe : le sol	69
3.3	Interactions de l'espace sur la surface du régolithe	69
3.3.1	L'environnement du régolithe	69
3.3.2	L'évolution du régolithe	71
3.4	L'eau sur la Lune	72
3.4.1	Introduction	72
3.4.2	Les missions spatiales en orbite	74

3.4.3	Les mesures in situ	76
3.4.4	Source endogène	77
3.4.5	Sources exogènes	79
3.5	Le D/H de l'eau lunaire	81
3.5.1	Les difficultés d'interprétation des mesures	81
3.5.2	Revue bibliographique des mesures	83
3.5.3	Implications sur l'origine de l'eau et la possibilité d'une origine terrestre de l'eau lunaire	88
3.6	Problématiques	89
 II Partie Instrumentale		91
4	Le NanoSIMS	93
4.1	Principe d'un spectromètre de masse à ions secondaires	93
4.2	Principe de fonctionnement	96
4.2.1	Optique primaire	96
4.2.2	Optique secondaire	98
4.3	Format des données	100
4.4	Echantillons	101
4.4.1	Préparations d'échantillons	101
4.4.2	Introduction des échantillons dans le NanoSIMS	102
5	Détermination de la contamination en OH des mesures de teneur en eau avec le NanoSIMS	105
5.1	Introduction au problème	105
5.2	Article publié dans <i>Chemical Geology</i>	110
5.2.1	Introduction	110
5.2.2	Material and Methods	112
5.2.3	Results	114
5.2.4	Discussion	117
5.2.5	Conclusion	123
 III Etudes du rapport isotopique de l'hydrogène de deux objets : la chon- drite CM Paris et le régolithe lunaire		127
6	La teneur en eau et le rapport isotopique des chondres de la chondrite Paris : Implications sur l'origine des chondres	129
6.1	Contexte scientifique de l'étude	129
6.2	Démarche	131
6.2.1	Objet d'étude : la chondrite carbonée Paris	131

6.2.2	Protocole analytique	131
6.3	Article en préparation	133
6.3.1	Introduction	134
6.3.2	Samples	136
6.3.3	Methods	140
6.3.4	Water concentration in chondrule nominally anhydrous minerals	142
6.3.5	Hydrogen isotopic ratios in chondrules	146
6.3.6	Open questions	153
6.4	Perspectives	154
7	L'origine de l'eau à la surface de la Lune	159
7.1	Introduction au problème	159
7.2	Démarche	160
7.2.1	Détail des échantillons	160
7.2.2	Protocole Analytique	163
7.3	Article accepté à <i>Proceedings of the National Academy of Sciences</i>	164
7.3.1	Introduction	165
7.3.2	Results	166
7.3.3	Discussion	168
7.3.4	Materials and Methods	176
7.4	Conclusions et perspectives	178
7.5	Supplementary tables	178
	Conclusion	183
	Liste des figures	188
	Liste des tables	194
	Bibliographie	196

Introduction

*”Il embrassa la mer d’un regard
et se rendit compte de l’infinie solitude où il se trouvait”
Le vieil homme et la mer, Ernest Hemingway*

La cosmochimie s’applique à retracer l’histoire de notre Système Solaire formé il y a 4.6 Ga en se servant d’outils chimiques comme témoins de son évolution, du nuage moléculaire aux planètes en passant par le disque protoplanétaire. Une des nombreuses interrogations à laquelle nous tentons de trouver des réponses est celle de l’origine de l’eau sur notre planète. L’eau est peut être une des molécules les plus importantes de notre Système Solaire, et déterminer son origine et sa distribution dans les corps planétaires a de nombreuses implications sur l’origine et l’évolution de ces corps. En effet, la Terre est passée d’un astre hostile à la planète bleue que nous connaissons aujourd’hui. Mais quelle est la provenance de cette eau sur Terre ? L’origine de l’eau sur Terre reste l’un des plus importants sujets de débat et de controverse dans le domaine des sciences planétaires et dans la recherche sur la formation du Système Solaire. Cette question fondamentale fut à l’origine de l’élaboration de nombreuses hypothèses quant à son origine. Actuellement, les principaux modèles, dynamiques et géochimiques, s’accordent sur une probable origine chondritique de l’eau terrestre.

Les chondrites sont les météorites les plus primitives, non différenciées, qui ont enregistrées et conservées les premiers instants du Système Solaire, à travers les premiers objets formés dans la nébuleuse protosolaire qu’elles contiennent. Elles renferment ainsi des informations uniques sur l’histoire et sur l’évolution du Système Solaire. Elles sont en cela une source précieuse d’informations sur les processus physico-chimiques qui ont eu lieu et qui ont conduit à notre Système Solaire tel que nous le connaissons aujourd’hui. Ces objets, et notamment la famille des chondrites carbonées, contiennent de « l’eau » dans leur minéraux, hydratés ou hydroxylés, suite à un évènement d’altération aqueuse, dont l’origine est là encore source de débat. Les chondrites étant la source d’eau la plus probable sur Terre, il est intéressant de remonter à l’origine et à l’histoire de cette eau primitive dans les chondrites et leurs corps parents. Un second intérêt porté à cette eau chondritique est lié aux découvertes récentes de minéraux hydratés, olivines et plagioclases, dans les échantillons lunaires provenant des missions Apollo. Pourtant, la Lune avait toujours été considérée comme sèche et ces découvertes apportent de nombreuses contraintes, notamment sur

la formation de la Lune. Une des hypothèses avancées est que « l'eau » lunaire serait elle aussi chondritique, impliquant une origine par impact comme sur Terre ou bien une origine terrestre de cette eau lors de la formation de la Lune par impact géant entre un planétésimal et la Terre. Il semblerait donc que les chondrites, au-delà de l'apport d'eau sur Terre, aient été la source d'eau dans le Système Solaire interne.

Pour répondre à ces interrogations, le rapport isotopique de l'hydrogène pourrait être la clé de ce mystère. L'hydrogène, comme l'azote et l'oxygène est un élément volatil, élément se condensant à basse température. Ces éléments sont présents dans quasiment tous les composés du Système Solaire et montrent de fortes variations isotopiques, fractionnements isotopiques, par rapport à la composition solaire. Ces variations sont utilisées pour étudier l'origine des objets du Système Solaire.

Cette thèse s'appuie donc sur l'étude du rapport isotopique de l'hydrogène dans les objets du Système Solaire afin de remonter à l'origine de l'eau sur Terre et à sa distribution dans le Système Solaire. Pour cela, cette thèse a pour objet l'étude des chondrites, source potentielle d'eau sur Terre et l'étude de la Lune, qui semble contenir de l'eau dans ses minéraux dont l'origine pourrait avoir un lien avec l'eau terrestre et donc l'eau chondritique. Cette thèse s'articule autour de trois grandes parties présentant le contexte scientifique, la partie instrumentale et les études menées sur des échantillons météoritiques et lunaires.

La première partie de cette thèse est centrée sur le contexte scientifique et se décompose en 3 chapitres. Le premier chapitre a pour but de poser les bases sur la question de l'origine de l'eau dans notre Système Solaire, en retraçant la distribution de l'eau ainsi que celle du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire afin de présenter comment ce rapport isotopique peut nous aider à tracer l'origine de l'eau terrestre. Le deuxième chapitre s'intéresse aux chondrites, à leur composants notamment les chondres, et à l'altération aqueuse qu'elles ont subi. Enfin le troisième chapitre de cette partie se focalise sur la Lune et les découvertes récentes d'eau dans notre satellite. Là encore, l'origine de l'eau sur cet astre est au cur de nombreux débats.

La deuxième partie de cette thèse expose le contexte instrumental, c'est-à-dire le NanoSIMS, spectromètre de masse à ions secondaires. Le NanoSIMS est un outil de choix pour les mesures d'hétérogénéités isotopiques à très petites échelles et c'est l'instrumental central de cette thèse. Le chapitre 4 offre une explication du principe de fonctionnement du NanoSIMS. Un point important est la mesure du taux de contamination terrestre dans nos mesures. En effet, le rapport isotopique de l'hydrogène des chondrites est équivalent à celui de la Terre. Il est donc difficile d'estimer la part de contamination dans nos mesures qui peuvent cependant avoir un poids non négligeable dans nos estimations de teneur en eau de nos échantillons chondritiques et lunaires. Ainsi, le chapitre 5 offre une étude réalisée afin d'obtenir un protocole permettant de minimiser la contamination terrestre dans nos mesures de quantification d'eau.

Enfin, la dernière partie regroupe les deux études du rapport isotopique de l'hydrogène effectuées dans la chondrite carbonée Paris et le régolithe lunaire provenant des missions Apollo. Le chapitre 6 a donc comme sujet la chondrite carbonée Paris et plus précisément les hétérogénéités isotopiques de ses chondres, entraînant des questions relatives à la présence d'eau antérieure à l'altération aqueuse de la chondrite. Le chapitre 7 s'intéresse à la question de l'origine de l'eau sur la Lune, notamment à travers l'estimation, par le rapport isotopique du lithium, de la contribution de deutérium produit par les rayonnements cosmiques solaires et galactiques.

Première partie

Contexte Scientifique

Chapitre 1

Le rapport isotopique de l'hydrogène : un outil pour découvrir l'origine et l'évolution de l'eau dans le Système Solaire

L'eau est une molécule omniprésente dans l'Univers. Par sa présence sous forme liquide, elle est un constituant primordial de notre planète qui a contribué à son évolution, son façonnage, ainsi qu'au développement de la vie terrestre. Dans notre Système Solaire, l'eau a une répartition liée aux conditions de pression et de température. Près du Soleil, l'eau liquide ne peut exister. Selon les modèles classiques de formation du Système Solaire, les planètes telluriques, proches du Soleil, se sont accrétées à partir de matériel dépourvu d'eau. La question de l'origine de l'eau terrestre est donc posée et de nombreux modèles de formation du Système Solaire tentent d'y trouver une solution. Pour cela, le rapport isotopique de l'hydrogène (D/H) est un outil de choix et permet de tracer l'histoire et l'évolution de la molécule d'eau dans la nébuleuse solaire, à travers ses enrichissements en deutérium, isotope lourd de l'hydrogène. Ce chapitre résume la répartition de l'eau dans le Système Solaire ainsi que du rapport isotopique de l'hydrogène, et invoque les modèles se proposant d'expliquer l'origine de l'eau dans le Système Solaire interne, et ainsi l'origine des océans terrestres.

1.1 Les isotopes stables de l'hydrogène

1.1.1 L'hydrogène

L'hydrogène H est l'atome le plus léger. Il est simplement composé d'un proton et d'un électron. H est l'élément cosmique le plus abondant dans l'Univers, représentant 75% de sa masse.

Ainsi, il n'est pas étonnant de trouver de l'hydrogène partout, dans les étoiles, les planètes, la matière interstellaire. Les molécules d'hydrogènes H_2 , forment les nuages moléculaires, qui jouent un rôle prépondérant dans la formation des étoiles. L'hydrogène a été formé directement après le Big Bang il y a 13.8 Ga lors de la nucléosynthèse primordiale, suivi par les éléments deutérium (D), hélium (He) et lithium (Li). Enfin, lors de l'évolution de l'Univers, les éléments plus lourds, tels que O ont été formés par fusion nucléaire de H et He, ainsi que de noyaux plus lourds, dans les étoiles quelques 100 Ma plus tard (Reeves, 2001).

En 1931, Urey découvre un second isotope de l'hydrogène : le deutérium. Les réservoirs principaux de deutérium dans l'Univers sont l'hydrogène moléculaire H_2 et atomique H. H_2O étant une molécule abondante, elle est aussi un réservoir important de deutérium.

1.1.2 Le deutérium

Le deutérium est l'isotope lourd de l'hydrogène, avec un neutron supplémentaire. Il a été produit par la nucléosynthèse primordiale et a depuis été détruit par les réactions thermonucléaires des étoiles qui le transforme en 3He (Epstein *et al.*, 1976; Galli *et al.*, 1995). Dans la nébuleuse protosolaire, disque de gaz et de poussières qui s'effondre pour former le Soleil et précède la formation du Système Solaire, la valeur de référence du rapport isotopique de l'hydrogène est $D/H=25 \times 10^{-6}$ (Robert, 2006). Cette valeur est indirecte, le Soleil jeune ayant brûlé son D par réactions nucléaires. Elle est dérivée de mesures effectuées dans le vent solaire $21 \pm 5 \times 10^{-6}$ (Geiss & Gloeckler, 1998) et dans l'atmosphère jovienne par la sonde Galileo $D/H=26 \pm 7 \times 10^{-6}$ (Niemann *et al.*, 1996; Mahaffy *et al.*, 1998). H étant l'élément le plus abondant dans l'Univers, ce rapport reste constant. Dans le milieu interstellaire, ce rapport est inférieur à cause de la combustion du deutérium dans les différentes générations étoiles : $D/H_{H_2} = 16 \pm 1 \times 10^{-6}$ (Linsky *et al.*, 1993).

Le rapport isotopique de l'hydrogène (D/H) est un traceur pour déterminer l'origine de l'eau dans notre Système Solaire et permet de contraindre les modèles de nébuleuse protosolaire. En effet, tous les objets du Système Solaire présentent un enrichissement en D par rapport à la valeur de référence du gaz (Geiss & Gloeckler, 1998) de la nébuleuse protosolaire (Robert, 2006), notamment les chondrites et la Terre (Boato, 1954). Identifier les mécanismes responsables du fractionnement entre le D/H terrestre et le D/H protosolaire doit permettre de remonter à l'origine de l'eau sur Terre. Ce rapport isotopique permet donc de suivre les conditions de formation et l'évolution de l'eau par l'étude de son enrichissement en D (cf section 1.2.3). On note le rapport isotopique D/H qui peut être converti en δD suivant l'équation :

$$\delta D = \left(\frac{D/H}{D/H_{SMOW}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.1)$$

avec $D/H_{SMOW} = 155.76 \times 10^{-6}$ la valeur de référence des océans terrestres (Standard Mean Ocean Value).

Pour comprendre les variations de D/H qui existent au sein de notre Système Solaire, il faut d'abord s'attarder sur la notion de fractionnement isotopique.

1.1.3 Notion de fractionnement isotopique

Définition

Les isotopes d'un même élément diffèrent par leur nombre de neutrons, mais partagent le même nombre de protons et d'électrons. Ainsi ils diffèrent uniquement par leur masse. Les isotopes de l'hydrogène possèdent la plus grande différence de masse relative. L'hydrogène présente ainsi les plus grandes variations observées dans l'Univers pour des rapports isotopiques stables. Cette différence de masse entre les deux isotopes H et D induit des petites différences pour certaines propriétés physiques et chimiques. On peut citer comme exemples le volume molaire, les températures de changements d'état ou encore les constantes d'équilibres.

La répartition des isotopes entre deux phases ayant des rapports isotopiques différents est appelée fractionnement isotopique. Le facteur de fractionnement, α_{A-B} , est le rapport des rapports isotopiques R_A et R_B entre les phases A et B :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (1.2)$$

Le fractionnement entre A et B se note aussi :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (1.3)$$

(cf. équation 1.1) avec

$$\Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (1.4)$$

(en considérant que le facteur de fractionnement α_{A-B} est proche de 1).

Les variations de rapport isotopiques entre deux phases nous renseignent donc sur les processus géochimiques qui agissent dans l'environnement des phases en question. Les principaux processus qui produisent un fractionnement isotopique sont :

- Les réactions d'échange isotopique à l'équilibre
- Les processus cinétiques qui dépendent principalement des taux de réactions des molécules qui entrent en jeu.

Fractionnement à l'équilibre

La plupart des fractionnements isotopiques sont engendrés par des réactions d'échange isotopique à l'équilibre entre deux phases ou deux espèces possédant un élément commun. On peut citer par exemple la réaction entre H_2O et le H_2 en phase gazeuse (Geiss & Reeves, 1981) :



Ces réactions sont engendrées par l'ajustement du système afin d'obtenir l'énergie potentielle la plus faible. L'énergie est associée à trois types de mouvements des molécules et atomes et dépend de la masse de l'isotope. Il s'agit des mouvements de vibration, de translation et de rotation des molécules dans un gaz ou un liquide et des atomes dans un solide, sachant que le mode vibrationnel est le seul mouvement possible d'un atome dans un solide. L'énergie de point zéro (ZPE) correspond au niveau d'énergie où la molécule vibre dans son état fondamental. Cet état est acquis par la molécule à basse température. L'énergie vibrationnelle de point zéro diffère en fonction des isotopes présents. Par exemple l'énergie associée à D-D sera plus faible que celle associée à H-D ; elle-même plus faible que l'énergie associée à H-H. Cela est dû aux forces de liaisons qui sont différentes. Les liaisons des isotopes plus lourds sont plus fortes, rendant ces molécules plus stables.

La constante d'équilibre de la réaction 1.5 est donnée par :

$$K_{H_2-H_2O} = \frac{Q_{H_2} \times Q_{HDO}}{Q_{H_2O} \times Q_{HD}} = \alpha_{H_2-H_2O} \quad (1.6)$$

Avec Q les fonctions totales de partition des espèces, correspondant au produit des fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle. Q est un paramètre statistique qui décrit toutes les états d'énergie possible d'une substance ou phase. Il est donné par l'équation :

$$Q = \sum g_i e^{\epsilon_i/kT} \quad (1.7)$$

avec g_i un facteur statistique, ϵ_i l'énergie, k la constante de Boltzmann et T la température.

Cette équation nous montre la dépendance du facteur de fractionnement à la température. On obtient donc une relation entre le facteur de fractionnement et la température de type :

$$\alpha \cong A + \frac{B}{T} \quad (1.8)$$

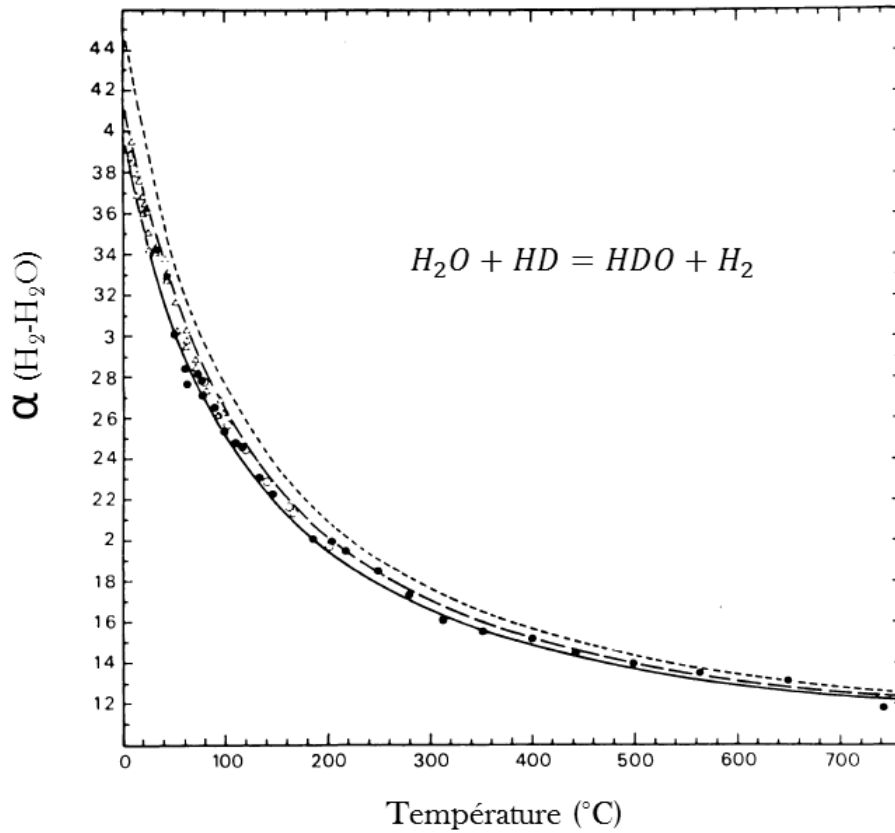


FIGURE 1.1 – Facteur de fractionnement α pour la réaction 1.5 (Richet *et al.*, 1977). On observe que le facteur de fractionnement est inversement proportionnel à la température.

Cette relation est effective à basse température. A plus haute température, on peut estimer la relation entre la température et le facteur de fractionnement comme suit :

$$\ln(\alpha) \propto \frac{1}{T^2} \quad (1.9)$$

Ainsi, plus la température est élevée, moins le fractionnement isotopique sera important (cf figure 1.1). Cependant les effets d'un fractionnement à l'équilibre par réaction d'échange isotopique sont assez faibles (Saccocia *et al.*, 2009).

Fractionnement cinétique

Les fractionnements cinétiques entraînent le plus souvent des variations isotopiques plus larges que les effets à l'équilibre. Ce type de fractionnement est dû à des processus rapides, incomplets ou unidirectionnels comme la diffusion, l'évaporation ou encore les réactions de dissociation. Cela

est aussi dû aux forces des liaisons chimiques. Une molécule contenant l'isotope lourd est plus stable et a une énergie de dissociation plus importante par rapport à la molécule contenant l'isotope léger. Les fractionnements cinétiques entraînent bien souvent des enrichissements en isotope lourd dans la phase résiduelle, par diffusion, évaporation ou dissociation de l'isotope léger.

Les rapports isotopiques et notamment le rapport isotopique de l'hydrogène sont donc des traceurs pour l'origine de l'eau à travers les processus physico-chimiques qui se sont produits et qui sont enregistrés dans les variations isotopiques des objets du Système Solaire.

1.2 L'eau dans le Système Solaire

1.2.1 La molécule d'eau

L'eau, H_2O , est donc composée d'atomes d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). Cette molécule a été découverte en 1783 par Lavoisier. Il est important d'avoir à l'esprit que l'eau peut se trouver sous 3 phases : solide, liquide et gazeuse en fonction des conditions de pression et de température du milieu. Dans le milieu interstellaire, les pressions sont très faibles et l'eau ne se trouve que sous forme de glace ou de vapeur. D'après le diagramme de phase de l'eau, la phase liquide existe au-dessus du point triple de 273 K et 1 bar, qui sont des conditions atteintes sur des corps assez gros et à une distance du Soleil comprise typiquement entre 0.7 et 1.7 UA (Unités Astronomiques) (van Dishoeck *et al.*, 2014). Cette zone dans le disque d'une étoile, où l'eau peut se trouver sous forme liquide est ce que l'on appelle la zone d'habitabilité, l'eau liquide étant indispensable à l'apparition de la vie.

Dans le milieu interstellaire, la formation des molécules d'eau a lieu dans les nuages moléculaires, qui sont des régions froides de l'Univers (jusqu'à 8K) et où gaz et poussières sont denses relativement au milieu environnant (environ 10^6 à 10^{12} atomes H par cm^3). On peut identifier 3 réactions qui forment la molécule H_2O dans le milieu interstellaire (van Dishoeck *et al.*, 2014) : les réactions ion-molécule à basse température, les réactions neutres à haute température et les réactions à la surface des grains solides qui sont les plus efficaces (figure 1.2).

1.2.2 Définition de la *snow line*

Le Système Solaire est composé de différents objets, résultant du processus d'accrétion des solides à partir du disque protoplanétaire, lui-même formé après l'effondrement de la nébuleuse solaire, nuage moléculaire formé de gaz et de poussières (Morbidelli *et al.*, 2012). On distingue le Système Solaire interne (à moins de 2 UA) du Système Solaire externe, délimités par la ceinture principale d'astéroïdes (2-5 UA). Le Système Solaire interne contient les planètes telluriques et leurs satellites, qui ont pour caractéristique d'être des petites planètes avec une densité assez importante, car composées en majorité de roches silicatées. Dans le Système Solaire externe se trouvent les planètes géantes gazeuses, ayant des diamètres beaucoup plus importants et

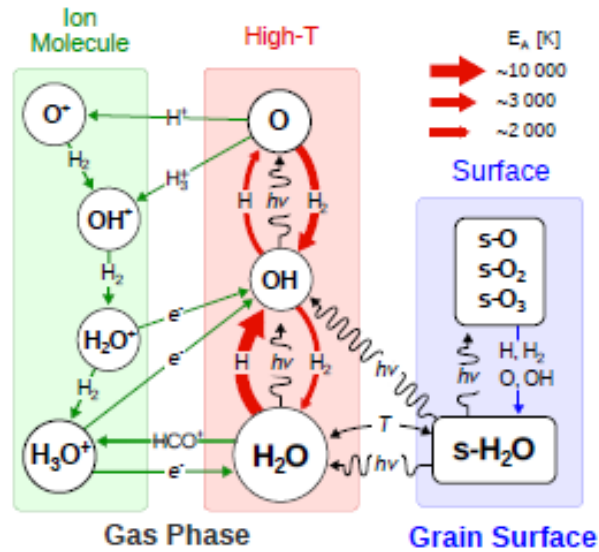


FIGURE 1.2 – Réactions de formation de l’eau interstellaire en phase gazeuse ou solide (van Dishoeck *et al.*, 2014)

de plus faibles densités. S’y trouvent également les comètes, les satellites des planètes géantes communément appelés satellites de glace, et enfin les objets de la ceinture de Kuiper (30-55 UA) et du nuage d’Oort ($20\text{-}30 \times 10^3$ UA). Les deux catégories de planètes, telluriques et géantes, sont séparées par la *snow line* située entre 2 et 4 UA (Hayashi, 1981). La *snow line* est la démarcation spatiale à partir de laquelle l’eau va se condenser en glace et pouvoir être incorporée aux proto-objets du Système Solaire tels que les comètes. Entre le Soleil et la *snow line*, l’eau se vaporise ; elle délimite donc le domaine interne où les planétésimaux se sont formés dans un domaine pauvre en eau, du domaine externe riche en eau.

1.2.3 Distribution de l’eau dans le Système Solaire

La recherche de l’eau dans le Système Solaire a nourri la curiosité de nombreux chercheurs au long des décennies. Ainsi, notre connaissance de la distribution de l’eau dans le Système Solaire s’est considérablement étoffée.

On pense assez couramment que l’eau, notamment liquide, est uniquement présente sur Terre. En effet, la Terre possède de l’eau sous ses trois phases, mais dont la quantité ne représente néanmoins que 10^{21} kg soit 1‰ de sa masse totale, regroupée dans les principaux réservoirs que sont les océans et les glaciers, ainsi que le manteau où on retrouve les groupements hydroxyles OH dans les minéraux mantelliques. L’eau représente donc une toute petite partie de la masse terrestre ; mais cependant plus que sur d’autres planètes telles que Mars ou Vénus. Car la Terre

n'est pas la seule planète à comporter de l'eau dans notre Système Solaire. On peut trouver l'eau dans le Système Solaire sous ses trois états : solide, liquide et gazeux.

Vapeur d'eau

La détection d'eau sur les objets du Système Solaire s'est largement développée grâce à la spectroscopie infrarouge qui permet d'identifier la présence d'eau au moyen de ses bandes d'absorption. C'est ainsi que l'eau sous forme vapeur a été détectée dans de nombreuses atmosphères planétaires comme Mars (Spinrad *et al.*, 1963; Maltagliati *et al.*, 2011), Venus (Cottini *et al.*, 2012b); mais également dans celles des planètes géantes comme Jupiter (Roos-Serote *et al.*, 2000) ou encore dans l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne (Cottini *et al.*, 2012a). Plus récemment, de la vapeur d'eau a également été détectée autour de l'astéroïde Cérès (Kuppers *et al.*, 2014), possiblement due à la sublimation de glace d'eau.

Glace d'eau

L'eau existe sur beaucoup d'objets sous forme de glace, notamment dans le Système Solaire externe, région plus froide du disque. Ainsi, les comètes et satellites de glace, d'où leur nom, contiennent également de grandes proportions de glace. Proche de nous, Mars dispose de conditions de pression et de température qui permettent à de la glace permanente d'exister aux pôles (Titus *et al.*, 2003), ainsi qu'au givre de se déposer les nuits puis de sublimer au Soleil. La Lune possède également de la glace dans les cratères des régions polaires qui ne sont jamais exposés au Soleil (Colaprete *et al.*, 2010).

Minéraux hydratés et hydroxylés

La ceinture d'astéroïdes externe est aussi un réservoir d'eau dans notre Système Solaire. Dans les conditions actuelles de pression-température, l'eau ne peut se trouver que dans les minéraux qui sont alors dits « hydratés » s'ils contiennent de l'eau H_2O ou « hydroxylés » s'il s'agit des groupements hydroxyles (-OH). Il y a donc eu un épisode d'altération aqueuse sur certains corps parents des météorites (cf. chapitre 2). Il a été estimé jusqu'à 5-10% d'eau dans certains astéroïdes. Depuis 2008 (Saal *et al.*, 2008), de nombreuses études portant sur les échantillons lunaires ramenés par les missions Apollo, apportent la preuve de la présence d'eau dans les minéraux de la Lune, tels que les plagioclases et les olivines, et également les verres basaltiques. Ceci semblerait indiquer une importante masse d'eau, sous forme hydroxylée, dans le manteau lunaire, semblable à la quantité d'eau contenue dans le manteau terrestre (Hui *et al.*, 2013).

Eau liquide

Enfin, de l'eau liquide a également circulé sur Mars, comme en témoignent les découvertes récentes de Curiosity (Williams *et al.*, 2013), bien que les traces d'anciennes rivières aient été observées depuis bien longtemps. Récemment, l'intérêt se porte également sur les satellites de

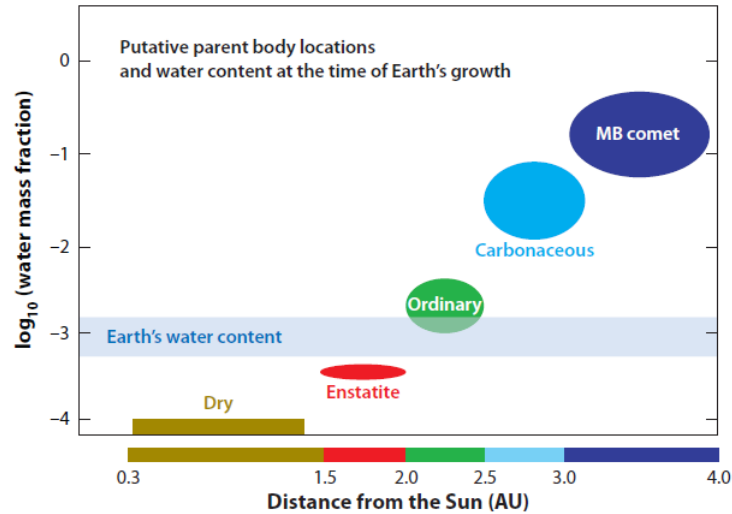


FIGURE 1.3 – Corrélation entre la teneur en eau des supposés astéroïdes - corps parents - des différents types de chondrites et leur distance héliocentrique (Morbidelli *et al.*, 2012)

glace des planètes géantes, notamment Europe (Squyres *et al.*, 1983) et Encelade (Iess *et al.*, 2014) qui contiendraient un océan en sub-surface, sous leur banquise glacée.

Et ailleurs ?

La question de la présence d'eau liquide sur des planètes extrasolaires se trouvant dans la zone d'habitabilité des étoiles est aujourd'hui au centre de nombreuses recherches pour la possibilité d'une vie extraterrestre. Le satellite spatial Hubble tente ainsi de caractériser les atmosphères des exoplanètes, comme pour la super Terre GJ1214b dont le spectre en transmission laisse à penser que son atmosphère pourrait être composée à 50% d'eau (Berta *et al.*, 2012).

Relation teneur en eau et distance héliocentrique

Les corps parents des chondrites montrent une corrélation entre leur teneur en eau et leur distance héliocentrique (Morbidelli *et al.*, 2012) (cf. figure 1.3) : les chondrites carbonées, reliées aux astéroïdes de type C dominant la ceinture d'astéroïde externe (2.5-4 UA) (Burbine *et al.*, 2002), sont les plus riches en eau : jusqu'à 10% (Kerridge, 1985). Les chondrites ordinaires contiennent environ 0.1% H_2O (Robert *et al.*, 1977) et sont reliées aux astéroïdes de type S (2-2.25 UA). Enfin les chondrites à enstatite, plus proches (2 UA) car reliées aux astéroïdes de type E (Fornasier *et al.*, 2008), sont les plus sèches : 0.05-0.2% de leur masse (Hutson & Ruzicka, 2000). La Terre contient une quantité d'eau non négligeable et supérieure à ce que l'on pourrait attendre compte tenue de la corrélation entre la teneur en eau d'un objet du Système Solaire et sa distance au Soleil.

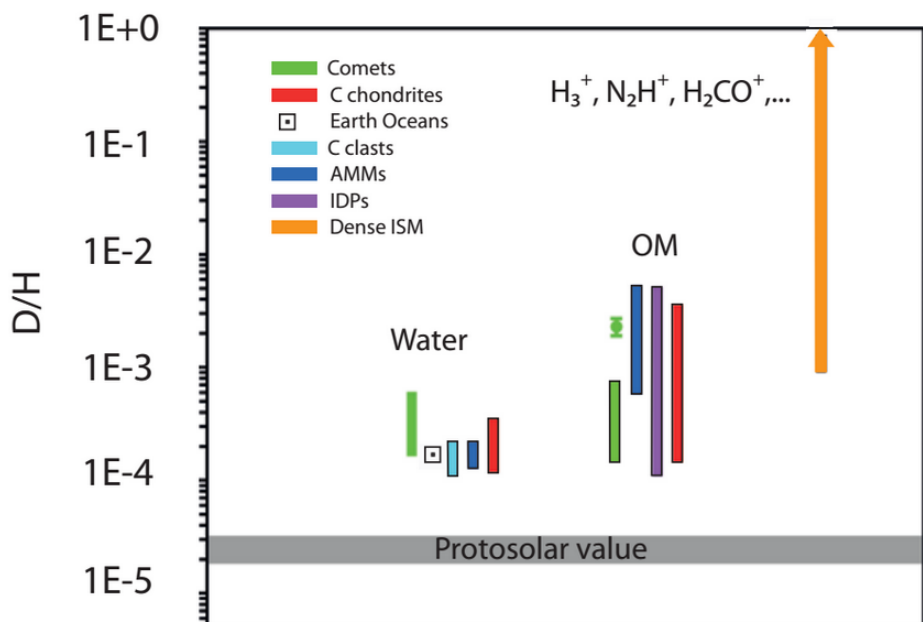


FIGURE 1.4 – Distribution du D/H dans le Système Solaire (Gounelle, 2011). La valeur protosolaire est celle de Jupiter. Les gammes de valeurs entourées d'un trait noir ont été obtenues au laboratoire tandis que les autres sont des données astronomiques. La lettre C désigne les chondrites, AMMs les micrométéorites de l'Antarctique et les IDPs les poussières interplanétaires.

D'après la distribution de l'eau dans le Système Solaire, sa partie interne, qui s'est formée dans la zone où seule la vapeur d'eau pouvait exister, est néanmoins relativement riche en eau et notamment en eau liquide sur Terre. Or la Terre s'est formée dans une zone où les planétésimaux, blocs constructeurs des planètes, étaient dépourvus d'eau. Cette distribution amène à une question essentielle pour la compréhension de la formation de notre Système Solaire : d'où vient l'eau terrestre ? Pour tenter de répondre à cela, il nous faut présenter la distribution du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire.

1.3 Observations du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire

Tous les objets du Système Solaire, mis à part les atmosphères des planètes géantes qui ont enregistré la valeur nébulaire en accréant le gaz du disque protosolaire, sont enrichis en D par rapport à cette valeur de référence ; ce qui soulève de nombreuses questions quant à l'origine de ces valeurs. Actuellement, les valeurs connues du D/H dans notre Système Solaire sont présentées dans la figure 1.4 et le tableau 1.1. Les mesures sont effectuées principalement pour la molécule d'eau H_2O , la molécule H_2 pour les atmosphères des planètes géantes, mais également la matière

D/H ($\times 10^{-6}$)	Espèces	Objets	Références
Galactic			
20-50	H	Big Bang (théorique)	Schramm (1998)
16 \pm 1	H	Milieu interstellaire	Linsky (1993)
900(20K)-43(80K)	H ₂ O	Milieu interstellaire théorique	Brown et Millar (1989)
110 (+150/-65)	H ₂ O	Nuages moléculaires chauds	Gensheimer et al (1996)
1 (+3/-0.2) $\times 10^3$	OM	Nuages moléculaires chauds	Robert (2006)
2 (+0.7/-1.8) $\times 10^4$	OM	Nuages moléculaires froids	Robert (2006)
Proto-Soleil			
25 \pm 5	H ₂	Nébuleuse protosolaire (4.5 Ga)	Geiss and Gloecker (1998)
Planètes gazeuses			
Spectrométrie			
26 \pm 7	H ₂	Jupiter (in situ)	Mahaffy et al (1998)
15-35	H ₂	Saturne	Griffin et al (1996)
Comètes (OCC)			
310 \pm 30	H ₂ O	P/Halley	Eberhardt et al (1995)
290 \pm 100	H ₂ O	Hyakutake	Bockelee-Morvan et al (1998)
330 \pm 80	H ₂ O	Hale-Bopp	Meier et al (1998a)
2300 \pm 400	OM	HCN dans Hale-Bopp	Meier et al (1998b)
409 \pm 145	H ₂ O	8P/Tuttle	Villanueva et al (2009)
250 \pm 70	OH	C/2002 T7	Hutsemékers et al (2008)
460 \pm 140	H	C/2001 Q4	Weaver et al (2008)
206 \pm 22	H ₂ O	C/2009 P1	Bockelee-Morvan et al (2012)
Comètes (JFC)			
161 \pm 24	H ₂ O	103P/Hartley 2	Hartogh et al (2011)
<200	H ₂ O	45P/Honda	Lis et al (2013)
530 \pm 70	H ₂ O	67P/Churyumov-Gerasimenko	Altwegg et al (2014)
Planètes telluriques			
149 \pm 3	H ₂ O	Terre globale	Lecuyer et al (1998)
780 \pm 80	H ₂ O	Atmosphère de Mars	Owen et al (1988)
270-816	OH	Apatites SNC	Hu et al (2014)
24-810	OH	Sol lunaire	Liu et al (2012)
Chondrites carbonées			
170 \pm 10	OH	CI - Orgueil	Robert (2006)
120-208	OH	CM	Alexander et al (2012)
197-275	OH	CR	Alexander et al (2012)
148	OH	CO	Alexander et al (2012)
158	OH	CV	Alexander et al (2012)
370-620	IOM	IOM	Robert (2006)
Chondrites LL3			
730 \pm 120	OH	Phyllosilicates	Deloule et Robert (1995)
120-230	OH	Chondres	Deloule et Robert (1995)
800-1100	IOM	IOM	Alexander et al (2007)

TABLE 1.1 – Valeurs du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire et le milieu interstellaire

organique (OM) que l'on trouve dans le milieu interstellaire, les comètes et les chondrites et qui est, comme l'eau, un réservoir important d'hydrogène.

1.3.1 Les planètes telluriques

La valeur isotopique de l'hydrogène de la Terre est de $149 \pm 3 \times 10^{-6}$ (Lécuyer *et al.*, 1998). La Terre est donc largement enrichie en D relativement à la valeur de la nébuleuse protosolaire. De nombreux auteurs proposent une valeur isotopique de la Lune similaire à la Terre (Saal *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2013). Cependant, le rapport isotopique de l'hydrogène de la Lune est une question assez complexe, et les valeurs mesurées dans les échantillons Apollo varient de 24×10^{-6} à 810×10^{-6} (Liu *et al.*, 2012). Cela sera discuté dans le chapitre 3. L'atmosphère martienne actuelle a, quant à elle, une valeur enrichie d'un facteur 6 ± 3 (Owen *et al.*, 1988) par rapport à la Terre, dû à la photodissociation de l'eau dans l'atmosphère fractionnant ainsi le rapport isotopique initial au profit du D. La croûte martienne, échantillonnée grâce aux météorites martiennes et mesurée par sonde ionique, présente également de très forts enrichissements équivalents à la valeur atmosphérique, acquis par interaction entre l'atmosphère et la croûte (Kurokawa *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2014). L'étude de l'enrichissement en D des roches martiennes a pour but de remonter à la fraction d'eau perdue par échappement hydrodynamique, et de connaître la quantité d'eau présente sur Mars lorsque celle-ci possédait les conditions de pression et température nécessaires à l'eau liquide.

1.3.2 Les chondrites

Les chondrites, et notamment les chondrites carbonées (CCs) qui sont les plus hydratées, ont une valeur moyenne en D/H similaire à celle des océans terrestres, appelée valeur chondritique. Boato (1954) a été le premier à mesurer ce rapport isotopique de roche totale dans les chondrites carbonées. Les valeurs de D/H des CCs sont comprises entre 120×10^{-6} et 275×10^{-6} et montrent une asymétrie (Robert, 2006; Alexander *et al.*, 2012) (cf. figure 1.5). La question se pose de savoir d'où viennent ces variations. L'hypothèse d'une contamination terrestre est rapidement écartée, d'une part car la majorité des météorites étudiées sont des chutes observées, et d'autre part grâce à des expériences de contamination par de l'eau lourde qui n'ont montré aucune trace de contamination (Engrand *et al.*, 1999). Les premières mesures se font par spectrométrie de masse couplée à la pyrolyse par paliers (Robert & Epstein, 1982; McNaughton *et al.*, 1981; Kerridge, 1983). Avec l'avènement des sondes ioniques, les mesures ont pu être faites à l'échelle intrachondrites (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998). En effet dans les chondrites carbonées, l'hydrogène est porté par les argiles de la matrice et par la matière organique, notamment insoluble (IOM). Les argiles, i.e. phyllosilicates, se sont formés lors de l'altération aqueuse des chondrites (cf. chapitre 2). La matière organique insoluble, prélevée par extraction chimique, est enrichie d'un facteur 2-3 par rapport aux phyllosilicates (Robert & Epstein, 1982; Kerridge *et al.*, 1987; Robert *et al.*, 1987; Alexander *et al.*, 2010). Le fractionnement entre l'eau et les argiles étant négligeable par rapport aux variations observées (Saccocia *et al.*, 2009), le D/H des phyllosilicates mesurés dans les chondrites carbonées correspond au D/H de l'eau qui a circulé

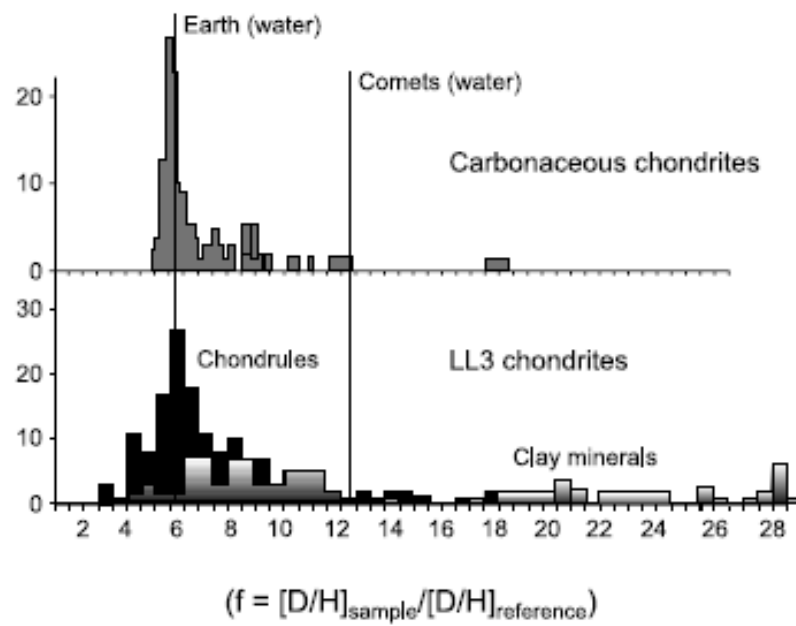


FIGURE 1.5 – Distribution du D/H dans (1) les chondrites carbonées, (2) les chondres et les argiles des chondrites LL3. (Robert, 2006)

dans les corps parents lors de l'altération aqueuse (Savin & Epstein, 1970). Bien que la matière organique des chondrites soit très enrichie en D (Robert & Epstein, 1982; Kerridge *et al.*, 1987; Robert *et al.*, 1987; Alexander *et al.*, 2010), les différents taux de mélange entre argiles et MO ne peuvent expliquer les variations observées entre les chondrites carbonées, le taux de contribution de la MO n'est que de 10% (Robert, 2003). Une première hypothèse émise pour expliquer l'asymétrie des valeurs chondritiques serait qu'elle refléterait un biais de l'échantillonnage : les fragments plus proches de l'orbite terrestre auraient plus de chance de tomber et auraient un D/H plus faible que celui des régions externes.

Eiler et Kitchen (2004) ont établi qu'il existe une corrélation entre le rapport D/H des chondrites et le degré d'altération aqueuse avec une eau ayant un D/H estimé à 130×10^{-6} : le D/H de la chondrite diminuerait avec l'augmentation de son degré d'hydrothermalisme. Pendant cet hydrothermalisme, un échange isotopique entre l'eau et la MO pourrait avoir lieu (Alexander *et al.*, 2010) ; ainsi, chaque chondrite carbonée refléterait le degré d'avancement de cet échange isotopique. Alexander et coauteurs (2012) ont d'ailleurs montré une corrélation entre la valeur D/H de la chondrite et son taux de matière organique, indiquant qu'une eau faiblement enrichie (i.e. $D/H=95 \times 10^{-6}$) aurait échangé avec la matière organique.

Cependant, Deloule et Robert (1995) ont étudié les rapports de D/H dans les phyllosilicates et les chondres, composant primitif des chondrites (cf chapitre 2), des chondrites ordinaires Semarkona (LL3.15) et Renazzo (CR2). Ils observent une phase enrichie en deutérium associée aux phyllosilicates de la matrice et une phase moins enrichie associée aux chondres. Les deux phases présentent de très grandes gammes de variations en D/H (cf. figure 1.5), de 120×10^{-6} à 230×10^{-6} pour les chondres ; de 670×10^{-6} à 870×10^{-6} et supérieur à 320×10^{-6} pour les phyllosilicates de Semarkona et Renazzo respectivement. Les auteurs montrent ici que l'eau de ces chondres est différente de celle des argiles compte tenu des très grandes variations observées. De nombreux arguments mis en évidence par les auteurs montrent que ces variations ne peuvent pas être dues à l'altération hydrothermale dans les corps parents des LL3 et que donc il ne peut pas s'agir de la signature de l'eau d'altération, notamment car l'étendue de ces variations prouve à elle seule qu'un fluide ayant un unique D/H ne peut pas avoir conduit à de telles variations. De plus, Deloule et coauteurs (1998) montrent que les différents minéraux composant les chondres de Bishunpur et Semarkona ont en fait également des valeurs de D/H variables, rendant l'histoire de ces objets, et l'origine de leur eau, plus complexes (cf. chapitre 2). Les rapports isotopiques en H des phyllosilicates de la matrice et des chondres refléteraient deux réservoirs d'eaux distincts, i.e. une eau très enrichie préservée dans la matrice et une eau nébulaire plus pauvre en D.

Deux scénarios se proposent donc d'expliquer les enrichissements en D des chondrites (Bonal *et al.*, 2013) : (i) l'enrichissement pourrait être la signature d'une eau enrichie en D, formée dans le Système Solaire externe ou dans les nuages moléculaires (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998) et les variations intra-chondrites pourraient refléter différents réservoirs d'eau ayant des D/H différents ; (ii) l'enrichissement serait dû à des processus secondaires agissant sur une eau

plus légère, formée dans le Système Solaire interne, lors de l'altération aqueuse comme l'échange isotopique avec la matière organique enrichie en D, l'oxydation du métal ou d'autres processus capables de fractionner le D/H initial de l'eau d'altération (Alexander *et al.*, 2010; Bonal *et al.*, 2013). L'altération aqueuse ayant amené à l'hydratation des chondrites et les hétérogénéités des chondrites seront développés dans le chapitre 2.

1.3.3 Les comètes

Les comètes sont supposées s'être formées loin du Soleil, où la glace d'eau pouvait condenser. On distingue 2 classes de comètes (Levison, 1996) : celles provenant du nuage d'Oort (OCC-Oort Cloud Comets) qui sont des comètes de longues périodes (i.e. rotation autour du Soleil de plus de 200 ans) et les comètes de la famille de Jupiter (JFC- Jupiter Family Comets), comètes de courtes périodes (i.e. rotation autour du Soleil de moins de 200 ans) provenant de la ceinture de Kuiper. La théorie la plus largement acceptée actuellement sur l'origine des OCC et des JFC est que ces deux familles de comètes proviendraient d'une même population d'objets formés dans la zone d'Uranus et Neptune (Dones *et al.*, 2004), bien que certaines JFC puissent provenir de planétésimaux de la région de Jupiter-Saturne (Brasser, 2008). Les comètes, principalement les OCC, ont longtemps été considérées comme très enrichies en D, avec des enrichissements deux fois supérieurs à l'enrichissement terrestre (Bockelee-Morvan *et al.*, 2004). Cependant les mesures récentes du Herschel Space Observatory donnent une valeur de $161 \pm 24 \times 10^{-6}$ pour la comète 103P/Hartley 2 (Hartogh *et al.*, 2011) et une valeur maximale de 200×10^{-6} pour la comète 45P/Honda (Lis *et al.*, 2013), toutes deux des JFC (cf. table 1.1). De même, le D/H de la comète C/2009 P1 (Garradd-OCC) a été déterminé à $206 \pm 22 \times 10^{-6}$ (Bockelee-Morvan *et al.*, 2012). Il semble donc que certaines comètes et notamment les JFC, aient des valeurs de D/H chondritiques. Cependant, la mesure effectuée par le module Philae de la sonde Rosetta en novembre 2014 sur la comète de type JFC nommée 67P/Churyumov-Gerasimenko donne une valeur très enrichie en deutérium de $530 \pm 70 \times 10^{-6}$ (Altwegg *et al.*, 2014).

Les enrichissements en D des rapports isotopiques de l'hydrogène des corps du Système Solaire et notamment de la Terre indiquent que l'eau a dû subir des processus de fractionnement pour atteindre ces valeurs de D/H enrichies en D par rapport à la valeur de la nébuleuse protosolaire.

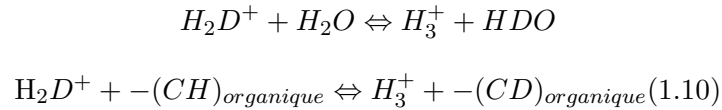
1.4 Processus de fractionnement isotopique dans la nébuleuse protosolaire et le milieu interstellaire

L'origine de l'eau dans le Système Solaire est liée aux modèles d'enrichissement en deutérium et notamment dans la région interne du disque. Les interprétations majeures pour expliquer ces enrichissements en deutérium observés sont reliées à trois environnements : le milieu interstellaire, les régions externes de la nébuleuse et la nébuleuse protosolaire interne. Cet enrichissement se produit par le biais de fractionnements isotopiques engendrés par des réactions chimiques favorisant le deutérium au détriment de l'hydrogène. L'origine des fractionnements isotopiques

observés fait encore l'objet d'un débat et une question subsiste : les rapports isotopiques des volatiles sont-ils dus à des processus nébulaires, à une origine interstellaire, ou sont-ils dus à la propre évolution du disque protoplanétaire ? Dans la suite, nous présentons les différents modèles qui permettent d'expliquer les enrichissements en deutérium, relatif au H₂ protosolaire, des objets du Système Solaire, notamment des chondrites et des comètes.

1.4.1 Enrichissement dans le milieu interstellaire

L'origine de l'enrichissement peut être expliquée par des réactions entre espèces ionisées et molécules, appelées réactions ion-molécule, dans le milieu interstellaire dense (T 10-100K) (Geiss & Reeves, 1981; Robert, 2006) :



Le rayonnement UV ionise les molécules neutres qui réagissent alors avec d'autres espèces neutres telles que HD. Une réaction d'échange isotopique permet ensuite à l'eau synthétisée dans le milieu, ainsi qu'à la matière organique (Robert *et al.*, 1979; Robert & Epstein, 1982), de s'enrichir en deutérium. Ces réactions ion-molécule sont efficaces à basse température, condition qui règne dans le milieu interstellaire. Elles sont plus rapides que les réactions entre espèces neutres qui sont lentes dans un milieu à basse température. Les valeurs acquises du D/H dans le milieu interstellaire peuvent atteindre 10⁻² (cf. table 1.1).

Les modèles d'évolution de la nébuleuse protosolaire montrent que les grains de glace interstellaires, fortement enrichis en D, entrent dans la nébuleuse et sont vaporisés (Brown & Millar, 1989; Willacy & Millar, 1998; Thi *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2013). Le D/H de cette vapeur d'eau diminue avec l'augmentation de la température par rééquilibrage isotopique progressif avec le H₂ de la nébuleuse protosolaire selon l'équation 1.5. Cependant, ces diminutions semblent insuffisantes pour atteindre les teneurs isotopiques en hydrogène des objets du Système Solaire. Les nuages moléculaires denses (hot-cores) qui sont plus chauds et plus denses que le milieu interstellaire, sont également propices à cet enrichissement via des échanges isotopiques entre espèces neutres et radicaux et engendrent des taux d'enrichissement plus en accord avec les valeurs du Système Solaire. Des mesures récentes à petite échelle dans les argiles de Semarkona montrent des valeurs inférieures à 2.10⁻³ ce qui pourrait refléter la présence de cette eau interstellaire (Piani *et al.*, 2012).

1.4.2 Enrichissement dans la nébuleuse protosolaire externe

Les réactions ions-molécules peuvent aussi avoir lieu dans les régions externes du disque (à des températures <100K) durant la phase T-Tauri du soleil. Ces régions externes ont des conditions

comparables au milieu interstellaire, lors de la phase T-Tauri du Soleil. En effet, les radiations solaires sont suffisantes pour ioniser le gaz. Cet environnement permettrait aussi d'avoir des enrichissements moins importants, et donc comparables aux observations. De plus, des observations d'enrichissements importants en deutérium omniprésents dans les disques protoplanétaires et les environnements d'étoiles de faible masse en formation apportent du crédit à cette thèse (Ceccarelli *et al.*, 2005).

1.4.3 Enrichissement dans la nébuleuse protosolaire interne

Dans la nébuleuse protosolaire, les échanges isotopiques peuvent se produire en phase gazeuse entre H₂O et le H₂ protosolaire comme indiqué dans l'équation 1.5 (Geiss & Reeves, 1981). Cette réaction favorise la concentration en D dans HDO à faible température (T < 500K) plutôt que dans HD (Richet *et al.*, 1977). Cependant, l'efficacité de cette réaction est limitée dans le milieu nébulaire. Dans l'hypothèse d'un milieu gazeux non turbulent, Lécluse et Robert (1994) montrent que le rapport isotopique de l'eau suivant cette réaction ne dépasse pas 170×10^{-6} pour les glaces et 98×10^{-6} pour la vapeur d'eau. De même, dans un modèle unidimensionnel prenant en compte la turbulence, Drouart et coauteurs (1999) ont montré que les cinétiques d'échanges isotopiques entre HD et H₂O dans la nébuleuse seule sont trop lentes pour atteindre les valeurs chondritiques et cométaires du Système Solaire. Ces auteurs prouvent ainsi que l'eau n'a pas pu être uniquement formée dans la nébuleuse protosolaire interne.

1.4.4 Evolution de la nébuleuse protosolaire par turbulence et mélange

Afin d'expliquer les variations observées dans le Système Solaire et notamment les valeurs des chondrites et des comètes, des modèles d'évolution temporelle du D/H dans la nébuleuse ont vu le jour. Ces modèles invoquent des processus plus complexes qu'un simple enrichissement par fractionnement isotopique dans un milieu unique, que ce soit disque interne ou milieu interstellaire, car ces milieux seuls ne suffisent pas à expliquer la distribution globale du D/H dans le Système Solaire et notamment les valeurs des chondrites et des comètes. Ainsi des processus de mélange tels que la diffusion par turbulence ou l'expansion visqueuse deviennent nécessaires pour expliquer les D/H observés. Drouart et al (1999) ont montré que les compositions cométaires, ainsi que celles des chondrites LL3, supposées avoir été formées à environ 3 UA, ont pu être héritées de l'eau provenant du nuage protosolaire ayant un D/H d'environ 10^{-3} . Cette eau, initialement sous forme de grains de glace formés dans le nuage protosolaire aurait alimenté la nébuleuse protosolaire en formation. Ces grains de glace se seraient évaporés dans la nébuleuse turbulente et auraient évolué vers des compositions isotopiques plus faibles grâce à l'échange isotopique avec le H₂ protosolaire dans le disque interne. Cette eau se serait également mélangée avec de l'eau plus légère formée dans le disque interne puis la turbulence aurait diffusé cette eau dans des régions plus froides, zones de formation des comètes. Ce résultat est également obtenu par les modèles de Mousis (2000) et de Hersant (2001). Ces modèles induisent un gradient isotopique selon la distance héliocentrique : les zones plus éloignées du Soleil seraient plus enrichies

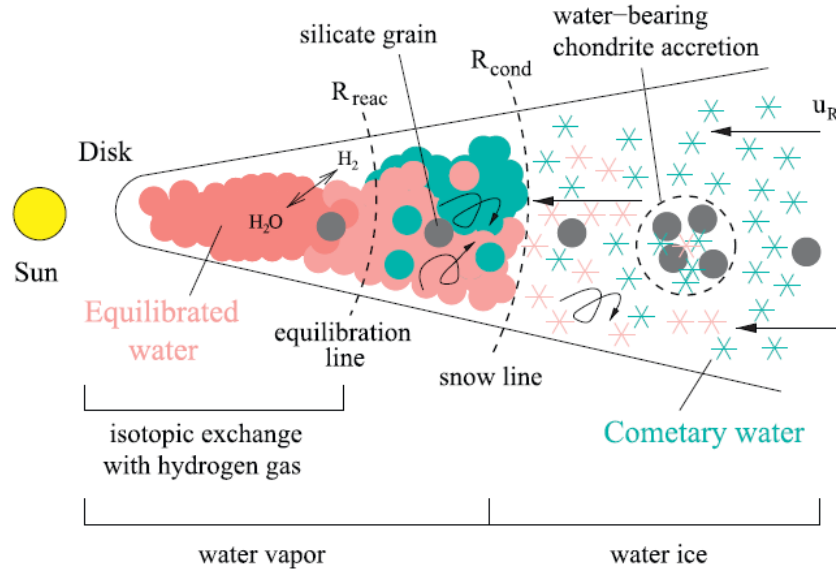


FIGURE 1.6 – Modèle d'évolution du D/H dans la nébuleuse solaire (Jacquet & Robert, 2013) : En bleu l'eau cométaire et en rose l'eau équilibrée qui a subi des échanges isotopiques avec le gaz de la nébuleuse.

en deutérium. Ainsi Horner et al. (2006) montrent, d'après ces modèles, que les comètes provenant du nuage d'Oort, aux confins du Système Solaire, et celles de la ceinture de Kuiper, juste après Neptune, doivent avoir des D/H différents résultant de leurs différentes zones de formation .

Mais les mesures récentes des comètes de la famille de Jupiter, donnant des valeurs chondritiques à ces comètes, réfutent l'hypothèse selon laquelle ces objets devaient avoir un D/H élevé du fait de leur distance au Soleil. Ces valeurs chondritiques, ne reflètent donc pas un gradient isotopique de deutérium au sein du Système Solaire. De plus, les modèles précédents expliquent uniquement les valeurs élevées des comètes ainsi que celles des chondrites LL3, plus élevées que la moyenne chondritique mais aucun ne permet de comprendre la dichotomie observée entre les JFC et les OCC. La distribution du D/H au sein des chondrites n'est pas non plus expliquée de même que les hétérogénéités intra-chondrites. D'autres modèles sont donc à envisager. Ainsi, Jacquet et Robert (2013) (cf. figure 1.6) ont proposés récemment un modèle de transport turbulent entre une eau équilibrée avec le gaz à l'intérieur de la snow line et de l'eau de type cométaire du Système Solaire externe induisant un gradient isotopique permettant d'expliquer les variations observées au sein des chondrites carbonées.

Finalement, aujourd'hui il existe un consensus selon lequel l'eau se serait formée et enrichie dans les régions externes du proto-disque. Le D/H de cette eau aurait ensuite diminué au contact du H₂ protosolaire suivant l'équation 1.4. On aurait eu un mélange avec de l'eau provenant de la

nébuleuse interne. Cependant, beaucoup de questions restent en suspens telles que la distribution des valeurs de D/H dans les chondrites qui montrent une asymétrie, les valeurs des comètes pour certaines élevées et pour d'autres chondritiques. Les découvertes de comètes ayant un D/H chondritique montrent que le réservoir d'eau chondritique ne se limite donc pas uniquement aux chondrites carbonées mais également à certains groupes de populations de comètes.

La valeur du rapport isotopique de l'hydrogène commune aux chondrites et à la Terre (i.e. 150×10^{-6}), que l'on appelle valeur chondritique, est une contrainte forte pour les modèles d'origine de l'eau du Système Solaire interne. En effet, cette valeur semble indiquer que les corps parents des chondrites sont à l'origine des océans terrestres.

1.5 L'origine des océans terrestres

1.5.1 Introduction

Durant les premiers instants du Système Solaire, la nébuleuse était assez froide pour permettre à la glace d'eau de condenser à une distance du soleil d'environ 4-5 UA, limite appelée snow-line. Les planétésimaux qui se sont accrétés derrière cette snow-line, i.e. plus éloignée du Soleil, ont accrétés des corps riches en glace d'eau tandis que ceux qui se sont accrétés entre le Soleil et cette snow line était dépourvus d'eau. Ainsi, en ont résulté des corps relativement pauvres en eau et des corps riches en eau. La Terre s'est donc formée à une distance héliocentrique où l'eau liquide n'existait pas. Trois sources d'eau ont été proposées pour expliquer l'origine de l'eau sur Terre : la nébuleuse solaire, les astéroïdes ou les comètes. Il existe deux scénarios invoqués pour expliquer l'origine de l'eau dans les planètes terrestres : les scénarios dits *wet* et *dry*, en lien avec les planétésimaux (blocs constructeurs) hydratés ou non, des planètes du Système Solaire interne. Le scénario dit *wet* propose que l'eau provienne de la nébuleuse solaire tandis que le scénario *dry* propose un apport tardif par astéroïdes et/ou comètes. Si ce second scénario est aujourd'hui largement accepté, de nombreuses questions subsistent.

1.5.2 Le *wet* scénario : l'eau d'origine nébulaire

Une première hypothèse a été apportée par Drake (2005) et renvoie à ce qu'on peut appeler le *wet* scénario. Il suggère que les grains de poussières qui se sont accrétés pour former la Terre ont absorbé la vapeur d'eau de la nébuleuse qui était présente dans la zone de formation de la Terre (1 UA). La Terre se serait donc formée à partir de grains riches en eau. Cette hypothèse invoque alors un dégazage massif de la Terre, créant les océans et l'atmosphère. Cependant cette hypothèse est réfutée car le rapport isotopique terrestre initial devrait être égal à la composition isotopique « locale » c'est-à-dire de la nébuleuse solaire, six fois plus faible que la valeur terrestre. Or, aucun modèle d'enrichissement en deutérium ne permet d'atteindre la valeur terrestre en partant de la valeur protosolaire (Lécluse & Robert, 1994; Drouart *et al.*, 1999). De plus, la Terre ayant subi de nombreux épisodes de bombardement au cours de sa formation, elle a perdu beaucoup

de ses volatils, et il est donc difficile d'envisager que l'eau ait subsisté. Une autre possibilité serait que la Terre ait accrété une atmosphère dense et riche en vapeur eau directement du gaz présent dans le disque protoplanétaire (Genda & Ikoma, 2008), permettant un enrichissement en D/H d'un facteur 2 à 9, et donc de type chondritique, par échappement hydrodynamique de l'hydrogène. Cependant, la durée de vie du gaz dans le disque est beaucoup plus faible que la durée de formation des planètes (van Dishoeck *et al.*, 2014). Ainsi, les réservoirs potentiels sont les corps célestes riches en eau (i.e. les comètes) et ceux ayant des valeurs de D/H similaires à la Terre (i.e. les chondrites).

1.5.3 Le *dry* scénario : l'eau d'origine cométaire et/ou chondritique

Des modèles dynamiques de formation du Système Solaire suggèrent alors que l'apport d'eau dans les planètes terrestre est le résultat d'une accrétion d'astéroïdes riches en volatiles, corps parents des chondrites, ou de comètes lors des derniers stades de formation des planètes, préalablement dépourvues d'eau. Deux épisodes sont envisagés : le vernis tardif (Late Veneer), lors des derniers stades de formation des planètes, qui aurait apporté 0.5% de la masse terrestre ; et le bombardement tardif (Late Heavy Bombardment - LHB), qui aurait apporté moins de 0.1% de la masse terrestre. Ce scénario, indiquant que les planètes se sont formées à partir de planétésimaux pauvres en eau (provenant du Système Solaire interne) et que l'apport d'eau s'est fait à la fin de leur formation par impact de matériel riche en eau provenant de la région externe du disque, est appelé le *dry* scénario. Il regroupe 2 modèles principaux : le modèle de Nice (Gomes *et al.*, 2005; Morbidelli *et al.*, 2005; Tsiganis *et al.*, 2005) et le modèle de Tack (Grand Tack Model) (Walsh *et al.*, 2011).

Le Late Veneer

Une des premières idées fut que, vu qu'il existe une corrélation entre la distance héliocentrique d'un objet céleste et sa teneur en eau, les comètes aient apporté l'eau sur Terre lors de ce que l'on appelle le vernis tardif (Late Veneer) (Owen & Bar-Nun, 1995). Cependant, le rapport isotopique des comètes étant deux fois supérieur à la valeur terrestre (Bockelee-Morvan *et al.*, 2004), il semble peu probable qu'elles soient la source principale de l'eau du Système Solaire interne. Bien que les mesures D/H récentes de Hartogh (2011) montrent une comète à eau chondritique, Alexander et coauteurs (2012) suggèrent que, considérant la proportion forte de matière organique dans les comètes et le fort enrichissement en deutérium de cette matière organique, la valeur globale de la comète serait tout de même significativement plus élevée que la valeur terrestre. L'hypothèse cométaire n'est donc pas la plus appropriée. De plus, en se basant sur le rapport isotopique de l'oxygène de zircons âgés de plus de 4.3 Ga, Mojzsis et coauteurs (2001) démontrent que l'eau liquide était déjà présente sur Terre, alors seulement âgée de 200 Ma, lors de la formation de ces zircons. Les abondances en éléments fortement sidérophiles (HSE) dans le manteau terrestre sont malgré tout en faveur d'un Late Veneer dont l'apport pourrait être limité à 1% de la masse terrestre (Raymond *et al.*, 2013; Bottke *et al.*, 2010). Des modèles invoquent alors un apport

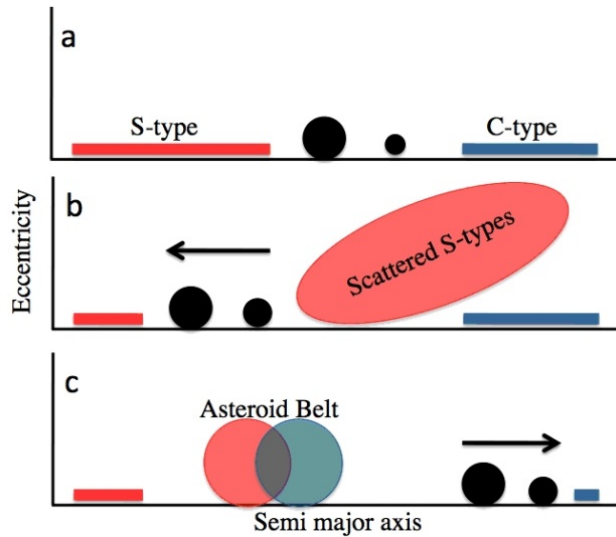


FIGURE 1.7 – Le Grand Tack Model en version simplifiée (Walsh *et al.*, 2011; van Dishoeck *et al.*, 2014)

lors des événements d'accrétion ayant amené à la formation de la Terre, notamment lors du Late Heavy Bombardment.

Le modèle de Nice

Gomes et coauteurs (2005) proposent un apport de 50% de matériel cométaire lors du bombardement tardif (LHB) dû à la déstabilisation de la ceinture de Kuiper induit par la résonance entre les planètes géantes lors d'un épisode de migration (Morbidelli *et al.*, 2005; Tsiganis *et al.*, 2005). C'est le fameux modèle de Nice qui explique le bombardement tardif qu'a subi la Terre, quelques 800-900 Ma après la formation du disque. Vers 880 Ma après la formation du disque, Jupiter et Saturne entrent en résonance 1 :2, rendant Uranus et Neptune instables et les objets du Système Solaire externe se retrouvent dispersés et envoyés pour certains dans le Système Solaire interne. Certains des objets « projetés » du Système Solaire externe vers l'interne se sont retrouvés piégés dans la ceinture principale d'astéroïdes. Cependant, il semblerait que Gomes et al surestiment le taux de comètes ayant atteint le couple Terre-Lune lors du LHB. Un contre argument est la faible probabilité de collision entre les comètes et les planètes terrestres, qui finalement d'après des estimations ne pourraient apporter que 10% de l'eau terrestre (Morbidelli *et al.*, 2012). Marty et Meibom (2007) estiment à partir des teneurs en gaz rares des comètes (Bar-Nun & Owen, 1998), un apport inférieur à 1% de matériel cométaire. Marty (2012) suggère alors que, si le modèle de Gomes est exact, une grande partie des comètes a dû se désintégrer dans le Système Solaire avant d'atteindre la Terre et également la Lune.

Le Grand Tack Model

De nombreux auteurs se sont alors penchés sur une origine de l'eau provenant d'objets de la ceinture d'astéroïdes externe, astéroïdes de type C dont sont issus les chondrites carbonées qui ont des valeurs en D/H en adéquation avec l'eau terrestre. Les modèles classiques (Morbidelli *et al.*, 2000; O'Brien *et al.*, 2006; Raymond *et al.*, 2007) permettent d'apporter jusqu'à 10-20 % de la masse des planètes terrestres. Cet apport chondritique est trop élevé pour correspondre géochimiquement avec le taux de matériel chondritique sur Terre. De plus, les simulations de ces modèles ne permettent pas au Système Solaire d'acquérir une planète Mars de petite taille (Raymond *et al.*, 2009). Plus récemment, le Grand Tack Model (Walsh *et al.*, 2011) permet d'expliquer que les planètes terrestres aient accrété 2 à 3 % de matériel chondritique, pourcentage étant plus en accord avec la géochimie. Ce modèle se place beaucoup plus tôt dans l'histoire du disque, seulement quelques Ma après sa formation, lors de la période de formation des planètes terrestres. Il invoque un épisode de migration radiale des planètes géantes vers le Soleil lors de leur formation (de 3.5 UA à 1.5 UA pour Jupiter) jusqu'à ce que Jupiter et Saturne entrent en résonance 2 :3 ; puis un second épisode de migration de l'intérieur vers l'extérieur, où Jupiter et Saturne se sont retrouvés respectivement à 5 et 7 UA. De même, Uranus et Neptune ont aussi subi cette migration et cela a provoqué d'une part l'appauvrissement de planétésimaux dans la région de 1.5 à 3UA (ce qui permet d'expliquer la faible masse de Mars), mais également la dispersion de planétésimaux entre 4 et 13 UA dont certains ont été envoyés dans le Système Solaire interne (cf figure 1.7). Ce modèle permettrait aussi d'expliquer les valeurs de D/H observées dans les comètes et sur Terre.

Les mesures isotopiques de l'azote, autre élément volatil, peuvent se révéler nécessaires, notamment après les mesures en D/H de la comète 103P/Hartley 2. En combinant les rapports isotopiques de l'azote (i.e. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) et ceux de l'hydrogène, on observe un lien entre les chondrites et les planètes terrestres (Marty, 2012; Marty & Yokochi, 2006), qui n'existent pas avec les comètes (cf. figure 1.8). Cela renforce donc l'hypothèse d'un apport chondritique dans le Système Solaire interne. A partir des abondances des différents éléments volatils et des gaz rares de la Terre globale, Marty propose un apport de chondrites carbonées de l'ordre de $2 \pm 1\%$ lors de la croissance de la protoplanète Terre ce qui est en accord avec le Grand Tack model. D'autres isotopes tels que l'oxygène (Javoy *et al.*, 1986), le chrome (Trinquier *et al.*, 2007), le titane (Leya *et al.*, 2008) ou le molybdène (Dauphas *et al.*, 2002) suggèrent une origine du matériel terrestre provenant des chondrites à enstatite. Cependant les chondrites à enstatite ne contiennent pas plus de 0.2% d'eau (Hutson & Ruzicka, 2000). D'après Marty (2012), on peut donc considérer une formation de la Terre à partir des chondrites à enstatite (Javoy *et al.*, 1986) auxquelles s'ajoutent lors de l'évolution du protoplanétésimal d'autres corps de type chondrites carbonées qui apportent l'eau.

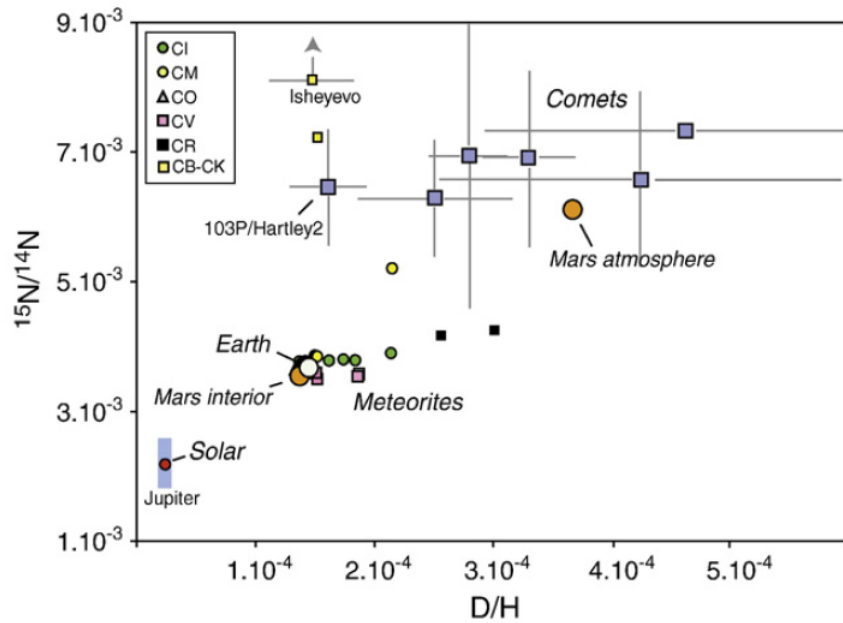


FIGURE 1.8 – Co-variations des rapports isotopiques D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ dans les objets du Système Solaire (Marty, 2012)

1.6 Problématiques

Le rapport isotopique du D/H dans le Système Solaire semble instaurer un lien génétique entre les chondrites et la Terre. Un des modèles les plus aboutis (Walsh *et al.*, 2011) à l'heure actuelle sur l'origine de l'eau dans le Système Solaire opte pour un apport de 2% de chondrites carbonées, provenant de la ceinture externe d'astéroïdes.

La première problématique que l'on se pose est sur l'origine de l'eau des chondrites. En effet, si l'eau contenue dans ces objets est primitive, alors il est intéressant d'en connaître davantage. Deloule et coauteurs (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998) ont mis en avant de fortes hétérogénéités intra-chondrite, pouvant correspondre à deux sources d'eau distinctes. Cependant, d'autres auteurs penchent plutôt sur des processus secondaires pour expliquer ces variations (Alexander *et al.*, 2010). Ce point sera développé dans le chapitre 2. L'étude des hétérogénéités dans la chondrite Paris, qui se place en continuité des études de Deloule et al. (1995,1998) fait l'objet du chapitre 6.

Une autre grande question qui se pose est l'origine de l'eau du Système Solaire interne. Si les chondrites carbonées sont la source la plus probable d'eau sur Terre, le sont-elles pour les autres planètes et satellites telluriques du Système Solaire interne? Ainsi la Lune, qui est relativement très proche de la Terre à l'échelle du Système Solaire, pourrait avoir également acquis de l'eau

provenant des chondrites. En effet, il semblerait d'après de nombreuses études récentes que notre satellite, depuis longtemps considéré comme dépourvu d'eau ne le soit pas totalement. La question de l'origine de son eau et de l'éventualité d'un lien « chondritique » entre la Terre et la Lune se pose. Cela sera développé dans le chapitre 3. L'étude de l'origine de l'eau dans des échantillons lunaires correspond au chapitre 7.

Chapitre 2

Les chondrites : objets primitifs hydratés

Sur Terre, environ 78 millions de kilogrammes de matériel extraterrestre tombent chaque année (McSween, 1999). La majeure partie est constituée de poussières, les micrométéorites, tandis que le nombre de météorites supérieures à 10g est estimé à 60 000 par an. De nombreuses missions sont lancées pour récupérer les trouvailles, notamment dans les déserts chauds et froids qui permettent une préservation pendant de très longues périodes de temps. Les déserts froids, tels que l'Antarctique, représentent 70% des trouvailles tandis que les déserts chauds, comme le Désert de l'Atacama représentent 25% (Gattacceca *et al.*, 2011). L'hyper aridité des déserts chauds et la glace de l'Antarctique contribuent à la préservation de ces objets durant des milliers d'années, sans oublier qu'ils sont d'autant plus remarquables dans un milieu désertique. Les chutes sont les météorites que l'on observe ; elles offrent une qualité inestimable car n'ayant subi qu'une altération terrestre très limitée.

Les météorites sont divisées en deux grandes familles : les météorites dites différenciées provenant d'un corps parent différencié en noyau, manteau et croûte ; et les chondrites. Ce chapitre va s'attacher à présenter les principales caractéristiques de ces objets. Les chondrites représentent plus de 87% des objets des collections mondiales et sont d'autant plus intéressantes qu'il s'agit là des plus vieux objets du Système Solaire datés de 4.567 Ga. Elles constituent un agrégat de plusieurs composants : les chondres, les inclusions réfractaires, les grains de métal et soufre, pris dans une matrice de grains fins. La matrice contient également de la matière carbonée et des grains présolaires. Les chondrites sont, pour certaines, hydratées suite à une altération aqueuse dont l'origine est encore débattue. Les chondrites sont la source d'eau la plus probable du Système Solaire interne et notamment des océans terrestres (cf. chapitre 1) ; étudier leur eau est donc d'un grand intérêt. Les chondrites, objets primitifs, ont enregistré les processus qui se sont déroulés lors des premiers stades de l'histoire du Système Solaire. Ces processus ont pu agir à l'échelle globale, sur le corps parent des chondrites, ou à l'échelle des composants, notamment des chondres qui sont comptés parmi les premiers solides du Système Solaire. Connaître ces pro-

cessus et l'évolution des premiers solides dans le Système Solaire permet de mieux contraindre les conditions de formation dans notre nébuleuse.

Nous verrons dans cette partie les différents groupes de chondrites ainsi que leurs composants, notamment les chondres qui sont un constituant majeur. Nous verrons ensuite les processus secondaires, qui comptent le métamorphisme et l'altération aqueuse à laquelle nous porterons une attention particulière. Nous finirons sur les variations isotopiques de l'hydrogène dans ces chondrites.

2.1 Les chondrites : classification primaire

Les chondrites sont séparées en clans et groupes selon 3 critères : la composition chimique globale de la roche, la pétrologie et la texture et l'isotopie de l'oxygène (Weisberg, 2006).

2.1.1 La chimie des chondrites

La composition chimique des objets du Système Solaire est souvent donnée relativement à l'abondance cosmique des éléments, c'est-à-dire à la composition du Soleil (et même plus précisément de la photosphère) qui représente 99% de la masse du Système Solaire. Les chondrites de type CI ont la composition du Soleil mais sont appauvries en éléments volatils (McSween, 1999; Anders & Grevesse, 1989) (cf. figure 2.1). C'est ainsi que ces météorites sont considérées comme les plus primitives, contrairement aux météorites différenciées dites achondrites. Des différences chimiques existent entre les chondrites (le plus souvent normalisées à la composition des chondrites CI), notamment en éléments majeurs non volatils tels que Si, Mg, Al, Na, Ca et Fe (cf figure 2.1), permettant leur classification en 15 groupes regroupés dans 3 clans que sont les chondrites ordinaires, les chondrites carbonées et les chondrites à enstatites. Chaque clan est composé de chondrites partageant de nombreuses caractéristiques texturales et minéralogiques, et provenant vraisemblablement de la même région du Système Solaire. Les chondrites ordinaires sont subdivisées en 3 groupes (H, L, LL) selon le rapport de fer métallique sur le fer oxydé, de même pour les chondrites à enstatite (EH, EL). Pour les chondrites carbonées, il existe un plus grand nombre de groupes, dont la seconde lettre fait référence à un échantillon type : les CI Ivuna (dont la composition est la plus proche de la composition solaire), les CM - Mighei, les CV - Vigarano, les CO - Ornans, les CR - Renazzo, les CK - Karoonda, les CH - ALH 85085 et les CB - Bencubbin. Cette famille de chondrites illustre la diversité des chondrites récupérées. Il existe également les chondrites de type K et R qui ne sont classées dans aucune des 3 familles ci-dessus.

Le critère chimique est lié aux fractionnements chimiques qui existent entre les différents groupes de chondrites. En effet des fractionnements en éléments chimiques réfractaires par rapport aux volatiles entre les groupes permettent de distinguer les différents groupes. Les éléments réfractaires sont les premiers à condenser à des températures de l'ordre de 1400-1800 K (cf. figure

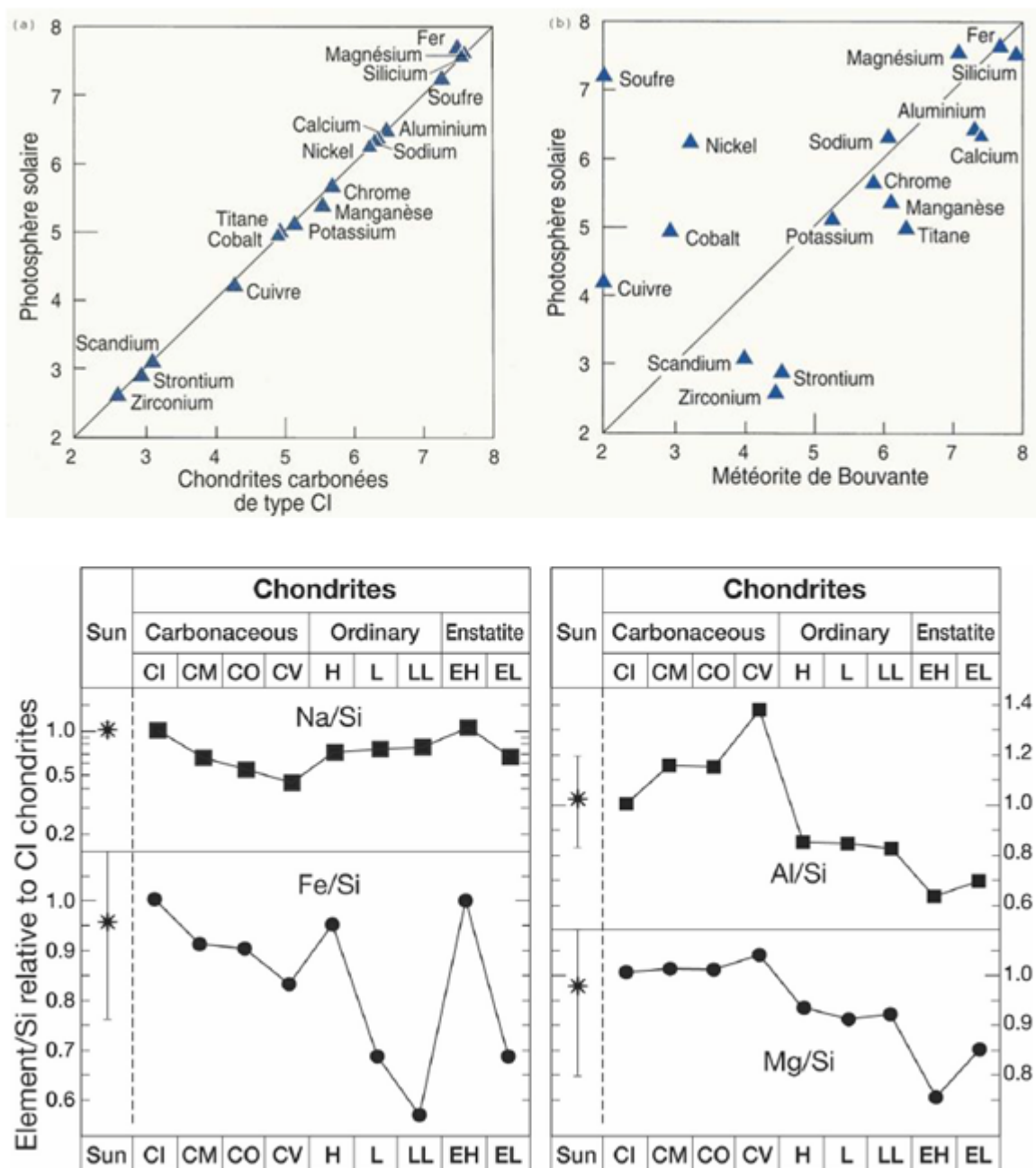


FIGURE 2.1 – Composition chimique des chondrites. En haut, composition chimique d’une chondrite CI à gauche et d’une achondrite (Bouvante - Eucrite) à droite par rapport à la composition de la photosphère solaire. En bas, composition en éléments chimiques Na, Al, Fe et Mg pour les différents groupes de chondrites normalisées au Si et relatives à la composition des CI (Scott & Krot, 2005).

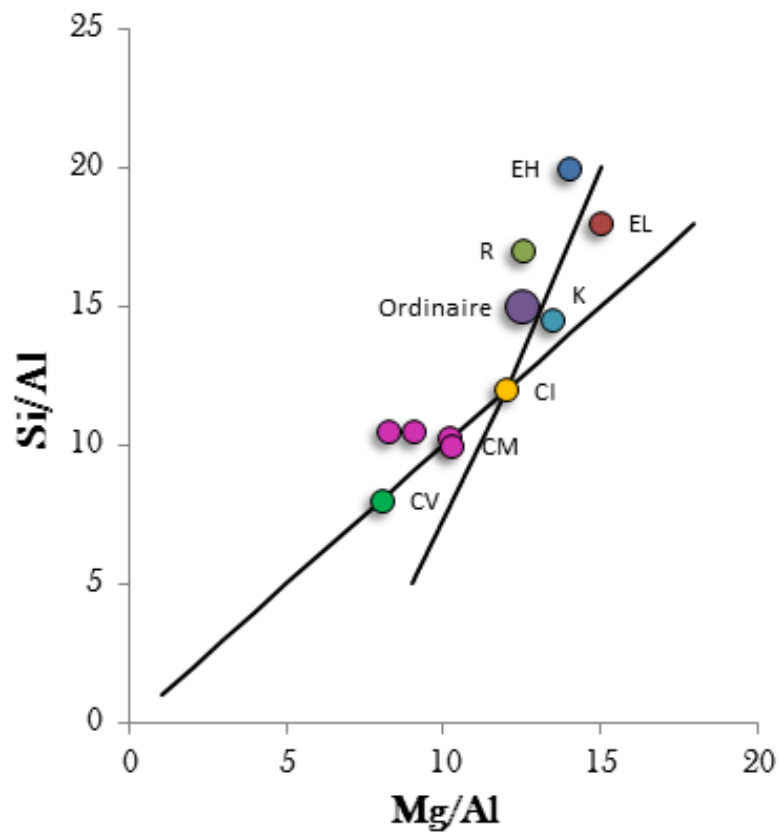


FIGURE 2.2 – Diagramme Mg/Al en fonction de Si/Al pour chaque groupe de chondrites (McSween, 1999)

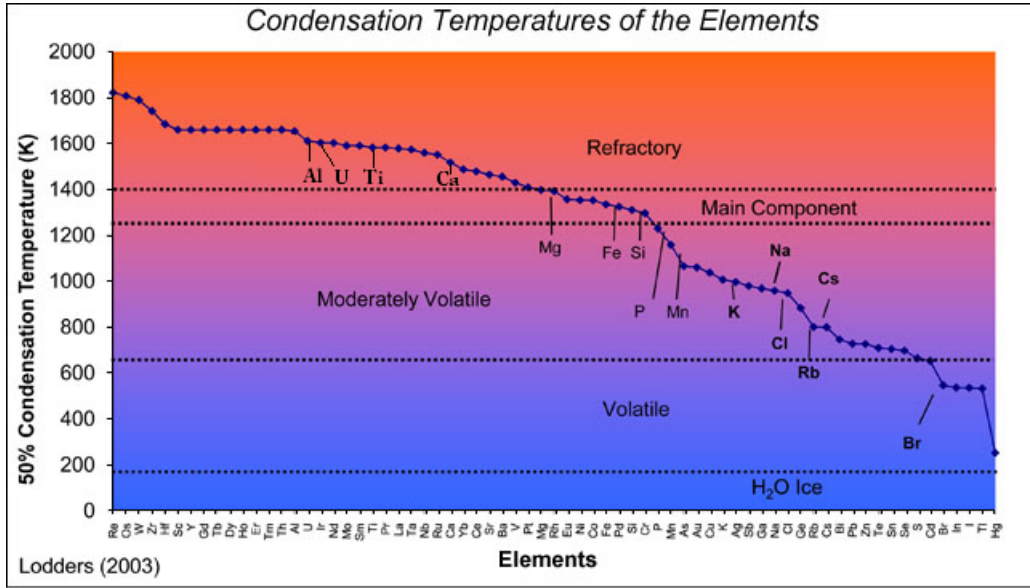


FIGURE 2.3 – Température de condensation des éléments à 50% et distinction des éléments réfractaires, composant principal, modérément volatils et volatils (Lodders, 2003)

2.3) (i.e. Al, Ca, Ti, U, Terres Rares). Puis viennent les éléments du composant principal vers 1250-1350 K (i.e. Mg, Si, Fe, Cr) et enfin les éléments modérément volatils à des températures plus basses de l'ordre de 640-1230 K (Mn, P, Na, K) et les éléments très volatils à des températures inférieures à 640 K (Pb, O, C, N, H) (Palme & Jones, 2003). Les chondrites CI ont quasiment la composition de la photosphère solaire, tandis que les autres groupes de chondrites sont définis par des enrichissements en éléments réfractaires et appauvrissements en éléments modérément volatils par rapport aux CI, notamment pour les chondrites carbonées (Krot *et al.*, 2003). Le rapport Mg/Si permet aussi de distinguer les différents groupes de chondrites (Larimer & Anders, 1970)(cf. figure 2.2).

Enfin l'état d'oxydation du fer est aussi un élément majeur dans la distinction des groupes chondritiques car ceux-ci couvrent une large gamme de valeurs (Brearley & Jones, 1998) (cf figure 2.4). 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 : CB-CR-CO-CV-CK-CM-CI (Krot *et al.*, 2003).

2.1.2 Isotopie de l'oxygène

Un second critère qui permet de différencier les groupes de chondrites est l'isotopie de l'oxygène. L'oxygène comporte 3 isotopes : ¹⁶O, ¹⁷O et ¹⁸O. La figure 2.5 est un diagramme

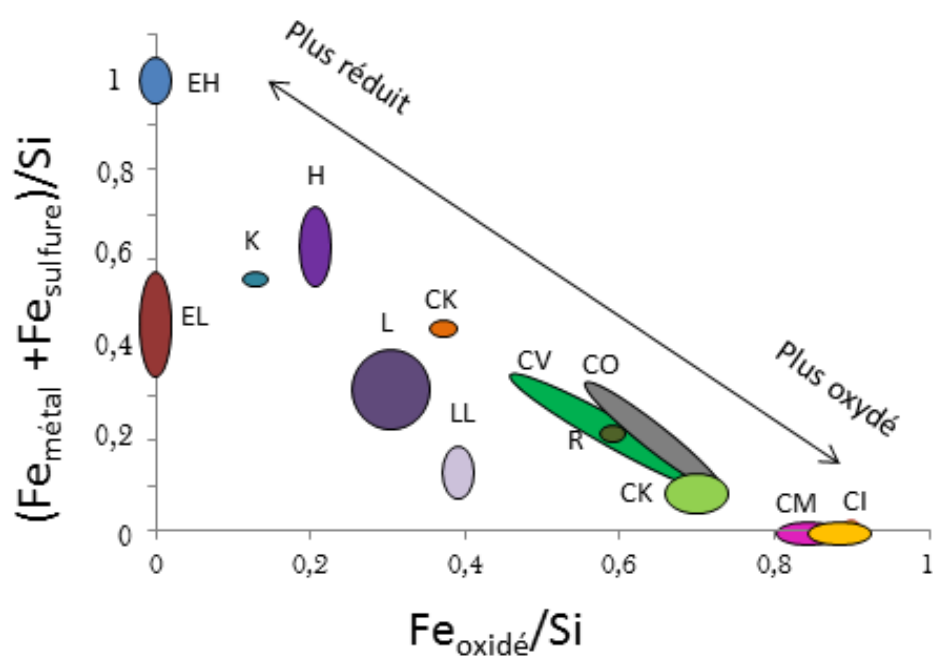


FIGURE 2.4 – Diagramme de Urey-Craig présentant les degrés d'oxydation des différents groupes de chondrites ainsi que leur abondance en fer (Brearley & Jones, 1998).

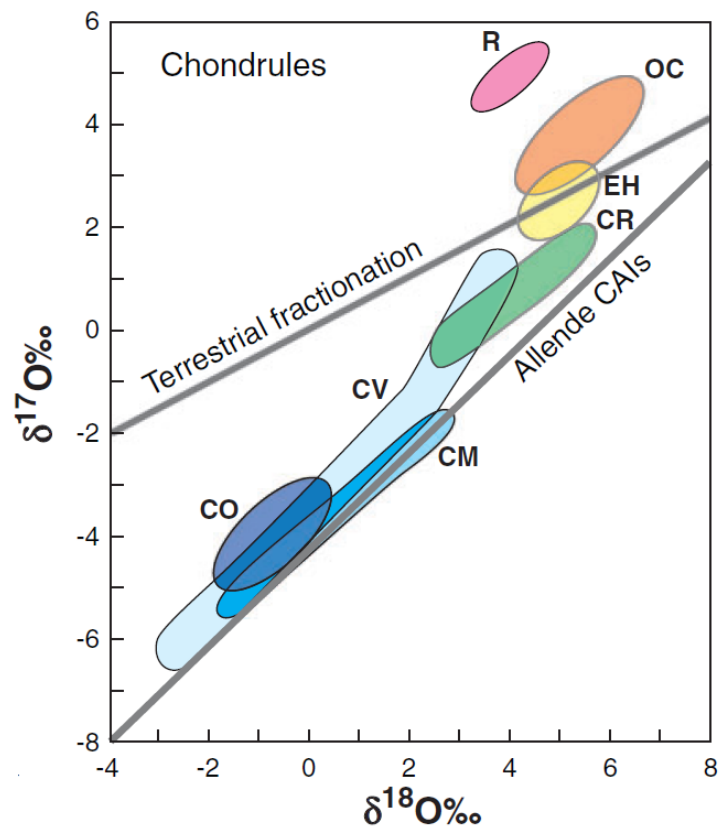


FIGURE 2.5 – $\delta^{17}\text{O}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ exprimés en ‰. Les échantillons terrestres définissent une droite de fractionnement dépendante de la masse. Les chondres des chondrites définissent différentes régions recouvrant une large gamme de variations. (Scott, 2007)

à 3 isotopes : $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ versus $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ exprimé en échelle delta δ , c'est-à-dire par rapport à la valeur SMOW en unités ‰. La droite de fractionnement terrestre (TLF) dépend de la masse, due aux réactions chimiques qui fractionnent les isotopes de l'oxygène en fonction de leur masse et la pente de cette TLF est donc de 0.52. Cependant, les rapports isotopiques en oxygène des différents groupes de chondrites ne sont pas sur cette ligne de fractionnement en masse, car des fractionnements indépendants de la masse ont lieu dans la nébuleuse et sont préservés dans ces objets primitifs. Chaque groupe de chondrites possède une signature spécifique en isotopes de l'oxygène (Clayton *et al.*, 1999). Les chondrites carbonées s'alignent sur une droite de pente 1, aussi appelée CCAM (Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral mixing line). L'origine de ces variations n'est pas totalement connue et est toujours source de débats (Young *et al.*, 2008). La théorie la plus populaire est celle de l'auto-écranage ou shelf-shielding du monoxyde de carbone (CO) (Thiemens, 2006). La photodissociation du CO dans la nébuleuse par les rayonnements UV du Soleil jeune libérerait des atomes de ^{17}O et ^{18}O au même rythme, créant cette pente 1 dans le diagramme 2.5. Ceci est la conséquence de la forte abondance de ^{16}O (99.8%) par rapport aux isotopes ^{17}O et ^{18}O : les photons ayant la longueur d'onde UV nécessaire pour photodissocier les monoxydes de carbone de ^{16}O sont saturés ce qui n'est pas le cas de ceux qui photodissocient les molécules CO de ^{17}O et ^{18}O , plus rares. Les atomes résultant de la photodissociation peuvent ensuite réagir avec H et former des glaces d'eau enrichies en isotopes lourds par rapport au gaz initial. La composition initiale des glaces d'eau serait donc riche en ^{16}O et cette composition évoluerait vers des compositions isotopiques enrichies en ^{17}O et ^{18}O . Cette hypothèse est la plus en vogue pour expliquer les fractionnements indépendants de la masse.

2.1.3 Les composants principaux : pétrologie et textures

Les chondrites sont des agrégats de composés formés à haute et basse températures. On distingue donc les inclusions réfractaires, les chondres, le métal et les sulfures et enfin la matrice qui cimente l'ensemble. Chaque groupe de chondrites a un assemblage propre de ces composants (cf table 2.1), permettant de distinguer les chondrites sur des critères minéralogiques.

La matrice

La matrice des chondrites est composée de grains fins qui combleraient l'espace entre les composants et qui cimentent l'ensemble. Elle est composée d'un mélange de nombreux minéraux, comme l'olivine et le pyroxène prépondérants dans les chondrites, d'oxydes, de sulfures, de métal (Le Guillou *et al.*, 2014; Le Guillou & Brearley, 2014; Wasson & Rubin, 2009). Elle contient aussi des phyllosilicates, signes de son exposition à l'altération hydrothermale. Toutes les matrices ont subi un certain degré de métamorphisme (voir section 2.3). L'abondance de matrice est très variable selon le type de chondrite et est supérieur à 70% (Scott & Krot, 2003) dans les types les plus primitifs que sont les CM et les CI (cf Table 2.1). La matrice est enrichie en éléments volatils par rapport aux autres composants, notamment par rapport aux chondres. De plus, d'autres fractionnements chimiques tels que le rapport Mg/Si des chondres et de la matrice ont amené certains auteurs à suggérer un lien génétique, appelé complémentarité entre la matrice

Groupe	Inclusions réfractaires (vol%)	Chondres diamètre (mm)	Chondres (vol%)	Métal (vol%)	Matrice (vol%)	Fréquence %
Carbonées						
CI	<0.01		<5	<0.01	95	0.5
CM	5	0.3	20	0.1	70	1.6
CO	13	0.15	40	1-5	30	0.5
CV	10	1.0	45	0-5	40	0.6
CR	0.5	0.7	50-60	5-8	30-50	0.3
CH	0.1	0.02-0.09	70	20	5	0
CB	<0.1	0.5-5	30-40	60-70	<5	0-0.1
CK	4	0.8	15	<0.01	75	0.2
Ordinaires						
H	0.01-0.2	0.3	60-80	8	10-15	34.4
L	<0.1	0.5	60-80	3	10-15	38.1
LL	<0.1	0.6	60-80	1.5	10-15	7.8
Enstatites						
EH	<0.1	0.2	60-80	8	<0.1-10	0.9
EL	<0.1	0.6	60-80	15	<0.1-10	0.8
Autres						
K	<0.1	0.6	20-30	6-9	70	0.1
R	<0.1	0.4	>40	<0.1	35	0.1

TABLE 2.1 – Proportions des différents composants en fonction des groupes de chondrites. (Scott & Krot, 2003)

et les chondres (Hezel & Palme, 2010), bien qu'il semble difficile que les chondres et la matrice aient pu se former dans le même environnement en partant d'un même réservoir (Zanda *et al.*, 2012). C'est dans cette matrice que se trouvent également deux autres composants : les grains présolaires (Nittler & Alexander, 2003) et la matière carbonée (Gilmour, 2014).

Les inclusions réfractaires

Les inclusions réfractaires sont de deux types : les inclusions alumino-calciques (CAIs) et les agrégats amiboïdes à olivine (AOAs), décrites pour la première fois dans la météorite de Vigarano (Christophe Michel-Levy, 1968). Les CAIs sont les plus vieux objets du Système Solaire, dont l'âge estimé par la méthode Pb-Pb est de 4.568 Ga (Bouvier & Wadhwa, 2010; Amelin *et al.*, 2010). La plupart des CAIs est composée de melilite, diopside riche en Al ou Ti, anorthosite, spinelle, hibonite et pérovskite. On y trouve également des anomalies isotopiques originaires de la naissance du Système Solaire. Certaines CAIs se seraient formées par condensation du gaz vers 1300-1800 K. Elles ont une forme irrégulière et une texture à grains fins. D'autres, en revanche, ont des textures indiquant une cristallisation, avec des grains plus grossiers. Les inclusions réfractaires sont plus fréquentes dans les CV, bien que ce composant soit assez rare, inférieur à 0.1 dans la majorité des chondrites.

Le métal et les sulfures

Les chondrites contiennent des grains de métal fer-nickel tels que la kamacite et la taenite, ou de sulfure (troilite), soit isolés, soit inclus dans les chondres ou dans leurs bordures (rims) (Brearley & Jones, 1998).

2.2 Les chondres

2.2.1 Caractéristiques

Les chondres sont les constituants principaux des chondrites, dont le terme a été inventé en 1864 par le minéralogiste Allemand Gustav Rose. Les chondres sont des gouttelettes micrométriques (diamètre \prec 1 mm) de silicates partiellement ou totalement fondus dans un gaz à haute température (1770-2120 K) et refroidis en quelques minutes, quelques heures au plus (Hutchison, 2004). Ces taux de refroidissement de 10- 1000 K/h sont bien connus grâce à des expériences qui ont permis de reproduire les textures des chondres (Hewins *et al.*, 2005). En effet, leurs textures ignées nous prouvent qu'ils ont été fondus partiellement ou totalement avant d'être incorporés dans le corps parent des chondrites et la présence de verre nous prouve qu'ils se sont refroidis trop rapidement pour entièrement cristalliser. Ils se sont donc formés à partir de fontes incomplètes de précurseurs solides pendant des épisodes répétés et localisés de chauffage dans le disque protoplanétaire (Hewins, 1997). Le ou les mécanismes ayant conduits à la fonte de ces gouttelettes sont encore sujets à débats, ainsi que les précurseurs des chondres. Finalement aujourd'hui, aucun modèle de formation des chondres n'est capable d'expliquer l'ensemble des

Textural classification			
Abbreviation	Abundance in OCs(%)	Texture	
POP	47-52	Porphyritic, both olivine and pyroxene	
PO	15-57	Porphyritic, dominated by olivine ($>10/1$ by volume)	
PP	9-11	Porphyritic, abundant pyroxene ($>10/1$ by volume)	
RP	7-9	Radial pyroxene	
BO	3-4	Barred olivine	
CC	3-5	Cryptocrystalline	
GOP	2-5	Granular olivine-pyroxene	
M	<1	Metallic	
Compositional classification			
Type	Silicate composition	Subtype	Silicate abundances
I	FeO-poor (Fo, En >90)	A	Abundant olivine (>80 vol%)
		AB	
II	FeO-rich (Fo, En <90)	A	Abundant pyroxene (>80 vol%)

TABLE 2.2 – Classification texturale et classification de composition des chondres (Lauretta *et al.*, 2006)

chondres.

Les chondres ont une large gamme de composition chimique et de textures, héritées des précurseurs ou qui peuvent être expliquées par des processus d'évaporation puis de condensation

L'âge des chondres a été estimé entre 4564 et 4566 Ma (Amelin *et al.*, 2002; Amelin & Krot, 2007). Les datations Al-Mg indiquent que les chondres ont pu se former entre 1 et 3 Ma après les CAI (Villeneuve *et al.*, 2009). Ils se seraient formés à une distance d'environ 5 UA, dans le plan médian du disque protosolaire, là où la densité des solides était la plus élevée. Mais de nombreuses études montrent que la formation des chondres a pu se faire de façon contemporaine à l'accrétion des corps parents des chondrites, notamment par l'étude de l'âge des météorites de fer, provenant du noyau différencié d'astéroïdes et se révélant antérieures à la formation des chondres (Kleine *et al.*, 2005), ce qui remet en question l'idée selon laquelle les chondres seraient parmi les premiers solides du Système Solaire. Nous développerons dans la section 2.2.3 les théories de formation des chondres.

2.2.2 Classification

La classification établie par McSween (1977) (cf. Table 2.2) est basée entièrement sur la minéralogie et la chimie des chondres. Elle distingue les chondres ferromagnésiens, des aluminés (dont la concentration en Al_2O_3 $>10\%$) et d'autres chondres plus rares. Les chondres ferromagnésiens, les plus abondants sont découpés en 2 types :

- Le type I correspond aux chondres réduits, pauvres en FeO et riches en fer métal, ayant

un rapport $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) > 90\%$;

- Le type II correspond aux chondres riches en FeO.

Il définit aussi des sous-types en fonction de la dominance de l'olivine ou du pyroxène.

La classification pétrographique établie par Gooding et Keil (1981) est basée sur la texture et le minéral dominant (cf. Table 2.2). Elle définit 3 groupes :

- Les chondres à texture porphyrique reconnus par la présence de phénocristaux dans une mésostase vitreuse (cf figure 2.6). Ce groupe est subdivisé en fonction de la minéralogie : les chondres à olivine (chondres dits PO qui représente 23% des chondres), à pyroxène (PP-10%), et à olivine et pyroxène (POP-48%).
- Les chondres à texture non porphyrique, sans phénocristaux, sont subdivisés en chondres à pyroxène radial (RP-7%), à olivine barrée (BO-4%) et chondre cryptocristallin (C-5%)(cf figure 2.6).
- Le dernier groupe est celui des chondres à olivines et pyroxènes granulaires (GPO-3%).

La combinaison de ces deux critères de classification, texture et composition, est utilisée pour identifier les chondres (Jones, 1990; Hewins, 1997). Les différentes pétrographies de chondres se retrouvent indistinctement dans les deux types (I et II) de chondres. Ainsi, un chondre de texture porphyrique (PO) par exemple peut être de type I ou de type II. A cela s'ajoute une subdivision en fonction de l'abondance en SiO_2 . Il sera noté A pour un chondre pauvre en SiO_2 , i.e. riche en olivine, et B pour un chondre riche en SiO_2 , i.e. riche en pyroxène.

2.2.3 Théories de formation des chondres

Il existe beaucoup de contraintes sur l'origine aux chondres que ce soit sur leur histoire thermique, leur taille et leur abondance, leur âge, leur possible lien génétique avec la matrice. L'abondance (i) de grains reliques dans environ 15% des chondres, qui n'ont pas cristallisé in situ et qui donc appartiennent à des chondres antérieurs (ii) de bordures finement cristallisées et riches en éléments volatils et (iii) de « chondres doubles » indique que le processus de formation des chondres s'est fait par collisions et fontes répétées (Scott, 2007). L'origine des chondres pose deux grandes questions : quelle est la nature des précurseurs et quel est le mécanisme physique à l'origine de la fonte des chondres ? Il existe deux grandes catégories de théories pour la formation des chondres : celle dite des scénarios planétaires qui impliquent que les précurseurs des chondres soit issus d'un planétésimal ; et celle dite des scénarios nébulaires qui sont envisagés dans le cadre du disque d'accrétion, suggérant alors que les chondres se sont formés à partir de matériel nébulaire, i.e. grains de poussières et inclusions réfractaires, et de chondres de générations antérieures. Ciesla (2005) a passé en revue les différents mécanismes physiques capables de former les chondres par un processus de chauffage.

Scénarios planétaires

Parmi les scénarios planétaires, on peut identifier : le volcanisme qui créerait des gouttes de magma qui se seraient solidifiées (Fredriksson *et al.*, 1973) ; des impacts entre planétésimaux

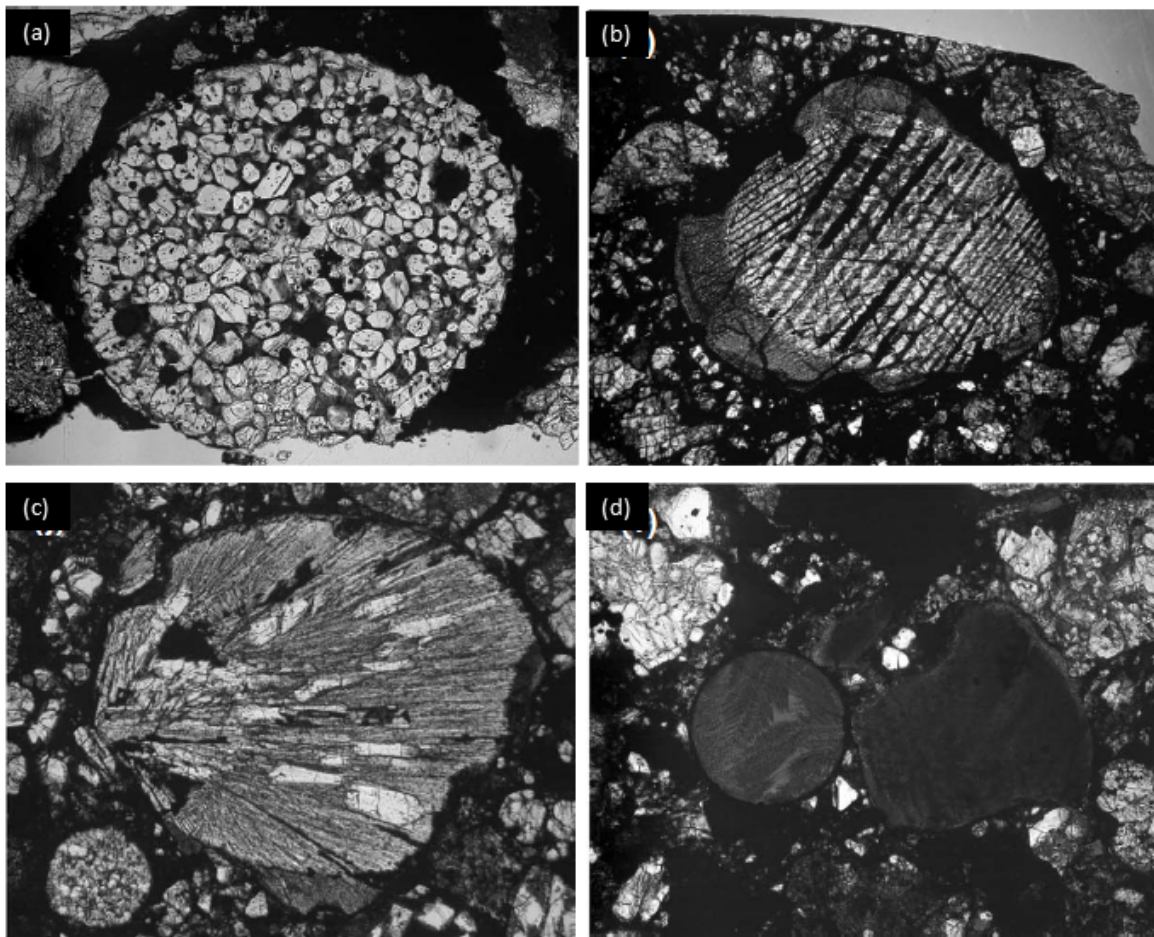


FIGURE 2.6 – Images en microscopie optique illustrant la variété de texture des chondres - (a) chondre PO de QUE 97008 (chondrite de type L). (b) Chondre d'olivine barrée BO de Bishunpur (type LL3.1). (c) chondre de pyroxène radial de ALH 78119 (type L). (d) Paire de chondres cryptocristallins de ALH 78119 (Lauretta *et al.*, 2006).

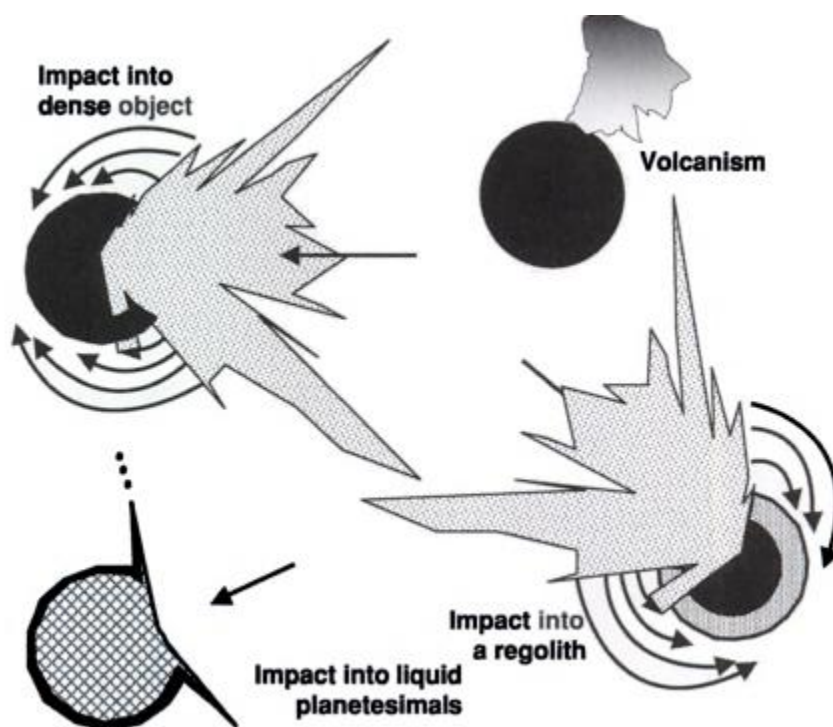


FIGURE 2.7 – Schéma des différents modèles de formation planétaire des chondres (Sears, 2004)

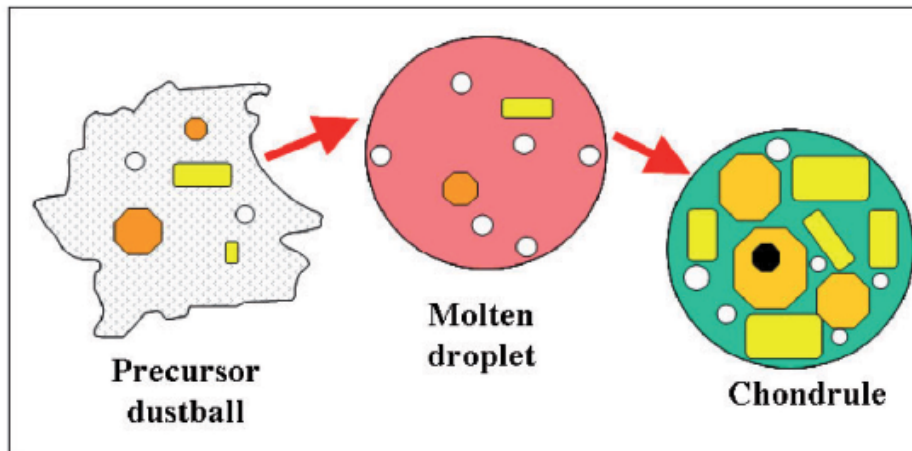


FIGURE 2.8 – Modèle classique de formation des chondres à partir de « dustballs » dans la nébuleuse solaire. Les olivines sont de couleur orange, les pyroxènes en jaune, les grains de métal en blanc et la mésostase en vert. En noir, un grain d’olivine relique (Jones, 2005).

froids entraînant la formation de plumes de vapeurs, de poussières formant des gouttelettes liquides (Urey, 1952; Hutchison, 2004; Sears, 2004) ou encore la collision entre planétésimaux fondus par décroissance radioactive du ^{26}Al (Sears, 2004; Asphaug *et al.*, 2011) (cf. figure 2.7). Ces modèles se révèlent plausibles suite à la découverte que les chondres aient pu s’être formés simultanément ou ultérieurement à des corps planétésimaux (Kleine *et al.*, 2005; Hevey & Sanders, 2006). Taylor et coauteurs (1983) ont listé tous les arguments allant à l’encontre des scénarios planétaires : la composition chimique des chondres et l’absence de fractionnement, notamment des terres rares, ainsi que la diversité en isotopie de l’oxygène ne va pas dans le sens d’un scénario planétaire. On peut y ajouter la diversité des chondres au sein d’une même chondrite (si on considère une seule source de chondres), que cela soit au niveau chimique, de la taille ou encore de l’âge. De même, il n’existe pas d’objet plus gros semblable aux chondres.

Scénarios nébulaires

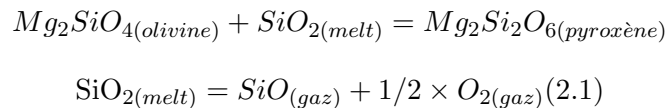
Les scénarios nébulaires considèrent pour la plupart des modèles de condensation du gaz de la nébuleuse (Wood, 1963; Varela *et al.*, 2002), d’agglomération de poussières (Jones *et al.*, 2005) et de microgouttelettes liquides (Wood, 1996) qui sont ensuite fondus par des mécanismes physiques dans la nébuleuse. Le modèle de condensation de poussières, dit dustballs, est considéré comme le modèle classique communément admis. Les poussières nébulaires, matière silicatée ainsi que des oxydes, sulfures et carbone, condensent dans le disque d’accrétion, formant les précurseurs, puis un mécanisme de chauffage fait fondre cette boule de poussières qui forment alors le chondre (cf. figure 2.8). Cependant ce modèle est loin de satisfaire tous les critères, comme la présence de grains reliques dans les chondres (Nagahara, 1981). Parmi les mécanismes physiques permettant de fondre ces poussières dans la nébuleuse, on peut citer le modèle du vent X (Shu *et al.*, 1996,

2001) et celui des ondes de choc (Desch & Connolly, 2002; Boss & Durisen, 2005; Hood *et al.*, 2009) qui sont les sources les plus vraisemblables à l’heure actuelle. Les ondes auraient traversé le disque à une vitesse d’environ 25 km/s, plus rapidement que la vitesse du son ce qui provoque un choc. Celui-ci transforme l’énergie cinétique en énergie thermique, engendrant la fonte des grains de poussières précurseurs des chondres. Cependant la source de ces ondes reste encore débattue : il pourrait s’agir par exemple de chocs d’étraves (i.e. bow shocks) dus à des embryons planétaires (Morris *et al.*, 2012) ou bien des instabilités gravitationnelles (Boss & Durisen, 2005). Le problème persistant des modèles nébulaires est que les chondres n’ont pas perdu certains de leurs éléments volatils, comme leur sodium (Na), le potassium (K) et le soufre (S), qui ne devraient pas subsister lors d’événements de chauffe. Pour tenter d’expliquer ceci, des arguments tels qu’un chauffage de très courte durée ont été avancés (Rubin, 2000).

2.2.4 Scénario de Libourel et Krot (2007) : entre nébulaire et planétaire

La plupart des chondres porphyriques de type I sont zonés minéralogiquement : ils contiennent des grains de métal et un noyau riche en olivine de type forstérite, entouré d’un manteau de pyroxènes pauvres en calcium. Tissandier *et al.* (2002) suggèrent que l’interaction entre la nébuleuse gazeuse et les chondres fondus peut avoir joué un rôle majeur dans la formation de ces chondres. Ces auteurs ont réalisé des expériences d’interaction gaz-liquide sur des échantillons de chondres fondus de type I en les exposant à de fortes pressions partielles de SiO ($>10^{-3}$ bar). En faisant varier la durée et la température (entre 1600 et 1750K) de ces interactions gaz-liquide, ces auteurs ont ainsi reproduit les caractéristiques minéralogiques de ces chondres telles que la zonation du pyroxène en périphérie du chondre ainsi que les textures de résorption de l’olivine.

De nombreuses études montrent que la formation des chondres a pu se faire de façon contemporaine à l’accrétion des corps parents des chondrites (Gilmour *et al.*, 2000; Kleine *et al.*, 2005). Ainsi Libourel et Krot (2007) suggèrent que les olivines (dans la chondrite CV Vigarano) provenant de manteaux de planétésimaux différenciés, sont « libérées » dans le gaz suite à des collisions entre embryons planétaires amenant à leur fragmentation. Elles se trouvent alors sous forme d’agrégat avec une texture granoblastique typique, i.e. les minéraux sont de même taille, avec des joints de grains rectilignes formant des angles proches de 120° , caractéristiques d’une recristallisation. L’entrée de la silice dans le chondre fondu serait donc à l’origine de la formation du pyroxène avec la dissolution de l’olivine selon la réaction :



Les chondres sont donc considérés plutôt comme des systèmes ouverts par ce modèle nébulaire, bien qu’ayant un agrégat d’olivines reliques planétaires (cf figure 2.9). Libourel *et al.* (2006) ont conclu que la cristallisation du pyroxène et la composition des chondres est contrôlée par

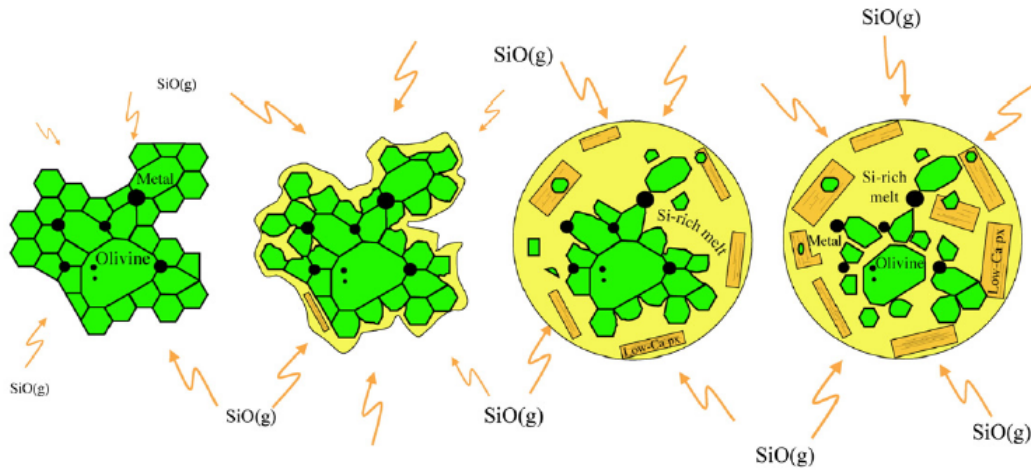


FIGURE 2.9 – Schéma représentant la formation d'un chondre de type I contenant un composant relique - un agrégat d'olivines magnésiennes ayant une texture granoblastique contenant des nodules de fer (en vert) ; et un composant igné - le verre (jaune) et le pyroxène (marron clair) pauvre en calcium. (Libourel & Krot, 2007).

le gaz de la nébuleuse et que l'évolution de la composition chimique du chondre résulte des interactions à l'équilibre à haute température entre le gaz et le chondre, l'entrée dans le chondre fondu de constituants gazeux tels que SiO entraînant la dissolution de l'olivine. Les chondres ayant des rapports olivine/pyroxène différents, cela implique que l'intensité de ces interactions diffère certainement entre les chondres et que ces événements peuvent donc varier dans la zone de formation des chondres.

Ce modèle est cohérent avec les valeurs d'isotopes de l'oxygène dans les chondres (Chaussidon *et al.*, 2008; Libourel & Chaussidon, 2011). Les différences de composition isotopique en oxygène entre olivine, pyroxène et mésostase au sein de chondres de type I de chondrites CV et CR indiquent que les minéraux d'olivine et de pyroxène ne peuvent pas être co-magmatiques (sachant que le fractionnement isotopique entre ces phases est négligeable car $\sim 1\text{‰}$). En effet, les pyroxènes sont appauvris en ^{16}O par rapport aux olivines. Ils ne peuvent donc pas s'être formés à partir du même liquide. Cependant, les $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des pyroxènes et des olivines sont corrélés, ce qui est cohérent avec la réaction de formation des pyroxènes à partir de la dissolution de l'olivine et l'entrée de SiO (cf. équation 2.1). La mésostase n'étant pas en équilibre chimique avec les olivines, elle ne peut donc pas représenter leur liquide parent. Ainsi, la composition chimique, l'isotopie en oxygène et la texture granoblastiques à joints triples des chondres porphyriques de type I suggèrent que les agrégats d'olivine sont des grains reliques dont l'origine la plus probable serait des débris de manteaux d'embryons planétaires. Cependant, ce modèle ne fonctionne que pour les chondres porphyriques de type I, qui possèdent ces fameuses textures granoblastiques, et se heurte aux modèles nébulaires et notamment à celui des ondes de choc qui

est pour le moment le modèle le plus en vogue actuellement. En effet, excepté dans le cas de ce modèle d'ondes de choc, tous les processus amenant à la formation des chondres rencontrent des contradictions importantes (Hewins, 1997). Aucun modèle jusqu'à présent ne fait l'unanimité au sein de la communauté.

2.3 Processus secondaires : l'altération aqueuse

2.3.1 Types pétrologiques : classification secondaire

Les chondrites, classées en grand partie par leur composition chimique, isotopique et leur pétrologie, héritent également d'une classification secondaire basée sur le type pétrologique représentant les processus secondaires qu'elles ont subis. Ces processus secondaires sont l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique qui engendrent des modifications texturales et minéralogiques des chondrites. Ces deux processus sont le résultat d'un chauffage, en présence ou absence d'eau. Van Schmus et Wood (1967) ont été les premiers à établir ces types pétrographiques. Le degré de ce processus secondaire est déterminé par un chiffre allant de 1 à 6. Le type 3 désigne les chondrites les plus primitives, autrement dit les moins modifiées. De 3 à 1, ces chiffres désignent l'augmentation de l'altération aqueuse à des températures inférieures à 100°C (Brearley, 2003; Guo & Eiler, 2007), surtout pour les chondrites carbonées riches en eau, i.e. les CM, CR et CI. De 3 à 6, l'augmentation du degré de métamorphisme thermique d'environ 500 à 900 °C (Huss *et al.*, 2006) se traduit par une déshydratation, une cristallisation des minéraux résultant en une homogénéisation progressive de la roche. Les chondrites de types pétrologiques 3 ont pu également subir un métamorphisme notable qui est alors noté par un chiffre allant de 3.0 à 3.9 (Chizmadia *et al.*, 2002). Brearley et Jones (1998) puis Weisberg *et al.* (2006) ont décrit les différents changements minéralogiques dus à ces processus secondaires sur les différents composants des chondrites (cf Table 2.3). Hutcheon et Hutchison (1989) ont mis en avant l'hypothèse qu'il y ait eu assez de ^{26}Al , dont la décroissance radioactive forme le ^{26}Mg , pour être la source du chauffage responsable de ces processus de métamorphisme et d'hydrothermalisme.

L'altération aqueuse est un processus secondaire important et toutes les chondrites montrent un degré d'altération aqueuse qui varie en fonction des types (excepté les chondrites à enstatite). Nous allons voir les preuves de cette altération aqueuse, ainsi que les différents scénarios envisagés pour l'origine de cette altération.

2.3.2 L'altération aqueuse des chondrites carbonées

L'altération hydrothermale des chondrites est illustrée par la transformation de minéraux silicatés en minéraux secondaires hydratés ou hydroxylés. Le pyroxène et l'olivine étant les silicates les plus présents dans les chondrites, la serpentine, la saponite et la smectite, qui résultent de leur altération, se retrouvent de façon abondante dans les chondrites altérées (Howard *et al.*, 2009). On trouve également des carbonates tels que la calcite et l'aragonite (Brearley, 2006;

Criterion	1	2	3	4	5	6	7
Homogeneity of olivine compositions	-	>5% mean deviations		<5%		Homogeneous	
Structural state of low-Ca pyroxene	-	Predominantly monoclinic		>20% monoclinic	<20%	Orthorhombic	
Feldspar	-	Minor primary grains		Secondary <2µm grains	Secondary 2-50µm grains	Secondary >50µm grains	
Chondrule glass	Altered or absent	Mostly altered some preserved	Clear, isotropic	Devitrified		Absent	
Metal : maximum Ni (wt%)		<20 taenite minor or absent			<20 kamacite and taenite in exsolution relationship		
Sulfides		>0.5			<0.5		
Mean Ni (wt%)							
Matrix	Fine grained opaque	Mosly fine-grained opaque	Opaque to transparent		Transparent, recrystallized		
Chondrule matrix integration	No Chondrules	Sharp chondrules boundaries		Some chondrules discerned, fewer sharp edges	Chondrules can be poorly delineated	Chondrules poorly delineated	Primary textures destroyed
Carbon (wt%)	3-5	0.8-2.6	0.2-1		<0.2		
Water (wt%)	18-22	2-16	0.3-3		<1.5		

TABLE 2.3 – Critères de classification pour les types pétrographiques (Weisberg, 2006).

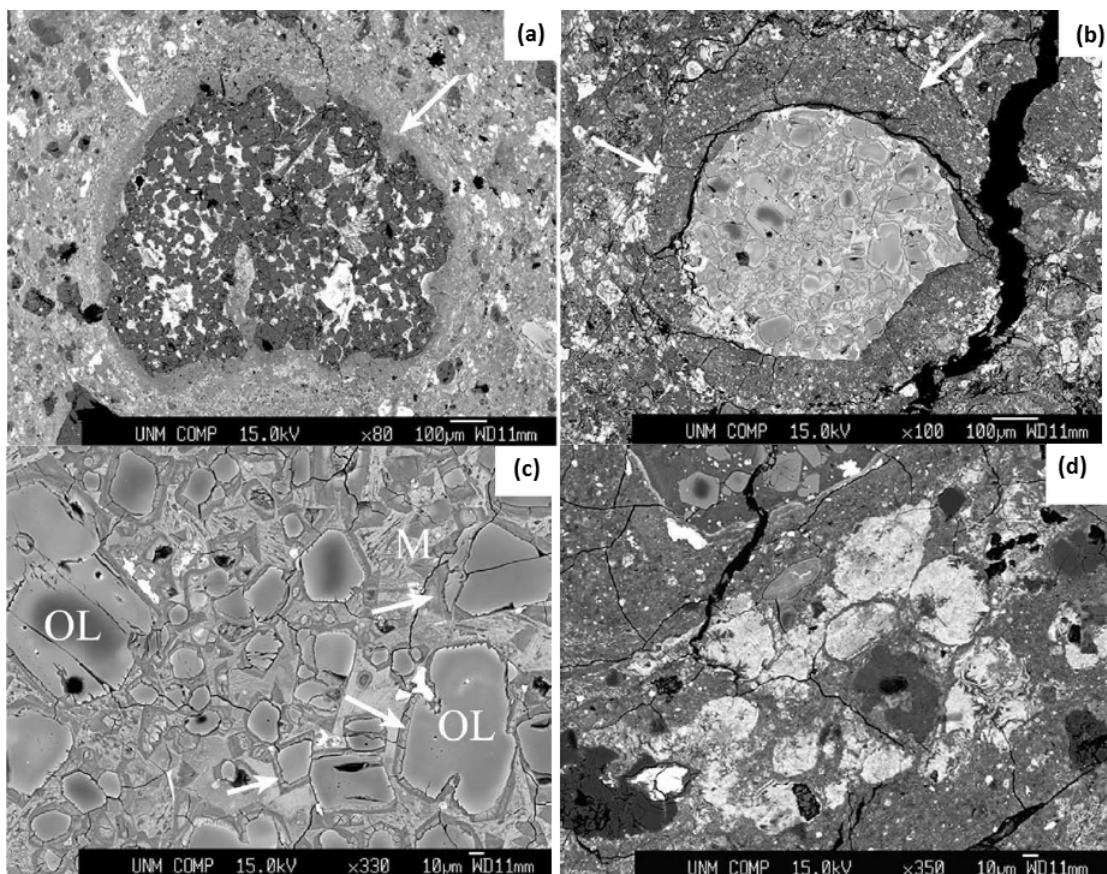


FIGURE 2.10 – Images BSE des caractéristiques minéralogiques et texturales des effets de l'altération aqueuse sur les CM. (a) image d'une bordure à grains fins entourant un chondro porphyrique riche en olivine de type I dans la météorite Murchison (CM2). (b) image d'une bordure à grains fins très développée dans la chondrite ALH 81002 (CM2) autour d'un chondro de type IIA. (c) agrandissement du chondro de l'image (b) montrant les détails de l'altération de l'olivine (OL) en serpentine. (d) image de croissance de tochilinite/cronstedtite dans la matrice de la chondrite Y 791198 (CM2). Photos tirées de (Brearley, 2006).

Fujiya *et al.*, 2012); des sulfures hydratés tels que la pyrrhotite et la tochilinite (Le Guillou *et al.*, 2014). Les variations d'assemblage de ces minéraux secondaires dans les différents groupes de chondrites sont le résultat d'altération sous différentes conditions (Zolensky *et al.*, 1993). Ces phases d'altération se trouvent principalement dans les chondrites carbonées, bien qu'elles existent également dans les autres types de chondrites et micrométéorites.

Parmi les chondrites carbonées, les types CO et CV sont plus pauvres en eau. Suivent ensuite les chondrites CM et CR, plus riches en silicates hydratés. Enfin les chondrites de type CI sont dominées par les minéraux hydratés et ont perdu toutes traces de chondres et de CAIs, effacés par l'important degré d'altération aqueuse qu'elles ont subie. En effet, les CI sont les chondrites présentant le degré d'altération le plus important, avec des teneurs en eau pouvant aller jusqu'à 19.5 wt.% (Nagy & Bitz, 1963) malgré leur composition la plus primitive. Ainsi, l'altération aqueuse a très certainement eu lieu en système fermé pour permettre à ces chondrites de garder la composition solaire. Les chondrites CM ont subi des altérations ainsi que de la brécciation à différents degrés. La brécciation est une compaction de plusieurs roches ensemble, formant des fragments anguleux, et dont la formation peut être due à des impacts. La plupart des CM sont de type pétrologique 2, bien que quelques CM1 aient été identifiées (Zolensky *et al.*, 1997). Les CM ont souvent une matrice assez hydratée, jusqu'à 10 wt.% H₂O (Kerridge, 1985) et les composants montrent de grandes variations dans leur degré d'altération. Dans les CM2, la matrice ainsi que le métal et la mésostase des chondres sont altérés mais pas les minéraux silicatés des chondres (Hanowski & Brearley, 2001). Les phyllosilicates représentent 75% des phases présentes dans les CM dont 25-33% de serpentine magnésienne et 43-50% de cronstedtite (serpentine ferreuse). Les images MEB de la figure 2.10 montrent les textures typiques de l'altération aqueuse : les bordures (ou « rims ») autour des chondres (photos a et b), l'altération de la mésostase (photo c) et la formation de cronstedtite et tochilinite (photo d). L'effet de la brécciation sur ces chondrites est qu'il existe des disparités dans les degrés de variations au sein d'une même roche comme c'est le cas pour la météorite Paris (Zanda *et al.*, 2010; Hewins *et al.*, 2014).

Dans les chondrites CM, une progression dans le degré d'altération a été constatée. McSween (1979) estime que la matrice peut servir d'indicateur du degré d'altération dans les chondrites CM : le rapport Fe/Si de la matrice décroît à mesure que le degré d'altération aqueuse augmente, dû à la formation de phyllosilicates ayant des ratios Mg/Fe importants. La séquence de formation des phyllosilicates serait : tochilinite, cronstedtite (qui sont tous deux des PCP Poorly Characterized Phases), puis des serpentines riches en magnésium et enfin riches en fer (McSween, 1987). D'autres auteurs établissent une séquence d'altération entre les différents échantillons de chondrites CM grâce à l'évolution minéralogique des chondrites (Tomeoka & Buseck, 1985; Zolensky *et al.*, 1993). Ainsi Browning (1996) complète la séquence minéralogique d'altération définie préalablement par McSween (1987) et y ajoute deux autres paramètres : le pourcentage de volume de matrice non altérée résiduelle et l'altération des chondres. Depuis, cette séquence a été complétée (Alexander *et al.*, 2013; Rubin *et al.*, 2007). A ces paramètres minéralogiques s'ajoutent des signatures géochimiques de la progression de l'altération aqueuse telle que l'abon-

dance en hydrogène et l'isotopie de l'oxygène de la roche totale. En effet, il semble qu'il y ait une corrélation entre le taux d'altération d'une chondrite carbonée et sa valeur en $\delta^{18}\text{O}$ à l'échelle de la roche globale (Clayton *et al.*, 1999) (cf section 2.3.3). Plusieurs scénarios pour expliquer l'origine de l'altération aqueuse des chondrites ont été mis en avant, opposant théories d'altération dans la nébuleuse et sur le corps parent qui est aujourd'hui la théorie acceptée par la communauté.

2.4 Scénarios de l'altération aqueuse : théories nébulaires vs théories du corps parent

Connaitre les processus responsable de l'altération secondaire des chondrites carbonées permet de retracer l'histoire des chondrites et de remonter à la formation des premiers objets du Système Solaire. Il existe différents types de scénarios d'altération aqueuse, souvent distingués en deux catégories : les théories des processus nébulaires et les théories de processus sur le corps parent. On peut recenser 4 grandes théories :

- La réaction de minéraux anhydres formés à haute température avec de la vapeur d'eau jusqu'à atteindre la température de la glace d'eau (Cyr *et al.*, 1998; Drake, 2005)
- L'hydratation de poussières de silicates pendant le passage d'ondes de chocs dans les régions froides de la nébuleuse (Ciesla *et al.*, 2003)
- La modification de petits corps protoplanétaires hydratés (Metzler *et al.*, 1992; Bischoff, 1998)
- L'altération aqueuse du corps parent après accréation (Zolensky & McSween, 1988)

Les 3 premières théories se basent sur des processus nébulaires, avant l'accréation du corps parent. Il existe de nombreux critères, capables d'apporter du crédit à l'un ou l'autre des processus, i.e. nébulaire ou astéroïdal, énumérés dans la revue de Brearley (2006) :

- (i) L'hétérogénéité ou l'homogénéité des effets minéralogiques de l'altération entre les différents composants ;
- (ii) La corrélation entre l'altération minéralogique et les données isotopiques ;
- (iii) Les isotopes de l'oxygène permettant de différencier un fractionnement indépendant de la masse indiquant un processus nébulaire ou un fractionnement dépendant de la masse indiquant alors un processus astéroïdal ;
- (iv) Présence ou absence de variations de composition chimique à l'échelle de la chondrite ;
- (v) La thermodynamique des phases minérales et les cinétiques des réactions d'altération connues de façon expérimentale ou théorique ;
- (vi) Le moment de l'altération, grâce à l'âge des phases secondaires, produits de l'altération aqueuse ;
- (vii) L'hétérogénéité ou l'homogénéité des isotopes stables des produits de l'altération, ce qui permet de distinguer la présence d'un ou plusieurs réservoirs.

Cependant, il convient d'admettre que la théorie du corps parent est la plus populaire ac-

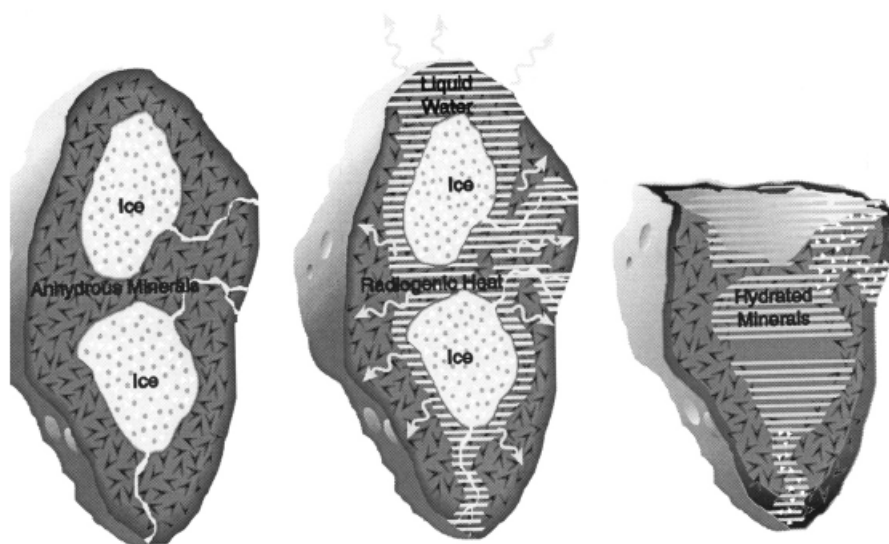


FIGURE 2.11 – Scénario d’altération aqueuse du corps parent des chondrites carbonées (Rosenberg *et al.*, 2001)

tuellement. Il semblerait que cette circulation ait existé à grande échelle dans les corps parents des chondrites. Rosenberg *et al.* (2001) ont établi un modèle qui corrobore le scénario selon lequel les corps astéroïdaux primitifs étaient composés de glaces d’H₂O et de CO₂ et de minéraux anhydres. Un chauffage (20-150°C), probablement dû à la décroissance radioactive de ²⁶Al aurait fait fondre les glaces provoquant ainsi l’altération aqueuse (cf. figure 2.11). Cet auteur va plus loin en expliquant que cette fonte libère des gaz tels que H₂ et CH₄ qui, en augmentant la pression, seraient à l’origine de la désagrégation des corps parents. Dyl *et al.* (2012) déterminent que l’activité hydrothermale sur le corps n’a pas duré plus de 1-10 Ma en se basant sur les temps de réactions eau-roche. Ils suggèrent que cette valeur correspond à la durée cumulée totale de l’altération hydrothermale qui a dû s’effectuer épisodiquement sur une période de temps plus longue, enregistrée par les datations Mn-Cr des carbonates (Fujiya *et al.*, 2012).

2.4.1 Arguments en faveur d’une origine nébulaire

Les arguments accréditant la thèse d’une origine nébulaire de l’altération aqueuse sont recensés dans les revues de Bischoff (1998) et de Brearley (2006). Les arguments sont basés majoritairement sur l’aspect textural et minéralogique. Un des arguments forts est la présence de bordures (« rims ») hydratées autour de chondres non altérés, et pour certains présentant des fractures, sachant que la mésostase des chondres est très sujette à l’hydratation. Pour Metzler *et al.* (1992), il semble évident que ces grains fins présents dans les rims aient été hydratés avant leur incorporation dans le corps parent. La composition de ces rims, faite de minéraux primaires et secondaires (i.e. altérés) impliquent un mélange dans la nébuleuse de poussières altérées et

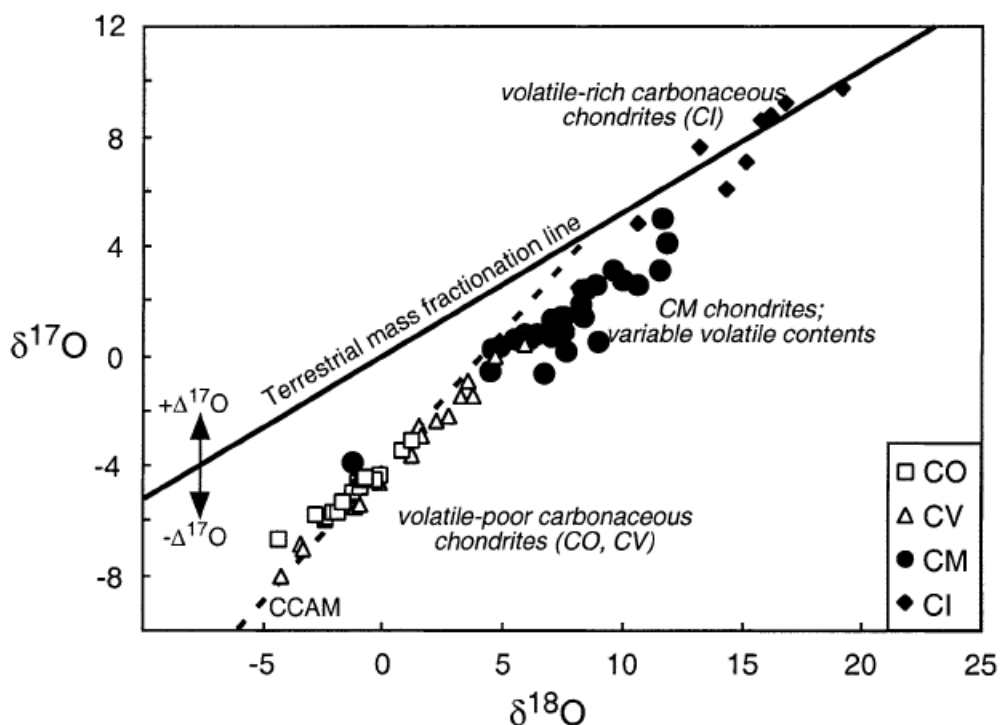


FIGURE 2.12 – Composition des différents groupes de chondrites en isotopes de l’oxygène : $\delta^{17}\text{O}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (en part pour mille) (Eiler & Kitchen, 2004).

anhydre avant l’accrétion astéroïdale.

2.4.2 Arguments en faveur d’une origine astéroïdale

Aspect textural et minéralogique

Plusieurs critères pétrographiques arguent en faveur d’une origine post-accrétionnelle. Parmi ces critères on peut nommer les veines (i.e. sulfate de calcium, oxy-hydroxyde de fer), rarement identifiées (Lee, 1993) mais qui recoupent plusieurs composants indiquant qu’elles se sont formées après l’accrétion du corps parent. De la même façon, la présence d’auréoles riches en fer autour des grains métalliques (Hanowski & Brearley, 2000) et d’inclusions fluides (Zolensky *et al.*, 1999) est cohérente avec la théorie de l’altération sur le corps parent.

Corrélation entre le degré d’altération et la composition isotopique de l’oxygène

Browning (1996) montre qu’il existe une corrélation entre le $\delta^{18}\text{O}$ des chondrites CM et leur degré d’altération aqueuse. Ainsi, plus le degré d’altération est élevé, plus la composition globale de la chondrite est pauvre en ^{16}O . Cette corrélation existe aussi à l’échelle des chondrites carbonées (cf figure 2.12). Plusieurs auteurs expliquent alors que les rapports isotopiques en

oxygène des chondrites forment une ligne de mélange entre un matériel non hydraté riche en ^{16}O et un matériel hydraté pauvre en ^{16}O (Young *et al.*, 1999; Clayton *et al.*, 1999). Ainsi toutes les chondrites proviendraient d'un ou plusieurs corps parents initiaux de type CO ou CR et les degrés variés d'altération, par l'écoulement d'un fluide ayant un $\delta^{18}\text{O}$ plus fort à basse température, formeraient les différents types de chondrites, les CI ayant subi la plus grande altération. En se basant sur l'étude couplée des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène, Eiler et Kitchen (2004) suggèrent que ce modèle ne semble pas convenir et que les CM les moins hydratées sont plus proches en composition, et notamment en éléments volatils, des chondrites CI. Cependant, il semblerait qu'il y ait un degré d'altération entre les CM indiqué par une corrélation isotopique.

Variations de la composition chimique

Premièrement, le fait que les chondrites CI aient gardé la composition du soleil suggère qu'elles ont évolué en système fermé sinon elles auraient fractionné ce qui va dans le sens d'une modification directement sur le corps parent. En ce qui concerne les CM, les séquences d'altération ont été définies notamment en fonction du rapport Fe/Si de la matrice (McSween, 1987).

Age des carbonates

Les datations Mn-Cr de carbonates, phases d'altération, dans les chondrites CM donnent un âge de $4,563.4 \pm 0.4 / -0.5$ Ma (Fujiya *et al.*, 2012), âge plutôt tardif compatible avec une modification astéroïdale, sachant que la durée de vie de la nébuleuse n'est que de 5-10Ma (Posodek & Cassen, 1994).

2.4.3 Homogénéité ou hétérogénéité isotopique des composants : les variations de D/H intra-chondrite

Comme cela est exposé dans la section 1.2.2, les chondrites carbonées ont un rapport isotopique global similaire à la valeur D/H terrestre (Robert, 2006). Des variations existent entre les groupes de chondrites, reflétées par leur distribution asymétrique en D/H. Si on s'intéresse de plus près à l'isotopie de l'hydrogène, il semble qu'il y ait des variations qui existent à l'échelle intra-chondrites qu'il faut expliquer (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998; Alexander *et al.*, 2010; Bonal *et al.*, 2013). En effet des différences entre les valeurs isotopiques au sein des chondres et au sein de la matrice sont trop grandes pour pouvoir être expliquées par un simple fractionnement à l'équilibre entre les phases qui ne dépassent pas 10×10^{-6} (Saccocia *et al.*, 2009). Cela amène à deux explications différentes : une altération pré-accrétionnelle comme le suggèrent les études de Deloule *et al.* (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998) à laquelle aurait succédé une altération sur le corps parent ; des processus secondaires sur le corps parent à partir d'un réservoir unique (Bonal *et al.*, 2013; Alexander *et al.*, 2010).

L'étude de Bonal et coauteurs (2013) sur les chondrites carbonées de type CR relève des variations très importantes entre les phyllosilicates à l'échelle d'une dizaine de microns tout au plus. La chondrite MET 00426 montre la plus grande gamme de valeur de 121×10^{-6} ($\delta D = -220\text{‰}$) à 257×10^{-6} ($\delta D = +650\text{‰}$). Ces auteurs réfutent l'hypothèse de plusieurs réservoirs d'eau au sein des chondrites CR mais optent pour des processus secondaires qui font évoluer le rapport isotopique de l'hydrogène à l'échelle locale. Sachant que la matière organique est très enrichie en D par rapport aux autres constituants des chondrites, ces auteurs soulignent la possibilité d'un échange isotopique entre l'eau d'altération et la matière organique. L'efficacité de cet échange isotopique dépend de nombreux paramètres (Englander & Kallenbach, 1984) : Alexander et al (2010) estiment un temps de demi-vie pour l'échange isotopique de l'hydrogène entre l'eau et la matière organique à 30 ans pour une température de 100°C . En partant du principe que les chondrites carbonées se trouvent sur une ligne de mélange entre la matière organique riche en D et l'eau d'altération pauvre en D, Alexander et coauteurs (2012) estiment le D/H initial de l'eau d'altération à $87 \pm 4 \times 10^{-6}$ ($-444 \pm 23\text{‰}$) et $171^{+17}/-10 \times 10^{-6}$ ($+96^{+110}/-65 \text{‰}$) pour les CM et CR respectivement. Alexander et coauteurs (2010) développent aussi l'idée selon laquelle les enrichissements en D dans la matrice des chondrites ordinaires et carbonées pourraient être le résultat d'un fractionnement isotopique lié à l'oxydation du fer par l'eau libérant du H_2 léger, enrichissant ainsi l'eau résiduelle.

Deloule et Robert (1995) étudient les variations de D/H entre la matrice et les chondres des chondrites Semarkona (LL3) et Renazzo (CR) (cf. section 1.2.2). Ils découvrent que les phyllosilicates sont enrichis par rapport aux chondres, indiquant deux réservoirs d'eau distincts. En 1998, ils mesurent les différentes phases des chondres (i.e. pyroxène, olivine, mésostase) et observent une réalité plus complexe : les phases des chondres montrent de fortes variations entre elles (cf figure 2.13). Les pyroxènes montrent des variations de 74×10^{-6} à 476×10^{-6} , les olivines de 63×10^{-6} à 209×10^{-6} et la mésostase de 123×10^{-6} à 203×10^{-6} . De plus, les pyroxènes et les olivines, minéraux dits nominalement anhydres (car ils ne contiennent en moyenne que 200 ppm dans les conditions terrestres) contiennent de très fortes quantités d'eau : jusqu'à 2100 ppm et 9800 ppm pour les olivines et pyroxènes respectivement. La question se pose de savoir s'il s'agit là d'une signature d'une altération nébulaire des chondres lors de leur formation, la distribution du D/H dans les pyroxènes excluant une altération similaire à celle subi par la matrice. Ces auteurs optent pour une explication des enrichissements en D dans les chondrites en invoquant deux sources d'eau : l'eau d'altération et l'eau contenue dans les précurseurs des chondres.

2.5 Problématiques

L'intérêt d'étudier l'eau dans les chondrites et notamment les chondrites carbonées qui sont les plus hydratées, est que celles-ci sont la source la plus probable d'eau dans le Système Solaire interne, donc sur Terre et éventuellement sur la Lune comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Il est intéressant de remonter à l'origine de cette eau et à son évolution dans le corps

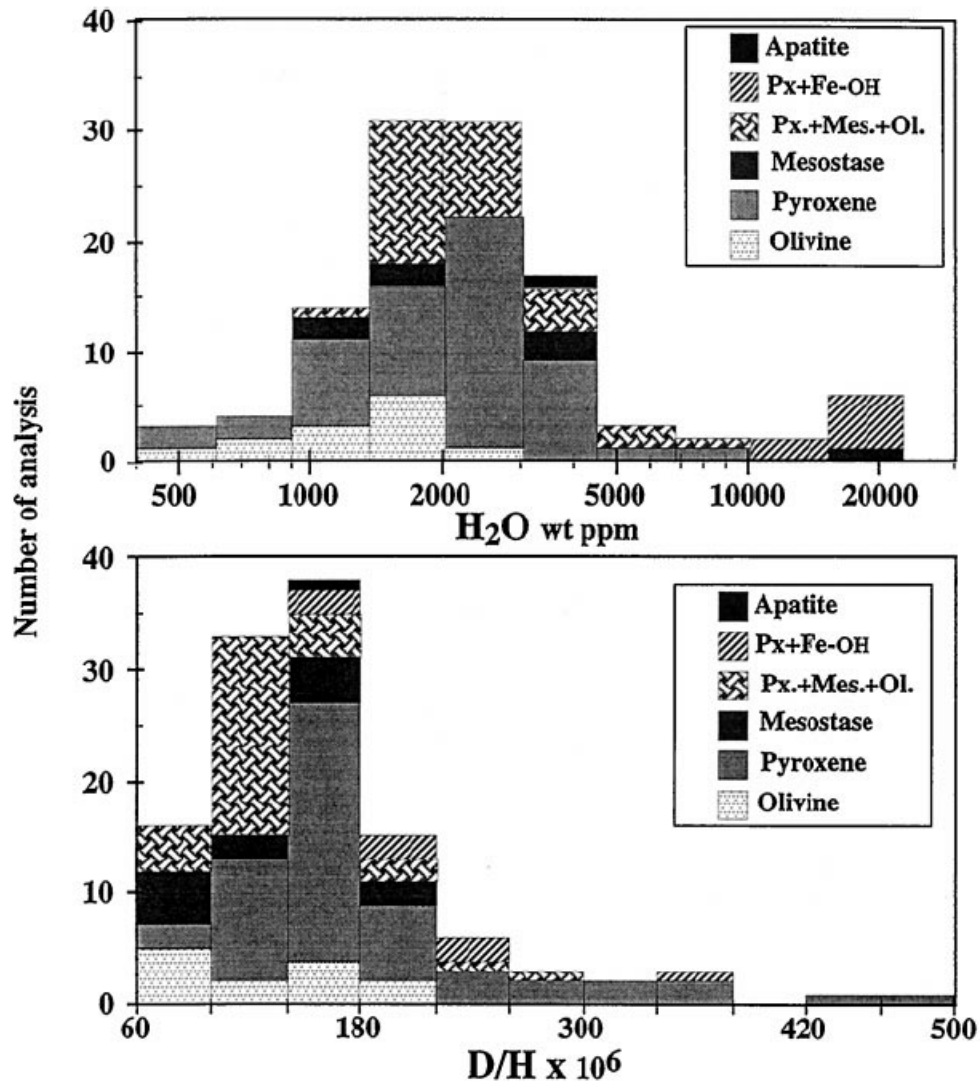


FIGURE 2.13 – Histogrammes de la concentration en eau (haut) et de rapport isotopique de l'hydrogène (bas) dans les différentes phases des chondres des chondrites LL3 Bishunpur et Semarkona (Deloule *et al.*, 1998)

parent des chondrites.

Le critère de l'homogénéité isotopique en hydrogène entre les composants, et notamment les chondres, semble être un critère de choix pour identifier les réservoirs d'eau des chondrites carbonées. L'étude du D/H dans les chondres comparé à celui de la matrice peut nous apporter des informations sur les processus de fractionnements isotopiques ainsi que sur l'environnement de l'altération, i.e. astéroïdale ou nébulaire. D'après les études de Deloule et coauteurs, il semblerait que les chondres contiennent une source antérieure, primordiale, héritée de leur formation. L'étude du rapport isotopique des chondres, au-delà de l'apport sur l'altération aqueuse, nous renseigne aussi sur les processus liés à la formation des chondres, qui comme nous l'avons vu précédemment, ne sont pas encore connus.

Le rapport isotopique des chondres de la chondrite carbonée CM Paris fait l'objet d'une étude présentée dans le chapitre 6.

Chapitre 3

L'eau lunaire : une origine complexe

La Lune, étymologiquement du latin Luna et Sélène en grec ancien, est l'unique satellite de la Terre et, en raison de ses cycles journaliers et mensuels réguliers, a été une mesure de temps depuis des milliers d'années, ainsi qu'une source de mythologie dans de très nombreux peuples. Ainsi, dans la mythologie grecque Sélène est la déesse de la pleine lune, fille d'Hypérion et Théia, nom donné à sa supposée protoplanète dont elle serait issue. Située à 384 400 km de la Terre, la Lune est le premier et unique objet céleste ou l'homme a posé le pied le 20 juillet 1969 au cours de la mission Apollo 11 faisant partie du programme spatial américain Apollo de la Nasa. Ce programme a permis, au-delà de l'exploit humain et technologique, de rapporter pas moins de 381.7 kg de roches lunaires au cours de 6 missions de 1969 à 1972, améliorant jour après jour notre connaissance de la sélénologie, étude géologique de la Lune. Trois missions russes Luna 16, 20 et 24, entre 1970 et 1976, ont également ramenés 0.3 kg d'échantillons lunaires sur Terre.

La question très actuelle de la présence de l'eau sur la Lune connaît son essor depuis les 10 dernières années, après que les sondes spatiales ont détecté de l'hydrogène à la surface. Puis, l'amélioration des seuils de détection des sondes ioniques a permis l'affirmation de la présence d'eau dans les échantillons ramenés par les missions. Mais la question essentielle à laquelle les chercheurs tentent de répondre est celle de la source, de l'origine de cette eau, bien que la présence d'eau à l'échelle globale de la Lune fasse toujours débat. Ce chapitre se propose de faire un bref rappel de la Lune en tant qu'objet du Système Solaire et de détailler plus spécifiquement la surface de la Lune et ses interactions avec l'environnement extérieur avant de revenir sur les découvertes d'hydrogène en surface et dans la Lune ainsi que les implications de ces découvertes.

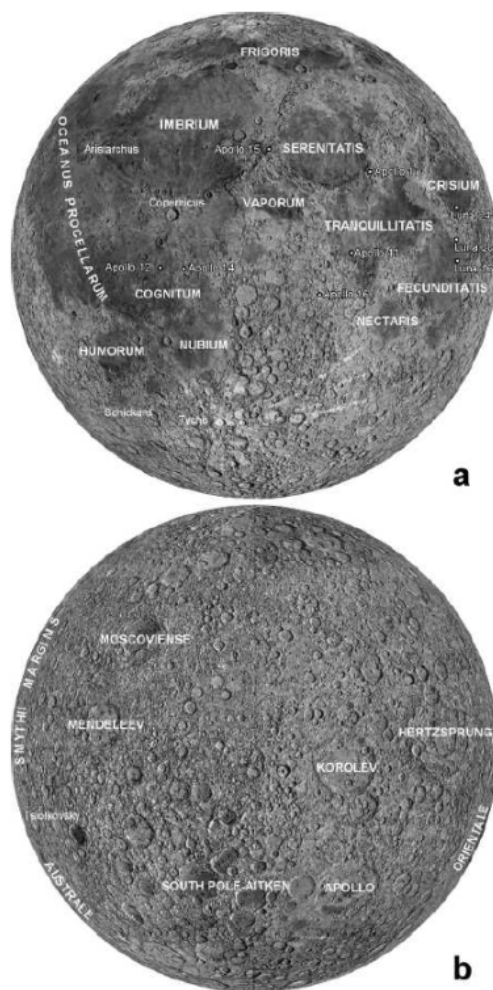


FIGURE 3.1 – Phase visible (a) et cachée (b) de la Lune avec les mers (maria) et cratères qui la composent (Hiesinger & Head III, 2006)

3.1 La Lune, satellite de la Terre

3.1.1 Introduction

La relation synchrone de la Lune avec la Terre fait qu'une seule face est visible depuis la Terre (cf. figure 3.1), son autre phase reste toujours cachée. Les premiers observateurs de la Lune parmi lesquels Galilée, grâce à leur télescope, ont distingué des zones sombres qu'ils ont appelés maria (mare au singulier) en référence à nos océans, des zones plus lumineuses semblables à nos continents et dénommés highlands. Cette distinction est en fait géologique, les 14 maria étant dus à des épanchements de laves tandis que les highlands reflètent la croûte anorthositique de la Lune (cf section 3.1.2). Une autre caractéristique de la Lune est la présence notable de nombreux cratères d'impact, rappelant que la Lune est un objet céleste dépourvu d'atmosphère et de magnétosphère et donc soumis aux interactions externes tels que les météorites, les comètes, le vent solaire ou les rayonnements cosmiques (cf section 3.3). La surface lunaire n'est pas affectée par des processus géologiques tels que nous les connaissons sur Terre, n'ayant qu'une seule plaque tectonique et ni atmosphère ni hydrosphère. Sa surface est donc une source inestimée d'informations à la fois sur son environnement extérieur dont les activités ont été enregistrées au cours du temps et sur ses conditions de formation et son histoire géologique, les cratères ayant permis de dater l'âge de la surface lunaire à un minimum de 3.9 Ga (Dalrymple & Ryder, 1996).

3.1.2 Théories de formation

De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de la Lune. Les premiers d'entre eux étant la possibilité que la Lune ait été formée dans le Système Solaire puis qu'elle ait été capturée gravitationnellement par la Terre (Gerstenkorn, 1955) ou qu'elle ait été formée avec la Terre directement sur son orbite, telle une soeur de la Terre (Schmidt, 1959). Le problème de ces hypothèses est qu'elles ne permettent pas d'expliquer l'appauvrissement en volatils de la Lune révélées par l'étude des roches lunaires. Un troisième modèle a pris le parti que la Lune se serait alors formée par fission de la Terre (Binder, 1980). Cependant, la vitesse d'échappement de la Lune ne serait pas suffisante pour valider ce modèle.

Daly (1946) a été le premier à suggérer l'hypothèse de formation par impact qui est aujourd'hui largement acceptée. La proto-Terre aurait été impactée par une protoplanète de la taille de Mars, ce qui aurait conduit à des éjections de matériel provenant du manteau et de la croûte, qui se seraient alors réaccretés en orbite autour de la Terre (Hartmann & Davis, 1975; Hartmann *et al.*, 1986). Cette hypothèse permet d'expliquer en grande partie les caractéristiques géochimiques de la Lune. De nombreux modèles numériques ont depuis vu le jour élaborés notamment par Canup (Canup & Asphaug, 2001; Canup, 2004) (cf. figure 3.2). L'énergie associée à cet impact aurait conduit à la formation d'un océan magmatique lunaire (en anglais Lunar Magmatic Ocean LMO), dont l'étendue serait, selon les modèles, d'environ 500 km d'épaisseur (Hood & Zuber, 2000) allant même jusqu'à la Lune entière (Hess & Parmentier, 1995). De cet océan magmatique aurait découlé la structure actuelle de la Lune par cristallisation des différentes couches (Wieczorek

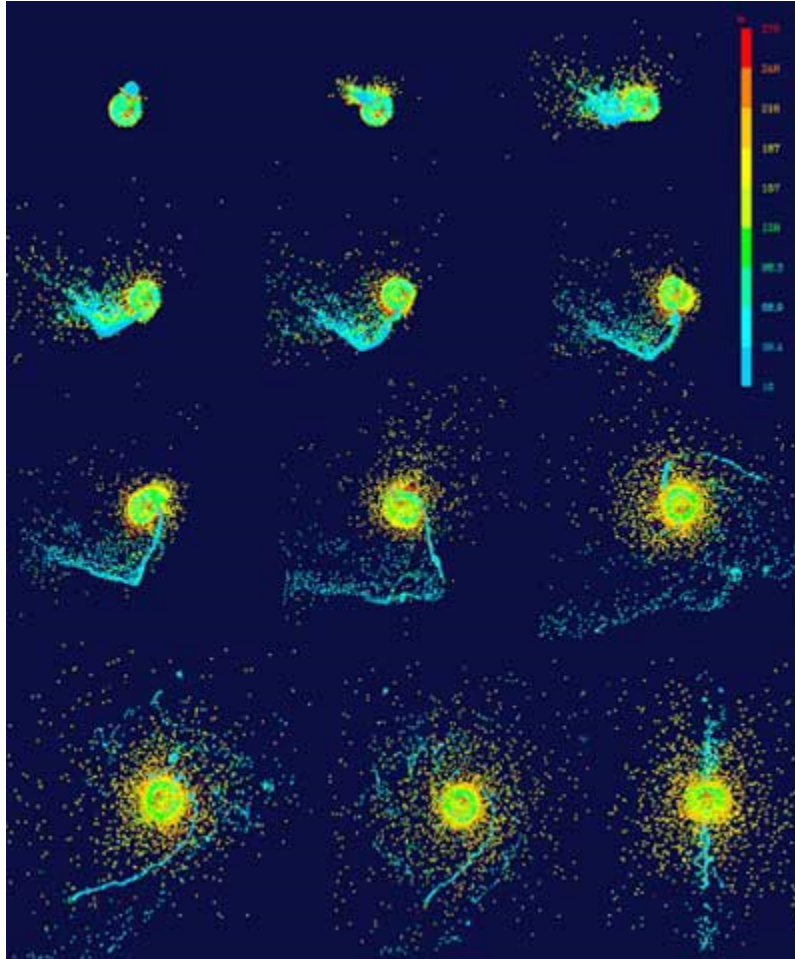


FIGURE 3.2 – Modèle de formation de la Lune par impact géant (Canup & Asphaug, 2001)

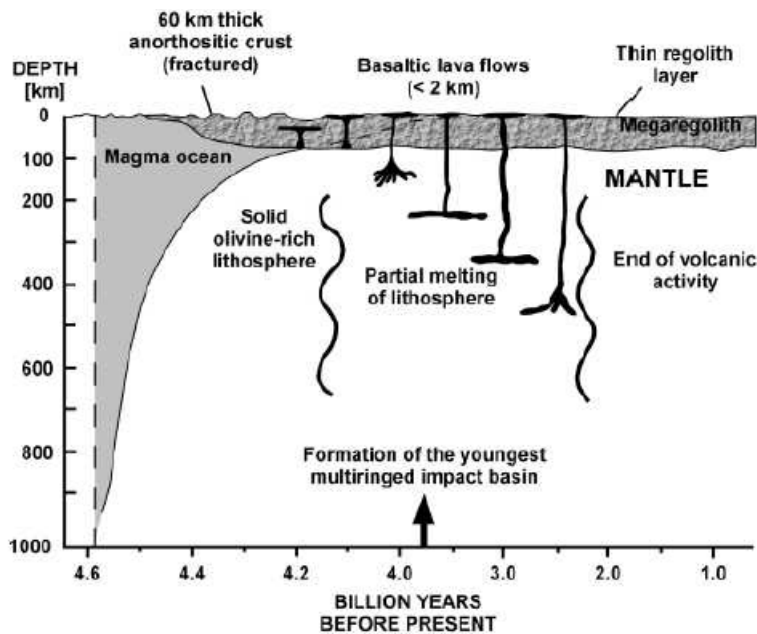


FIGURE 3.3 – Evolution de l’océan magmatique lunaire (Hiesinger & Head III, 2006)

et al., 2006).

Avant d’aborder l’étude de la surface de la Lune, seule fraction visible et échantillonnée, il est intéressant de s’attarder sur sa structure interne pour avoir une vue d’ensemble et de comprendre les différentes roches qui composent sa surface, à savoir celles constituant les maria et les highlands.

3.1.3 Structure interne

La Lune est composée, comme tous objets telluriques différenciés dans notre Système Solaire interne, d’un noyau, d’un manteau et d’une croûte, résultant de la cristallisation de l’océan magmatique lunaire, bien qu’elle ait pu être considérée par certains comme primitive et non différenciée avant le retour d’échantillons (Urey, 1966). L’hypothèse de l’océan magmatique lunaire, dérivée de la théorie de formation de la Lune, a été largement étayée pour expliquer la composition actuelle de la Lune (Wood *et al.*, 1970; Warren & Wasson, 1979). Cet océan de magma aurait subi une différenciation importante, très tôt dans l’histoire de la Lune, formant un manteau dense riche en olivine et proxène sur lequel flotte une croûte anorthositique riche en plagioclase (cf. figure 3.3). D’après les données récentes de la mission GRAIL (Gravity Recovery and Interior Laboratory), il a été établi que l’épaisseur moyenne de la croûte se situe entre 34 et 43 km (Wieczorek *et al.*, 2013). Finalement, Lognonné *et al.* (2003) ont suggéré que la limite entre manteau et noyau se situait à 30 km de profondeur grâce à de nouveaux modèles sismiques dont les données ont été acquises lors des missions Apollo.

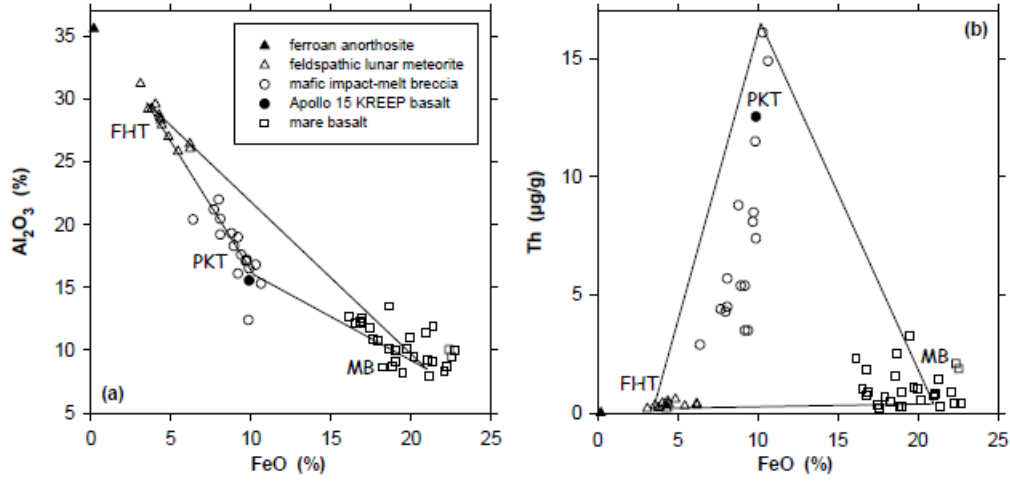


FIGURE 3.4 – Distinction des 3 types de terrains lunaires en fonction de leur teneur en FeO, Al₂O₃ et Thorium (Th). FHT pour les terrains feldspathiques des highlands; PKT pour les KREEP et MB pour les mare basaltiques.

L'existence du noyau métallique a été mis en avant par les données de la mission Lunar Prospector (1998) qui indiquent un diamètre de 340 km (Hood *et al.*, 1999; Khan *et al.*, 2004). Les valeurs données par les moments d'inertie donnent des diamètres moyens de 220-370 km et 350-590 km si on considère un noyau Fe pur ou FeS (Konopliv *et al.*, 1998). L'appauvrissement en éléments sidérophiles dans le manteau lunaire peut être considéré comme la preuve de l'existence d'un noyau lunaire (Richter, 2002), bien que cela s'explique également aussi avec la formation de la Lune à partir de la Terre.

A travers les analyses des roches et les diverses missions spatiales, trois terrains de la croûte ont été identifiés, correspondant aux compositions extrêmes des échantillons rapportés des missions Apollo (Lucey *et al.*, 2006) (cf. figure 3.4) :

- Les terrains des highlands feldspathiques résultant de la formation de la croûte feldspathique à partir de la cristallisation de l'océan magmatique et caractérisés comme étant les plus vieux terrains supérieur à 4.3 Ga (Wieczorek *et al.*, 2006) ;
- Les terrains de KREEP qui sont dus à l'intrusion dans la croûte de liquide résiduel des derniers stades de cristallisation du magma renfermant les éléments K, P et les terres rares (REE) ;
- Les terrains des maria basaltiques.

Toutes les connaissances sur l'intérieur et la formation de la Lune ont été élaborées grâce aux différents échantillons, extraits in situ ou météoritiques, ainsi qu'avec les différentes sondes qui ont exploré cet astre. Ainsi l'étendue des données provient uniquement de la couche superficielle de la Lune c'est-à-dire sa surface, aussi nommé régolithe, du aux interactions externes de l'espace

sur la Lune.

3.2 La surface lunaire

3.2.1 Le régolithe lunaire

Les échantillons des missions Apollo et Luna, ainsi que les météorites lunaires, sont tous issus de ce que l'on appelle le régolithe lunaire. Ce sol a l'apparence de sable dans lequel Neil Armstrong a laissé sa fameuse trace de pas. Il est donc la source de toutes nos connaissances actuelles sur la Lune. Ce terme est utilisé pour définir la couche de roche non consolidée et fragmentée, résiduelle ou transportée, qui recouvre l'ensemble de la surface de la Lune sur une épaisseur comprise entre 5 et 10 mètres, en dessous de laquelle se trouvent la roche intacte (McKay, 1991). Le régolithe se forme par l'ensemble des interactions externes sur la surface de la Lune : les impacts de météorites et comètes, de micrométéorites, le vent solaire, les rayonnements cosmiques galactiques et solaires. Ce terme ne se limite donc pas à la seule Lune mais s'applique à tous les corps célestes dépourvus d'atmosphère. Ainsi, il ne contient pas uniquement des informations sur la Lune et son évolution mais également sur son environnement spatial telles que le taux d'impacts au cours du temps de météorites, micrométéorites et comètes. Il enregistre également la composition du soleil au cours du temps grâce à l'implantation du vent solaire.

Les roches lunaires prélevées dans ce régolithe peuvent être classées en 4 catégories selon des critères de texture et de composition :

- Les roches primitives des highlands qui sont des roches ignées, non mélangées par des impacts ;
- Les roches volcaniques basaltiques, associées aux maria, incluant les coulées de lave et les dépôts pyroclastiques ;
- Les brèches clastiques polymictes, les roches fondues par impact et les brèches métamorphisées, roches considérées comme de seconde génération car non primitives (une classification des brèches a été faite par Stöffler et al (1980)) ;
- Le sol lunaire, que l'on trouve également dans la littérature sous le terme de régolithe, et qui réfère à la fraction fine, i.e. aux grains de taille inférieure à 1 mm.

3.2.2 Les roches lunaires : Highland, Mare et KREEP

Les roches proviennent majoritairement des deux grands types de terrains les maria et les highlands (cf. figure 3.4). On parle couramment de dichotomie du sol lunaire pour évoquer ces deux types de terrains, originellement due aux premières observations astronomiques distinguant des terrains clairs d'aspect plutôt rugueux à d'autres plus sombres et lisses. Les roches provenant des highlands sont les plus primitives, car il s'agit de la croûte feldspathique de la Lune et ont subi de très nombreux impacts de météorites. Les roches des maria sont plutôt basaltiques et lisses car issues du volcanisme lunaire qui a extrudé dans les endroits creusés par de très larges

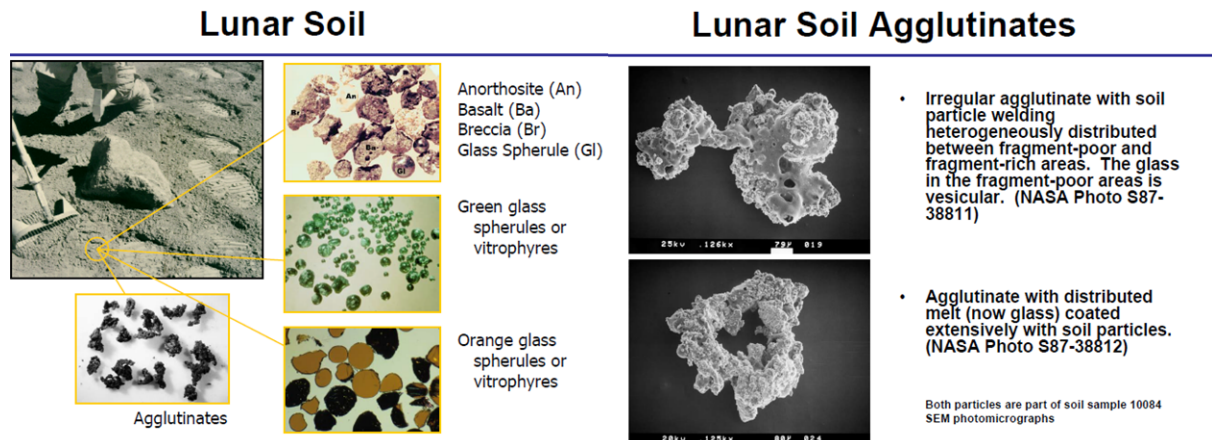


FIGURE 3.5 – Les agglutinats (D'après Kring,2006)

impacts. Les maria tiennent leur couleur noire à leur enrichissement en fer par rapport aux highlands.

Les roches des highlands peuvent être subdivisées en 2 groupes chimiques, les anorthosites ferreuses et les roches magnésiennes, en fonction de leur composition totale en $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ et $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ (Warner *et al.*, 1976). Les anorthosites ont des âges de 4.5-4.3 Ga tandis que les roches magnésiennes que sont les dunites, norites et troctolites, sont quelques peu plus jeunes, de 4.43-4.17 Ga (Taylor *et al.*, 1993). Taylor et al ont estimé que les roches magnésiennes ne représentent que 20 % de la couche supérieure de la croûte et que le reste est constitué d'anorthosite ferreuses. Les basaltes des maria sont enrichis en FeO et en TiO_2 et appauvris en Al_2O_3 . Ils ont également un ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à celui des roches provenant des highlands. Minéralogiquement, les basaltes des maria sont enrichis en olivine et pyroxène et appauvris en plagioclase par rapport aux roches des highlands. Les basaltes des mares sont originaires d'une refonte du matériel du manteau lunaire durant la différenciation de la Lune. Plusieurs classifications existent pour les basaltes de mare basées sur leur pétrographie, leur minéralogie ou leur chimie telle que leur teneur en Ti (Papike *et al.*, 1998).

Cette dichotomie est cependant inadéquate car un troisième type de roche existe. Ces roches ont une composition intermédiaire en Al et Fe aux deux autres terrains mais sont enrichis en éléments incompatibles. Ces roches sont dénommées KREEP car riches en potassium (K), éléments rares (REE) et en phosphore (P) (Hubbard *et al.*, 1971). Les éléments incompatibles ont tendance à rester dans le liquide résiduel lors de la cristallisation d'un magma, indiquant que les KREEP sont donc des roches résiduelles.

3.2.3 La fraction fine du régolithe : le sol

Le terme de régolithe lunaire fait référence à la fraction fine de la surface ($\leq 1 \text{ mm}^2$) que l'on trouve aussi sous le terme de sol dans la littérature. Les caractéristiques du sol lunaire sont : une couleur variant du noir au gris clair, des tailles de grain allant de 40 à 800 μm avec une moyenne autour de 60-80 μm et une composition variant de basaltique à anorthositique. Le sol est composé en grande partie de 5 types de fragments : des fragments de minéraux, des fragments de roche primitive cristallisée, des fragments de brèches, des verres de toutes sortes (verres volcaniques, verres d'impact comme les sphérules, verres cristallisés ou amorphes) et des agglutinats (McKay, 1991; Lucey *et al.*, 2006) (cf. figure 3.5). Ces fragments sont en grande partie des résultats de processus d'impacts à la surface de la Lune. Ainsi le régolithe est un mélange des différentes roches constituant la Lune.

Les agglutinats sont les produits typiques du régolithe lunaire, qui n'ont pas d'analogues terrestres, dû à l'absence d'atmosphère protectrice autour de la Lune. Ce sont des petits agrégats de particules formés lors des impacts permanents de micrométéorites ayant une vitesse de 15-30 km/s avec le sol. Les petites particules formant les agglutinats sont liées entre elles par du verre formé lors de l'impact. Ainsi les agglutinats sont majoritairement composés de verre avec de nombreuses vésicules formées par le relâchement de gaz implanté précédemment dans les minéraux par le vent solaire. La concentration en agglutinats dans les sols est assez importante : en moyenne entre 25 et 30 % bien qu'en fait cette concentration dépende de l'âge du sol (cf. section 3.3). Plus un sol sera exposé longtemps à la surface du sol et donc soumis au bombardement incessant de micrométéorites, plus la proportion d'agglutinats sera importante.

Le sol lunaire a été recueilli lors des différentes missions Apollo par un total de 24 forages pouvant aller jusqu'à 3 mètres de profondeur pour le plus profond. Les échantillons sont passés à travers des tamis de différentes tailles, le plus petit étant de 1 mm et séparant la fraction appelée fine du sol. D'autres propriétés du sol, telle que sa maturité, son âge d'exposition, rendent compte de l'exposition du sol aux interactions de l'espace et font de cet environnement un réservoir d'informations sur la Lune et son environnement.

3.3 Interactions de l'espace sur la surface du régolithe

3.3.1 L'environnement du régolithe

Du fait de l'absence d'une atmosphère et d'un champ magnétique, la Lune est soumise aux interactions extérieures qui vont modifier physiquement et chimiquement sa surface à l'échelle du grain : c'est ce que l'on appelle le space weathering (ou alors jardinage en français) (Lucey *et al.*, 2006). Les forces externes responsables de ce space weathering sont (Vaniman, 1991) :

- Les micrométéorites, météorites et/ou comètes plus larges
- Le vent solaire, large flux de particules de faibles énergies

- Les rayonnements cosmiques solaires, appelé aussi flaires solaires, rares mais intenses
- Les rayonnements cosmiques galactiques, de plus forte énergie.

Les micrométéorites

Sur la base des estimations faites sur Terre (Love and Brownlee, 1993), environ 80 g/km² de micrométéorites tombent sur la Lune chaque année. L'énergie de l'impact (1 Joule) a pour effet de faire fondre et de vaporiser les grains de régolithe frappé par les micrométéorites. Elles sont responsables de l'érosion du sol dont le taux a été estimé à 1-2 mm/Ma (Lucey *et al.*, 2006).

Le vent solaire

Le Soleil émet un plasma stable qui correspond à des électrons et des ions (électriquement neutres) dans un champ magnétique depuis la couronne solaire. Sa composition correspond en moyenne à celle du soleil et ses particules ont une vitesse de l'ordre de 300-700 km/s et une énergie de 1 keV/nucléon à 1UA du Soleil. Ce vent solaire est constitué à 96 % de protons dont le flux est de $3 \times 10^8 \text{ H}^+/\text{cm}^2/\text{s}$ (Feldman *et al.*, 1998). Il est la source majeure pour beaucoup d'éléments volatiles tels que H, He, C, N qui sont normalement rares sur la Lune. Les particules du vent solaire ayant une faible énergie, elles sont stoppées assez rapidement à la surface et interagissent donc seulement dans les premiers nanomètres. L'implantation de ces protons se fait sur une profondeur maximale d'environ 200 nm (Keller & McKay, 1997), donc seulement en surface des grains du régolithe exposés à la surface. Cependant, seule une petite portion des atomes du vent solaire s'implante à la surface, les autres ne sont pas retenus et s'échappent dans l'espace. Il existe plusieurs preuves d'implantation des protons du vent solaire (Liu *et al.*, 2012; McCord *et al.*, 2011) et d'autres éléments tels que Li, N, C et les gaz rares qui ont été mesurés dans les échantillons lunaires (Kerridge, 1975; Chaussidon & Robert, 1999; Hashizume *et al.*, 2000; Ozima *et al.*, 2005; Thiemens & Clayton, 1980). Les mesures isotopiques de N, H et des gaz rares implantés tels que l'argon dans le sol lunaire suggèrent la présence de deux composants extrêmes : le vent solaire et un composant planétaire (Ozima *et al.*, 2005; Hashizume *et al.*, 2000; Eugster *et al.*, 2001). Les hypothèses proposées pour le composant planétaire sont (i) l'interaction du vent solaire avec la très haute atmosphère de la Terre qui génère alors un vent solaire ayant les compositions isotopiques terrestres (Ozima *et al.*, 2005); (ii) des solides présolaires fractionnés par la chimie interstellaire (Hashizume *et al.*, 2000); (iii) un composé volatile indigène à la Lune qui dégaze puis est ionisé et ré-accélééré dans le vent solaire et se réimplante dans le sol lunaire (Eugster *et al.*, 2001). La mesure de gaz rares implantés par le vent solaire en surface des grains lunaires donnent une indication sur leur exposition à la surface de la Lune (Fueri *et al.*, 2014; Wieler & Heber, 2003).

Les rayonnements cosmiques solaires ou flaires solaires

Le Soleil émet également des particules énergétiques pouvant être accélérées à des énergies de 1 à 100 MeV/nucléon voir même parfois pouvant atteindre 1 GeV/nucléon. Ces rayonne-

ments solaires sont des événements rares et très irréguliers, durant au maximum une semaine. Ils dépendent principalement de l'activité du Soleil, dont le cycle est de 11 ans. Ces particules sont stoppées dans les premiers centimètres de la surface et seules quelques particules secondaires sont émises.

Les rayonnements cosmiques galactiques

Les flux de particules galactiques viennent d'au-delà de notre Système Solaire, mettant en moyenne 10^7 ans pour nous atteindre. Leur énergie est comprise entre 0.1 et 10 GeV/nucléon, ce sont les plus énergétiques. Ces rayonnements sont composés de particules dont 87 % sont des protons, 12% des particules alphas et 1% d'ions plus lourds. Les nucléides lourds sont stoppés, par la perte d'énergie d'ionisation, dans les premiers 10 cm du sol lunaire mais les particules légères (protons et alpha) pénètrent plus profondément et induisent des cascades de particules secondaires sur plusieurs mètres. C'est ce qu'on appelle les réactions de spallation qui produisent des éléments rares tels que D, Li, Be, B et autres éléments mineurs \prec Fe, que l'on appelle nucléides cosmogéniques ou spallogéniques. La découverte de tritium, l'isotope radioactif de l'hydrogène, dans les roches lunaires par Bochsler et al. (1971) implique une origine par spallation générée par des rayons cosmiques. En 1976, c'est au tour de Merlivat et coauteurs de découvrir que le D et l'H sont également produits dans les roches lunaires par la spallation des rayonnements cosmiques. Ainsi ils déterminent le taux de production du D à 0.46×10^{-10} mole/g/ 10^8 an. Ces taux ont ensuite été confirmés par des expériences menées en laboratoire par Reedy (1981). Ces réactions produisent également des isotopes de gaz rares tels que le ^{21}Ne et autres nucléides cosmogéniques dont les taux de production sont estimés, notamment grâce à des profils taux de production versus profondeur (Leya *et al.*, 2001), afin de déterminer les âges d'exposition des roches lunaires à la surface (Fueri *et al.*, 2014). Notamment, les mesures des nucléides cosmogéniques de gaz rares sont utiles pour retracer l'histoire d'irradiation et de dépôt du régolithe, en particulier pour les forages (Bogard & Hirsch, 1975, 1977).

3.3.2 L'évolution du régolithe

On peut résumer les effets liés au space weathering, qui varient en fonction de l'énergie des particules externes, de leur composition et qui se produisent à différentes profondeurs :

- La désagrégation, lithification, fonte et vaporisation du régolithe suite aux impacts de micrométéorites et météorites
- L'accumulation de matériel météoritique
- L'implantation d'ions provenant du vent solaire, et notamment l'hydrogène
- L'implantation d'ions provenant des rayonnements cosmiques solaires et galactiques
- Les réactions nucléaires induites par les particules énergétiques des flux solaires et galactiques
- La production d'agglutinats

Le résultat global de ces effets est ce que l'on appelle la maturation du sol. En quantifiant ces effets, notamment l'implantation d'ions provenant des différents rayonnements, on peut mesurer

la maturation d'un sol et donc son âge d'exposition à la surface lunaire.

La maturation d'un sol rend compte de son exposition à la surface de la Lune et ainsi au space weathering. Au cours du temps, cela entraîne deux processus majeurs : (i) la diminution et la désagrégation des grains en grains plus fins, suite au « jardinage » des micrométéorites ; (ii) la formation d'agglutinats, qui à l'inverse tend à augmenter la taille moyenne des grains. Au cours du temps, plus la maturation d'un sol augmente, plus la taille moyenne des grains diminue (McKay *et al.*, 1974). Housley (1973) introduit l'indice de maturité (Is/FeO) qui se base sur l'intensité (Is) de résonance ferromagnétique (FMR pour ferromagnetic resonance), fonction des particules de fer métallique présentes dans le sol, normalisée à la concentration totale en FeO. Les agglutinats étant les principaux porteurs de ces nanophases, cette mesure rend donc compte de la maturité du sol. Trois stades de maturité du sol sont définis : immature (Is/FeO < 30), submature (30 < Is/FeO < 60) et mature (Is/FeO > 60). Cet indice est parfaitement corrélé avec les autres indices de maturité, comme le taux de gaz implantés par le vent solaire ou le taux d'agglutinats (Morris, 1976) (cf figure 3.6). Cela est notamment très utilisé dans les profils des forages, pour identifier les différentes couches et remonter à l'histoire du dépôt (Morris & Gose, 1976; Gose & Morris, 1977), bien que de nombreux autres traceurs soient utilisés (Nagle, 1981; Blanford *et al.*, 1979; Crozaz & Ross, 1979).

L'estimation de l'âge d'exposition d'un échantillon est d'une importance essentielle. Comme nous l'avons vu, les différents flux externes implantent des nucléides, qui vont alors altérer et modifier les rapports isotopiques lunaires initiaux. C'est le cas du rapport isotopique de l'hydrogène, qui se trouve modifié d'une part par l'implantation d'hydrogène du vent solaire à la surface des grains, d'autre part par la production de D induite par les réactions de spallation des flux plus énergétiques (solaires et/ou galactiques). La question de l'origine de l'eau lunaire est donc complexe. Avant d'aborder ce problème, voyons l'histoire des découvertes de cette eau.

3.4 L'eau sur la Lune

3.4.1 Introduction

Les chercheurs ont longtemps pensé que la Lune était sèche, même après le retour des échantillons des missions Apollo et Luna. Ceci est dû au fait que la Lune soit enrichie en éléments réfractaires par rapport à la Terre (Al, Ca, Ti) et appauvrie en éléments volatiles, l'hydrogène étant l'élément le plus léger (Lucey *et al.*, 2006). Cet appauvrissement en éléments volatiles est expliqué par le modèle de formation par impact géant de notre satellite. De plus, la Lune est soumise aux interactions externes et à l'échappement gravitationnel, rendant les volatiles instables à sa surface. Les premières mesures in situ ont cependant révélé des traces d'hydrogène, entre 100 et 450 ppm H₂O, mais celles-ci ont été associées à de la contamination terrestre, notamment car le D/H mesuré était proche de la valeur terrestre (Epstein & Taylor, 1970, 1973; Taylor *et al.*, 1973; Friedman *et al.*, 1972; Merlivat *et al.*, 1974). Ces études mènent ainsi au paradigme de la

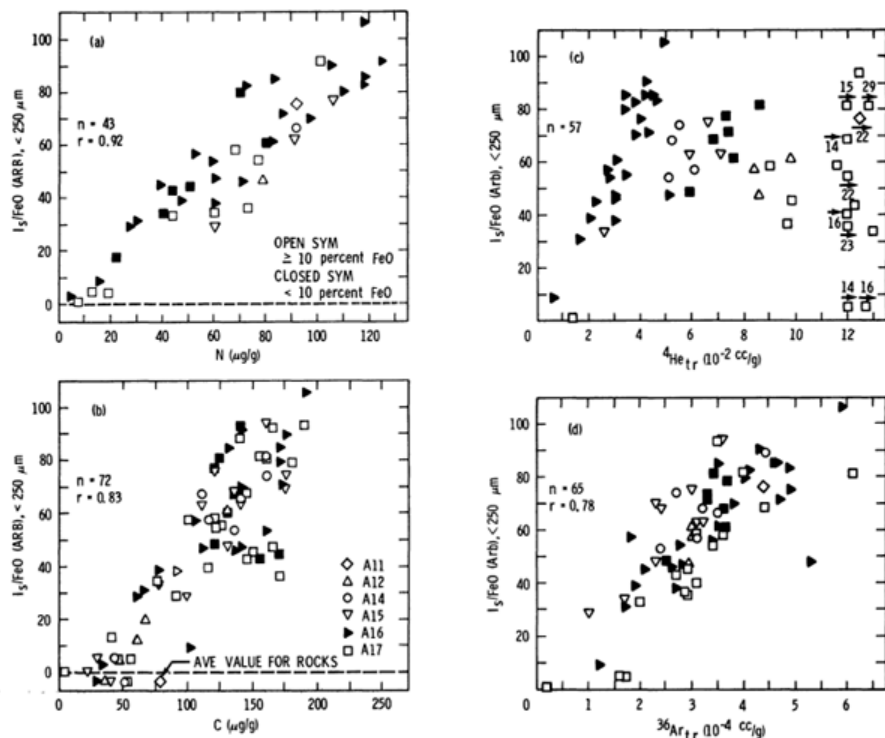


Fig. 3. Correlation of I_f/FeO with solar wind gases: (a) N; (b) C; (c) ${}^4He_{tr}$; (d) ${}^{36}Ar_{tr}$. The parameter r is the correlation coefficient. The symbols below the dashed line in (b) are the average values for igneous rocks. The closed symbols denote soils which have < 10.0 wt.% FeO; the open symbols denote soils which have ≥ 10.0 wt.% FeO.

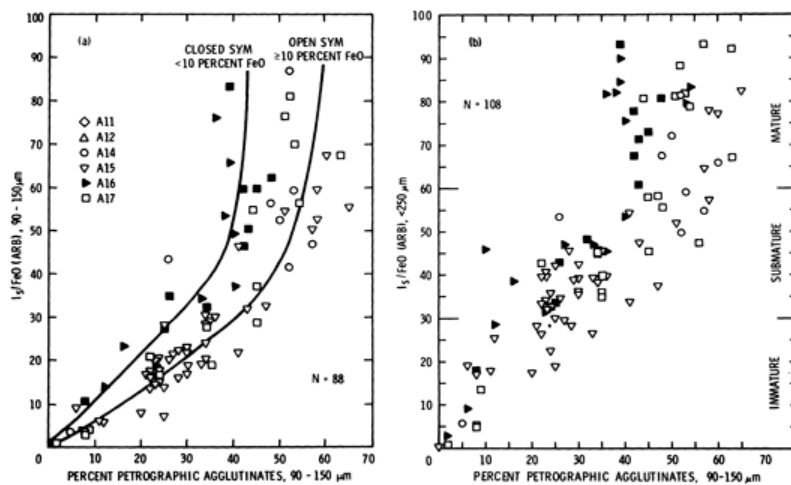


Fig. 4. Correlation of I_f/FeO with petrographic agglutinates: (a) 90-150 μm size fraction for I_f/FeO ; (b) $< 250 \mu m$ size fraction for I_f/FeO . The closed symbols denote soils which have < 10.0 wt.% FeO; the open symbols denote soils which have ≥ 10.0 wt.% FeO.

FIGURE 3.6 – Corrélation entre l'indice de maturité I_s/FeO et les gaz implantés par le vent solaire : N, He, Ar, et le taux d'agglutinats (Morris, 1976).

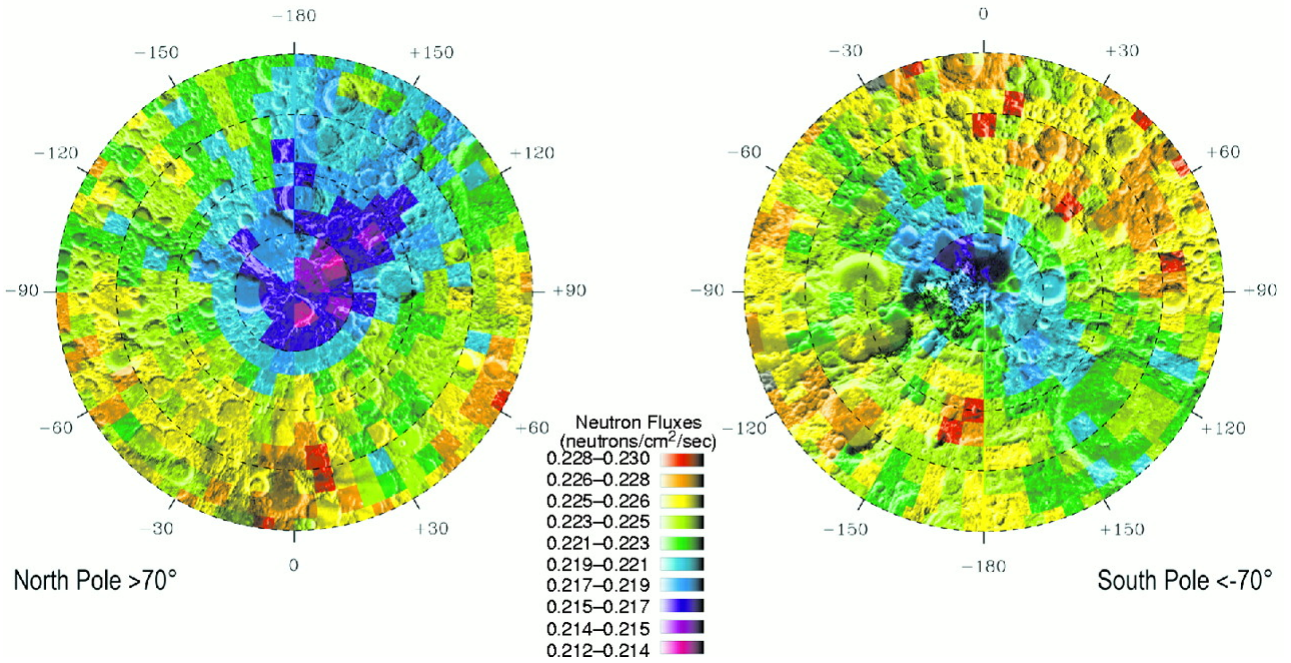
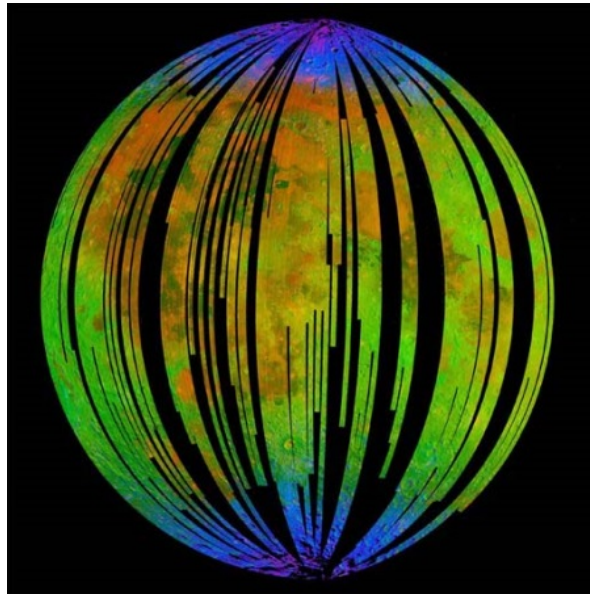


FIGURE 3.7 – Carte réalisée par la sonde Lunar Prospector (Feldman *et al.*, 1998)

Lune sèche et sa teneur en eau est alors estimée inférieure à 1 ppb (Taylor *et al.*, 2006). Cependant, les études sur les verres volcaniques ont montré qu'ils étaient tout de même enrichis en éléments volatiles, suggérant la présence d'un manteau profond riche en volatiles (Wasson *et al.*, 1976; Delano, 1986). De plus, la Lune est constamment bombardée par des objets riches en eau, telles que les comètes et les chondrites, laissant penser qu'une ressource d'eau pouvait subsister en surface, dans des pièges froids aux pôles (Watson *et al.*, 1961; Arnold, 1979). Pour affirmer que l'eau est bien présente sur et dans la Lune, il a fallu attendre dans un premier temps les sondes spatiales qui ont détecté l'eau à la surface de la Lune sous forme de glace puis les mesures in situ récentes, élaborées grâce aux innovations des sondes ioniques. Les capacités augmentées de résolution et de précision ont confirmé la présence d'eau en surface, notamment dans les zones sombres de cratères, et ont également suggéré que le manteau lunaire soit riche en eau.

3.4.2 Les missions spatiales en orbite

Dès 1961, les premières suspicions de glace d'eau sur la Lune voient le jour à l'aide de modèles théoriques sur le comportement des éléments volatiles, et notamment sur le fait que la glace d'eau soit plus stable que les autres éléments volatiles à la surface de la Lune, rendant possible l'existence de glace d'eau aux niveaux de pièges froids aux pôles (Watson *et al.*, 1961; Arnold, 1979). Ces pièges froids sont en fait les régions sombres de cratères non exposées de façon permanente au Soleil (PSR Permanently Shadowed Regions), qui se trouvent aux niveaux des pôles et notamment dans le bassin Aitken du pôle Sud. L'eau pourrait ne survivre qu'à ces endroits abrités des

FIGURE 3.8 – Carte réalisée par M³ (Pieters *et al.*, 2009)

rayonnements solaires, évitant ainsi la photodissociation de la molécule d'eau et la vaporisation. Ces premiers soupçons de glace d'eau en surface de la Lune ont alors été étayés par les mesures radar de la sonde Clémentine 1 en 1994 (Nozette *et al.*, 1994) qui révèlent de fortes zones de réflectivité dans ces zones sombres du pôle Sud, alors interprétées comme étant la signature de la glace d'eau (Nozette *et al.*, 1996).

En 1998, la sonde Lunar Prospector de la NASA affirme la présence de glace d'eau aux deux pôles (cf. figure 3.7) de notre satellite grâce à des mesures réalisées par spectromètre à neutrons (Feldman *et al.*, 1998). Il semble alors que cette glace soit mélangée au régolithe sur de grandes étendues, environ 1850 km², ce qui représenterait selon des estimations 6.6 gigatonnes de glace d'eau.

En 2008, l'organisation de recherche spatiale indienne (ISRO) envoie la mission Chandrayaan-1 et à son bord le spectromètre Moon Mineralogy Mapper (M³) de la NASA. Celui-ci va alors détecter les bandes d'absorption à 2.8 et 3 μm , spécifiques de phases minérales hydratées et hydroxylées, de façon très répandue et hétérogène à la surface de la Lune et notamment aux pôles (Pieters *et al.*, 2009; Clark, 2009; Sunshine *et al.*, 2009; Spudis *et al.*, 2010) (cf figure 3.8). On découvre alors que l'eau n'est pas uniquement présente sous forme de glace mais qu'elle est aussi présente dans les minéraux du sol lunaire.

Enfin, le Lunar Crater Observation and Sensing Satellite (LCROSS) envoyé conjointement en 2009 avec le Lunar Reconnaissance Orbiter a eu comme but de mesurer le rapport glace d'eau par

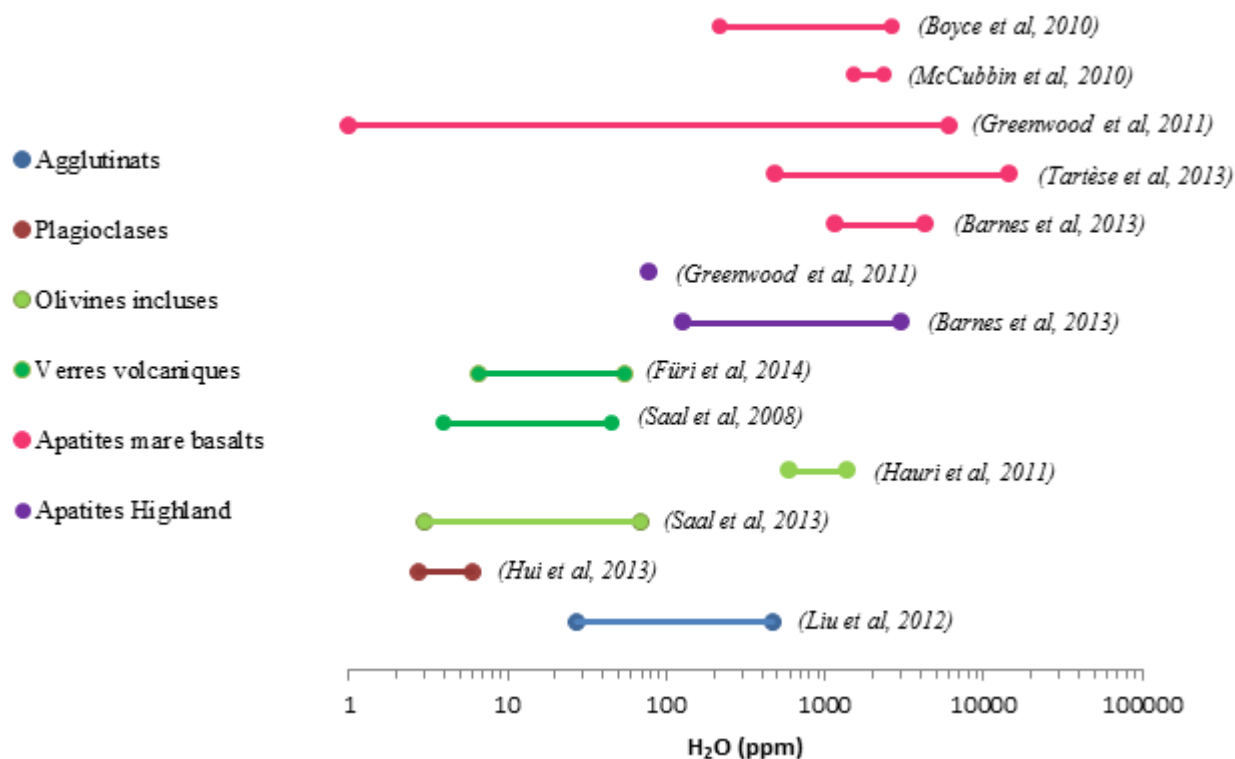


FIGURE 3.9 – Graphique représentant les teneurs en eau mesurées dans les différents échantillons prélevés sur la Lune

rapport au régolithe dans une zone non exposée au Soleil. Suite à un impact provoqué, l'étude des plumes éjectées par cet impact ont permis d'estimer une concentration en glace d'eau de $5.6 \pm 2.9\%$ (Colaprete *et al.*, 2010).

3.4.3 Les mesures in situ

Depuis l'évolution des sondes ioniques et les progressions techniques des mesures de la teneur en eau dans les minéraux limitant la contribution terrestre (cf. chapitre 5), les études se sont multipliées. Il faut toutefois préciser que la majorité des analyses étant faites par SIMS, il n'est pas possible de connaître la spéciation de l'hydrogène. Ainsi, les études mesurent habituellement les ions hydroxydes OH, qui sera dénommée communément sous le terme d'eau, et qui regroupe aussi bien H que -OH ou H₂O. Dans un premier temps, les études récentes d'eau dans la Lune se sont focalisées sur la présence de volatils C, S, Cl, F et H dans les minéraux issus du manteau, i.e. apatites, et également dans les verres volcaniques, pour démontrer que la Lune n'est pas dépourvue de volatils mais que les abondances en éléments volatils se rapprochent plutôt des valeurs terrestres (Saal *et al.*, 2008; Boyce *et al.*, 2010; McCubbin *et al.*, 2010; Hauri *et al.*, 2011). En 2008, Saal et coauteurs sont les premiers à réfuter alors cette ancienne pensée d'une

lune complètement dévolatilisée et sèche en mesurant par sonde ionique une concentration en eau jusqu'à 46 ppm H₂O dans les verres volcaniques. Ils montrent que l'eau est plus concentrée au centre du verre qu'à sa bordure, impliquant une perte d'eau par diffusion. Cela voudrait donc dire que l'eau ait été présente lors de la formation du liquide parent dans le manteau lunaire. Depuis, de nombreuses études se sont succédées sur différents types de minéraux et de larges gammes de teneur en eau ont été mesurées (cf. figure 3.9). La majorité des études s'intéressent aux minéraux du manteau, afin de déterminer une teneur en eau pour le manteau lunaire. Ainsi, Boyce et al. (2010), McCubbin et al. (2010) et Greenwood et al. (2011) ont mesuré, dans des apatites des basaltes de mare, des valeurs variant de 1550 ± 110 et 2450 ± 180 , de 220 ± 40 et 2700 ± 400 et de 0 et 6050 ppm H₂O respectivement. Tartèse et al. (2013) et Barnes et al. (2013) ont également mesuré des apatites dans des basaltes de maria, montrant une nette différence entre les apatites des basaltes riches en Ti (1500-3000 ppm H₂O) et les basaltes pauvres en Ti beaucoup plus riches en eau (500-15000 ppm H₂O). Cette dichotomie est aussi visible dans les verres volcaniques : Saal et al (2013) mesurent des valeurs de 4 à 34 et de 16 à 69 ppm H₂O pour des verres volcaniques riche en Ti et pauvres en Ti respectivement. L'intérêt des chercheurs pour les verres volcaniques, (Fueri *et al.*, 2012; Saal *et al.*, 2008) et les olivines incluses dans les verres (Hauri *et al.*, 2011; Saal *et al.*, 2013) s'est développé, comme pour les apatites, afin d'estimer une teneur en eau du manteau lunaire. Les minéraux des anorthosites ont très récemment été étudiés par Hui et al. (2013) et Barnes et al. (2014) car étant plus primitifs et plus anciens que les basaltes des maria et donc permettant de remonter à l'époque de l'océan magmatique lunaire. Enfin, Liu et al. (2012) ont mesuré l'eau contenue dans les agglutinats, produits des interactions extérieures sur le sol lunaire afin d'étudier les sources extérieures d'eau de la surface lunaire. Ils identifient ainsi un nouveau réservoir d'eau sur la Lune, à savoir toute la fraction fine du régolithe lunaire.

Grâce à la totalité de ces mesures à la fois spatiales et in situ, il est actuellement quasiment admis que l'eau est présente sur la surface de la Lune, sous forme de glace mais également dans des phases minérales hydratées et/ou hydroxylées ; et dans la Lune, plus précisément dans son manteau. Ces récentes découvertes de la présence d'eau dans la Lune impliquent de considérer les sources potentielles ainsi que les mécanismes capables de délivrer cette eau à la Lune. Dès 1979, Arnold propose 4 potentielles sources pour la glace d'eau dans les régions froides en surface (Arnold, 1979) : (1) la réduction du fer par le vent solaire, (2) les chondrites riches en eau, (3) les comètes et (4) le dégazage de l'intérieur de la Lune, jugé comme la source la plus incertaine à l'époque, et dont l'apport estimé pourrait être de 10^{16} - 10^{17} g. A cela s'ajoute la forte présomption d'un manteau riche en eau (Saal *et al.*, 2008). On peut donc distinguer deux catégories de sources potentielles d'eau pour la Lune : les sources internes et externes.

3.4.4 Source endogène

La source interne est utilisée pour dénommée l'eau primordiale, aussi appelée juvénile de la Lune, présente dans son manteau et mis en avant par les mesures in situ dans les minéraux et roches du manteau tels que les apatites, les anorthosites, les verres volcaniques et les inclusions

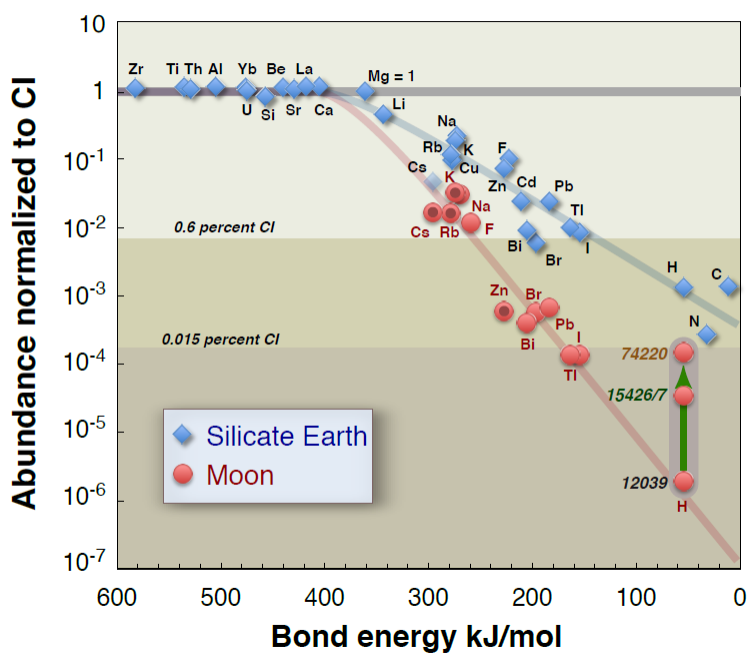


FIGURE 3.10 – Droite d'appauvrissement de la Lune en éléments volatils normalisée aux Cl. (Albarède *et al.*, 2013)

vitreuses dans des olivines dans les verres. En partant d'une mesure de teneur en eau dans ces minéraux formés par cristallisation du magma lunaire, on peut estimer la concentration initiale en eau de ce magma, en tenant compte des coefficients de partage entre le liquide et la phase qui cristallise. Ainsi, Hui et al. (2013) estiment alors une teneur en eau de 320 ppm H₂O pour l'océan magmatique lunaire (LMO) et jusqu'à 1.4 wt. % H₂O dans le résidu final. Il a été estimé que le manteau superficiel terrestre contient 150 ppm H₂O et que la valeur pour la Terre globale est de 350±50 ppm H₂O (Marty & Yokochi, 2006). A la lumière des dernières estimations de Hui et al. (2013), il semblerait donc que le manteau lunaire contienne autant, si ce n'est plus, d'eau que le manteau terrestre. Ce résultat entraîne alors la question d'un lien éventuel entre l'eau lunaire et l'eau terrestre. L'idée que le manteau lunaire serait riche en eau implique que cette eau était déjà présente lorsque la Lune était en cours de formation et donc que la proto-Lune soit originellement riche en eau, soit en lien avec l'eau terrestre et la formation de la Lune à partir du matériel terrestre, soit qu'il y ait eu une addition très précoce d'eau par bombardement météoritique ou cométaire (Greenwood *et al.*, 2011; Tartèse *et al.*, 2013; Saal *et al.*, 2008; Fueri *et al.*, 2012).

Cependant, cette eau juvénile est encore sujette à controverse. Boyce et coauteurs (2014) ont montré que la présence d'apatites riches en eau n'est pas synonyme de magma riche en eau, mais plutôt signes de la dévolatilisation des volatils lunaires, tels que F. Des études basées sur les isotopes du zinc et du chlore dans les échantillons magmatiques impliquent une lune pauvre en eau (Sharp *et al.*, 2010; Paniello *et al.*, 2012). Albarède et al. (2013) mesurent un appauvrissement en Rb, K et Zn, qui sont des éléments volatils, dans la Lune par rapport à la Terre. Ainsi, en traçant la droite des teneurs en éléments volatils relatives à la concentration dans les chondrites CI, la droite d'appauvrissement de la Lune est plus pentue que celle de la Terre (cf. figure 3.10). Ils extrapolent alors cette droite jusqu'à l'hydrogène et déterminent que la Lune ne contient pas plus de 1 ppm d'eau. De même, Elkins-Tanton et Grove (2011) ont estimé que le manteau lunaire ne devrait pas contenir plus de 10 ppm H₂O, compte tenu des faibles valeurs mesurées dans les KREEP (McCubbin *et al.*, 2010) qui sont les dernières roches à cristalliser et qui donc sont celles qui doivent contenir la plus forte concentration en eau car l'eau est fortement incompatible. Enfin, il semble difficile, pour certains auteurs (Albarède, 2009) qu'un corps de faible gravité telle que la Lune puisse retenir de fortes quantités d'eau primitive. Cependant ce modèle n'exclut pas un apport de matériel chondritique durant la dernière phase de cristallisation de l'océan magmatique lunaire, entre la formation du noyau et la complète solidification de l'océan magmatique (Bottke *et al.*, 2010) qui aurait enrichi le manteau lunaire supérieur en eau. Ainsi, Tartèse et Anand (2012) estiment un apport de 6.8×10^{17} - 2.0×10^{18} chondrites de type CI en se basant sur les teneurs en eau des CI de 5000-15000 ppm H₂O (Alexander *et al.*, 2012).

3.4.5 Sources exogènes

La source endogène, mis à jour très récemment, vient s'ajouter aux sources externes qui alimentent essentiellement la surface de la Lune (McCord *et al.*, 2011). Ces sources sont ultérieures à la formation de la Lune. On recense l'addition tardive de matériel riche en eau

chondritique et cométaire (Fueri *et al.*, 2012; Greenwood *et al.*, 2011; Tartèse & Anand, 2012), notamment pour la glace d'eau détectée dans les cratères sombres aux pôles (Pieters *et al.*, 2009; Clark, 2009; Sunshine *et al.*, 2009; Elkins-Tanton & Grove, 2011; Colaprete *et al.*, 2010; Spudis *et al.*, 2010), l'implantation des protons du vent solaire (Liu *et al.*, 2012) et la réduction de FeO par l'hydrogène. Cette dernière source a en fait été la première théorie invoquée pour expliquer la formation de nanophase de Fe métallique dans les verres (Housley *et al.*, 1973), induit par l'environnement réduit produit par les protons du vent solaire. Cependant, cela a été désapprouvé par Epstein et Taylor (Taylor *et al.*, 1973; Epstein & Taylor, 1970), suggérant que cette eau était due à de l'hydratation terrestre. Cependant dans les premières études, bien que l'eau dans les échantillons soit considérée comme étant issue de la contamination terrestre, les auteurs suggèrent déjà que l'hydrogène de surface soit le résultat de l'implantation du vent solaire (Epstein & Taylor, 1973; Friedman *et al.*, 1972). Mais il faut attendre 2012 et l'étude de Liu et coauteurs (2012) dans les agglutinats pour avoir des mesures in situ des sources externes. L'implantation des protons du vent solaire comme source probable d'eau sur la Lune a connu son essor lors des mesures par sonde spatiale (McCord *et al.*, 2011; Pieters *et al.*, 2009; Clark, 2009; Sunshine *et al.*, 2009). Récemment, des expériences d'implantation de l'hydrogène simulant le bombardement des protons du vent solaire ont généré la formation de OH/H₂O sur la couche de surface de sol lunaire (Ichimura *et al.*, 2012). Ces expériences ont prouvé la faisabilité de ce phénomène, qui peut dès lors être généralisable à tous les corps célestes dépourvus d'atmosphère. De plus, d'autres preuves d'implantation du vent solaire tels que Li, N, C et les gaz rares ont été mesurés dans les échantillons lunaires (Kerridge, 1975; Chaussidon & Robert, 1999; Hashizume *et al.*, 2000; Fueri *et al.*, 2012; Ozima *et al.*, 2005).

La création d'ions hydroxyles ou de molécules d'eau par les protons du vent solaire est assez simple. La surface de la Lune est composée en majorité de minéraux silicatés. La liaison Si-O est typiquement d'une énergie d'environ 450 kJoule/mole ou 2.4 eV/bond. L'érosion de surface par micro-impacts est de l'ordre de 10^{-9} m/an ce qui correspond à quelques liaisons Si-O par an. De plus, les protons du vent solaire sont également capables de casser toutes les liaisons Si-O d'une surface sur une période d'un an. L'érosion par le vent solaire, en cassant les liaisons Si-O, rendent la surface de la Lune chimiquement active. Par chimie-sorption, ces surfaces vont reformer des liaisons avec d'autres atomes qui vont s'approcher de la liaison Si-O, c'est-à-dire avec énergies d'environ 400 kJoule/mole. Sur la Lune, il n'y a que peu d'espèces volatiles capables de neutraliser ces O. Or la Lune est constamment bombardée par les protons H du vent solaire, qui forment alors des liaisons O-H. Il semblerait que ce phénomène soit le plus probable pour recoller les O en surface. Un second H peut également être incorporé et former une molécule d'eau qui serait alors relâchée dans « l'atmosphère » lunaire, mais ceci entraînerait un appauvrissement notable en O. C'est d'ailleurs la conclusion faite à la suite des observations de M³ et de LCROSS qui ont détectés de la bande d'absorption 2.8 μ m de OH à la surface de la Lune (McCord *et al.*, 2011; Pieters *et al.*, 2009; Clark, 2009; Sunshine *et al.*, 2009). Starukhina et Shkuratov (2000) ont suggéré l'idée que l'hydrogène détecté aux pôles lunaires puisse être lié à l'hydrogène du vent solaire et même que les OH du vent solaire pouvaient être transférés dans les verres d'agglutinats

(Crider & Vondrak, 2003).

Ces différentes sources sont identifiables par leur rapport isotopique de l'hydrogène mais plusieurs problèmes se posent, rendant ce sujet complexe et non résolu actuellement. D'une part, plusieurs sources peuvent s'additionner, auxquelles vont se rajouter les interactions extérieures sur le sol lunaire. D'autre part, la présence d'eau sur la Lune, et notamment dans son manteau, est sujette à controverse. L'importance de résoudre ce problème est que la présence d'eau joue un rôle fondamental dans la formation et l'évolution du satellite.

3.5 Le D/H de l'eau lunaire

3.5.1 Les difficultés d'interprétation des mesures

Dans un premier temps, les études récentes d'eau dans la Lune se sont focalisées sur la présence de plusieurs volatiles dont l'hydrogène dans les minéraux issus du manteau pour démontrer la présence d'eau à l'intérieur de la Lune. Cependant, la question sous-jacente à cette présence supposée d'eau dans la Lune, et également en surface, est celle de l'origine de cette eau. L'origine de l'eau a de nombreuses implications, notamment sur le modèle de formation, et également sur le couple Terre-Lune si une origine commune venait à être démontrée. Ainsi, le rapport isotopique de l'hydrogène entre en scène.

Connaissant les différentes sources de l'eau lunaire, il semblerait « facile » de les déterminer et de les quantifier car elles ont toutes une signature propre en D/H. Ainsi, le vent solaire est dépourvu de D car celui-ci a entièrement brûlé dans le Soleil et son rapport D/H est de -1000 ‰ (Huss *et al.*, 2012). Les chondrites, comme la Terre ont une valeur moyenne de 0 ‰. Les comètes sont plus enrichies. Cependant, les valeurs de δD dans les différents échantillons lunaires montrent une très grande hétérogénéité et variabilité qu'il faut expliquer afin de déterminer la ou les sources de l'eau lunaire (cf figure 3.10). Le problème est dû en partie aux différents processus secondaires qui affectent la surface de la Lune et qui altèrent la valeur de la source originelle. Il faut donc bien distinguer les variations liées au processus qui altèrent le D/H des valeurs indiquant la source. Il y a les phénomènes qui vont avoir tendance à augmenter le D/H tels que les réactions de spallation qui produisent du deutérium, l'ajout de matériel riche en D comme les comètes ou encore les processus d'échappement hydrodynamique de l'hydrogène tel que le dégazage magmatique (Tartèse *et al.*, 2013; Tartèse & Anand, 2012; Fueri *et al.*, 2014). De l'autre côté, l'addition des protons du vent solaire en surface fait diminuer ces valeurs. Tout l'enjeu se trouve alors dans la quantification de ces différentes contributions externes afin de déterminer la ou les sources d'eau à la surface et dans la Lune. On peut distinguer 2 types d'études : celles qui s'intéressent à l'eau du manteau cherchant à contraindre l'origine de la source endogénique de la Lune ; et celles s'intéressant aux sources de surface, chondritique, cométaire et solaire, afin de déterminer leur contribution relative.

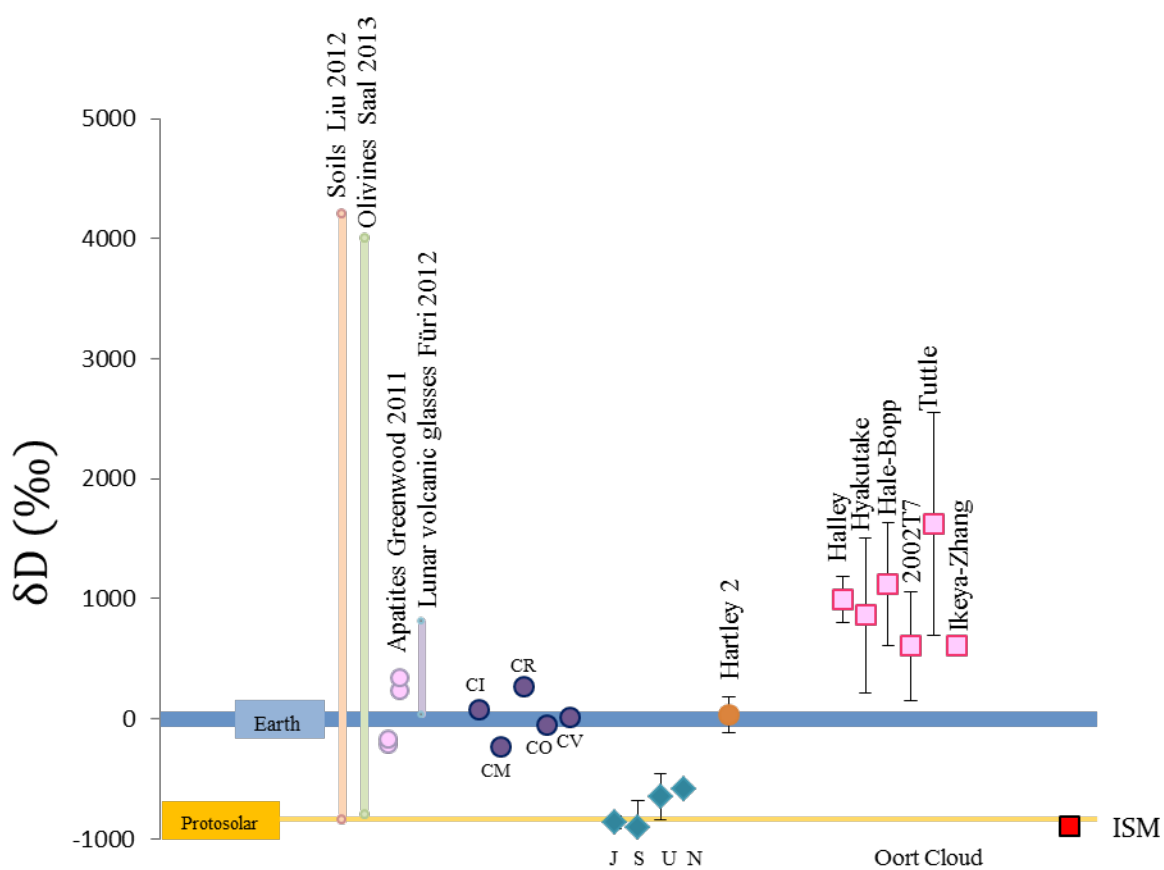


FIGURE 3.11 – Distribution des D/H dans le Système Solaire et valeurs mesurées dans les échantillons lunaires. (Graphe complété d'après Hartogh et al. (2011))

Pour mesurer la contribution des réactions de spallation, deux moyens actuellement ont été utilisés. La première façon qui est celle la plus largement utilisée (Barnes *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2013; Saal *et al.*, 2013) est de déterminer le nombre de D produit par la spallation grâce au taux de production déterminée par Merlivat *et al.* (1976) et également Reedy (1981). Connaissant l'âge d'exposition de l'échantillon et ce taux de production qui est de 0.46×10^{-10} mole/g/ 10^8 an, les auteurs déterminent ainsi le nombre de D issu des réactions de spallation. Cependant cette méthode est modèle dépendant, car elle dépend à la fois de l'estimation de l'âge d'exposition aux rayonnements cosmiques, mais également du taux de production de D. Ainsi Saal *et al.* (2013) estiment une erreur de 50 % sur ce calcul.

Un second moyen, développé par Fueri *et al.* (2014), consiste à mesurer les gaz rares hélium (He), néon (Ne) et argon (Ar) et leur composition isotopique. Effectivement, certains isotopes sont cosmogéniques tels que ^3He , ^{21}Ne et ^{38}Ar . Connaissant le rapport des taux de production de ^3He cosmogénique sur D cosmogénique, ces auteurs déterminent le D produit par spallation en s'affranchissant de l'âge d'exposition.

En ce qui concerne la contribution des protons du vent solaire, la majorité des études s'affranchissent de ce problème en polissant les grains de façon à supprimer les premiers nanomètres, le vent solaire ne s'implantant pas à plus de 200nm (Keller & McKay, 1997).

3.5.2 Revue bibliographique des mesures

Les premières études du rapport isotopique de l'hydrogène datent des années 70, directement après les premiers retours des échantillons Apollo et indiquent une valeur chondritique dans des basaltes de mare, des sols et des brèches, incitant les chercheurs à penser que l'eau mesurée était en fait de la contamination (Epstein & Taylor, 1970, 1973; Taylor *et al.*, 1973; Friedman *et al.*, 1972; Merlivat *et al.*, 1974). Dans la figure 3.12, une corrélation semble s'établir entre le δD et le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, i.e. la teneur en eau, des grains du sol d'Apollo 16 (Epstein & Taylor, 1973) Ces auteurs l'expliquent alors par un mélange entre de la contamination terrestre à valeur chondritique et des protons du vent solaire lors de la procédure d'extraction de H_2O de l'échantillon. Ainsi, dès les années 1970, même si l'eau est considérée comme de contamination terrestre, les effets du vent solaire sont pris en compte, et également ceux de la spallation : des mesures de 200-300 ‰ sont expliquées par la production de D par les réactions de spallation (Merlivat *et al.*, 1976).

Greenwood *et al.* (2011) sont les premiers en 2011 à mesurer le D/H d'apatites hydratées. La large gamme de δD mesurés, allant de 240 à 1010‰, permet de réfuter toute contamination terrestre et d'affirmer la présence d'eau indigène à la Lune. Pour ces auteurs, il semblerait que ces valeurs de D/H reflètent deux réservoirs : une source interne à la Lune, pauvre en D, représentée par les valeurs mesurées dans les apatites des highlands, i.e. 240-340‰, supposée avoir une origine commune avec l'eau terrestre ; et une source plus riche en D permettant d'ex-

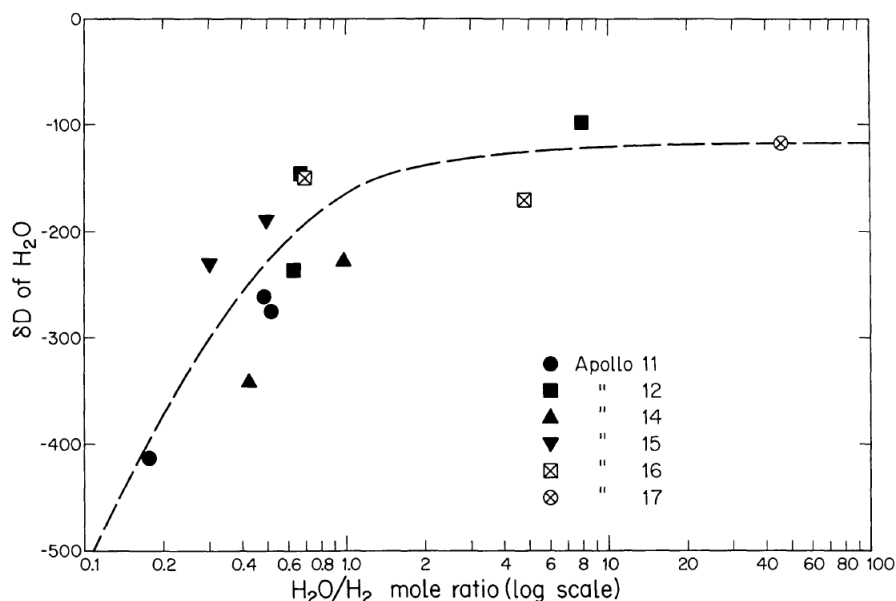


FIGURE 3.12 – La corrélation entre D/H et H_2O indique un mélange entre les H du vent solaire et les H_2O chondritiques attribués à de la contamination terrestre (Epstein & Taylor, 1973)

plier les fortes valeurs de D/H. Or l'absence de corrélation entre les δD et les âges d'exposition semblent indiquer qu'il n'y a pas de D produit par les réactions de spallation ou du moins que la contribution de la spallation est minimale. Les fortes valeurs mesurées résulteraient donc, pour Greenwood et coauteurs, soit d'un processus d'échappement hydrodynamique de l'hydrogène tel qu'un dégazage ou une diffusion d'hydrogène (bien que l'absence de corrélation entre les valeurs de δD et $[\text{H}_2\text{O}]$ rende difficile cette hypothèse), soit d'un apport externe en matériel cométaire riche en D très tôt dans l'histoire de la Lune, i.e. avant la solidification de la croûte.

En 2012, Liu et coauteurs sont les premiers à s'intéresser aux agglutinats de la fraction fine du régolithe. Les mesures, réalisées sur des grains polis, donnent des valeurs de δD comprises entre $-844 \pm 40\text{‰}$ et $4206 \pm 134\text{‰}$, dont la majorité est inférieure à -550‰ . En utilisant l'âge d'exposition des agglutinats, ces auteurs arrivent à la conclusion que la majorité du D est expliqué par les réactions de spallation et que par conséquent, les H du vent solaire s'implantent efficacement dans les grains d'agglutinats du régolithe. Ces OH, quantifiés par FTIR, peuvent être transférés, par « jardinage » et fonte liés au bombardement micrométéoritique, dans les verres des agglutinats. Cependant, le nombre de D produit par spallation estimé à partir du taux de production (Merlivat *et al.*, 1976) et de l'âge de l'échantillon n'est pas assez important dans certains des échantillons (cf. figure 3.13). En prenant le problème de l'autre côté, si on estime l'âge des grains en considérant que tout le D provienne effectivement de la spallation, certains grains ont des âges allant jusqu'à 14 Ga, ce qui n'est pas possible. Liu et al concluent alors que (i) soit le taux de production de D par spallation a été fortement sous-estimé; (ii) soit il existe une

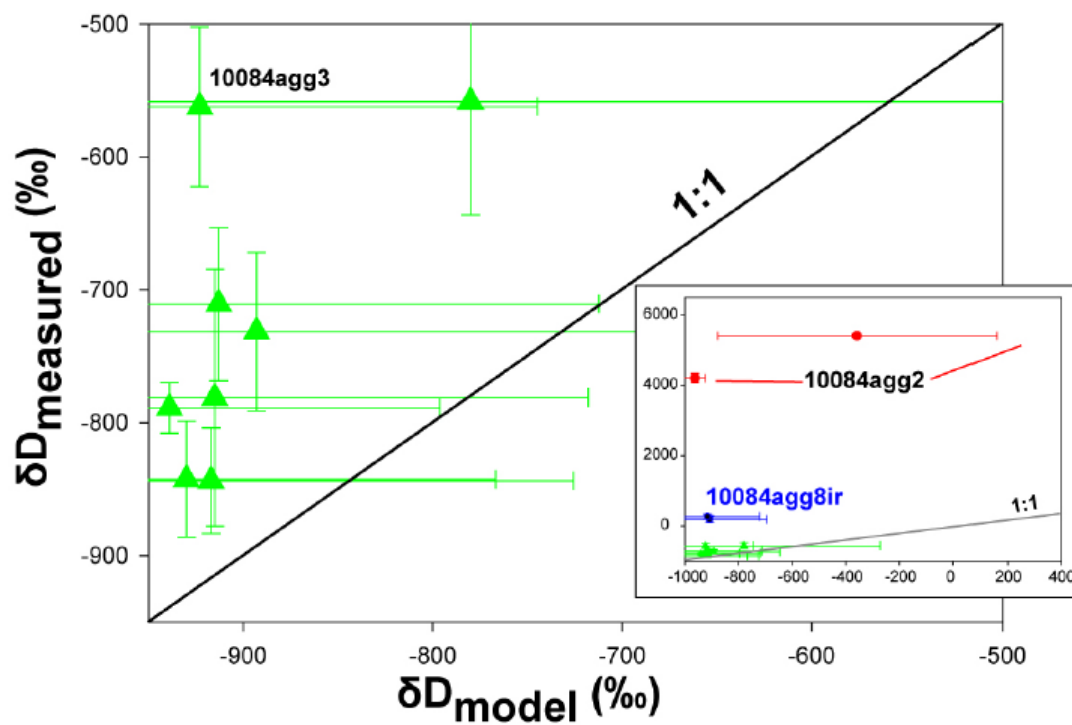


FIGURE 3.13 – Calibration entre le D/H mesuré dans les grains d’agglutinats et le D/H estimé à partir de l’âge et du taux de production de D par réactions de spallation de Merlivat. Plusieurs valeurs ne matchent pas avec la droite de pente 1, indiquant un surplus de D non solaire ou une sous-estimation du taux de production (Liu *et al.*, 2012)

autre source de D, i.e. de l'eau primitive ou exogénique, ajoutée par impact de météorites et/ou comètes. Par cette étude, Liu et al concluent également que plus un sol à un âge d'exposition importante à la surface, plus il aura été soumis au vent solaire : il sera donc plus riche en OH/H₂O.

Tartèse et al (2013) mesurent une gamme de δD allant de 200 à 1000 ‰ dans des apatites de mare basaltique. Ils interprètent ces valeurs comme une conséquence du dégazage de H par H₂ des basaltes en partant d'une source initiale ayant un δD de 100‰ et dont la teneur en eau serait de 45-450 ppm H₂O. Les taux de dégazage sont estimés à 85-99% en fonction des valeurs de δD mesurées. L'un des arguments en faveur de cette hypothèse de dégazage est la nature réduite du magma lunaire, ce qui en fait un environnement propice au dégazage de H₂. Cette hypothèse implique également que le manteau lunaire soit de valeur chondritique initialement. Ces résultats sont également étayés par les études de Barnes et al. (Barnes *et al.*, 2013, 2014).

Saal et al (2013) interprètent les valeurs de 1200 ppm H₂O et $\delta D +187$ ‰ dans les inclusions vitreuses des olivines contenues dans des verres volcaniques comme une limite basse pour la teneur en eau du magma et une limite haute pour la valeur de de l'eau primitive, respectivement, car ils considèrent ces inclusions comme ayant échappé au dégazage durant les éruptions volcaniques.

Fueri et coauteurs (2014) sont également en accord avec un processus de dégazage créant un fort fractionnement isotopique de l'hydrogène car leurs mesures montrent une très nette corrélation entre δD et [H₂O] (cf figure 3.14). De plus, ces auteurs estiment que la contribution du D cosmogénique produit par spallation n'est que de $\leq 17\%$, faisant du dégazage le processus majeur expliquant les fortes valeurs de δD (i.e. jusqu'à 809 ‰). L'intérêt de l'étude réalisée par Fueri et al. est d'avoir couplé les mesures par sondes ioniques des teneurs en eau et δD des grains avec les analyses sur les gaz rares réalisées par extraction laser CO₂ et spectrométrie de masse statique. Les gaz rares provenant du vent solaire ou produits par les rayonnements cosmiques n'ont pas les mêmes compositions isotopiques ce qui permet de les distinguer et de soustraire les contributions exogènes au constituant lunaire.

En conclusion de cette revue bibliographique, toutes les valeurs mesurées montrent une gamme de valeurs extrêmes en D/H, jamais mesurées dans notre Système Solaire. Plusieurs explications peuvent être utilisées pour comprendre ses valeurs mais aucun consensus n'a vraiment été trouvé. Les réactions de spallation qui produisent du D semblent un bon argument aux excès de D, bien que de nombreux problèmes se posent : l'âge d'exposition ne permet pas d'expliquer tout le D (Liu *et al.*, 2012), et d'autre part cette spallation n'est pas toujours prise en compte. Plusieurs études ne prennent pas en compte cette correction, par exemple comme Greenwood et al (2011) qui considèrent, vu les âges des échantillons, que la contribution de la spallation est négligeable par rapport aux autres apports comme les comètes. Liu et al. ont suggéré l'idée que le taux de production était sous-estimé. On peut se poser la question de savoir comment estimer la spallation d'une autre façon, afin de s'affranchir d'un autre modèle et d'avoir alors recours uniquement à des mesures. Ce que l'on peut retenir, c'est que la quasi-totalité des études faites sur les minéraux provenant du manteau lunaire, que cela soit en provenance de

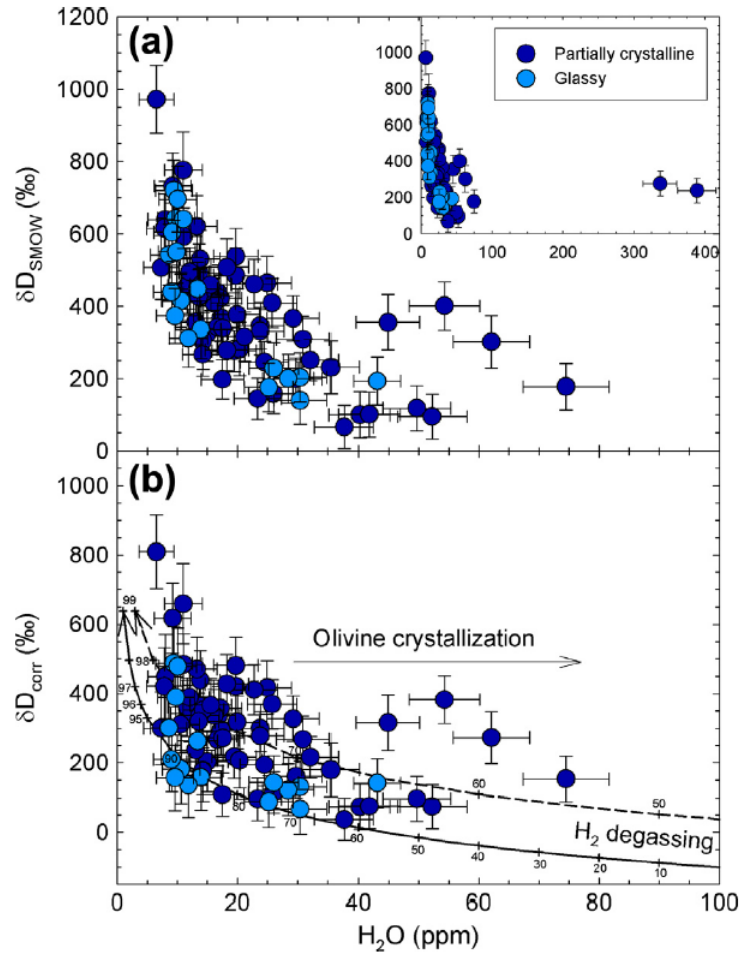


FIGURE 3.14 – Corrélation entre δD et $[H_2O]$ indiquant un dégazage de H_2 (Fueri *et al.*, 2014)

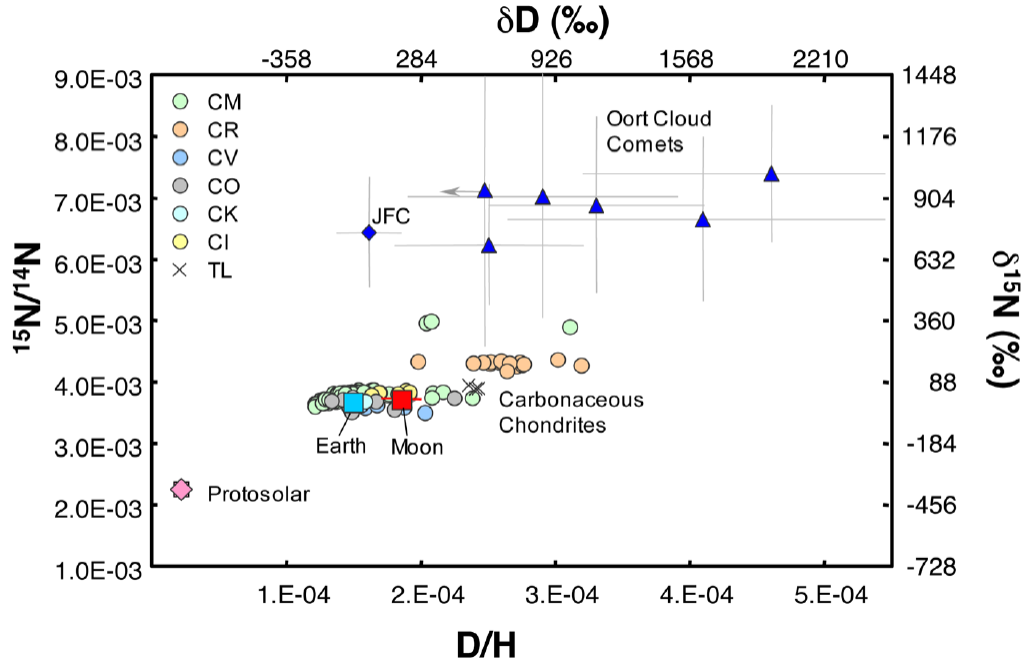


FIGURE 3.15 – Comparaison des rapports D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ entre la Lune, la Terre et les chondrites

mare ou de highlands, donnent une valeur chondritique à l'eau du manteau lunaire, impliquant une probable origine commune de l'eau terrestre et lunaire.

3.5.3 Implications sur l'origine de l'eau et la possibilité d'une origine terrestre de l'eau lunaire

Un autre élément à ajouter à cet ensemble est relatif à l'isotopie de l'oxygène. En effet, la Lune et la Terre ont des rapports isotopiques entre ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O qui sont les mêmes à 0.0005% près (Wiechert *et al.*, 2001). Or les objets tels que Mars, les différents types de chondrites et la Terre ont tous des rapports isotopiques de l'oxygène différents. Une théorie avancée pour expliquer cette similarité permet également d'expliquer la présence d'eau « terrestre » dans le manteau lunaire. Il s'agirait d'un échange turbulent de volatiles entre la Lune et la Terre, très peu de temps après l'impact, permettant une rééquilibration isotopique en oxygène entre les deux corps (Pahlevan & Stevenson, 2007) et également un possible apport d'eau de la Terre à la Lune. Cependant, une nouvelle étude sur l'isotopie de l'oxygène lunaire tend à révéler une légère différence entre la Terre et la Lune (Herwartz *et al.*, 2014).

De plus, les mesures de compositions isotopiques en N (Marty *et al.*, 2003) combinées avec les valeurs de D/H (Saal *et al.*, 2013) de la Lune sont dans la gamme des valeurs chondritiques et

indiquent fortement une origine commune de l'eau terrestre et lunaire, provenant des chondrites (cf. figure 3.15). D'autres compositions isotopiques telles que le silicium (Armytage *et al.*, 2012; Fitoussi & Bourdon, 2012), le tungstène (Touboul *et al.*, 2007) ou bien le titane (Zhang *et al.*, 2012), le chrome (Shukolyukov and Lugmair, 2000) montrent également des similarités entre la Terre et la Lune. Ces similarités étayent le scénario de Pahlevan et Stevenson (2007) et s'accordent pour une eau lunaire d'origine terrestre. De plus, un nouveau modèle d'impact pourrait réfuter l'effet dominant de l'échappement hydrodynamique de l'hydrogène lors de la formation de la Lune, indiquant alors que l'hydrogène n'aurait pas été perdu mais que H₂O pourrait effectivement provenir initialement de la Terre (Visscher & Fegley, 2013).

Le problème est de savoir comment cette eau est restée dans la Lune au moment où de très gros impacts ont du se produire (Chambers, 2006). Les gros objets ont pu retenir leur eau dans leur atmosphère mais la gravité faible de la Lune ne lui permet pas de garder une atmosphère (Albarède, 2009). Une façon d'échapper à ce problème de maintien d'eau est donc d'envisager que l'eau lunaire soit arrivée après la formation de la Lune mais lorsqu'elle était encore partiellement fondue car les roches analysées ont des âges de l'ordre 3.4-3.8 Ga pour les verres volcaniques et 2.86-3.94 Ga, laissant donc libre un champ de temps pour invoquer un apport par matériel chondritique. Finalement avec les dernières mesures de Hui (2013) dans les plagioclases des anorthosites, ce champ de possibilités se réduit fortement car les anorthosites sont 350 Ma plus vieilles que les autres roches et il faudrait donc que l'eau soit arrivée au moment de l'océan magmatique lunaire, laissant une période de temps d'environ 60-100 Ma (Touboul *et al.*, 2007).

Cependant, les données sur les éléments sidérophiles et les PGEs (groupe d'éléments platines) indiquent que le taux de matériel chondritique apporté a été trop faible pour expliquer les teneurs en eau suggérées pour le manteau lunaire (Day *et al.*, 2007). Sur Terre, il a été estimé que la Terre a reçu 1% du bombardement tardif de chondrites (Chou, 1978) alors que pour la Lune, d'après les mesures de Day *et al.* (2007), la Lune en a reçu 0.015% c'est-à-dire 40 fois moins. Aussi, aucun modèle n'explique les budgets d'éléments volatiles et sidérophiles ainsi que les compositions isotopiques de la Terre et de la Lune par un apport tardif (Halliday, 2013; Marty, 2012). Une des seules solutions serait donc que l'eau lunaire soit d'origine terrestre (Saal *et al.*, 2013).

Enfin, cette eau juvénile est encore un sujet de débat car certains auteurs actent pour une lune dépourvue d'eau sur la base d'étude d'éléments volatiles comme le zinc, le chlore, le rubidium et le potassium dans les échantillons magmatiques (Sharp *et al.*, 2010; Paniello *et al.*, 2012; Albarède *et al.*, 2013).

3.6 Problématiques

La question de l'origine de l'eau sur la Lune est actuellement au centre des débats. De plus, la présence d'eau dans la Lune à l'échelle globale est toujours controversée. Plusieurs sources d'eau

sont envisagées : terrestre, chondritique, cométaire ou solaire. La mesure du D/H dans les sols lunaires peut donc permettre d'identifier et de quantifier les sources d'eau. Cependant un des grands problèmes de cette mesure est l'estimation de la contribution de la spallation. Plusieurs études (Saal *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2012) ont émis l'hypothèse que le taux production du D par spallation (Merlivat *et al.*, 1976) pouvait être sous-estimé. Ainsi, utiliser une autre signature des réactions de spallation peut nous permettre d'être indépendant du modèle de taux de production. L'étude de l'origine de l'eau des sols lunaires fait l'objet du chapitre 7.

Toutes les études présentées dans cette thèse ont été réalisées avec le NanoSIMS du Muséum National d'Histoire Naturelle. Le chapitre suivant détaille le fonctionnement de cette sonde ionique et le chapitre 5 présente le développement effectué sur la quantification des teneurs en eau.

Deuxième partie

Partie Instrumentale

Chapitre 4

Le NanoSIMS

Le NanoSIMS est un spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometer). La spectrométrie de masse à ions secondaires est une technique développée au début des années 60 par R. Castaing et G. Slodzian de l'Université d'Orsay (Castaing & Slodzian, 1962). Le principe de cette technique est l'analyse des ions secondaires émis par l'échantillon lorsqu'il est soumis à un bombardement d'ions primaires. Le NanoSIMS 50L a été conçu à l'origine par G. Slodzian à l'Université d'Orsay et développé par l'entreprise CAMECA. Cet instrument allie la technique de mesure *in situ* à une très grande résolution spatiale (jusqu'à 50 nm), ce qui en fait sa particularité. Le NanoSIMS a la capacité de détecter la plupart des éléments de la table périodique, dans un vaste domaine de matériaux solides. Les cosmochimistes ont été parmi les premiers à utiliser la très haute résolution spatiale du NanoSIMS pour des mesures isotopiques dans les grains présolaires (Messenger *et al.*, 2003).

4.1 Principe d'un spectromètre de masse à ions secondaires

Le fonctionnement d'un spectromètre de masse à ions secondaires est lié à deux notions : la pulvérisation d'ions sur une surface et l'ionisation d'atomes d'une surface. En effet, quand un échantillon solide est pulvérisé par des ions primaires dont l'énergie est de quelques keV (16 keV dans le cas du NanoSIMS), des cascades de collisions atomiques sont provoquées par la pénétration des ions primaires dans l'échantillon. On assiste alors à une pulvérisation de la surface (cf. figure 4.1) : des particules sont éjectées de la surface de l'échantillon et une partie de ces particules émises par la surface est ionisée. Le principe du spectromètre de masse est d'analyser ces ions secondaires qui apportent des informations sur la chimie élémentaire et isotopique de l'échantillon. Cependant, cette méthode n'est pas absolue du fait des rendements d'ionisation qui peuvent varier en fonction de nombreux paramètres. Cette technique d'analyse est une méthode destructive à petite échelle.

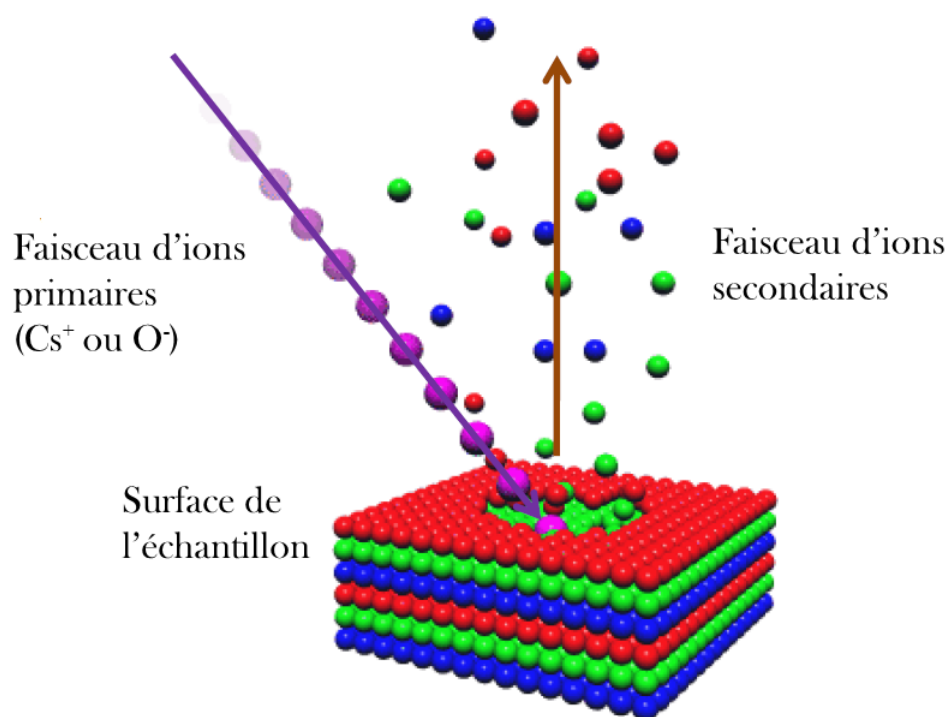


FIGURE 4.1 – Principe de pulvérisation : Un faisceau d'ions primaires incident sur la surface de l'échantillon éjecte des ions secondaires.

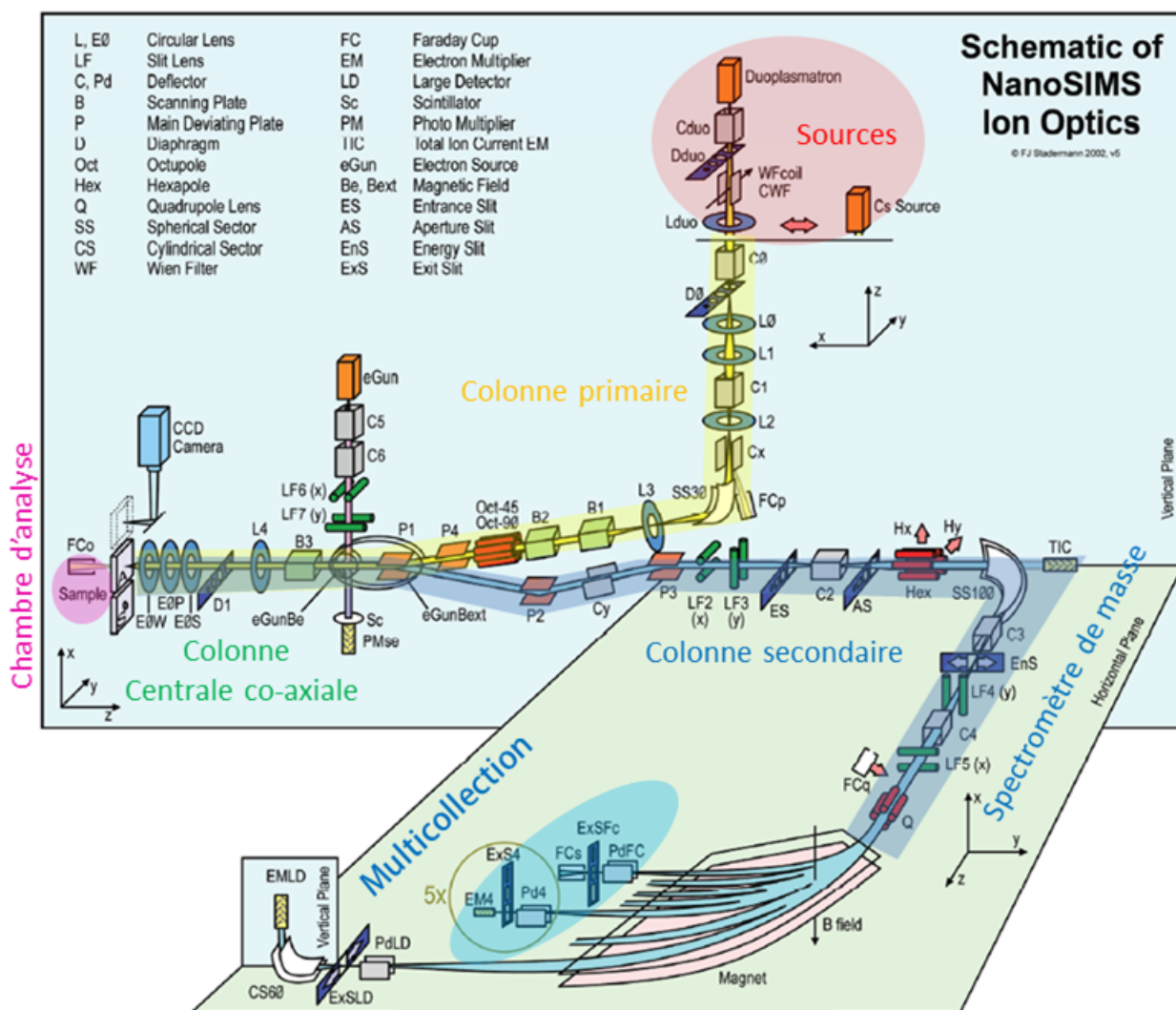


FIGURE 4.2 – Schéma du NanoSIMS et de ses différents composants

4.2 Principe de fonctionnement

La figure 4.2 schématise les différents composants des différentes parties du NanoSIMS. Le NanoSIMS se compose d'une optique primaire et d'une optique secondaire. L'optique primaire est composée de : la source, la colonne primaire, la colonne centrale et coaxiale. Les deux premières parties sont utilisées par le faisceau d'ions primaire tandis que la dernière est commune aux faisceaux d'ions primaires et secondaires. Le faisceau d'ions secondaires part de la chambre de l'échantillon et passe par la colonne centrale et coaxiale, la colonne secondaire, le spectromètre de masse et arrive aux détecteurs. Toutes ces parties correspondent à l'optique secondaire du NanoSIMS. La source produit les ions primaires qui sont accélérés et focalisés par les colonnes primaire et centrale coaxiale sur l'échantillon. Les ions secondaires sont accélérés et focalisés par la colonne secondaire jusqu'au spectromètre de masse ou ils sont séparés en fonction de leur masse. Enfin, ils sont collectés par les détecteurs de la multicollecion.

4.2.1 Optique primaire

Sources

Il existe deux sources possibles : la source césium qui crée des ions positifs et la source oxygène, appelée duoplasmatron (duo), qui crée des ions négatifs. Comme les ions primaires et secondaires se côtoient dans la colonne centrale et coaxiale, ils sont donc nécessairement de signe opposé. Le choix de la source s'impose en fonction des éléments à mesurer. En effet, certains atomes ou molécules ne s'ionisent pas ou très peu sous une source positive ou négative. Chaque passage d'une source à l'autre nécessite de recentrer les sources, il n'est donc pas possible de changer de source en cours d'analyse.

Pour créer les ions Cs^+ , de la vapeur de Cs est générée à partir d'une pastille de chromate ou carbonate de césium chauffée à 400 °C. En contact avec une plaque de tungstène à 1100°C, ces atomes s'ionisent positivement (Slodzian *et al.*, 1991). Pour le duo, de l' O_2 gazeux est introduit à basse pression. La création d'un arc magnétique dans le duo produit un plasma générant des ions négatifs O^- et O_2^- . Ces ions sont ensuite filtrés en fonction de leur masse à l'aide du filtre de Wien.

Colonne primaire

Une fois les ions primaires créés, ils passent dans la colonne primaire qui est composée de lentilles : L0, L1, L2 et de défecteurs C0, C1 et Cx. Un défecteur est un système composé de deux plaques parallèles ayant une différence de potentiel entre elles. Cela permet de diriger les ions dans une direction préférentielle. Une lentille a pour but de focaliser le faisceau pour éviter sa dispersion. Elles peuvent être de type électrostatique (les lentilles notées L) ou de type unipotentielle (les lentilles notées LF). Dans ce cas elles sont composées de deux éléments sur lesquels une différence de potentiel est appliqué pour focaliser le faisceau dans une direction du

plan, ce pourquoi deux paires de lentilles se suivent. Pour régler l'intensité du courant primaire, L0 et L1 sont utilisés ainsi que C0, C1 pour aligner le faisceau dans le plan (x,y). Une façon de régler le courant primaire peut être d'utiliser uniquement L1 et C1 (i.e. C1x et C1y), et de les régler jusqu'à un maximum qui correspond à « l'alignement idéal » de C1. Puis, en faisant varier uniquement L1, on choisit l'intensité du courant primaire souhaitée sur l'échantillon. Il est important de noter que l'intensité du courant primaire sur l'échantillon dépend (i) du réglage de la colonne primaire et (ii) du diamètre du diaphragme d'ouverture D1, placé dans la colonne coaxiale. Cette intensité de courant sur l'échantillon peut être mesurée grâce à la cage de faraday Fco, qui vient se mettre à la place de l'échantillon. L'intensité du courant primaire à la sortie de la colonne primaire est mesurée par la cage de faraday Fcp (atteint grâce au déflecteur Cx) et possède des valeurs quasi-constantes : environ 30nA pour la source Cs et supérieures à une centaine de nA pour la source d'oxygène. Une fois la colonne primaire passée, les ions primaires sont déviés par SS30 vers la colonne centrale coaxiale.

Colonne centrale coaxiale

Cette colonne accélère et focalise les ions primaires provenant de la colonne primaire vers l'échantillon situé dans la chambre d'analyse. Chaque position du faisceau sur l'échantillon correspondra à un pixel de l'image (cf section 4.3.1). La première partie de cette colonne, la partie centrale, est constituée d'une lentille L3, de déflecteurs B1, B2 et B3, d'un octopole Oct45-Oct90 et de deux plaques de déviation P1 et P4. La deuxième partie de cette colonne, la partie coaxiale, est constituée de la lentille L4, du diaphragme d'ouverture D1 et des électrodes EOS, EOP et EOW.

Dans la zone centrale, les déflecteurs permettent la constitution de l'image en induisant le balayage du faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon. L'octopole agit sur l'astigmatisme et donne une forme circulaire au faisceau primaire. Les plaques de déviation permettent au faisceau primaire d'arriver perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La colonne coaxiale accélère les ions primaires de 8 à 16 keV et focalise le faisceau primaire. La résolution spatiale du NanoSIMS, correspondant à la taille du faisceau primaire, atteinte dans les meilleures conditions est de 50 nm pour une source Cs et de 200 nm pour une source O. Cette colonne étant commune aux ions primaires et secondaires, elle sert également à accélère les ions secondaires provenant de l'échantillon.

Un canon à électrons (Egun) a été ajouté de façon perpendiculaire à la colonne centrale coaxiale. Ce canon génère des électrons, qui sont dirigés et focalisés grâce aux lentilles LF6 et LF7 et aux déflecteurs C5 et C6 vers la colonne centrale. Ces électrons sont alors envoyés sur la surface de l'échantillon pour compenser l'accumulation de charges positives liée à l'émission des ions secondaires négatifs créant un déficit de charges, lors de l'utilisation de la source Cs.

4.2.2 Optique secondaire

Colonne secondaire

Les ions secondaires émis de la surface de l'échantillon par pulvérisation induite par les ions primaires forment le faisceau d'ions secondaires. Ce faisceau passe également dans la colonne coaxiale puis est dévié dans la colonne secondaire au niveau du déflecteur P1 qui sépare les ions secondaires des ions primaires. Cette colonne secondaire a pour but de focaliser le faisceau secondaire vers la fente d'entrée du spectromètre de masse par l'action de déflecteurs et de lentilles agissant dans le plan (x, y) : les déflecteurs P1, P2, P3 et la lentille LF2 dans le plan x , le déflecteur Cy et la lentille LF3 dans le plan y . Cette optique secondaire est nécessaire pour ajuster les dimensions spatiales et angulaires du faisceau d'ions secondaires avant son entrée dans le spectromètre de masse.

Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse du NanoSIMS est un système à double focalisation couplant la focalisation angulaire et énergétique grâce au couplage d'un secteur électrostatique (SS100) et d'un secteur magnétique (noté magnet dans le schéma 4.2). A l'action de ces deux secteurs s'ajoutent le quadrupole Q, deux lentilles LF4 et LF5, deux déflecteurs C3 et C4 et trois fentes ES, AS et EnS. L'ensemble permet de focaliser et trier les ions secondaires en énergie et en masse.

La fente d'entrée ES du spectromètre de masse est un diaphragme de forme rectangulaire possédant 5 tailles situé dans le plan focal (Y, Z) du secteur électrostatique. La fermeture de la fente d'entrée permet de limiter l'extension spatiale du faisceau et son étalement latéral en énergie avant d'arriver au niveau des secteurs électrostatique et magnétique. La fente d'ouverture As, elle aussi avant les deux secteurs couplés, possède également 5 tailles de forme rectangulaire. Elle limite l'extension angulaire du faisceau secondaire. Ces deux fentes permettent de rendre le faisceau plus net, en limitant les aberrations, et améliorent la résolution en masse.

Après ces deux fentes, le faisceau secondaire passe dans le secteur électrostatique SS100 dont l'angle de courbure est de 90° et le rayon de 100 mm. Il est formé de deux plaques concentriques entre lesquelles se forme un champ électrostatique E à l'aide de la mise sous tension du secteur. La force électrostatique résultante va dévier les ions selon leur charge et leur énergie cinétique. On peut exprimer le rayon de courbure d'un ion secondaire selon :

$$r = \frac{2 \times Ec}{q \times E} \quad (4.1)$$

avec r le rayon en m, Ec l'énergie cinétique de l'ion en J, q la charge de l'ion en C et E le champ électrostatique.

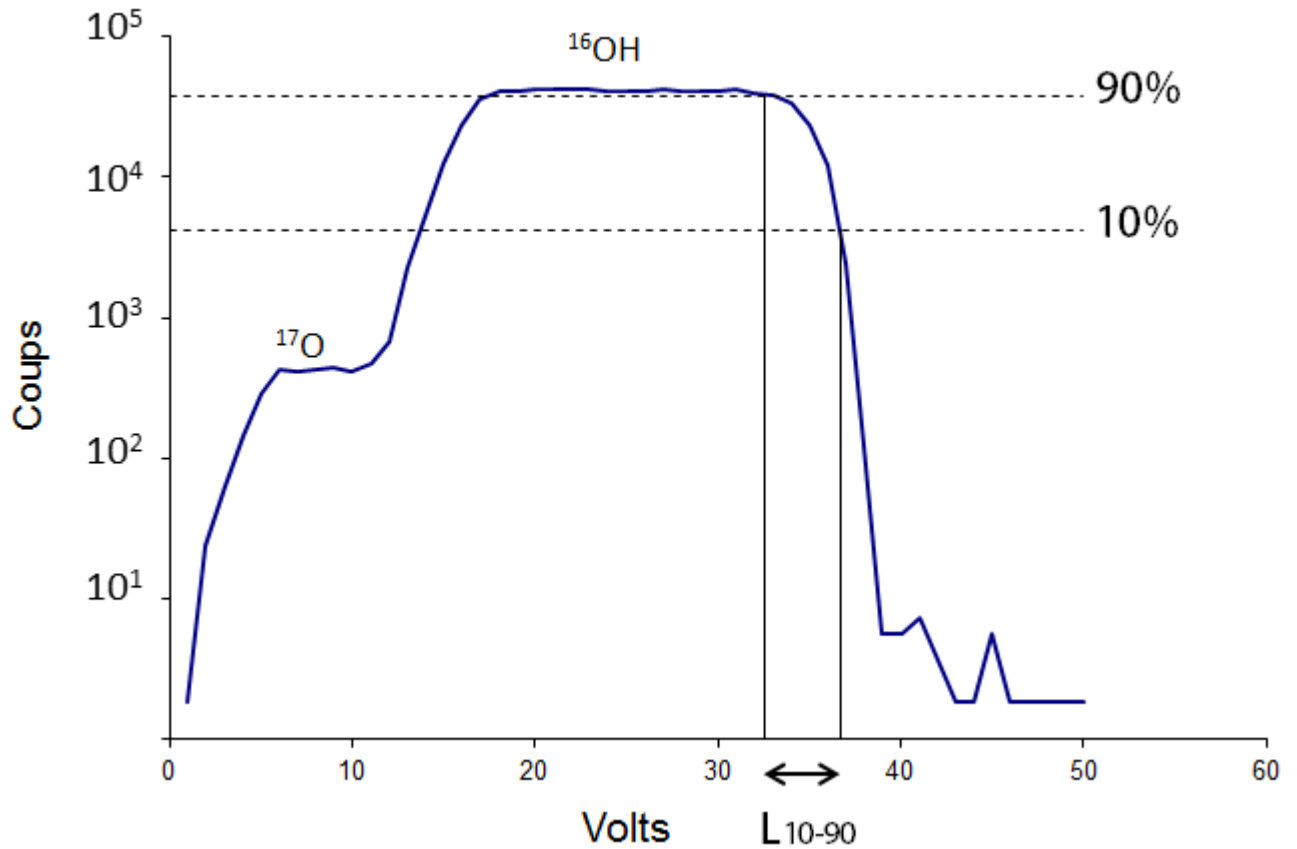


FIGURE 4.3 – Spectre de la masse 17 obtenu au NanoSIMS sur le verre basaltique DR15. Deux pics sont identifiables : ^{17}O et ^{16}OH . L10-90 correspond à la largeur du pic contenant 80% de l'intensité du faisceau, i.e. entre 10% et 90%.

Placée en sortie de SS100, la fente en énergie EnS, limite la largeur des bandes d'énergie du faisceau. Les lentilles et défecteurs C3, LF4, C4, LF5 et le quadrupole Q centrent et focalisent le faisceau dans le plan focal avant son entrée dans le secteur électromagnétique.

De la même façon que le secteur électrostatique, le secteur magnétique possède un rayon de courbure de 500 mm et produit un champ magnétique B. La force magnétique résultante va dévier les ions selon leur rapport masse sur charge et leur énergie cinétique. Le rayon r d'un ion secondaire, résultant de cette déviation magnétique, est de :

$$r = \frac{m \times v}{q \times B} \quad (4.2)$$

avec m la masse en uma, v la vitesse en m.s^{-1} , q la charge en C et B le champ magnétique.

Le NanoSIMS possède une haute résolution de masse. Le pouvoir de résolution de masse, noté MRP, est la capacité de l'instrument à séparer deux masses voisines comme par exemple ^{17}O et ^{16}OH , tous deux de masses 17 (cf. figure 4.3). Cela correspond au rapport masse sur écart des masses :

$$MRP = \frac{M}{\Delta M} \quad (4.3)$$

Pour une masse donnée, il faut donc atteindre une certaine valeur de MRP afin de séparer correctement les masses et ne pas avoir d'interférences dans les mesures. La plupart des composants du spectromètre de masse influent sur cette résolution de masse. Le NanoSIMS calcule la MRP en se basant sur la forme des spectres de masse :

$$MRP = \frac{R}{4 \times L_{10-90}} \quad (4.4)$$

avec R le rayon du trajet circulaire d'un ion à travers le champ magnétique uniforme et L_{10-90} la largeur contenant 80% de l'intensité totale du faisceau (i.e. entre 10% et 90% - cf. figure 4.3).

Multicollection

La multicollection est composée de 5 détecteurs, dont un fixe et 4 amovibles. Avant chaque détecteur, une paire de plaques parallèles permet de balayer la masse après la fente de sortie ExS. Ces détecteurs sont composés de multiplicateurs d'électrons EM. L'ion sortant du secteur magnétique impacte une première dynode. Une dynode consiste en une électrode servant de substrat à un film de matériau sélectionné pour ses capacités d'émission secondaire : l'ion incident transfère son énergie à d'autres électrons du film émissif, qui est en contact avec le vide. Ces électrons secondaires vont se multiplier par impact sur des dynodes successives. Le courant final est converti en signal électrique pris en charge par un système d'acquisition. Une correction est effectuée au niveau du nombre de coups détectés car il existe un temps de latence (dead time) des détecteurs qui fait qu'ils sous-estiment le nombre de coups. Ce temps de latence est de 44ns dans nos analyses.

4.3 Format des données

Plusieurs modes d'analyses sont possibles avec le NanoSIMS telles que le mode image et le mode ponctuel. Les résultats sont traités avec le logiciel LIMAGE développé par Larry Nittler (Nittler & Alexander, 2003).

Le mode image consiste à obtenir une image chimique pour chaque détecteur, i.e. chaque masse choisie, par balayage du faisceau primaire à la surface de l'échantillon. Un cycle correspond à une image dont on définit (i) la taille en μm^2 , (ii) le nombre de pixels correspondant à la résolution (i.e. 64×64 , 256×256 ou 516×516 pixels), (iii) le temps de comptage en ms/px correspondant au temps passé par le faisceau sur chaque pixel (qui varie essentiellement entre 1 et 10ms/px). Ainsi pour une masse donnée, donc une image, chaque pixel contient une information sur le nombre d'ions secondaires collectés. Une échelle de couleur est utilisée pour représenter les

valeurs acquises. Afin d'avoir une bonne statistique de comptage, plusieurs cycles sont enregistrés et sommés. On obtient donc une image totale pour chaque masse correspondant à l'accumulation des cycles. Il est possible de combiner deux images pour imager un rapport, isotopique par exemple. Le très grand intérêt de ce mode image est la possibilité d'avoir sur une même image, deux zones différentes afin d'étudier leur hétérogénéités chimiques et/ou isotopiques.

Le mode ponctuel peut être utilisé dans le cas d'une surface homogène où l'image n'a que peu d'intérêt et en cas d'utilisation de fort courant primaire où la résolution spatiale n'est pas assez bonne pour obtenir une image correcte. La valeur acquise correspond à la somme des pixels et des cycles. En observant les valeurs acquises à chacun des cycles sans les sommer, on obtient alors des profils en profondeur.

Il est possible d'estimer le taux d'érosion de l'échantillon à l'aide de l'équation :

$$Taux_{\text{érosion}} = \frac{Aire \times Profondeur}{I_p \times Nb_{\text{cycles}} \times Durée_{\text{cycles}}} (nm \cdot \mu m^2 / nA/s) \quad (4.5)$$

Avec l'aire en μm^2 , la profondeur creusée en nm (mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique AFM), I_p le courant primaire en nA et la durée du cycle en s.

4.4 Echantillons

4.4.1 Préparations d'échantillons

Standards

Les standards ont été montés sur des cylindres d'aluminium de 1 cm. Le montage a été effectué de façon à réduire au maximum la contribution de résine appelée epoxy, notre but étant de déterminer les teneurs en eau ainsi que les rapports isotopiques de l'hydrogène. En effet, l'epoxy est très riche en hydrogène terrestre. Une grande part de ce travail de thèse à porter sur la minimisation de la contamination terrestre (cf. chapitre 5). Dans chaque cylindre d'aluminium (une pour chaque famille de standards), 4 trous de 2 mm de diamètre ont été forés. Les standards ont été coulés avec de l'epoxy dans chacun de ses trous. Ce montage limite le dégazage de l'epoxy dans la chambre d'analyse. Les cylindres d'aluminium sont ensuite polis. Le polissage s'effectue sur des papiers abrasifs successifs, avec des granulométries de carbure de silicium décroissants. Ensuite, le polissage se fait en utilisant de la poudre à diamant de $1\mu m$ puis $0.25\mu m$ pour obtenir une surface plane. Ils ont été métallisés soit à l'or soit au carbone.

Chondrites

Les sections de chondrites étudiées sont principalement sous la forme de sections polies dans de epoxy, formant des cylindres de 2.5 cm (1 pouce) de diamètre qui est la taille standard. Ces sections sont métallisées au carbone pour permettre l'observation au microscope électronique à



FIGURE 4.4 – Exemple de deux portes échantillons : BIOLOGY à gauche et GEOLOGY à droite. Le porte échantillon BIOLOGY comporte 8 sections de 1 cm de diamètre, utilisé pour les échantillons lunaire et le porte échantillon GEOLOGY comporte 5 sections de 1 cm de diamètre et 1 section de 2.5 cm, utilisé pour les sessions avec chondrites.

balayage. Deux sections de la météorite Paris ne sont pas montées dans de l'époxy afin d'éviter la contamination en hydrogène qu'entraîne ce type de montage. Elles sont collées sur des disques métalliques de la taille de 2.5 cm également. Sans epoxy, le polissage de ce type d'objet est rendu difficile car l'époxy a pour but de maintenir la section de chondrite en un bloc.

Echantillons lunaires

Les échantillons du régolithe lunaires se présentent sous la forme de grains dont le diamètre est principalement inférieur à 200 μm . Pour chaque échantillon, un plot d'aluminium a été préparé. Une feuille d'indium a été pressée sur le cylindre puis quelques grains (une dizaine) ont été déposés sur la feuille et le tout a été pressé. Ainsi, les grains ont préservés leur « couche externe » du polissage et la contamination terrestre a été minimisée au maximum en évitant l'utilisation de l'époxy.

4.4.2 Introduction des échantillons dans le NanoSIMS

Les portes échantillons du NanoSIMS sont adaptés aux sections de 2.5 cm et de 1 cm (cf figure 4.4). Une fois les échantillons placés sur le porte échantillon, celui-ci est introduit dans la chambre d'analyse. Pour maintenir un vide poussé dans la chambre d'analyse (inférieur à 1×10^{-9} Torr),

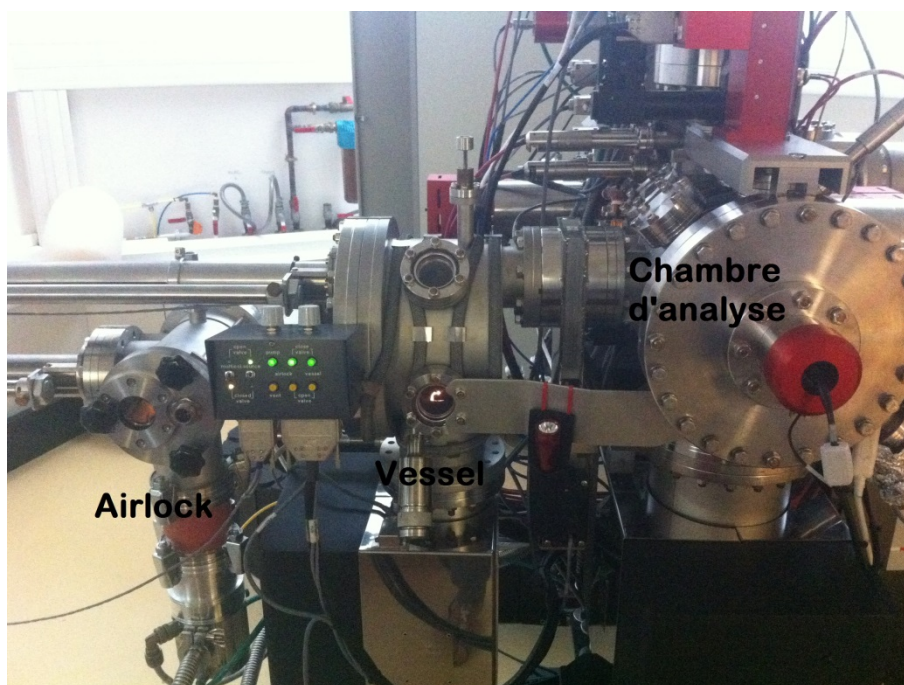


FIGURE 4.5 – Photo de l'air lock (gauche) où l'on introduit le porte échantillon, du vessel (milieu) et de la chambre d'analyse (droite) du NanoSIMS.

l'échantillon passe par deux autres sas avant d'arriver dans la chambre d'analyse (cf. figure 4.5). Le premier est l'Airlock. Ce sas d'introduction permet de faire dégazer l'échantillon jusqu'à obtenir une valeur de vide d'environ 10^{-7} - 5×10^{-8} Torr. Il est donc bien souvent nécessaire d'introduire un échantillon une semaine avant la session d'analyse. Une fois ce vide atteint, on peut placer le porte échantillon dans le deuxième sas qui est le Vessel où l'on peut stocker jusqu'à 8 portes échantillons. Pour se repérer sur l'échantillon, on dispose d'une caméra CCD qui permet également de régler la distance focale de l'échantillon.

Chapitre 5

Détermination de la contamination en OH des mesures de teneur en eau avec le NanoSIMS

5.1 Introduction au problème

Le NanoSIMS offre des possibilités d'imager la surface d'un échantillon à très petite échelle avec une très grande résolution spatiale. Ceci est très appréciable pour des échantillons hétérogènes, tels que les météorites, permettant de distinguer les différentes phases et minéraux et de les analyser indépendamment. Un des principaux enjeux des mesures réalisées avec le NanoSIMS pour cette thèse est la quantification de la teneur en eau des échantillons analysés (i.e. météorites et grains lunaires). Une estimation précise de la teneur en eau des échantillons est nécessaire, surtout lorsqu'il s'agit de minéraux types anhydres, dont les concentrations sont inférieures à 0.1 pds % H₂O.

L'estimation de la teneur en eau se fait par le biais d'une calibration du rapport $\text{OH}^-/\text{Si}_{\text{mesuré}}^-$ versus $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_{2\text{vrai}}$, i.e. obtenu par d'autres méthodes d'analyses (FTIR). Pour cela, des standards terrestres sont utilisés afin de pouvoir déterminer ces droites de calibration (cf. figure 5.1). Un point important à noter est l'effet de matrice qui existe entre les différents types de minéraux. En effet, on observe des pentes totalement différentes, d'au moins un ordre de grandeur, entre les droites de corrélation des standards d'amphibole, de verres basaltiques ou bien de minéraux ferromagnésiens. Il est donc très important, lors des mesures sur un échantillon tel qu'une météorite, de bien identifier le minéral cible afin d'estimer correctement et précisément sa teneur en eau. Les droites de calibrations sont estimées en utilisant la régression linéaire avec le programme informatique R. Une calibration est nécessaire lors de chaque session d'analyses. Les erreurs sont

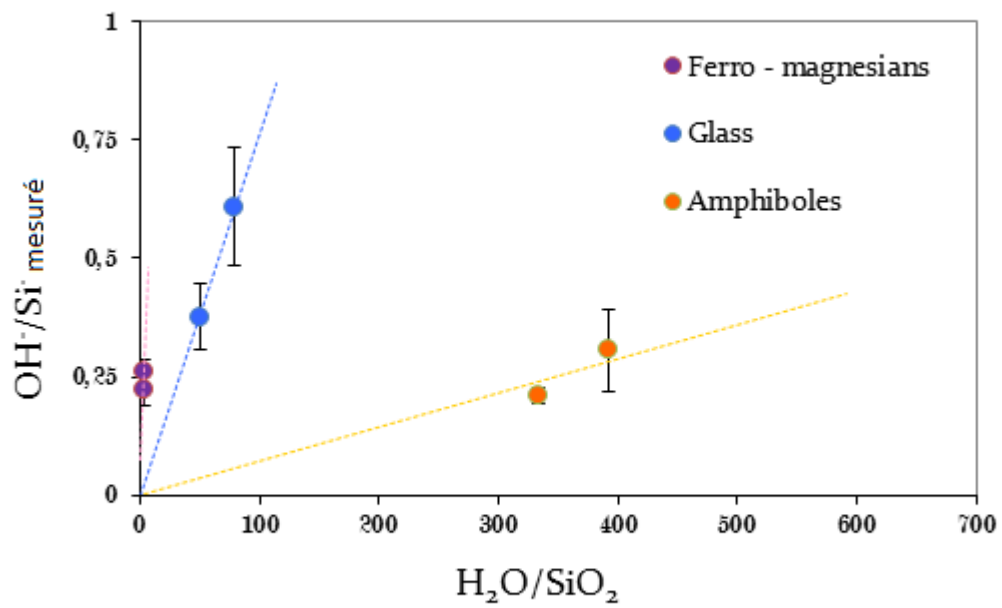


FIGURE 5.1 – Droites de calibration $\text{OH}^-/\text{Si}^-_{\text{mesuré}}$ en fonction $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_{2\text{vrai}}$ pour différents types de standards terrestres. Les barres d'erreur sont calculées à 2 sigmas.

calculées selon l'équation :

$$Erreur = [H_2O] = \sqrt{\left(\frac{Erreur(OH^-/Si^-)}{OH^-/Si^-}\right)^2 + \left(\frac{Erreur(pente)}{pente}\right)^2} \quad (5.1)$$

La contamination en OH dans le signal OH/Si provenant de l'échantillon est un réel problème pour une quantification précise de faible teneur en eau. De nombreux protocoles expérimentaux ont été développés pour réduire le bruit de fond en hydrogène dans les mesures de sondes ioniques tels que : la préparation sans epoxy des échantillons ; le chauffage de l'échantillon dans un four à 50°C avant son introduction dans la chambre d'introduction ; le dégazage de l'échantillon dans la chambre d'introduction plusieurs jours avant les analyses ainsi que le presputtering de la surface avant chaque analyse. Cependant, même en prenant toutes ces précautions nécessaires, il reste toujours une part de contamination non négligeable dans nos mesures du rapport OH/Si. Ceci est dû à la présence, dans la chambre d'analyse, de gaz résiduels tels que OH et H², qui sont fonction de la qualité du vide dans cette chambre. Ces gaz, et notamment OH, viennent s'adsorber à la surface de l'échantillon et augmenter le rapport OH/Si mesuré, conduisant ainsi à une surestimation de la teneur en eau de l'échantillon.

Le principal problème est lié à la technique d'analyse par image du NanoSIMS. En effet, les images se font en mode balayage du faisceau primaire sur la surface de l'échantillon. Entre chaque passage du faisceau primaire, chaque parcelle de la surface de l'échantillon est laissée à «l'air libre» de la chambre d'analyse où se trouvent les gaz résiduels. Ainsi, les groupements OH ainsi que les molécules H₂ se déposent et s'adsorbent à la surface de l'échantillon entre chaque passage du faisceau primaire, et viennent ajouter une contribution non négligeable au rapport OH/Si de l'échantillon. La part de la contamination peut donc engendrer des erreurs significatives sur ces quantifications de teneur en eau.

Le but de ce chapitre est de tester les paramètres analytiques utilisés (i.e. la taille de l'image, le courant primaire, le temps de comptage) et de déterminer lequel a le plus d'influence sur le rapport OH/Si. Ainsi nous pouvons proposer un protocole analytique sur les choix de paramètres analytiques à effectuer pour mesurer précisément de teneurs en eau au NanoSIMS en minimisant la part d'OH terrestre et en corrigeant nos mesures de teneurs en eau de cette part terrestre restante. Nous avons donc fait des tests sur un verre basaltique provenant de la ride sud indienne (DR15-1-1) avec le NanoSIMS pour voir l'influence de différents paramètres d'analyse sur le rapport OH⁻/Si⁻ mesuré. Chaque analyse faite avec des valeurs différentes de ces paramètres engendre des OH⁻/Si⁻ différents.

Une notion importante est le temps de vie d'une monocouche à la surface (une couche d'atomes) qui dépend de : l'intensité du courant primaire, la taille du faisceau et la densité surfacique du matériel (dans notre cas du verre basaltique et des groupements hydroxyles). Le

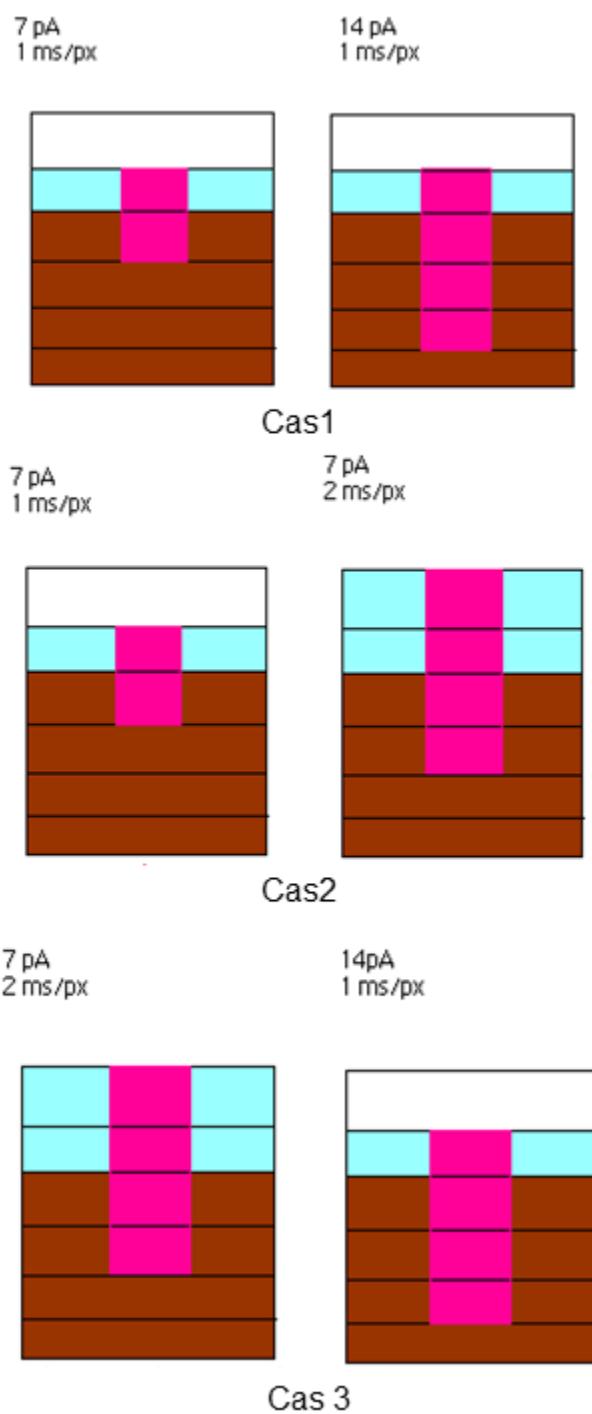


FIGURE 5.2 – Version simplifiée des différents cas de proportion de contamination et d'échantillon mesurés avec le NanoSIMS en fonction de l'intensité du courant primaire et du temps de comptage. En bleu les couches de contamination, en marron les couches de l'échantillon et en rose les couches éjectées par le faisceau d'ions primaires.

temps de comptage va intervenir dans la proportion de OH qui va se déposer à la surface de l'échantillon : plus le temps de comptage est important, plus un cycle d'image est long. Ainsi le temps durant lequel OH peut s'adsorber à la surface sera plus long impliquant une couche d'hydroxyles et donc une part de contamination plus importante. On peut donc calculer pour une série de paramètres donnés, la proportion de OH contaminant et la proportion de matériel éjecté venant de l'échantillon pour un cycle d'analyse. Ceci peut être exprimé de manière simplifiée à travers la figure 5.2 qui résume les différents cas rencontrés lors de nos tests :

Cas 1 Même temps de comptage et intensité du courant primaire différent : L'utilisation d'un même temps de comptage implique un temps de mesure identique et une couche de contamination également identique. Plus l'intensité du courant primaire est élevée, plus la quantité de matériel éjectée est importante (car le temps de vie d'une monocouche est plus faible). Ainsi, à plus fort courant primaire, on augmente le rapport proportion de matériel venant de l'échantillon / proportion de contaminant ; ce qui a comme conséquence un rapport OH/Si plus faible.

Cas 2 Même intensité du courant primaire mais temps de comptage différents : L'intensité du courant primaire identique implique des temps de vie pour les monocouches identiques. Un temps de comptage plus long implique (i) une durée plus importante de l'analyse et donc plus de matériel éjecté et analysé, (ii) une proportion de contamination plus importante. Cependant, comme la densité surfacique de OH et du verre ne sont pas les mêmes, la proportion de contamination par rapport au matériel provenant de l'échantillon sera néanmoins plus faible avec un temps de comptage plus long mais l'effet est beaucoup moins important que dans le cas 1.

Cas 3 Même fluence, i.e. intensité de courant et temps de comptage différents : la fluence est le nombre d'ions primaires implantés par le faisceau à la surface de l'échantillon. On plante un même nombre d'atome de Cs⁺ et donc on éjecte la même quantité de matière. La différence est donc aussi liée au temps de comptage : la proportion de contamination par rapport au volume provenant de l'échantillon sera plus faible avec un courant fort et un temps de comptage plus court car, même si ml'analyse est plus courte, la part de contamination est moins importante.

Ces observations nous permettent donc de proposer une correction pour supprimer ou du moins minimiser au maximum la part d'OH de contamination dans le rapport OH/Si mesuré. Le cas 1 est en fait le plus adéquat d'un point de vue temps d'analyse (car le temps de comptage n'est pas vraiment un paramètre prépondérant) et également au niveau de la proportion de matériel éjecté. En effet, l'intensité du courant primaire a une influence primordiale par rapport aux autres paramètres. A partir d'une certaine intensité de courant, on observe un palier : le

rapport OH/Si atteint son minimum, le OH de contamination est dilué au maximum dans le OH provenant de l'échantillon. Le tout est d'adapter le courant dans chaque cas, c'est-à-dire en fonction de la matrice de l'échantillon : une intensité assez importante pour permettre de négliger la contamination et dans un même temps qui ne saturera pas les détecteurs. Un aspect négatif de l'utilisation d'un fort courant est qu'il y a plus d'effet de charges à compenser avec l'Egun et que celui-ci est plus difficile à régler. L'article qui suit a été publié dans *Chemical Geology*.

5.2 Article publié dans *Chemical Geology*

Reduction of OH contamination in quantification of water contents using NanoSIMS imaging

Alice Stephant^{a,*}, Laurent Remusat^a, Aurélien Thomen^{a,b} & François Robert^a

^aInstitut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC) Sorbonne Universités Muséum National d'Histoire Naturelle, UPMC Univ Paris 06, UMR CNRS 7590, IRD UMR 206, 61 rue Buffon, F-75005 Paris, France. (*correspondence : stephant@mnhn.fr)

^bHawaii Institute of Geophysics and Planetology, School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii at Manoa, Honolulu, HI 96822, USA

Abstract

Quantification of water content is relevant in various topics in geology and planetary sciences. NanoSIMS has capabilities for high spatial resolution imaging and offers opportunities to accurately quantify water contents at fine scale on small surface areas. The main concern using ion microprobe techniques is to estimate and minimize contribution of water contamination, from residual gas in the sample chamber, sticking onto the surface of the sample. Here we tackle a set of sputtering/analytical parameters and we evaluate their relative influence on the OH⁻/Si⁻ ratio. We demonstrate that a high erosion rate, reached using a primary beam intensity of 25 pA, is sufficient to lower this OH contamination for basaltic glass. This leads us to describe a procedure to correct for OH contamination and thus determine accurate values of OH/Si ratio in order to quantify water contents in silicate materials using NanoSIMS imaging.

5.2.1 Introduction

Quantification of water content in minerals is of primary interest in geology and planetary sciences as water has a direct influence on the geodynamic and geochemistry of planets (Regenauer-Lieb, 2006). Numerous studies have focused on nominally anhydrous minerals. The first measurement of low water contents was reported by Martin and Donnay (1972) who suggested that water may occur as OH groups in minerals in the deep Earth. Water in the mantle plays a key role in its properties like hydrous melting (Hirschmann, 2006), rheology (Hirth & Kohlstedt, 1996) and electrical conductivity of minerals (Huang *et al.*, 2005). All of these applications require accurate measurements of water content in minerals.

Bulk analyses like the hydrogen manometry or thermogravimetric analysis cannot provide information on the spatial distribution of water at fine scale. Therefore, other methods were investigated using microbeam techniques for quantification of hydrogen concentration in nominally anhydrous minerals. Nuclear reaction analysis, rutherford backscattering spectrometry and energy recoil detection analysis offer some advantages like depth profiling of H (Reiche *et al.*, 2006). They are also insensitive to matrix effects and are absolute methods making quantitative analyses easier (Lanford, 1992). However, these methods are suitable only for water content $> 0.1wt.\%$ (Bureau *et al.*, 2003). Infrared spectroscopy (FTIR) remains the most commonly used method to detect and analyse hydrous components with a detection limit of a few ppm of H₂O, but at the cost of a complex sample preparation, involving thin and double polished sections. However, since the first studies of H₂O contents in geological materials, SIMS related techniques have been shown to produce reproducible and accurate in situ analyses (Hinthorne & Andersen, 1975; Delaney & Karsten, 1981). Moreover, comparing SIMS with FTIR, Koga *et al.* (2003) concluded that the relatively simple analytical geometry and the high spatial resolution of SIMS offer considerable advantages for measurements of low hydrogen concentration. SIMS is thus broadly used in geological and planetary sciences where quantification of water content is often associated to hydrogen isotope studies in order to address the origin of water in meteorites (Deloule *et al.*, 1998) or, more recently, in lunar rocks (Greenwood *et al.*, 2011) and soils (Liu *et al.*, 2012).

Marked improvements have resulted in the analytical ability to measure hydrogen concentration at low levels (Rossman, 2006). The challenge to measure accurately low water contents in silicate-based materials using SIMS results from the presence, in the sample chamber, of residual H-bearing gases, even under the ultra-high vacuum of ion probes, responsible for H background signal. Magee and Botnick (1981) showed that H background intensity in H analysis is due to efficient adsorption of H₂O on silicon sample. Experimental protocols have been developed to minimize this H background signal and enhance accuracy and reproducibility during SIMS analysis (Hauri *et al.*, 2002; Koga *et al.*, 2003; Aubaud *et al.*, 2007). These experimental protocols require heating and degassing of the sample (Ottolini *et al.*, 1995), baking sample chamber to improve ultrahigh-vacuum, using resin-free mounting techniques (Demouchy *et al.*, 2005), using energy filtering method (Deloule & Robert, 1995; Hervig & Williams, 1988), presputtering the surface until a steady state regime is attained and sputtering a larger area than the collected spot (Yurimoto *et al.*, 1989). Furthermore, improvements related to bombardment conditions have been achieved. Hence, Wittmaack (1983) noted that high erosion rates constitute a prerequisite for low background levels in depth profiling studies involving H. Recently, some authors have demonstrated the influence of primary ion beam intensity on the H⁺/Si⁺ ratio (Rhede & Wiedenbeck, 2006; Ludwig & Stalder, 2007).

During the last decade, NanoSIMS opened up a new era of studies of light element distribution, by combining high mass resolution with fine scale imaging capabilities (Hoppe, 2006). Consequently, authors have demonstrated recently the accuracy of water content measurement

Sample	H ₂ O (ppm)	D/H (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	MgO %
DR15-2-5	2581	144.3	50.81	14.78	11.15	0.20	6.95
Sample	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Cl %	Total
DR15-2-5	10.37	3.10	0.46	1.82	0.21	0.02	99.85

TABLE 5.1 – Chemical compositions of basaltic glass standards (Clog, 2010).

using NanoSIMS in the study of lunar rocks (Hauri *et al.*, 2011; Barnes *et al.*, 2013; Saal *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2013) and terrestrial minerals (Levi-Setti *et al.*, 1984; Mosenfelder *et al.*, 2011). It must be noted that imaging water content with the NanoSIMS requires rastering, e.g. scanning the primary ion beam over the sample surface. Thus, contamination deposit occurs between each passage of the beam. This results in markedly different settings than usual methods developed on regular ion probes (Hauri *et al.*, 2002). This study is dedicated to test the ability of the NanoSIMS ion probe to the study of water distribution in silicates at small scales, with a special emphasis on bombardment conditions. To this end, we acquired a large set of analyses on a silicate glass standard. We aim at understanding the OH⁻/Si⁻ ratio behavior under a large variety of analytical parameters, including primary beam intensity, counting time and surface area. As a result, a method is presented in order to perform accurate analyses and to minimize in situ hydrogen contamination contribution.

5.2.2 Material and Methods

Sample preparation

The DR15-2-5 basaltic glass, from Southern Indian Ridge (SWIR), was imaged with the Cameca NanoSIMS 50 installed at the Museum National d’Histoire Naturelle of Paris, France. The chemical composition of this glass is reported in Table 5.1. The sample was mounted in a way to reduce the amount of epoxy : a hole was drilled in a 10 mm aluminium disk with a 2 mm diameter drill bit. In the hole, the sample was mounted individually with a very small amount of epoxy and then polished successively with 1 and 0.25 μm diamond paste to produce a planar surface. The mount was then cleaned in an ultrasonic bath of ethanol and then gold-coated (thickness 20 nm). The sample was introduced in the airlock one week before the analytical session I to let it outgas, so the total vacuum pressure in the analysis chamber during the measurements remained below 5.0×10^{-10} Torr (6.7×10^{-10} mbar). Another session (session II) was required and vacuum pressure reached 1.5×10^{-9} Torr (2.0×10^{-9} mbar). Different image parameters were used along the two sessions : in session I, images were performed onto 20×20 surface area and in session II, we varied the surface area. Because of this discrepancy of vacuum pressure, sessions I and II are not comparable.

Sample	Area analyzed (μm^2)	Primary current (pA)	Counting time (ms/px)	Fluence (at $\text{Cs}^+/\text{cm}^2/\text{cycle}$)	OH^-/Si^-	Error
Session I						
DR15	20×20	1.2	1	$1,22 \times 10^{14}$	0.714	0.05
DR15	20×20	1.2	1	$1,22 \times 10^{14}$	0.684	0.052
DR15	20×20	1.2	5	$6,09 \times 10^{14}$	0.654	0.055
DR15	20×20	1.2	10	$1,22 \times 10^{15}$	0.532	0.057
DR15	20×20	1.2	20	$2,44 \times 10^{15}$	0.395	0.074
DR15	20×20	7	1	$7,11 \times 10^{14}$	0.120	0.007
DR15	20×20	7	10	$7,11 \times 10^{15}$	0.109	0.02
DR15	20×20	7	20	$1,42 \times 10^{16}$	0.099	0.016
DR15	20×20	14	1	$1,42 \times 10^{15}$	0.068	0.004
DR15	20×20	14	10	$1,42 \times 10^{16}$	0.058	0.004
DR15	20×20	23	1	$2,34 \times 10^{15}$	0.061	0.006
DR15	20×20	23	10	$2,34 \times 10^{16}$	0.045	0.004
Session II						
DR15	20×20	1.2	1	$1,22 \times 10^{14}$	2.340	0.431
DR15	20×20	7	1	$7,11 \times 10^{14}$	0.535	0.0444
DR15	20×20	14	1	$1,52 \times 10^{15}$	0.297	0.0216
DR15	5×5	1.2	1	$1,22 \times 10^{14}$	0.561	0.123
DR15	5×5	7	1	$7,11 \times 10^{14}$	0.212	0.0428
DR15	5×5	14	1	$1,52 \times 10^{15}$	0.147	0.0248

TABLE 5.2 – Set of analyses performed with NanoSIMS. Session I and II were not obtained under same vacuum conditions. Values obtained during sessions I are not compared with values obtained in session II. Values of session II only are useful for figure 5.3

Analytical settings

$^{16}\text{OH}^-$ and $^{28}\text{Si}^-$ secondary ions were imaged by scanning ion imaging with the NanoSIMS 50. Analyses were performed with a 16 keV Cs^+ primary ion beam rastering the surface of the sample. Four primary beam intensities were used to perform analyses : 1.2, 7, 14 and 23 pA with a D1-3 (200 μm) aperture diaphragm. Beam sizes for these primary beam intensities were roughly between 120 nm and 500 nm, respectively, for 1.2 pA and 23 pA. For each beam intensity, analysed areas were $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, divided in 64×64 pixels and 256×256 pixels, respectively. Presputtering was achieved with a primary beam of 335 pA using a D1-1 (750 μm) aperture diaphragm with a duration and a surface depending on the analysed surface area. A presputtering on a $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ surface area during 15 min was performed before $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ images ; 5 min of presputtering on $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ surface area before $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ images. Presputtering was performed to remove coating and initial surface contamination and to reach the sputtering

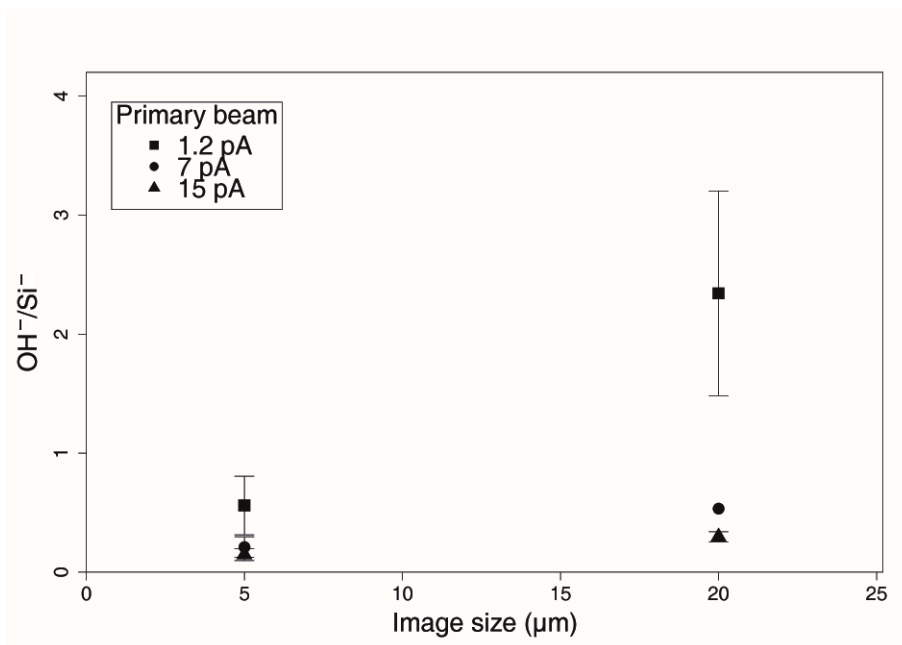


FIGURE 5.3 – OH^-/Si^- ratio of DR15 glass as a function of the analysed surface area for different primary beam intensities. OH^-/Si^- ratios show strong dependencies on these two parameters. Error bars are smaller than point size for high primary beam intensities. Data obtained during a second session with a pressure of 1.5×10^{-9} Torr (see Table 5.2).

steady-state regime. The duration of measurement by pixel also varied from 1 to 20 ms/px only for the $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ images for each primary beam intensity. The number of cycles depended on the counting time and surface areas : varying from 5 to 50 cycles to get at least 30 min for each analysis. The set of analyses is shown in Table 5.2. An electron flooding gun was used for charge compensation with a beam intensity of 500 nA using a D1-3 (200 μm) aperture diaphragm. Data were processed with the L'IMAGE software developed by L. Nittler (Nittler & Alexander, 2003). The deadtime was set at 44 ns and corrected with the L'IMAGE software. Statistic treatment of the chemical ratio was performed by dividing each image in 25 ROIs (region of interest) of $3.12 \times 3.12 \mu\text{m}^2$ surface area, as edges of images are discarded. The mean of these 25 ROIs is representative of the image heterogeneity at low primary beam intensity. The mean of these ROIs was kept as the value for the measurement. Error was calculated using standard deviation over these 25 ROIs.

5.2.3 Results

We have tested the influence of (i) analysed surface area, (ii) primary beam intensity and (iii) counting time on OH^-/Si^- ratios. External reproducibility of OH^-/Si^- ratio is 3% for the session I.

Fig. 5.3 shows that the OH/Si ratio mainly depends on the analysed surface area based on

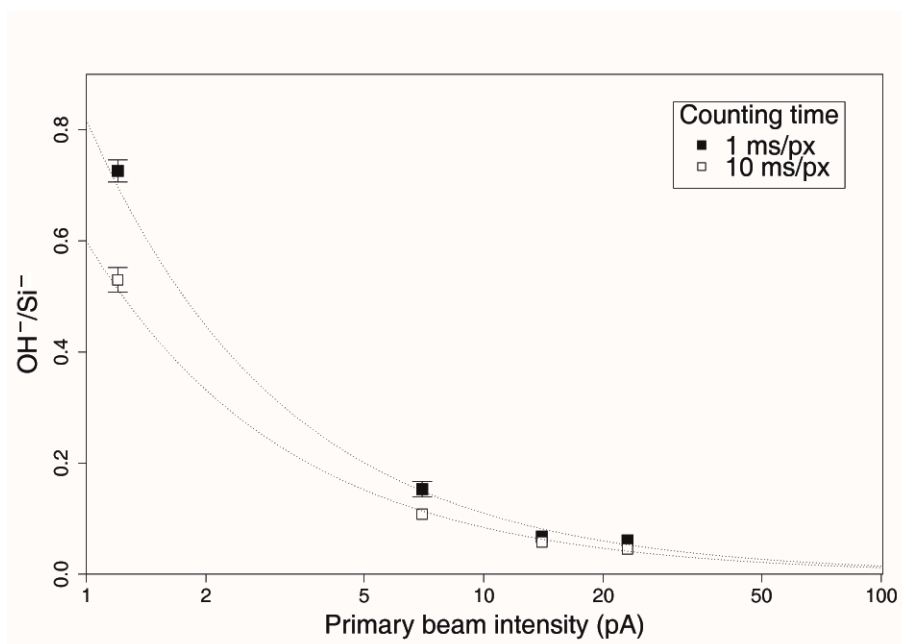


FIGURE 5.4 – OH^-/Si^- ratio of DR15 glass recorded as a function of primary beam intensity for counting time of 1ms/px and 10ms/px for an image size of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. OH^-/Si^- ratios are strongly correlated to the primary beam intensity, much less to the counting time. Error bars are smaller than the symbols size for higher primary beam intensities.

measurements of the session II (Table 5.2). This dependence is stronger at low primary beam intensity : we observe a factor 4.2 between the $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ images using 1.2 pA. It is however much less sensitive for higher primary beam intensity. Consequently, all analyses have to be performed with the same surface area to be processed together and compared. Note that measurements of session II are only taking into account here and that we do not compare measurements of the two sessions because of the large variation of the vacuum pressure in the analysis chamber between session I and session II. The variation of the pressure vacuum affects the OH background and thus OH^-/Si^- ratios which vary from 0.714 ± 0.05 to 2.34 ± 0.43 (measurements made at 1.2 pA and on $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ surface area) for session I to session II, respectively (Table 5.2). Thus, in the following text, measurements of session I will be considered.

Focusing on $20 \times 20 \mu\text{m}$ surface areas, the OH/Si ratio is plotted in Fig. 5.4 against primary beam intensity and counting time : OH^-/Si^- ratio decreases with increasing primary beam intensity until it reaches a threshold value. We observe the same trend for all the counting times. Nevertheless, a longer counting time results in a lower OH^-/Si^- ratio using low primary beam intensity values. Variations between OH^-/Si^- ratios for different counting times are lower at high primary beam intensity and could be considered as negligible regarding the effect of the primary beam intensity. The primary beam intensity hence appears to override other analytical

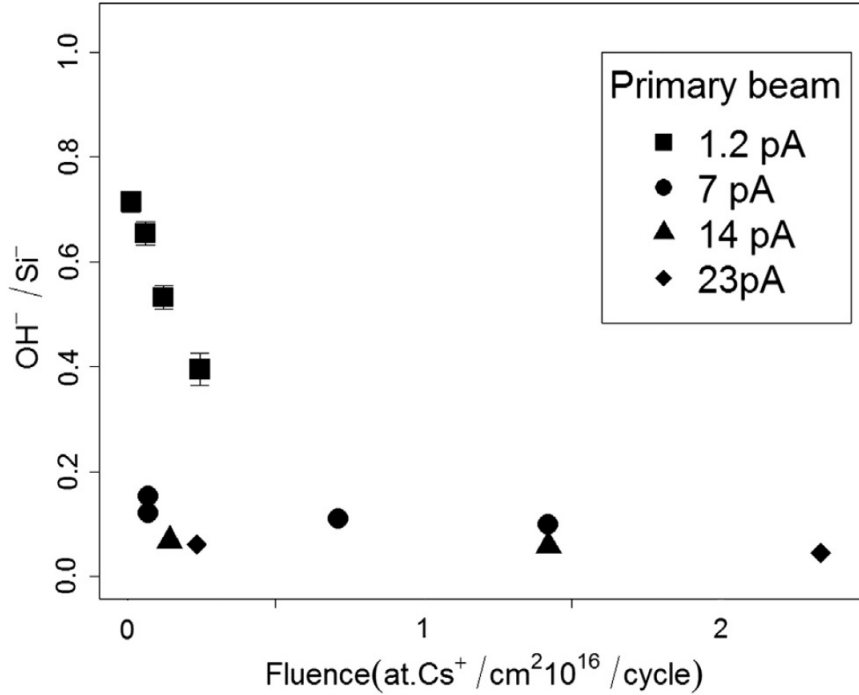


FIGURE 5.5 – OH^-/Si^- ratio of DR15 glass is plotted versus the Cs^+ fluence by cycle. Symbols illustrate primary beam intensity of the measurement. For intensity larger than 14 pA, the OH^-/Si^- ratio becomes insensitive to the fluence. Error bars are smaller than the symbols size for higher primary beam intensities.

parameters. This is consistent with previous reports using conventional ion probes in single spot measurements. The influence of primary beam intensity on the H^+/Si^+ ratio was shown earlier by Rhede and Wiedenbeck (2006) and Ludwig and Stalder (2007). Yurimoto et al. (1989) also observed that using a high primary beam intensity hinders H background signal.

The primary beam intensity is related to the amount of Cs^+ ions sputtered onto the sample surface but also to the density of the beam. We introduce the fluence, defined by the total number of Cs^+ atoms implanted by surface area units during a cycle of measurement, an analysis being a stack of cycles, in order to test its influence on the OH^-/Si^- signal. The fluence takes into account primary beam intensity and counting time following the relation :

$$Fluence = \frac{I_p \times Cd}{e \times A} \quad (5.2)$$

where I_p is the primary beam intensity (A), Cd the cycle duration calculated as $Cd = \text{counting time (s/px)} \times \text{number of pixels (here } 256 \times 256 \text{ px)}$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ the electron charge and $A = 20.10^{-4} \times 20.10^{-4}$ the analysed surface area (cm^2).

Fig. 5.5 shows the OH^-/Si^- ratio versus the Cs^+ fluence by cycle. For 1.2 pA, the OH^-/Si^-

ratio is strongly correlated to the fluence, highlighting the influence of the counting time. This is consistent with the fluence impact on the ejected volume of sample material, illustrated by the sputtering yield. The sputtering yield is defined as the ratio of the number of secondary ions (i.e. the amount of material ejected) over the number of primary Cs^+ ions per time unit (i.e. fluence). The sputtering yield being constant for a given sample, a value of fluence corresponds to an amount of ejected material. At 7 pA, the same trend is noticed but the effect is attenuated. However, we do not observe any significant variations between OH^-/Si^- ratios obtained using 14 and 23 pA, for any counting time. Surprisingly, it appears that the primary beam intensity has a stronger influence than the counting time. Since, for the same fluence, the amount of material ejected from the sample is the same, we would expect to measure, the same OH^-/Si^- ratio for a given fluence. But Fig. 5.5 demonstrates that it is not the case : OH^-/Si^- values are not identical until the primary beam intensity reaches values up to 14-23 pA. This demonstrates that the OH^-/Si^- ratio does not simply depend on the amount of Cs^+ implanted in the surface area but rather on the beam density and the implantation rate (e.g. the number of Cs^+ for a given duration). This discrepancy is likely due to surface contamination, which rate must depend on the water monolayer's lifetime, itself depending on primary beam intensity and counting time. Moreover, NanoSIMS imaging involves rastering and thus contamination is continuously deposited onto the surface of the sample, unlike conventional SIMS.

5.2.4 Discussion

Discrepancies observed on OH^-/Si^- ratio obtained using different analytical parameters can be explained considering that OH^- measured with NanoSIMS arises from 2 contributions : an H source from the sample and another H source adsorbed at the surface of the sample. This simple model only takes into account in situ contamination in the analysis chamber; indeed, initial contamination that could be present on the sample is removed during the presputtering. Contamination can be modelled by the concept of monolayer. The removal rate of this layer depends on primary beam intensity and counting time.

Contamination : Theoretical considerations

Calculation of contamination rate onto the surface Atoms or molecules from residual gases in the analysis chamber impinging on the sample surface remain on this surface with a sticking probability ≤ 1 . Hinthorne and Andersen (1975) pointed out that the recontamination rate on the sputtered surface by residual H bearing species (H_2 , OH) is responsible for the H background on the signal. The contamination rate of these molecules and atoms can be estimated as the fraction coverage of the surface sample assuming that a monolayer of sticking atoms per unit area and per cycle equals the surface density of the sample (Blaise & Berheim, 1975; Levi-Setti *et al.*, 1984). Thus, the number of contaminant monolayer (Ml) on the sample surface can be calculated as :

$$Ml_{\text{contaminant}} = \frac{N_{\text{contaminant}}}{D_{\text{sample}}} \quad (5.3)$$

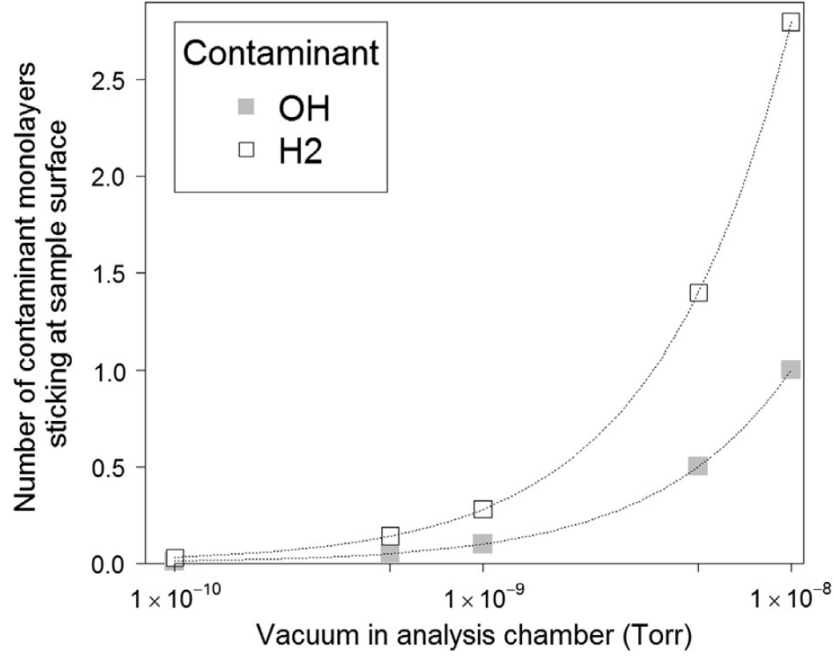


FIGURE 5.6 – Number of monolayers is calculated following equations 5.3 and 5.4 for OH and H₂ molecules recorded as a function of analysis chamber vacuum for cycle duration of 65.5 s ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ divided in 256×256 pixels). We infer that 100% represents a uniform monolayer of contaminant. After 100%, we consider that several layers are stacked. % represents the fraction of at/cm²/cycle of contaminant on the sample surface

with D_{sample} the surface density of the sample and $N_{contaminant}$ the number of sticking molecules (here OH or H₂) per area unit and per cycle given by (from (Levi-Setti *et al.*, 1984)) :

$$N_{contaminant} = \frac{P}{(2\pi \times M_{contaminant} \times m_{proton} \times kT)^{1/2}} \times Cd \times Sc \quad (5.4)$$

With Cd the cycle duration (s), Sc the sticking coefficient defined between 0 and 1, P the pressure in the analysis chamber (T), $M_{contaminant}$ the contaminant mass in amu; $m_{proton} = 1.6 \times 10^{-27}$ kg; k the Boltzmann constant = 1.38×10^{-23} J·K⁻¹ and T the temperature = 300 K.

H₂ vs OH contamination Fig. 5.6 shows the calculated number of contaminant monolayers of OH and H₂ according to Eq. 5.3 versus the vacuum in the analysis chamber for a 65.5 s duration cycle ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ divided in 256×256 pixels with 1 ms/pixel) and for a sticking coefficient of 1. H₂ is more easily adsorbed on the sample surface than OH. However, Magee and Botnick (1981) showed that H₂ did not affect the H background intensity. In the following, we will then consider only the contamination by OH molecules. According to Levi-Setti *et al.* (1984), the upper accepted limit for contamination is an atomic monolayer of contaminant corresponding in our case to a maximum vacuum of 1.1×10^{-8} Torr (for a duration cycle of 65.5 s). This figure

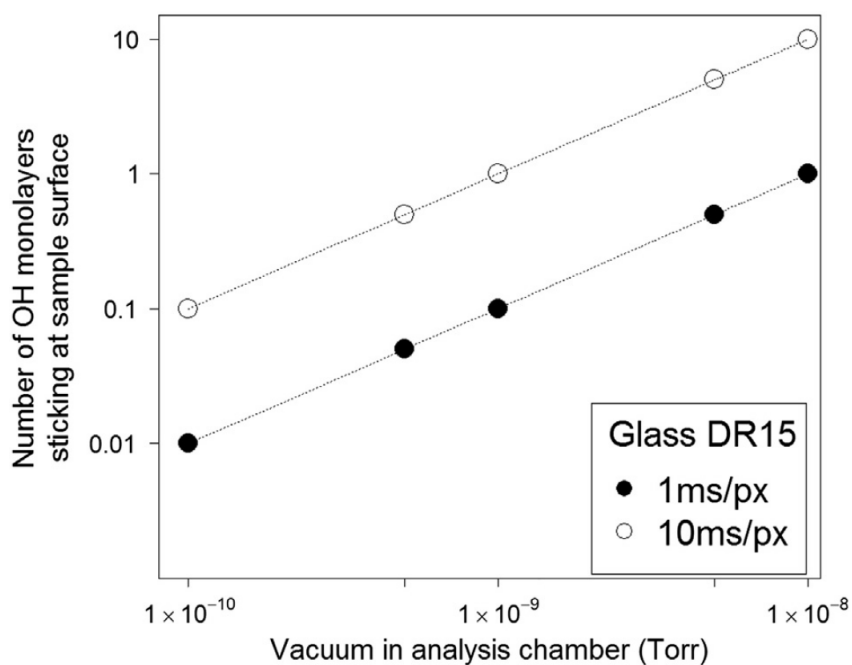


FIGURE 5.7 – Number of OH monolayers for DR15 matrix recorded as a function of analysis chamber vacuum (See fig. 5.6).

shows the effect of the vacuum pressure in the analysis chamber on the OH background, as we observe between our results of session I and session II (Table 5.2).

Contamination rate dependencies The OH contamination rate depends on (i) the sample matrix, strengthening the requirement of an appropriate set of standards, having a chemical composition close to that of the sample (Deloule & Robert, 1995); (ii) the pressure because H bearing species are constituents of residual vacuum gases even under ultra-high vacuum and (iii) the cycle duration, which depends on counting time and pixels' number. Longer cycle duration allows more OH adsorption on the sample surface. Using Eq. 5.3, the number of OH contamination monolayers sticking on the sample surface is plotted in Fig. 5.7 as a function of pressure and counting time. For our analytical conditions (5.0×10^{-10} Torr), we can estimate a number of contamination monolayer of 0.05 for 1 ms/px and 0.50 for 10 ms/px.

Contamination contribution vs high primary beam intensity

From our dataset, we can consider three cases : measurements performed (i) with the same counting time, (ii) with the same primary beam intensity or (iii) with the same fluence. In the following, the theoretical fraction of OH contamination monolayer is expressed as the proportion of material monolayers ejected from the sample to correlate differences on OH^-/Si^- ratio observed with the use of specific parameters.

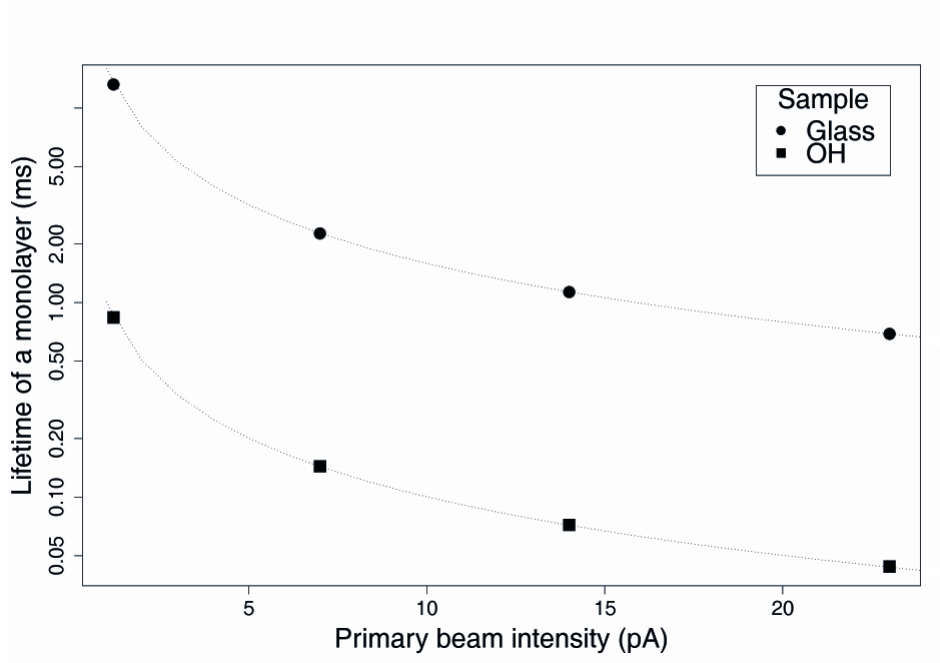


FIGURE 5.8 – Calculated lifetime of glass and OH monolayers considering a sputtering yield value of 10 as a function of the primary beam intensity. OH contamination monolayer is removed faster than the glass one.

Expression of the proportion of material coming from the sticking contamination and from the sample The number of OH monolayers that replenish the surface between each scan (e.g. primary beam raster) is calculated as M_{OH} using Eq. 5.3. A monolayer lifetime T_m can be estimated from the surface density of the material (Vickerman, 2009) using Eq. 5.5. Lifetime of OH and glass monolayers is represented in Fig. 5.8 against the primary beam intensity. On each pixel, the counting time is shared to remove the contamination layer and sputtering the sample following Eq.5.5. Knowing the time required to remove M_{OH} the number of OH layers, we can determine the number of monolayer removed from the sample according to the analysis parameters with (Eq. 5.6).

$$Tm_i(s) = \frac{D_i \times S \times e}{I_p \times y} \quad (5.5)$$

$$Ct(ms/px) = M_{OH} \times Tm_{OH} + M_{sample} \times Tm_{sample} \quad (5.6)$$

$$M_{sample} = \frac{Ct - M_{OH} \times Tm_{OH}}{Tm_{sample}} \quad (5.7)$$

with D_i the surface density of the sample (at/cm^2), S the beam section (cm^2), e the electron charge (C), I_p the primary beam intensity (A), y the sputtering yield, Ct the counting time

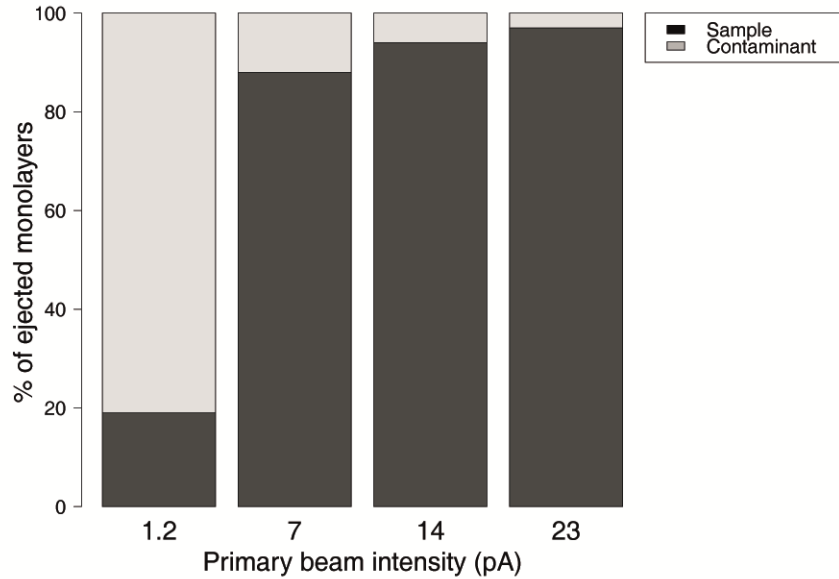


FIGURE 5.9 – Proportion of monolayers from the contamination and the sample are represented for different primary beam intensity. An increase of primary beam intensity results in lower contamination contribution. These proportions are independents of counting time.

(ms/px), ML_{OH} the number of OH monolayer sticking on the sample surface, Tm_{OH} the lifetime of the OH monolayer (s), and Tm_{sample} the lifetime of the sample monolayer (s).

The theoretical proportions of OH contamination and ejected sample material during one cycle can be calculated, for each primary beam intensity and counting time, as (Eq. 5.8).

$$P_{contaminant}(\%) = \frac{ML_{contaminant}}{ML_{contaminant} + ML_{sample}} \times 100 \text{ and } P_{sample} = 100 - P_{contaminant} \quad (5.8)$$

The proportion of contamination and ejected sample material are represented as a function of primary beam intensity in Fig. 5.9.

Influence of primary beam intensity By comparing proportions of OH contaminant obtained for different primary beam intensities on Fig. 5.9, we observe a strong influence of the primary current : at 1.2 pA the fraction of OH contaminant represents 81 % of the ejected material whereas it represents only 3 % at 23 pA. This is consistent with the observed decrease on OH^-/Si^- ratios for increasing primary beam intensity. When increasing the primary beam intensity, the contribution of sticking OH is diluted by the OH coming from the sample because monolayer lifetimes are shorter (Fig. 5.8). Indeed, the fraction coverage of OH atoms sticking onto the sample remains constant while the monolayer fraction coming from the sample increases

with the primary beam intensity. The contaminant contribution eventually becomes negligible, thus OH^-/Si^- ratio reaches its minimum value for a threshold value of 23 pA.

Influence of counting time Our results exhibit a significant difference between measurements made at different counting times (Fig. 5.4), when using a low primary beam intensity. However, counting time should not control the contamination contribution because longer counting time yields a greater fraction of OH contamination (Fig. 5.7) but in the meantime it increases the volume of ejected material (Eq. 5.7). Thus, dilution of OH contamination should be identical for different counting times and should only depend on primary beam intensity. The discrepancy observed on OH^-/Si^- ratios using the same primary beam intensity but with different counting times can be explained by several hypotheses. At larger counting time, even if proportions are identical, the total amount of sputtered material is larger and thus the mixing proportions vary as well. This is consistent with the results obtained at the lowest primary beam intensity (i.e. when the sputtered material is the lowest) which stronger variations observed can be explained by variations in the mixing proportions. Moreover, both OH and sample monolayers may not have the same behavior under different beam densities; we assume in our model that the OH and the sample matrix monolayers had the same sputtering yield, which might be a too simple approximation. In addition, we assume the contamination layer to be homogenous on the sample surface, which may also be a too simple hypothesis. This deviation of OH^-/Si^- ratio for different counting times is not observable anymore at high primary beam intensity, when OH contamination is negligible.

Influence of fluence For OH^-/Si^- measurements made at the same fluence (for instance 7 pA at 2 ms/px and 14 pA at 1 ms/px), the amount of ejected material should be the same. Assuming that the proportion of OH contamination with respect to the OH in the sample is roughly the same for any counting time, we expect to have the same proportion of contamination for 7 pA at 2 ms/px and 14 pA at 1 ms/px. Here, again, the OH^-/Si^- ratio decreases while the primary beam intensity increases. For a similar amount of ejected material, the primary beam intensity still has a significant effect.

Summary We have demonstrated that primary beam intensity is overriding all the other analytical parameters. Above a threshold value of the primary beam intensity (23 pA), the contaminant contribution can be considered as negligible. The first conclusion is that having a high erosion rate with a high primary beam intensity leads to an efficient dilution of OH contamination in the OH signal actually coming from the sample. Using a higher counting time is useless as it does not lead to any significant improvement in the measurement, at least at high primary beam intensities.

Model for background correction

A model for data correction was proposed by Ludwig and Stalder (2007) who used an IMS-3f with a $^{16}\text{O}^-$ primary ion beam varying between 5 and 50 nA. In their study the water content was determined using the H^+/Si^+ ratio. Ludwig and Stalder show a correlation between H^+/Si^+ and $1/\text{Si}^+$, which is proportional to primary beam intensity. This is consistent with a mass balance between a contaminant layer and the water sequestered in the sample following the hypothesis that the H signal comes from the sample and from in situ contamination, i.e. adsorbed water onto the surface. This can be calculated for OH, in our case, as a mass balance equation :

$$\text{OH}_{\text{measured}}^- = x\text{OH}_{\text{sample}}^- + (1 - x)\text{OH}_{\text{contaminant}}^- \quad (5.9)$$

$$\text{OH}^-/\text{Si}^- = (\text{OH}_{\text{sample}}^- + \text{OH}_{\text{contaminant}}^-)/\text{Si}_{\text{sample}}^- \quad (5.10)$$

$$\text{OH}^-/\text{Si}^- = \text{OH}_{\text{contaminant}}^- \times 1/\text{Si}_{\text{sample}}^- + \text{OH}_{\text{sample}}^-/\text{Si}_{\text{sample}}^- \quad (5.11)$$

OH^-/Si^- ratios are plotted versus $\text{Log}(1/\text{Si}^-)$, performed in our range of primary beam (i.e. 1.2 to 23 pA) and for counting times of 1 and 10 ms/px. This plot shows a trend reflecting the mass balance Eq. (5.11). Thus, the intercept is the theoretical true ratio OH^-/Si^- coming exclusively from the sample. Confidence intervals (2π) were calculated using the R programme and give intercept values of $5.51 \times 10^{-2} \pm 1.60 \times 10^{-2}$ for 1 ms/px and $3.69 \times 10^{-2} \pm 0.88 \times 10^{-2}$ for 10 ms/px. These consistent results indicate that we can determine a true OH/Si at any counting time, despite a higher surface contamination for the smaller counting time (indicated by a larger slope). The most noteworthy information given by Fig. 5.10 is that OH^-/Si^- ratio reaches a threshold value until which OH^-/Si^- ratio cannot be distinguished, within error bars, from the intercept value and can thus be considered as true value. From our data, this threshold value is set at 23 pA (e.g. $6.10 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ for 1 ms/px). During another session not reported here, we verified that at 50 pA, OH^-/Si^- is similar to the OH^-/Si^- ratio measured at 23 pA and the intercept value. The use of a high primary intensity then leads to the determination of an accurate OH^-/Si^- ratio without the use of several primary beam intensities.

5.2.5 Conclusion

Our data illustrate the influence of analytical parameters (counting time, surface area, and primary beam intensity) on the measured OH^-/Si^- ratio when performing NanoSIMS imaging. The most significant influence is the primary beam intensity. The measured ratio varies as a function of the OH contamination deposition on the sample surface. We demonstrate that a high erosion rate is sufficient to suppress this OH contamination for basaltic glass. Imaging OH^-/Si^- ratio with NanoSIMS on silicate samples gives accurate values even for low water contents. The method described here does not imply any specific sample preparation.

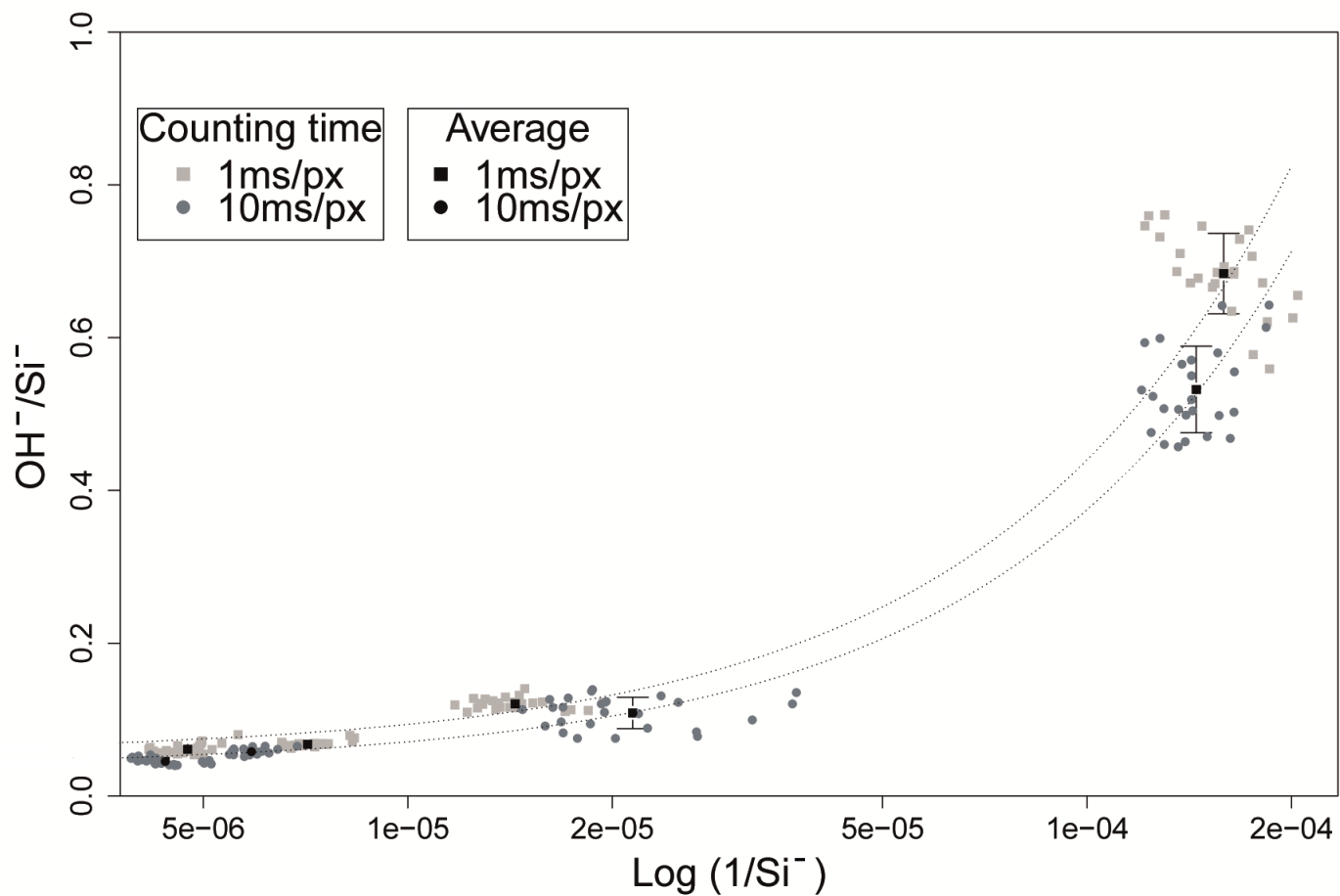


FIGURE 5.10 – Plot of OH^-/Si^- as a function of $\text{log}(1/\text{Si}^-)$ for 1ms/px (grey points) and 10ms/px (light grey points) counting times. Black points represented average values for each combination of parameters. Linear regressions are represented in grey lines.

Acknowledgements

We thank Pierre Cartigny for providing DR15-2-5 glass sample. The National NanoSIMS facility at the Muséum National d'Histoire Naturelle was established by funds from the CNRS, Région Île de France, Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, and the Muséum itself. We thank R. Tartèse and an anonymous reviewer for constructive review that helped to improve this manuscript.

Troisième partie

Etudes du rapport isotopique de l'hydrogène de deux objets : la chondrite CM Paris et le régolithe lunaire

Chapitre 6

La teneur en eau et le rapport isotopique des chondres de la chondrite Paris : Implications sur l'origine des chondres

6.1 Contexte scientifique de l'étude

Comme exposé dans le chapitre 2, l'hétérogénéité ou l'homogénéité de plusieurs paramètres est un critère permettant de distinguer une origine nébulaire ou astéroïdale à l'altération aqueuse enregistrée dans les chondrites. Ces paramètres peuvent être les effets minéralogiques de l'altération aqueuse ainsi que les isotopes stables dans les composants des chondrites. Ainsi, étudier les chondres et la matrice de la chondrite Paris permet de voir s'ils ont subi la même altération aqueuse, provenant d'un même réservoir, ou s'ils ont enregistré des processus d'altération différents. Les chondres ont pu enregistrer un processus nébulaire précédant leur incorporation au sein du corps parent, en lien avec leur processus de formation. Cette étude se place dans la suite de celle élaborée par Deloule et coauteurs (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998) qui semble indiquer, d'après des analyses en D/H, que les chondres des chondrites LL3 Semarkona et Bishunpur ont une source distincte d'eau par rapport à celle de la matrice, considérée comme étant l'eau ayant circulée sur le corps parent. Pour cela, le NanoSIMS est un outil de choix car sa très grande résolution spatiale nous permet de distinguer les différentes phases, i.e. olivine, pyroxène et mésostase, au sein d'un chondre et d'observer des variations isotopiques à l'échelle micrométrique.



FIGURE 6.1 – La chondrite CM2 Paris

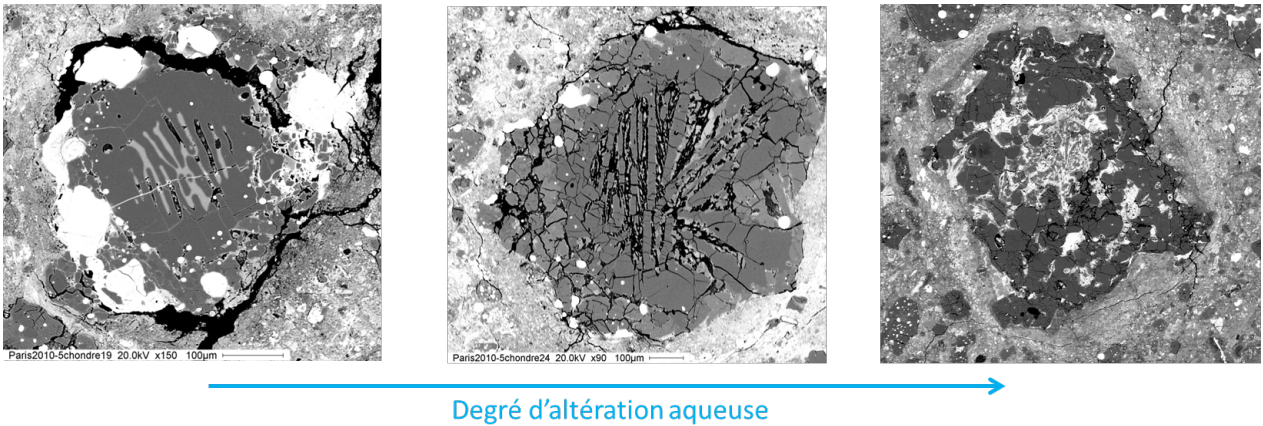


FIGURE 6.2 – Images SEM de trois chondres de type I de Paris. On observe un degré d'altération du moins altéré (gauche) au plus altéré (droite). Les deux premiers chondres sont des olivines barrées tandis que le troisième est un chondre porphyrique.

6.2 Démarche

6.2.1 Objet d'étude : la chondrite carbonée Paris

La chondrite carbonée Paris tient son nom du lieu de sa découverte, les conditions et le lieu de sa chute étant inconnus. Cette météorite entière de 1.370 kg appartient actuellement au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (cf. figure 6.1). Cette chondrite présente un état de préservation exceptionnel, indiquant qu'elle n'a pas subi d'altération terrestre. Paris a été caractérisée comme étant une chondrite CM (Bourot-Denise *et al.*, 2010) de type pétrographique 2 (Hewins *et al.*, 2014). Son type pétrologique traduit un très léger métamorphisme, visible par la présence d'inclusions de silice dans le métal. Toutes les caractéristiques chimiques et isotopiques indiquent que cette météorite est la moins altérée des CM (Hewins *et al.*, 2014). Paris contient peu de matrice pour une CM, seulement 47%, plus 8% de grains fins dans les bordures de chondres. Il existe des zones plus ou moins altérées, séparés par des zones de contact d'environ 1 cm où l'altération est graduelle, suggérant une altération aqueuse zonée. Cette météorite aux caractéristiques remarquables n'a pas de contrepartie dans les collections mondiales. Son type pétrographique ainsi que l'isotopie de l'oxygène font d'elle un objet ayant des caractéristiques comparables aux CO les moins métamorphosés (Bourot-Denise *et al.*, 2010; Zanda *et al.*, 2010). Elle semble donc être intermédiaire entre les CM et les CO. La chondrite carbonée Paris, qui est la CM la plus primitive des collections (Hewins *et al.*, 2014), a préservé du matériel pré-accrétionnel tel que les chondres, en majorité non altérés.

Les composés haute température (chondres et CAIs) représentent 45% en volume de la chondrite. Les minéraux silicatés (olivines et pyroxènes) des chondres sont pour la plupart non altérés. La mésostase a, quant à elle, subi la serpentinitisation. Les chondres ont pu préserver des informations préalables à l'altération aqueuse du corps parent. Pour l'étude des chondres de Paris, nous avons choisi d'analyser 12 chondres de type I présentant des degrés d'altération variés ainsi que des types pétrographiques divers : chondres porphyriques, olivines barrées et pyroxène radial (cf. figure 6.2). Nous nous sommes focalisés sur les chondres de type I qui sont majoritaires dans Paris. Nous avons également choisi d'analyser des chondres dans les météorites Bishunpur et Renazzo qui sont des chondrites LL3.15 et CR2, respectivement. Le choix s'est porté sur ces deux chondrites car leur D/H a été étudié par Deloule et coauteurs (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998). Des cartographies EDX ont été effectuées afin d'identifier les différentes phases des chondres à analyser : olivine, pyroxène, mésostase. Les olivines et pyroxènes ont été caractérisés par sonde électronique comme étant des forstérites et des enstatites, respectivement.

6.2.2 Protocole analytique

Les mesures NanoSIMS ont été faites en deux étapes. La première consiste à mesurer la composition chimique, i.e. $^{16}\text{OH}^-$, $^{28}\text{Si}^-$, $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$ and $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-$ tandis que la deuxième étape mesure les isotopes de l'hydrogène : H et D. Les deux étapes se font successivement dans la même session. Chaque zone, de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ divisée en 256×256 pixels, est donc analysée deux fois

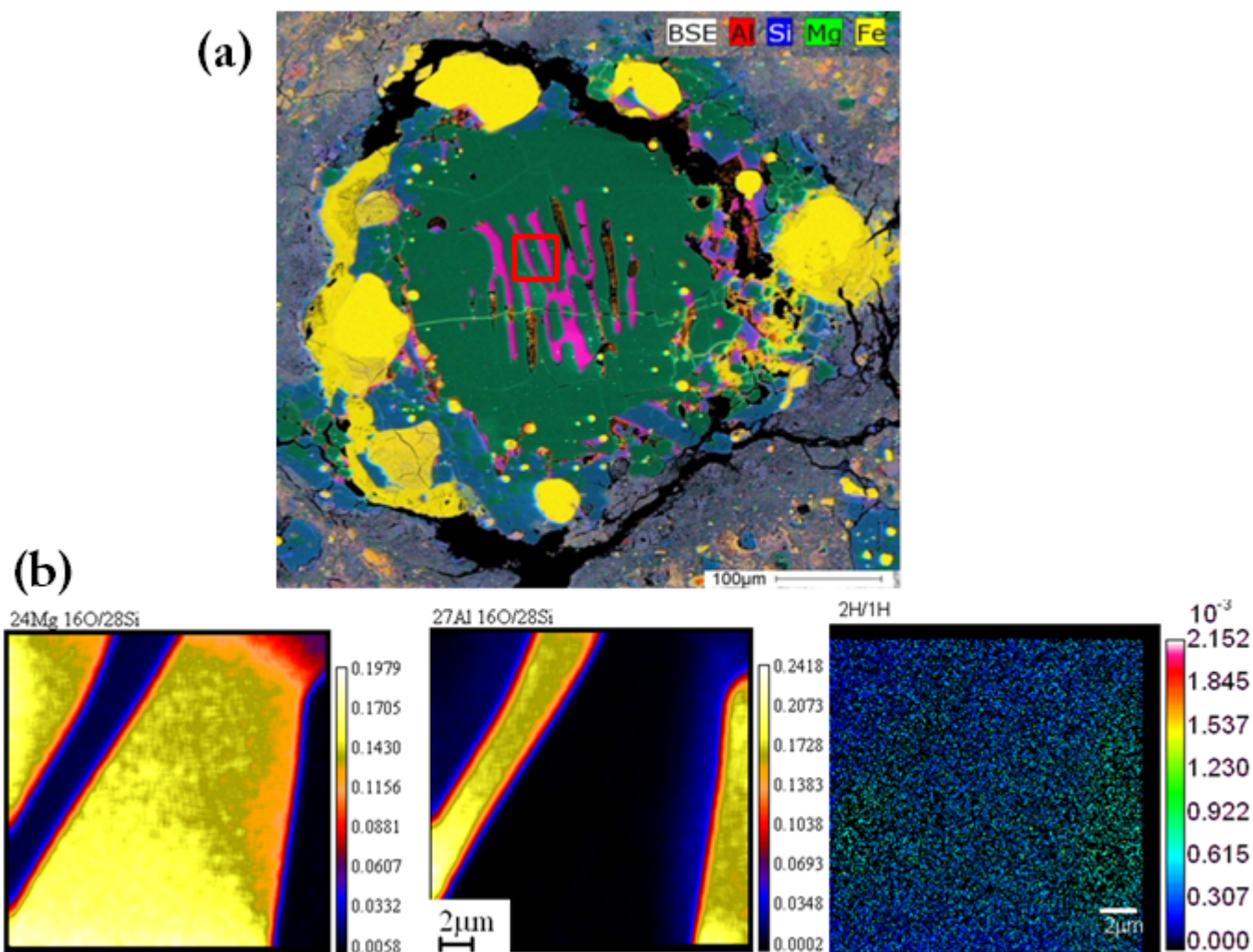


FIGURE 6.3 – (a) Image MEB d’une olivine barrée de Paris. La mésostase apparaît en rose, les olivines en vert, les pyroxènes en bleu et les grains de fer en jaune. La zone rouge correspond à la zone imagée avec le NanoSIMS - (b) Images NanoSIMS ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) des rapports élémentaires $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^- / ^{28}\text{Si}^-$ (gauche), $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^- / ^{28}\text{Si}^-$ (milieu) et rapport isotopique de l’hydrogène (droite), montrant les veines de mésostase dans l’olivine, au centre du chondre.

pour nous permettre d'avoir les deux informations. Les analyses élémentaires $^{28}\text{Si}^-$, $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$ and $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-$ permettent d'identifier les phases dans chacune des images. Dans la figure 6.3, les images NanoSIMS de $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-/^{28}\text{Si}^-$ (gauche) et $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-/^{28}\text{Si}^-$ (milieu) permettent l'identification des veines de mésostase riches en Al et des minéraux d'olivine riches en Mg. Les ratios $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-/^{28}\text{Si}^-$ distinguent les olivines des pyroxènes. Ainsi, en identifiant les différents composants des chondres au sein d'une même image, on peut déterminer une valeur de D/H pour chacun de ces composants (exemple de la figure 6.3), permettant d'observer des hétérogénéités isotopiques à très petites échelles au sein des chondres.

La quantification des teneurs en eau des différentes phases se fait via la calibration OH^-/Si^- vs $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ et la méthode détaillée dans le chapitre 5. Les fortes teneurs en eau mesurées dans les pyroxènes et olivines des chondres de Paris nous ont poussés à utiliser d'autres techniques d'analyses afin de vérifier ces teneurs : l'ERDA à Saclay et l'Infra-Rouge au Synchrotron.

Les protocoles et paramètres d'analyses sont détaillés dans la suite du chapitre. Cette étude fait l'objet d'un article en préparation.

6.3 Article en préparation

Water in type I chondrules of Paris CM chondrite

Alice Stephant, Laurent Remusat & François Robert

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC) Sorbonne Universités
Muséum National d'Histoire Naturelle, UPMC Univ Paris 06, UMR CNRS 7590, IRD UMR 206, 61 rue Buffon,
F-75005 Paris, France. (correspondence : astephant@mnhn.fr)

Abstract

D/H ratios and water concentrations have been measured with the NanoSIMS in chondrules from several chondrites : the carbonaceous chondrites Paris (CM2) and Renazzo (CR2) and the ordinary chondrite Bishunpur (LL3). Thanks to NanoSIMS imaging, D/H and H concentration (expressed as ppm water) were determined individually in olivine, pyroxene and mesostasis phases. Paris chondrules appear to be significantly more hydrated than those of Bishunpur and Renazzo. Pyroxene water concentrations are 343 ± 33 ppm, 894 ± 335 ppm and 770 ± 216 ppm for Renazzo, Bishunpur and Paris respectively. In olivine, water concentration varies between Renazzo, Bishunpur and Paris : 156 ± 44 ppm, 212 ± 127 ppm and 832 ± 127 ppm, respectively. D/H ratios range from 129×10^{-6} to 162×10^{-6} and from 133×10^{-6} to 181×10^{-6} in Renazzo and Bishunpur chondrules, respectively. In Paris chondrules, the D/H ratios range from 94×10^{-6} to 213×10^{-6} i.e. a variation of 760%. Paris olivines and pyroxenes are both enriched in deuterium or depleted relative to the mesostases (referred to as a cross-over). This cross over excludes a simple model where chondrules are altered by an isotopically homogeneous fluid during parent body hydrothermalism. Based on an observed correlation between the $^{12}\text{C}^-/^{28}\text{Si}^-$ and $^{16}\text{OH}^-/^{28}\text{Si}^-$ ionic ratios in pyroxene chondrules, it is proposed that a pristine water component has been

outgassed at 800-900°C in the gas phase. A left over fraction is nevertheless still present in Paris chondrules. This scenario is supported by quantitative modeling.

6.3.1 Introduction

Some carbonaceous chondrites (CC) hold hydrated minerals and can contain up to 10% wt. H₂O (Kerridge, 1985). They are the most plausible source of water delivery to the Earth (Marty, 2012; Walsh *et al.*, 2011) as they display, on average, a similar hydrogen isotopic ratio as the Earth oceans (Robert, 2006). Thus, the carbonaceous chondrites are key samples to constrain the origin of water on Earth and also on the Moon as it might have accreted similar chondritic water (Fueri *et al.*, 2014; Saal *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2013). CM carbonaceous chondrites are composed of primitive components and, in addition, constitute an interesting class for studying aqueous alteration as they group objects heavily altered (type 1 CM) and less altered ones (type 2).

Hydrogen in aqueously altered chondrites is carried by hydrated minerals and organics. Evidence of varying degrees of aqueous alteration is present in all type of chondrites, noticeable by the petrologic classification of the chondrites (Van Schmus & Wood, 1967). Classification of CMs following a sequence of aqueous alteration was established and extended by several authors (Alexander *et al.*, 2013; Browning *et al.*, 1996; Rubin *et al.*, 2007). Presence of water is evidenced in these chondrites by alteration of silicate minerals in hydrous phyllosilicates, such as serpentines, saponites, and smectites, which are the predominant phase in CCs (Howard *et al.*, 2009), often associated with carbonates, sulfates and oxides (Brearley, 2006).

Whether alteration of CM chondrite took place in the nebula or on the parent body is still a matter of debate. Ciesla *et al.* (2003) argue for a hydration of silicate dust in the icy regions of the nebula during the passage of shock waves and Bischoff (1998) favors pre-accretionary alteration in the nebula. On the other hand, several lines of evidence support the hypothesis that the aqueous alteration occurred after the accretion onto the parent body (Brearley, 2006). The existence of alteration zones, as Fe-rich aureoles around metallic grains (Hanowski & Brearley, 2001) and fluid inclusions (Fieni *et al.*, 1978; Zolensky *et al.*, 1999), supports this hypothesis (Zanda *et al.*, 2010). Moreover, chondrites have compositions close to the Sun's composition. This suggests that they have evolved in a closed system; otherwise they would have been fractionated. The oxygen isotopic data also indicate a parent body alteration: Young *et al.* (1999) explained the oxygen isotopic diversity of CC by simple low-temperature fluid flow within the parent body, according to the systematic relationships between the bulk oxygen isotopic composition of CC and the degree of aqueous alteration. Manganese-chromium dating of carbonates in CM chondrites gave a reliable age of 4,563.4±0.4/-0.5 million years (Fujiya *et al.*, 2012) suggesting the late onset of aqueous activities in the Solar System. All these arguments are consistent with parent body processing.

A potential criterion for differentiating between asteroidal and nebular alteration, is to study the degree of alteration of chondrules which are nebular materials (Hewins, 1997) : if chondrules and matrix experienced homogeneous aqueous alteration, which can be defined by an homogeneous D/H ratio, it means the alteration occurred in a common environment, i.e. the parent body (Brearley, 2006). Chondrites show a systematic enrichment in deuterium relative to the molecular hydrogen of the protosolar nebula (Boato, 1954). The origin of this deuterium enrichment in chondrites is a key for understanding parent body formation processes and the origin of volatiles in the solar system (Alexander *et al.*, 2012). The D/H ratio in matrix clays of chondrites has been assumed to reflect the D/H ratio of water that has circulated during the aqueous alteration of the parent body. Based on petrographic and mineralogical analyses on chondrules from the very altered Alan Hills 81002 CM chondrite, Hanowski and Brearley (2001) argued for a parent body alteration of these chondrules. Nevertheless, hydrogen isotopic measurements performed on Bishunpur, Semarkona LL3 ordinary chondrites and Renazzo CR2 carbonaceous chondrite exhibit large heterogeneities in matrix clays and on chondrule silicate minerals (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998). A global isotopic reequilibration during hydrothermal alteration cannot explain the heterogeneities of D/H ratio in the chondrites. Enrichments in D in water of chondrites could result from 2 scenarios (Bonafant *et al.*, 2013) : (i) enrichment is from primary signature of water formed in the outer solar system or presolar molecular clouds (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998) and variations observed in chondrites reflect different water reservoirs having different D/H ratios; (ii) light water formed in the warmer inner solar system and became enriched by secondary processes during aqueous alteration on the parent body for example by exchange with D-rich organics, oxidation of metal or other processes able to fractionate the initial D/H of the alteration water (Alexander *et al.*, 2010).

The CM2 Paris is a very fresh sample, which suffered only few modifications, and is considered to be the least altered CM chondrite currently known (Bourot-Denise *et al.*, 2010; Hewins *et al.*, 2014). This sample offers the opportunity to study the first stages of aqueous alteration and to study well preserved chondrules of type I, which are not highly susceptible to aqueous alteration and are the least altered component in chondrites. Also, Paris exhibits heterogeneous alteration areas (Zanda *et al.*, 2010) which provide a large set of chondrules ranging from low to high alteration rate. Here we investigated the water content and the D/H ratio in different phases, olivine, pyroxene and mesostasis, of 12 type I chondrules and surrounding matrix from Paris. In comparison, 4 chondrules of Bishunpur (LL3) and 3 chondrules of Renazzo (CR2) were also analysed. Our aim is to determine if chondrules and matrix underwent the same aqueous alteration, recorded by its D/H ratio, or if they have a distinct history. The use of NanoSIMS for measurements of water content and hydrogen isotopic ratio is helpful as it offers a high spatial resolution allowing the distinction between olivine, pyroxene and mesostasis in each chondrule.

6.3.2 Samples

Objects of study

The recently classified CM2 Paris chondrite represents a slightly altered carbonaceous chondrite (Bourot-Denise *et al.*, 2010; Hewins *et al.*, 2014). This chondrite is a breccia with varying degrees of alteration (Leroux *et al.*, 2013; Zanda *et al.*, 2010) and thus it contains both well preserved and altered chondrules. Three sections were analyzed : one mounted in epoxy and two epoxy-free to avoid vacuum issue and also the hydrogen contamination possibly caused by the penetration of epoxy inside the sample during mounting and polishing. Renazzo and Bishunpur, mounted in epoxy, were also analysed as they exhibit heterogeneities of the D/H ratios in their chondrules, documented by previous studies (Deloule & Robert, 1995; Deloule *et al.*, 1998). Renazzo is a CR2 chondrite which contains abundant type I MgO-rich chondrules (Weisberg *et al.*, 1993) with an intermediate level of alteration, evidenced by the replacement of chondrule mesostases by phyllosilicates. Bishunpur is a LL3.1 ordinary chondrite whose aqueous alteration was limited to the production of smectite in the matrix (Alexander *et al.*, 1989). All these sections were provided by the MNHN in Paris. Images of type I chondrules were obtained using a JEOL SEM installed at MNHN and chemical characterizations of olivine and pyroxene from 6 Paris chondrules were carried out using a CAMECA SX-100 EMPA at the Camparis facility, both located in Paris, France.

Paris contains markedly more type I than type II chondrules and the size of chondrules ranges from 100 to 500 μm approximately. In addition, type I chondrules in Paris have various petrologic characteristics. Thus, we selected 12 chondrules in Paris with diverse petrologic features and various degrees of aqueous alteration for analyses in order to survey the range of chondrules present in Paris. 6 SEM images of the 12 chondrules are presented in figure 6.4 to illustrate this diversity : barred olivines (a and c), fibroradial pyroxene (f), and porphyric chondrules (b and e). Moreover, various degrees of aqueous alteration are observed through the mesostasis features in chondrules. Chondrule 19 (a) is a well preserved object with glassy mesostasis and metal globules whereas chondrule 27 (d) exhibits an altered mesostasis in its center and a lack of Fe-rich globules. Chemical maps made with EDX allow us to select the target areas for the NanoSIMS analysis ; we targeted at areas having junction points between the different phases of the chondrules. The EMPA measurements (6.1) indicate that all olivines in Paris chondrules are forsterites ($>$ Fo. 97%) while pyroxenes are enstatites. We also choose 4 type I chondrules in Bishunpur and 3 in Renazzo which are most common within these chondrites.

Standards

Silicate standards were used for calibration of water contents and for determining the instrumental mass fractionation on the D/H. These standards represent the different phases found in chondrules : pyroxene KBH1, olivine KLV-23, glass DR15-1-5, glass DR20-1-1, glass DR32-1-1, amphibole Mont Emma, amphibole Kipawa and amphibole Bamble ; their chemical compositions

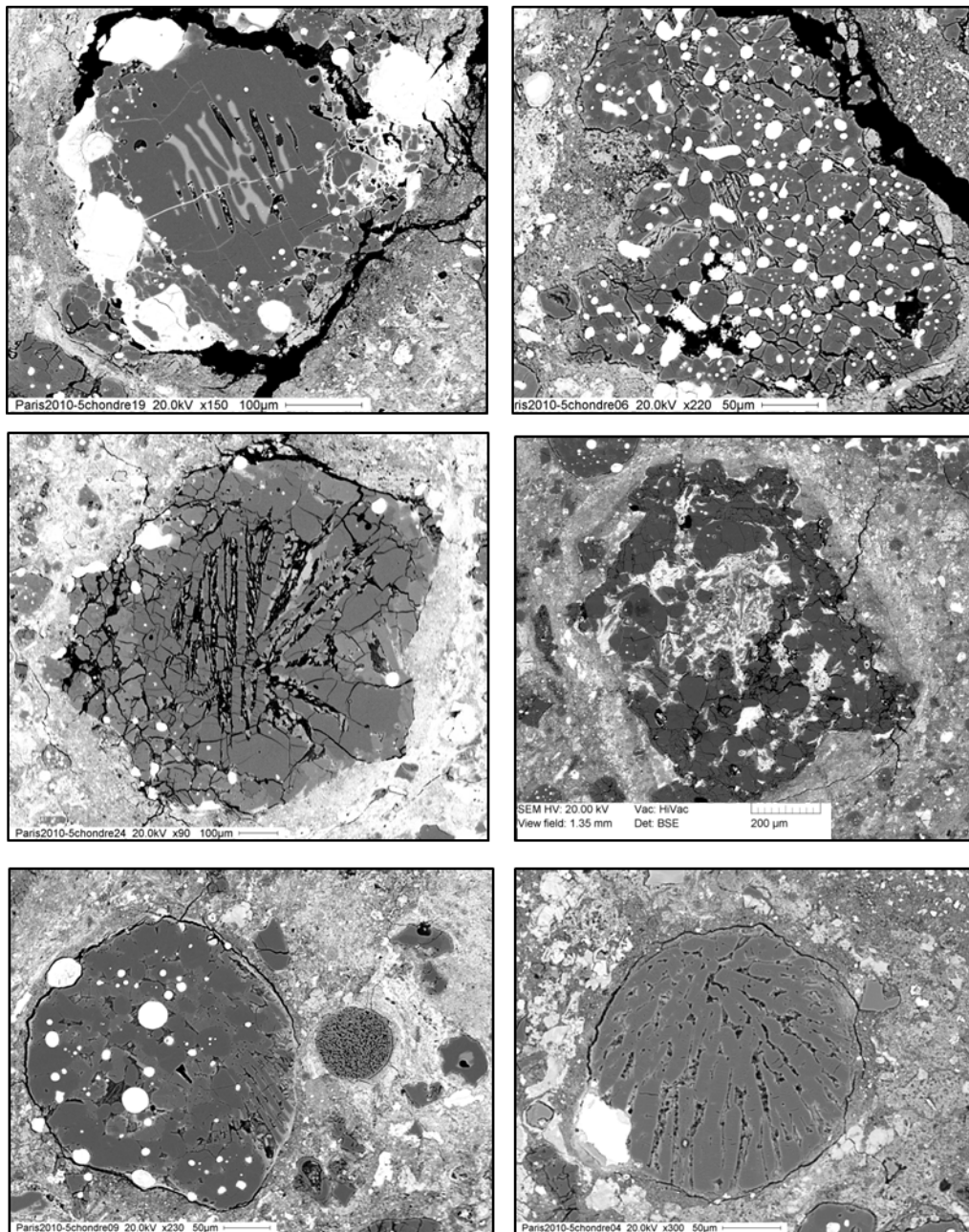


FIGURE 6.4 – SEM images of 6 type I chondrules in Paris from the section with epoxy a) Chondrule n°19 : barred olivine well preserved with the glassy mesostasis. b) Chondrule n°6 : preserved chondrule with a lot of Fe globules. c) Chondrule n°24 : barred olivine with altered mesostasis. d) Chondrule n°27 : highly altered chondrule with mesostasis altered in phyllosilicates. e) Chondrule n°9 : preserved chondrule as the n°6. f) Chondrule n°4 : fibroradial pyroxene.

Sample	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Total
Chondrule 27											
Olivine	54.0	0.0	41.4	0	0.20	0.02	0.44	0.15	1.11	0.04	97.6
Olivine	54.2	0.0	40.8	0	0.22	0.02	0.55	0.20	1.01	0.06	97.2
Pyroxene	31.3	1.2	45.3	0.04	0.78	0.22	1.80	0.17	11.87	1.32	100.9
Pyroxene	34.2	0.8	51.9	0	0.80	0.27	0.61	0.20	2.53	0.08	91.9
Chondrule 19											
Olivine	54.3	0.2	42.3	0.00	0.29	0.03	0.13	0.08	0.80	0.02	98.3
Olivine	44.4	5.8	43.9	0.01	3.54	0.20	0.26	0.04	0.57	0.06	99.0
Pyroxene	37.5	1.2	57.0	0	0.47	0.19	0.40	0.08	0.97	0.09	97.9
Pyroxene	47.9	0.5	46.8	0.01	0.24	0.10	0.37	0.14	1.56	0.03	97.9
Chondrule 4											
Pyroxene	36.3	0.6	55.7	0.01	0.62	0.08	0.85	0.26	1.77	0.00	96.4
Pyroxene	33.8	0.7	53.4	0.02	0.71	0.11	1.59	0.27	5.33	0.32	97.3
Chondrule 24											
Olivine	54.6	0.2	41.1	0.01	0.58	0.10	0.34	0.09	0.87	0.00	98.0
Olivine	54.6	0.2	40.8	0	0.50	0.07	0.24	0.00	0.89	0.00	97.4
Pyroxene	35.9	2.2	56.5	0.02	1.78	0.30	0.55	0	0.44	0.00	97.8
Pyroxene	34.1	2.9	56.6	0	2.99	0.30	0.56	0.07	0.63	0.02	98.2
Clinopx	21.7	2.0	52.7	0	18.86	1.01	0.53	0.14	0.36	0.06	97.5
Chondrule 6											
Olivine	52.1	0.1	40.6	0.047		0.05	0.43	0.17	1.38	0.05	95.8
Olivine	54.6	0.0	41.2	0.02	0.19	0	0.53	0.13	1.46	0.12	98.3
Pyroxene	37.6	1.3	56.8	0.02	0.54	0.27	0.40	0.00	0.88	0.05	98.1
Pyroxene	38.2	1.3	53.6	0	0.55	0.20	0.50	0.15	2.60	0.17	97.5
Chondrule 9											
Olivine	54.4	0.1	40.9	0	0.31	0.11	0.46	0.14	1.20	0.03	97.8
Olivine	54.5	0.1	41.2	0	0.31	0.01	0.48	0.12	1.61	0.07	98.4
Pyroxene	32.5	2.1	50.7	0.03	0.97	0.25	0.81	0.25	6.84	0.04	95.3
Pyroxene	35.1	2.0	54.1	0.01	0.99	0.14	0.71	0.11	3.20	0.01	96.6
Pyroxene	30.0	0.5	47.7	0.01	1.20	0.13	1.61	0.37	4.13	0.04	85.9

TABLE 6.1 – EMPA analyses of olivines and pyroxenes from 6 Paris chondrules. Elemental compositions of silicon, magnesium, iron and aluminum were mapped using energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) to identify olivine, pyroxene and mesostasis in chondrules with a spatial resolution of approximately 1 μm .

Sample	H ₂ O (ppm)	D/H (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	MgO %
Olivine ^(a)							
KVL-23	120	-	40.32	0.05	12.27	-	47.47
Pyroxene ^(a)							
KBH-1	186	-	54.68	40.73	5.88	-	32.92
Glasses ^(b)							
DR15-2-5	2581	144.3	50.81	14.78	11.15	0.20	6.95
DR20-1-1	3988	146.3	50.20	15.13	10.95	0.20	6.89
DR32-1-1	3099	146.5	49.85	14.96	11.19	0.21	7.93
Amphiboles ^(c)							
Mt Emma	14300	148	40.87	13.96	9.84	0.08	14.32
Kipawa	14500	142	45.05	8.32	12.77	0.24	14.01
Bamble	20700	146	50.98	4.34	8.34	0.08	17.93

Sample	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Cr ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Cl %	Total
Olivine ^(a)								
KVL-23	0.08	0.03	-	-	0.03	-	-	100.26
Pyroxene ^(a)								
KBH-1	0.86	0.12	-	-	0.11	-	-	99.32
Glasses ^(b)								
DR15-2-5	10.37	3.10	0.46	-	1.82	0.21	0.02	99.85
DR20-1-1	10.82	3.07	0.28	-	1.92	0.28	0.03	99.74
DR32-1-1	11.11	2.77	0.08	-	1.56	0.19	0.009	99.85
Amphiboles ^(c)								
Mt Emma	10.79	2.56	1.55	0.09	2.89	-	0.04	98.51
Kipawa	10.90	2.48	1.05	0.05	0.80	-	0.59	98.49
Bamble	11.80	1.60	0.27	0.02	0.37	-	0.13	98.02

TABLE 6.2 – Chemical compositions of standards : (a) from (Koga *et al.*, 2003), (b) from (Clog, 2010), (c) from (Deloule *et al.*, 1991).

are reported in table 6.2. Samples were mounted in such a manner to reduce the contribution of epoxy to the OH signal while having a nice polished surface : holes were drilled in a 10 mm aluminium disk with a 2 mm diameter drill bit. In each hole, samples were mounted individually with epoxy and then polished down to 0.25 μm diamond paste. Mounts were carbon-coated, thickness 20 μm . Serpentine was pressed onto clean indium foil. Chondrites and standards were outgassed for one week in the NanoSIMS airlock before each analytical session.

6.3.3 Methods

Quantification of water content

NanoSIMS measurements Elemental measurements were performed with the Cameca NanoSIMS 50 at MNHN, Paris. $^{16}\text{OH}^-$, $^{28}\text{Si}^-$, $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$ and $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-$ secondary ions were imaged and quantified using a cesium primary beam. Special attention was dedicated to minimize the contribution of water contamination : we analyzed consecutively the same areas with two different primary beam intensities : 1.2pA and then 15pA in order to estimate the contribution of OH contamination (Stephant *et al.*, 2014) The primary beam was rastered on a $20\times 20\mu\text{m}^2$ surface area divided into 256×256 pixels with a $200\mu\text{m}$ aperture diaphragm. The counting time was set to of 1ms/px. The $25\times 25\mu\text{m}^2$ surface area was presputtered using a high primary beam current. 39 areas were imaged in type I chondrules for Paris, 14 for Bishunpur and 11 for Renazzo.

Determinations of water concentrations in the different phases of chondrules were done using a calibration of OH^-/Si^- versus water concentration ; water concentration is reported as $[\text{H}_2\text{O}]$ expressed as H_2O ppm / SiO_2 wt. %. Different calibrations were established depending on the silicate mineralogy (Tenner *et al.*, 2009) (cf. figure 6.5). For instance, amphiboles and ferromagnesian minerals show similar OH^-/Si^- ratios for different water concentrations (i.e. up to 1 wt. % H_2O). Note that it appears crucial to identify each analyzed mineral to accurately quantify its water content.

Elastic Recoil Detection Analyses (ERDA) Water contents in nominally anhydrous minerals and especially in olivines obtained using NanoSIMS give extremely high values. In order to confirm these measurements, elastic recoil detection analyses (ERDA) were performed at the CEA, Saclay, on the Paris chondrite. ERDA is an accurate reference method for H determination in various geological samples from high to low water contents (Bureau *et al.*, 2009; Raepsaet *et al.*, 2008). A 3 MeV incident beam of $^4\text{He}^+$ with an intensity of 900 pA, leading to a beam size of $3\times 3\mu\text{m}^2$, is impinging the sample surface, at a glancing angle of 15° with respect to the incident beam direction. Three olivine minerals were analyzed in 2 chondrules, on surfaces of $\text{H}\times\text{V} = 30\times 100\mu\text{m}^2$.

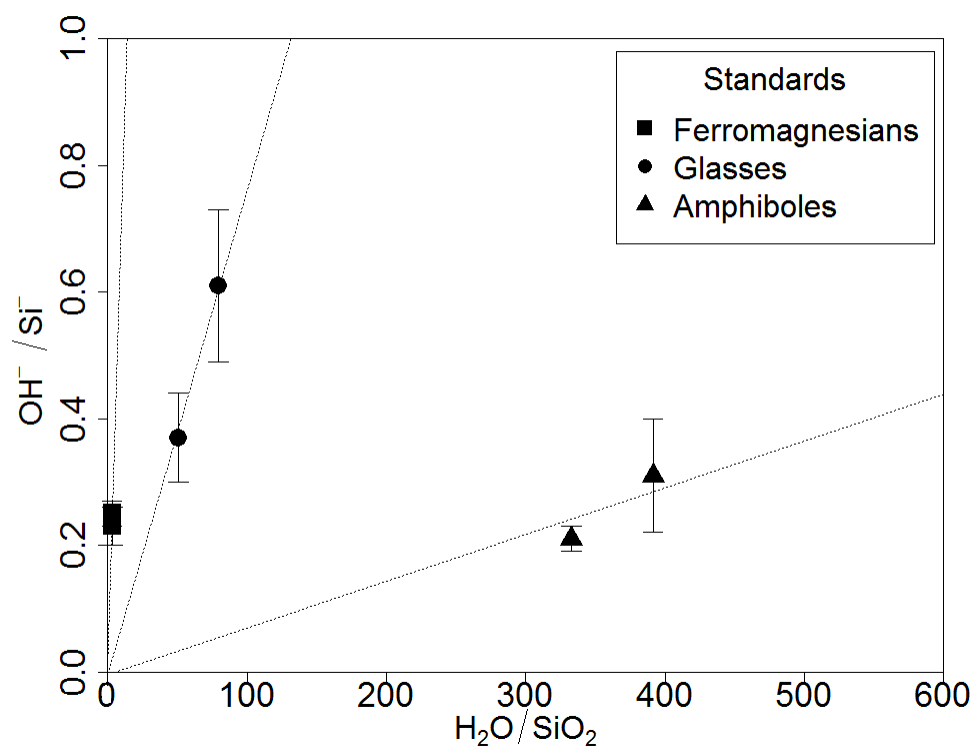


FIGURE 6.5 – Standards calibration for the quantification of water contents. Dashed lines are regression lines calculated with the R program.

Hydrogen isotopic ratios

Hydrogen isotopic measurements were done immediately after elemental measurements. H^- and D^- were imaged on the same areas previously studied for elemental analyses in the course of the same session to have both isotopic and elementary information at exactly the same location. The same analytical parameters were employed except that we used a primary beam of 100-240pA (for Paris) and 29pA (for Bishunpur and Renazzo). The instrumental mass fractionation for isotopic hydrogen was determined with the set of standards at each session. No matrix effect was detected for the D/H ratio within the uncertainty of our measurements.

6.3.4 Water concentration in chondrule nominally anhydrous minerals

Results

The distribution of water concentrations in olivines and pyroxenes of type I chondrules (6.3 and 6.4) are presented in Figure 6.6 for each chondrite. Mean water concentrations of pyroxenes are 343 ± 33 ppm, 894 ± 335 ppm and 770 ± 216 ppm for Renazzo, Bishunpur and Paris respectively. In olivine, the water concentration varies markedly between Renazzo, Bishunpur and Paris : 156 ± 44 ppm, 212 ± 127 ppm and 832 ± 127 ppm, respectively. Paris chondrules appear to be more hydrated than those from Bishunpur and Renazzo and contain a significant amount of water in nominally anhydrous minerals. Moreover, water concentrations in Paris chondrules were determined in epoxy-free section, allowing us to rule out a significant terrestrial water contamination. In mesostases, the water concentration varies in the range of several wt. % H_2O . However, it must be noted that large uncertainties in the determinations of the water content in mesostases ($\pm 12.5\%$) arise due to matrix effects linked to the OH/Si ratio calibration of amphiboles : a small variation of OH/Si ratio leads to a large variation in water content.

ERDA analyses were made on two olivines and one pyroxene of chondrule 11 and on one olivine of chondrule 24 in Paris. Values of water contents for olivines are 491 ± 74 , 184 ± 28 and 491 ± 74 ppm H_2O for the 2 olivines of chondrules 11 and the one of chondrule 24 respectively. Value for the pyroxene of chondrule 11 gives 1911 ± 287 ppm H_2O . Unfortunately, analyses were performed on the section of Paris chondrite on which no water contents were measured. However, values of around 500 ppm are in the lower portion of the NanoSIMS estimation of water content. This allows us to conclude that these unexpected large water contents in olivines measured with NanoSIMS are not due to any terrestrial contamination.

Incorporation of high water contents in NAMs

It is now established that nominally anhydrous minerals (NAMs) are a major host for water in the terrestrial mantle (Bell & Rossman, 1992; Bolfan-Casanova, 2005; Hirschmann *et al.*, 2005; Peslier, 2010). Martin and Donnay (1972) were the first to propose a water incorporation model based on OH ions replacing O in the structure of pyroxenes. Water storage has been extensively studied in NAMs. Natural pyroxene water concentrations range from few 10s up to around 1100

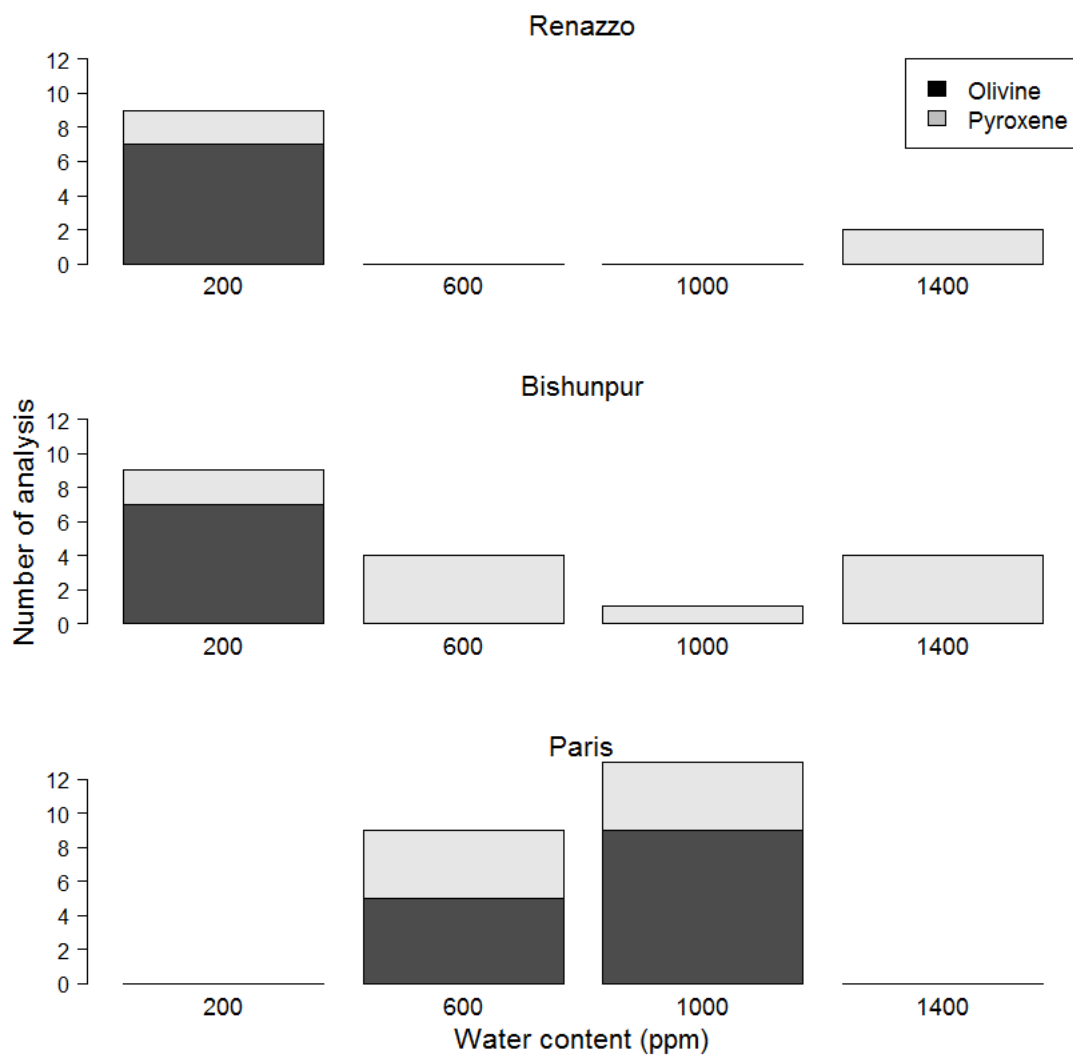


FIGURE 6.6 – Water content distribution in olivine and pyroxene chondrule minerals of Renazzo, Bishunpur and Paris chondrites.

Binshunpur				Renazzo			
Chondrule	Phase	D/H (10^{-6})	H ₂ O (ppm)	Chondrule	Phase	D/H (10^{-6})	H ₂ O (ppm)
I	mes	130 ± 4	4702	M	mes	144 ± 4	-
	ol	130 ± 4	121		mes	143 ± 5	2284
	ol	151 ± 3	159		ol	134 ± 3	115
	mes	147 ± 3	4725	mes	158 ± 3	-	
	ol	133 ± 4	399	px	138 ± 3	366	
	ol	156 ± 4	159	N	ol	127 ± 3	182
	px	164 ± 3	659		ol	138 ± 6	196
	px	177 ± 4	1244		mes	123 ± 3	-
		matrix	138 ± 3	-	mes	123 ± 2	32373
J	px	146 ± 3	1328	px	139 ± 4	1481	
	px	137 ± 3	1796	px	137 ± 4	1407	
	px	133 ± 3	1395	O	ol	126 ± 3	158
	px	143 ± 3	674		px	131 ± 3	320
	ol	138 ± 3	76		ol	188 ± 3	133
	px	141 ± 6	649		ol	136 ± 3	215
		matrix	137 ± 3	-	ol	133 ± 3	94
K	ol	150 ± 3	-	matrix	205 ± 4	-	
	px	154 ± 4	-				
	mes	149 ± 3	-				
L	mes	137 ± 4	5641				
	px	149 ± 4	1090				
	mes	148 ± 3	15107				
	px	159 ± 4	567				
	ol	-	316				
	ol	-	326				
	px	-	0				
	px	-	266				

TABLE 6.3 – NanoSIMS data of water concentrations and hydrogen isotopic ratios for 3 Renazzo chondrules, 4 Bishunpur chondrules.

Paris								
Chondrule	Phase	D/H (10^{-6})	H ₂ O (ppm)	Chondrule	Phase	D/H (10^{-6})	H ₂ O (ppm)	
A	ol	98 ± 4	603	7	mes	141 ± 4	-	
	ol	112 ± 4	758		ol	138 ± 4	-	
	ol	104 ± 4	961		mes	135 ± 4	-	
	ol	128 ± 5	949		ol	150 ± 4	-	
	mes	153 ± 5	30720		px	138 ± 5	-	
	mes	113 ± 4	6175		4	mes	136 ± 3	-
	ol	94 ± 3	961			px	137 ± 9	-
	mes	197 ± 11	6470			mes	142 ± 3	-
	ol	167 ± 6	781			px	142 ± 3	-
	px	128 ± 5	503			mes	140 ± 3	-
	px	103 ± 4	985			px	142 ± 3	-
	mes	128 ± 4	5630			matrix	141 ± 8	-
	B	mes	-		66419	24	mes	140 ± 3
px		-	860	px	143 ± 4		-	
ol		-	844	ol	159 ± 5		-	
px		-	900	mes	116 ± 2		-	
ol		-	859	ol	136 ± 4		-	
ol		-	998	px	154 ± 4		-	
mes		171 ± 6	33462	6	mes		141 ± 3	-
px		151 ± 5	698		ol		135 ± 3	-
px		129 ± 4	1174		ol		159 ± 4	-
mes		140 ± 5	8931		px		151 ± 3	-
D	ol	121 ± 4	799	19	matrix	152 ± 3	-	
	mes	114 ± 4	7940		mes	152 ± 4	-	
	px	103 ± 4	595		ol	152 ± 3	-	
E	mes	186 ± 6	87466	27	ol	156 ± 4	-	
	px	169 ± 6	615		px	142 ± 3	-	
	ol	129 ± 5	-		mes	127 ± 3	-	
	mes	173 ± 6	10934		ol	152 ± 4	-	
	ol	158 ± 5	1051		mes	123 ± 2	-	
	mes	213 ± 7	31575		px	159 ± 2	-	
	ol	134 ± 5	933		9	px	149 ± 3	-
	mes	110 ± 4	15926			mes	166 ± 4	-
	ol	123 ± 4	905			px	159 ± 4	-
	ol	121 ± 4	639			px	180 ± 5	-
1	ol	141 ± 4	-	1	matrix	144 ± 6	-	
	mes	177 ± 5	-					
	mes	173 ± 5	-					
	ol	146 ± 4	-					
	px	145 ± 5	-					
	mes	161 ± 5	-					
	ol	122 ± 4	-					
	px	159 ± 5	-					

TABLE 6.4 – NanoSIMS data of water concentrations and hydrogen isotopic ratios for 12 Paris chondrules. In some case, the water concentrations are not reported in the table because the data were obtained at low primary beam intensity and correction could not be done.

ppm of H₂O, depending on the geological occurrence (Rauch & Keppler, 2002; Skogby, 2006; Sundvall & Stalder, 2011). Natural olivine contains significantly less water than pyroxene with contents ranging roughly between few and 400 ppm of H₂O (Bell & Rossman, 2003; Beran & Libowitzky, 2006). Measured water concentrations in NAMs of Paris chondrules, mostly olivines, are significantly higher than those in terrestrial ones. Thus, as Deloule et al. (1998) concluded for their analyses in chondrules, water contents measured in olivine seem too high to come only from pure water in olivine.

However, several experiments show that olivine can incorporate a significant amount of water at high pressure and/or high temperature (Kohlstedt *et al.*, 1996; Mosenfelder *et al.*, 2011). Férot and Bolfan-Casanova (2012) measured olivine water contents of 4690 ± 1655 ppm for experiments performed at 9 GPa and 1175 °C. Smyth et al. (2006) found water solubility in olivines up to 8900 ppm at 12 GPa and 1250°C. Although, such high pressure conditions are difficult to reconcile with parent body conditions, these conditions could be reconcilable with the model of type I chondrule formation of Libourel and Krot (2007) , although the texture of some analyzed chondrules, like the barred olivine, have an inconsistent texture with porphyritic chondrules expected in this model.

Water-rich inclusions in olivines and pyroxenes resulting from the aqueous alteration could likely account for the large content we determine. Measured water contents may indicate the presence of hydroxyl rich inclusions. For instance, Khisina et al. (2001) have shown that hydrogen incorporation in olivine exists in two modes : intrinsic mode into olivine structure (Wright, 2006) and extrinsic incorporation as nanometer-sized inclusions of OH bearing silicates. In pyroxene, hydroxyl can occur in the form of narrow lamellae of amphibole (Skogby *et al.*, 1990; Veblen & Buseck, 1981) Thus, more analyses like FTIR and TEM are required in order to know the H speciation.

6.3.5 Hydrogen isotopic ratios in chondrules

Results

Comparison between Paris, Renazzo and Bishunpur The distribution of the hydrogen isotopic composition of minerals in chondrules in Paris, Bishunpur and Renazzo (6.3 and 6.4) is shown in Figure 6.7. In Renazzo, the D/H ratio in olivines, pyroxenes and mesostases range from 129×10^{-6} to 162×10^{-6} with a mean value of $138 \pm 9 \times 10^{-6}$. An image recorded in the matrix gives a value of $205 \pm 4 \times 10^{-6}$. These data are consistent with the fact that the matrix is enriched in deuterium ($150 - 270 \times 10^{-6}$) relative to chondrules ($110 - 200 \times 10^{-6}$) (Deloule & Robert, 1995). Bishunpur minerals range from 133×10^{-6} to 181×10^{-6} with a mean value of $147 \pm 15 \times 10^{-6}$. Paris exhibits a much wider distribution from 94×10^{-6} to 213×10^{-6} (i.e. 760‰) with a mean value of $142 \pm 22 \times 10^{-6}$. The mean D/H ratios for these three meteorites fall in the terrestrial domain : $156 \pm 10 \times 10^{-6}$ (Robert, 2006). In Paris, the D/H ratio of the surrounding matrix is $145 \pm 5 \times 10^{-6}$. The possible contamination of the samples by terrestrial moisture can be ruled out since chondrules have recorded both enrichment and depletion of deuterium relative to the

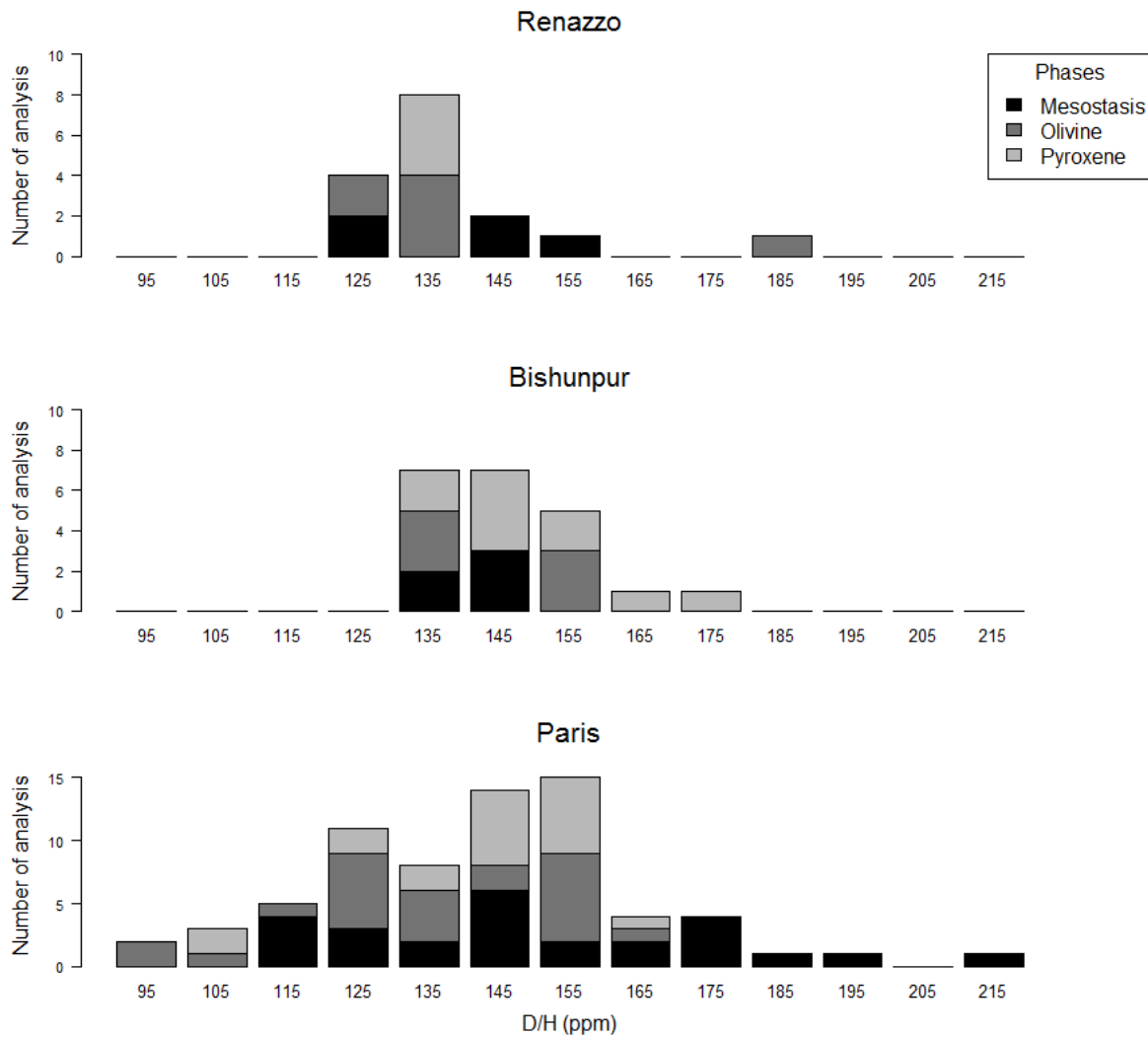


FIGURE 6.7 – Distribution of D/H ratios in the olivines, pyroxenes and mesostases of Renazzo, Bishunpur and Paris chondrules

terrestrial value.

Inter-chondrule variations in Paris A broad inter-chondrule isotopic distribution is observed in Paris. Mesostases range from 110 to 213×10^{-6} with a mean value of 149×10^{-6} ($n=26$), olivines range from 94 to 167×10^{-6} with a mean value of 135×10^{-6} ($n=24$) and pyroxenes range from 103 to 180×10^{-6} with a mean value of 144×10^{-6} ($n=20$). The range of D/H ratios in Paris chondrules is up to 120×10^{-6} ; that is a surprisingly large fractionation never observed in terrestrial samples. Pyroxenes and olivines appear to have the same range of values. Mesostasis seems to be slightly enriched in deuterium compared to olivine and pyroxene. However, individual chondrules exhibit more complex variations as discussed here after.

Intra-chondrule variations in Paris Hydrogen isotopic ratios are plotted in figure 6.8 for each chondrule as a function of mineral phases. We notice that, in addition to the broad D/H ratio distribution among chondrules, intra-chondrule heterogeneities are also pronounced in Paris. Indeed, the isotopic variability can reach 100×10^{-6} (that is more than 600‰ in δ unit) within the different phases of the same chondrule (fig.6.8 : chondrules A, E, 1, 7) and 75×10^{-6} among olivines in less than $200 \mu\text{m}$. In figure 6.9, NanoSIMS images of AlO/Si and D/H of a $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ area in the chondrule A are shown. Olivine and mesostasis that are contiguous exhibit a difference of 50×10^{-6} with no visible gradient (the NanoSIMS resolution does not exceed 500nm). In most cases, the mesostasis is enriched in deuterium compared to olivine and pyroxene (chondrules A, B, D, E, A, 7, 9) while, in some chondrules, it is depleted (chondrules 24, 6, 27). No correlation is observed between the degree of aqueous alteration, defined by the petrology, and the D/H distribution of the chondrule. The less altered chondrule is chondrule 19 and there is no significant variation of the D/H ratio between the mesostasis and olivine and pyroxene. However, chondrules like A, E and 7 exhibit a low degree of aqueous alteration illustrated by an abundant occurrence of Fe-rich nodules and have a broad distribution of D/H ratio between their minerals. In addition, chondrule 27 is heavily altered (its mesostasis altered to phyllosilicates) while D/H variations do not exceed 30×10^{-6} between mesostasis and minerals. As a conclusion of this isotopic survey, D/H variations are intrinsic to each chondrule but not related to their degree of aqueous alteration. The remaining issue is then to understand what type of fractionation process can lead to such a broad D/H distribution.

D/H fractionation among coexisting minerals

The isotopic fractionation coefficient α between two phases corresponds to the ratio of their D/H values. Figure 6.10 reports the isotopic fractionation coefficients α between olivine and mesostasis versus those between pyroxene and mesostasis, reported as $10^3 \ln \alpha$ in per mil. Fractionation coefficients are calculated for joined phases. Therefore, each point corresponds to a NanoSIMS image containing the 3 phases in a $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ surface area. A trend is observed with both positive and negative values. The slope of the correlation is not far from unity, meaning that pyroxene and olivine have a similar geochemical behavior. The important point to notice

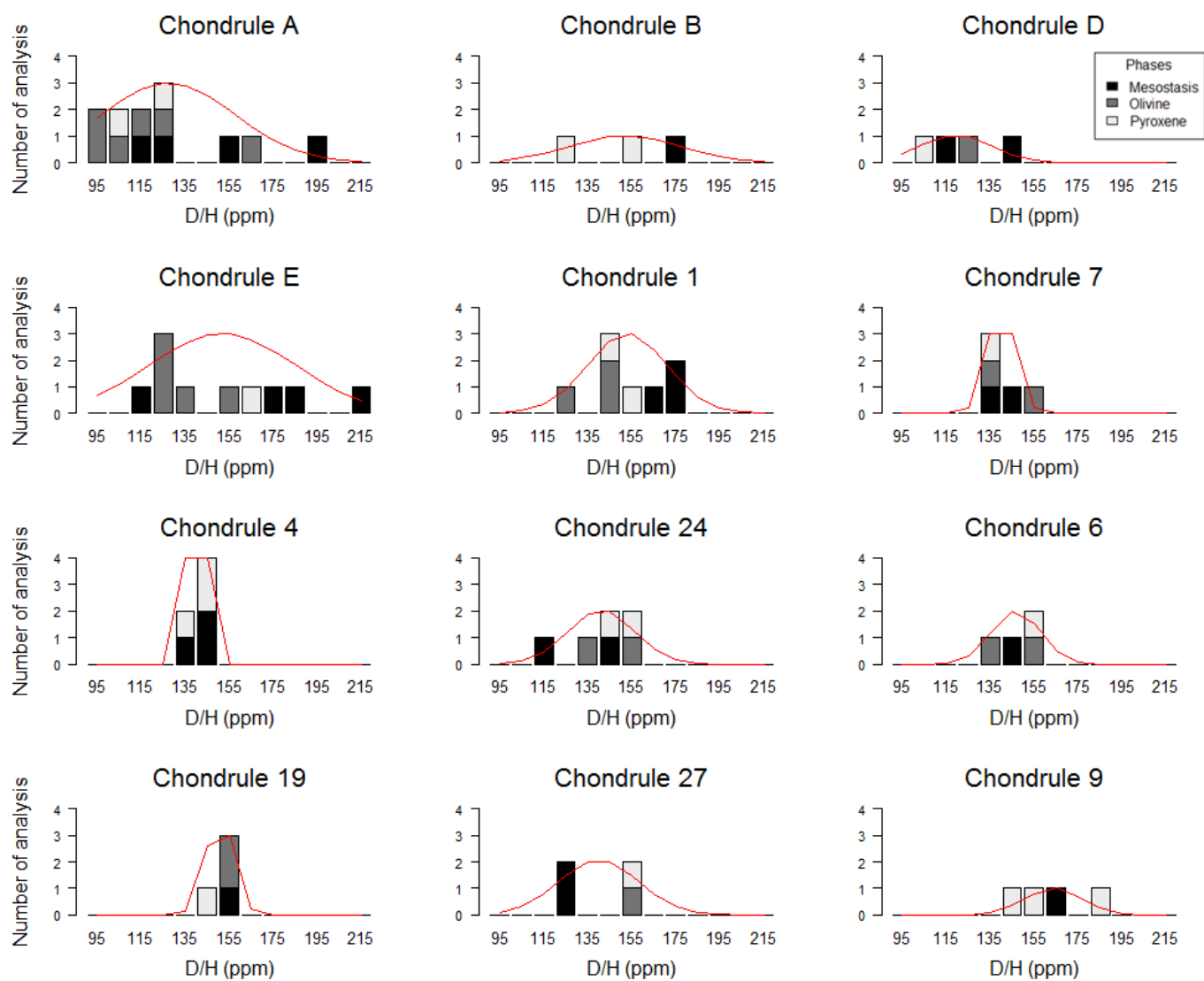


FIGURE 6.8 – Hydrogen isotopic ratio distribution in chondrules of Paris function of the phase. Red lines represent Gaussian function. White, grey and black colors represent pyroxene, olivine and mesostasis respectively

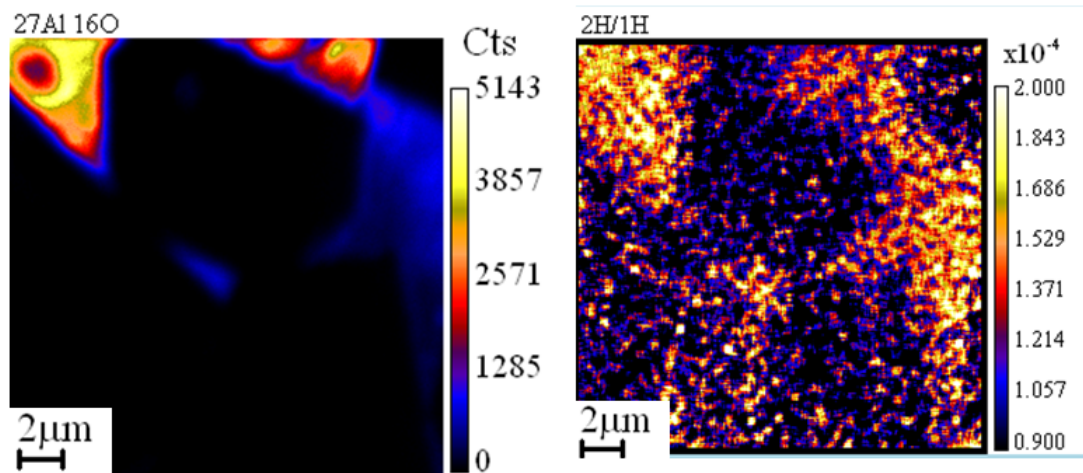


FIGURE 6.9 – NanoSIMS images of an area ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) of Paris chondrule A. (a) AlO^-/Si^- ratio image permits to distinguish mesostasis (Mes) and olivine (Ol). (b) D^-/H^- ratio image.

is the large range of fractionation coefficient values (i.e. $10^3 \ln \alpha$ ranging for -431‰ to $+283\text{‰}$). This correlation has to be explained by a process that would generate these huge fractionation coefficients between minerals during chondrule history. Furthermore, this correlation has no link with the degree of aqueous alteration and is not simply related to hydrothermal alteration which may imply that chondrules followed different fractionation histories.

Implication of the D/H distribution for chondrule formation models

Low-temperature and hydrothermal alteration on the parent body under isotopic equilibrium conditions The observed fractionation coefficients are too large to result from an isotopic fractionation at equilibrium during H isotopic exchange between phases. Significant D/H intra-chondrules heterogeneities among the same phases are up to 100×10^{-6} (650 ‰). In terrestrial environments, such variations are never observed among alteration products and variations are restricted to $<50\text{‰}$ (Saccocia *et al.*, 2009). This should be regarded as clear evidence against a simple equilibrium isotope fractionation between the minerals of the same chondrule.

Modelling the chondrule alteration by an isotopically homogeneous fluid The observed cross-over reported in the figure 6.10 should be regarded as a reliable constraint for chondrule formation models. This cross-over refers to the fact that NAMs (i.e. olivine and pyroxenes) are either enriched or depleted in D relative to the mesostasis. This situation is rarely observed in natural environments. We first discuss common geochemical situations - diffusion or mixing - that cannot yield such a cross-over.

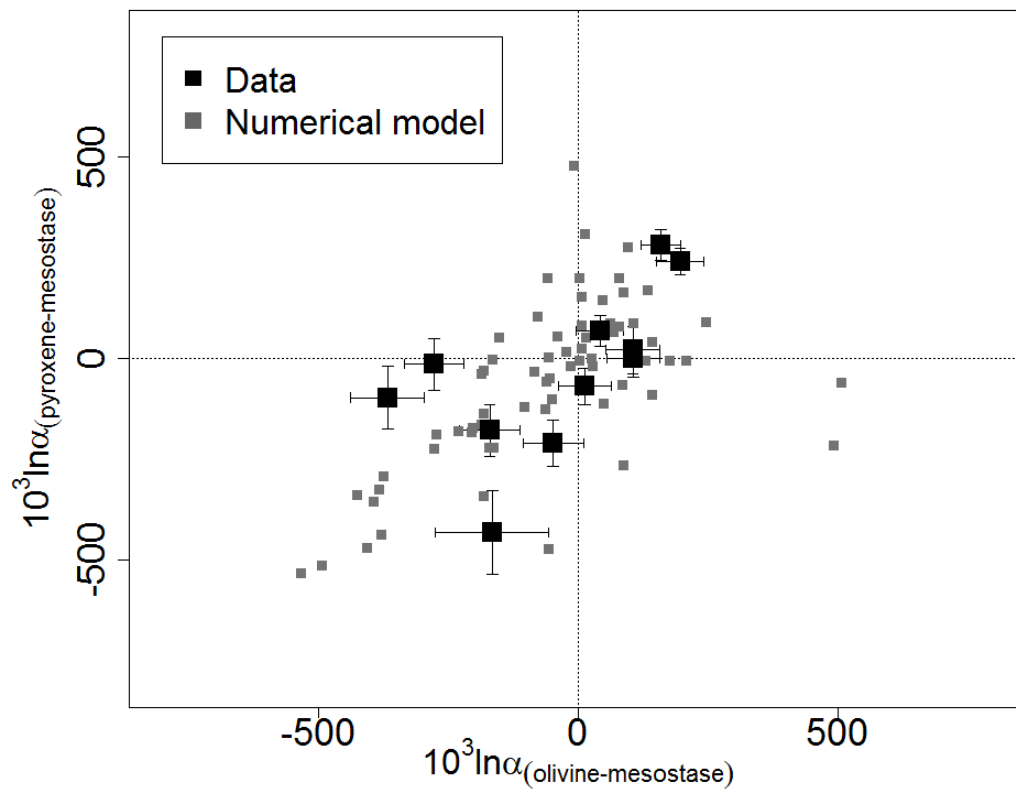


FIGURE 6.10 – Fractionation coefficients between olivine and mesostasis versus pyroxene and mesostasis reported in per mil. Black square symbols represent our analyses and gray star symbols stand for the distillation numerical simulation explained in section *Loss of H from chondrules during their cooling*.

The progressive isotopic re-equilibration of the minerals and the mesostasis by diffusion of an external fluid to the chondrule is described by the isotopic exchange rate equation :

$$1 - f = e^{-k_{phase}t} \quad (6.1)$$

With phase standing for olivine, pyroxene or mesostasis, k_{phase} the rate of exchange between the phase and the external fluid and f_{phase} the exchange fraction defined as :

$$f_{min} = \frac{R_0 + R_t}{R_0 + R_{eq}} = \frac{D/H(0)_{min} + D/H(t)_{min}}{D/H(0)_{min} + \alpha_{min-fluid} \times D/H_{fluid}} \quad (6.2)$$

During the alteration, the evolution with time of the D/H ratio on one of these three phases is described by :

$$D/H(t)_{phase} = D/H(0)_{phase} + (\alpha_{phase-fluid} \times D/H_{fluid} + D/H(0)_{phase}) \times (1 - e^{-k_{phase}t}) \quad (6.3)$$

with $D/H(0)_{phase}$ the initial ratio of the phase, D/H_{fluid} the isotopic ratio of the external fluid and $\alpha_{phase-fluid}$ the fractionation coefficient between mineral and water. We consider the fluid reservoir as infinite and showing a constant D/H_{fluid} .

Even in an intricate case where $D/H(0)_{phase}$ and k_{phase} are different for the mesostasis and the NAMs, this last equation cannot account for the isotopic cross-over observed in the figure 6.10. In other terms the expected correlations in the figure 6.10 is either positive or negative relative to 0 but never at the same time.

In the same way, an addition of H via the alteration by parent body water to indigenous H in the chondrule cannot produce the cross-over observed in the figure 6.10. Therefore parent body aqueous alteration of chondrules cannot explain the isotopic cross-over. However, as shown in the next section, the cross-over can be explained by a distinct source of H, provided this H was present in chondrules before their incorporation into their parent body.

Loss of H from chondrules during their cooling in the gas phase In the course of this study, the $^{12}\text{C}/^{28}\text{Si}$ ratio has been measured along with the $^{16}\text{OH}/^{28}\text{Si}$ ratio in NAMs. On figure 6.11, pyroxenes show a clear correlation between these two elements suggesting that they have experienced a common geochemical process. Here we proposed that a distillation of C and H took place during melting and cooling of the chondrule in the gas phase. If we suppose that micrometric grains of carbonaceous chondrite matrix were present in chondrules at the time of their melting, the organic carbon has been outgassed as CO and hydrogen water as H₂. In this scheme, as suggested by Hanon et al (1998), the carbon may have played the role of the reducer.

This outgassing model has two implications : (1) the initial [H] concentration and (2) the degree of distillation caused by the loss of H₂ can vary from chondrule to chondrule. These

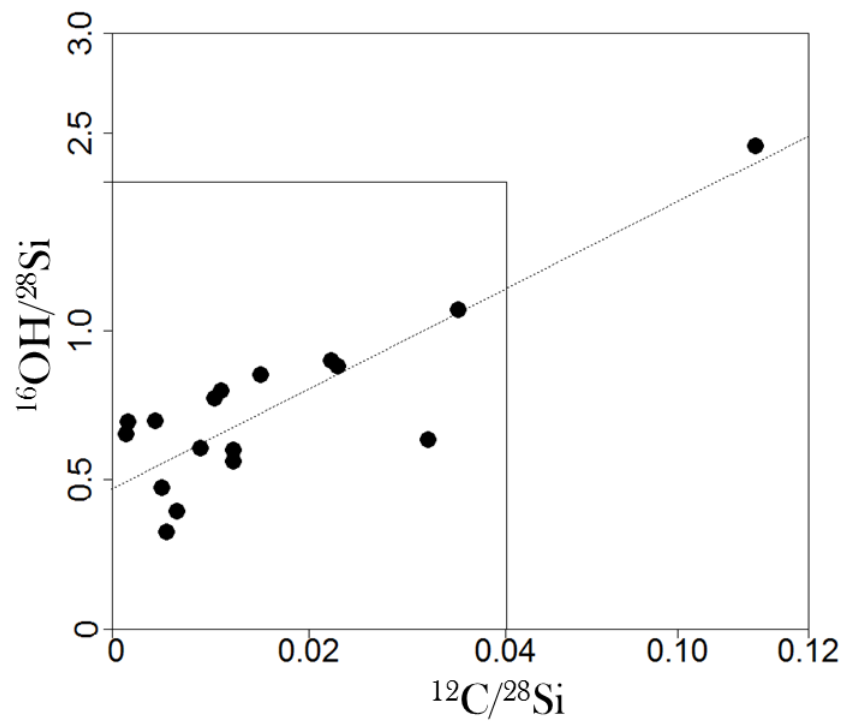


FIGURE 6.11 – $^{12}\text{C}/^{28}\text{Si}$ versus $^{16}\text{OH}/^{28}\text{Si}$ in pyroxenes of Paris chondrules. Error bars are smaller than symbols.

conditions would yield the observed range of D/H ratio along with the cross-over observed in the figure 6.10. This point is now shown numerically.

Rayleigh distillation induced by loss of H₂ from melted chondrules can be written as :

$$D/H(t)_{phase} = D/H(0)_{phase} \times f_{phase}^{\alpha_{(H_2-phase)}-1} \quad (6.4)$$

With $D/H(0)_{phase}$ the initial hydrogen isotope ratio of the mineral ; $D/H(t)_{phase}$ the hydrogen isotopic ratio at instant t and f_{phase} is the remaining fraction in the mineral (i.e. from 1 to 0) ; $\alpha_{H_2-phase}$ the isotopic fractionation factor between H₂ and the mineral. $D/H(0)_{phase}$ is chosen as the lowest measured values in chondrule phases ; i.e. 95×10^{-6} . We assume that each phase follows its own Rayleigh distillation i.e. that NAMs and mesostasis are independent since they do not have to share the same initial water concentration. Calculations are reported in the figure 6.10 for f_{phase} values randomly generated for mesostasis and for NAMs. These calculations reproduce the wide range of D/H variations if olivine and pyroxene exhibit the same α value of 0.9 and of 0.85 for mesostasis. These α values are markedly different from unity and therefore consistent with OH-H₂ isotopic fractionation factors. From these α values, we calculate a low temperature of the system during the isotope fractionation around 900-1100 °C (Simon *et al.*, 2011). This model implies that chondrules have degassed their juvenile water prior to their incorporation in their parent body.

6.3.6 Open questions

The Rayleigh distillation model seems to indicate that chondrules may have degassed their primordial hydrogen, distinct from alteration water, under the form of H₂ at 900°C. Still, there are some interesting unsolved issues :

- The primordial source of hydrogen in chondrules is unknown. The hydrogen isotopic ratio of this source should be as low as 95×10^{-6} , i.e. the lowest D/H ratio measured in chondrule phases. This value is markedly distinct from both the nebula and the mean chondrite hydrogen isotopic signature. Is this water related to the water source determined via the D/H vs C/H correlation by Alexander et al. (2012) ?
- This model implies NAMs to have higher water concentrations before the distillation process since H₂ is lost from chondrule by the distillation. However, olivines already contain large water concentrations (832 ± 127 ppm) and even higher concentrations point to high temperature and pressure.

It should be emphasized that the presently proposed distillation model does not preclude a late alteration of chondrules by circulating parent body water causing a limited homogenization

of the initial chondrule D/H ratios. Indeed, - if the fluid was isotopically homogenous - isotope fractionation between minerals and water are limited to 50‰ and thus should not have markedly altered the observed chondrule D/H distribution that covers more than 600‰.

As long as the issue concerning the high water concentration in olivine is concerned, the model proposed by Libourel and Krot (2007) suggested that olivines are inherited from mantelic planetesimals fragmented by impacts. In this scenario, mantle olivine can incorporate large amounts of water under conditions of high pressure and high temperature.

As suggested by Libourel and Krot, pyroxenes could result from the destabilization of olivine caused by the incorporation of SiO diffusing from the gas phase. Qualitatively, this model accounts for the similar D/H ratios in the pyroxene and in its parent olivine.

6.4 Perspectives

Le modèle de distillation de Rayleigh pour expliquer les fractionnements isotopiques en hydrogène entre les phases et notamment entre les minéraux nominalemt anhydres et la mésostase semble fonctionner et être en accord avec le modèle de formation des chondres de Libourel et Krot (2007). Ce modèle peut être amélioré en instaurant une histoire de fractionnement des chondres en partant d'un agrégat d'olivines mantelliqes hydratées. En effet, en suivant le modèle défini par ces auteurs, on peut supposer 3 grandes étapes (cf. figure 6.12) :

- L'agrégat d'olivines reliques interagit avec le SiO gazeux de la nébuleuse pour former la mésostase. On peut aussi supposer la présence de grains de glaces qui hydratent les olivines. Ces échanges pourraient permettre aux olivines d'acquérir des valeurs de D/H variables entre elles si les grains de glace ont des D/H variables. L'hydrogène contenu dans la mésostase et celui contenu dans les olivines fractionnent (de même entre la mésostase et les pyroxènes formés). Cependant, le fractionnement entre ces phases est unidirectionnel, et peut être considéré comme négligeable au regard des variations que l'on a mesuré dans les chondres de Paris. De plus, les pyroxènes se formant à partir des olivines, les valeurs sont similaires pour des minéraux proches zonalement.
- La deuxième étape serait celle de la distillation de Rayleigh, qui n'affecterait alors que la mésostase. Celle-ci perdrait du H₂ dans la nébuleuse entraînant une augmentation de son D/H. A ce stade, la mésostase serait donc toujours plus enrichie en D que les olivines et pyroxènes.
- La troisième étape se situerait sur le corps parent et serait celle de l'altération aqueuse, agissant la encore uniquement sur la mésostase. Une eau d'altération ayant un D/H plus faible que le D/H initial des olivines mantelliqes permet d'obtenir deux cas de figure, en fonction

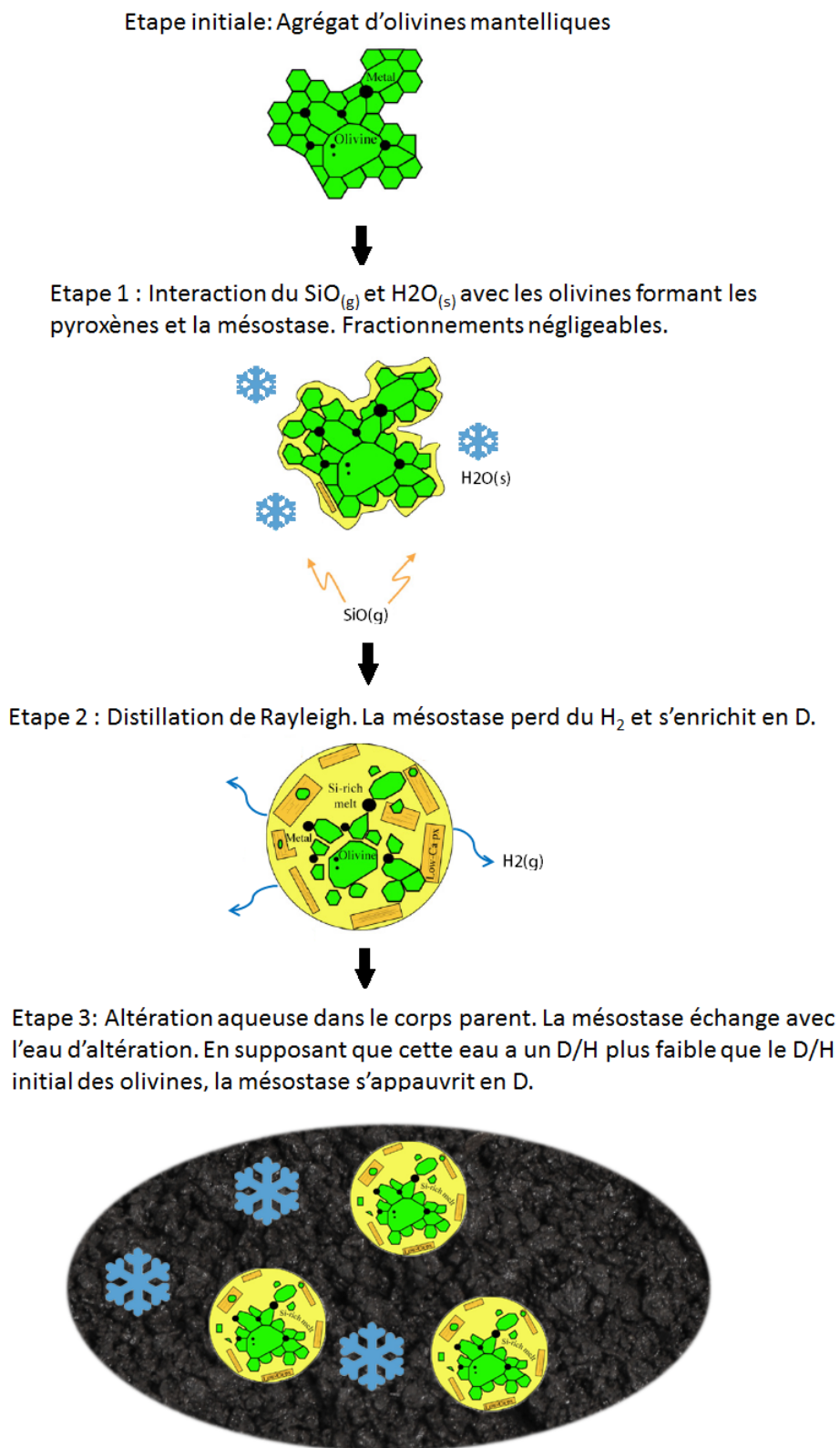


FIGURE 6.12 – Modèle de l'histoire du fractionnement isotopique en H des chondres de Paris

du degré d'avancement de l'échange isotopique entre la mésostase et l'eau d'altération. La mésostase peut donc rester plus enrichie en deutérium par rapport aux minéraux nominale-ment anhydres, conduisant à des coefficients de fractionnement α (minéral-mésostase) négatifs. A un taux d'avancement de la réaction (mélange ou diffusion) plus grand, le D/H de la mésostase peut se retrouver proche de la valeur de l'eau d'altération, et inférieur à celle des olivines et pyroxènes. Les α (minéral-mésostase) seront alors positifs.

Cependant, un aspect sur lequel il nous faut se pencher est celui de la matière organique. En effet, nous n'avons pas, dans cet article en préparation, envisagé la possibilité d'une contribution de H associée à la présence de matière organique enrichie en D dans les chondres.

Pour tenter d'établir la spéciation de l'hydrogène, ce qui n'est pas possible avec le NanoSIMS, nous avons eu recours à l'infrarouge au Synchrotron de Soleil. En effet, pour quantifier la teneur en eau par analyse NanoSIMS, on mesure ^{16}OH , l'estimation de la teneur en eau se faisant par le biais d'une calibration du rapport OH-/Si-mesuré versus $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ vrai, i.e. obtenu par d'autres méthodes d'analyses (FTIR). Or il peut s'agir à la fois de groupements hydroxyyles présents dans l'échantillon, mais également de H recombinaé avec des O ou encore de H_2O dissocié. De même, on pourrait s'attendre à des groupements de type C-H. Cependant, l'analyse effectuée sur une coupe FIB d'une épaisseur de 5 μm de largeur dans une olivine d'un chondre de Paris ne permet pas d'obtenir assez de signal pour passer au-dessus des limites de détection. Paris étant une météorite très friable de fait de sa grande proportion de matrice, il nous a été impossible de faire une section doublement polie d'une olivine. On ne peut donc, dans l'état actuel de nos connaissances, juger de la spéciation de l'hydrogène dans les olivines des chondres de Paris.

Pour tenter d'établir un lien avec le carbone, nous avons effectué des mesures conjointes de ^{12}C , ^{16}OH et ^{28}Si dans les olivines et pyroxènes de Paris. Une corrélation émerge clairement pour les pyroxènes comme le montre la figure 6.11. Cette corrélation pourrait être envisagée comme une preuve que l'eau des chondres a été réduite sous forme H_2 et la matière organique sous forme CO. Le modèle de distillation de Rayleigh semble être le plus adapté aux résultats obtenus dans les chondres de Paris. Cependant, il nous faut nous interroger sur la présence supposée de matière organique dans les chondres, qui auraient pu être incorporée en même temps que l'eau, dans la nébuleuse. La présence de matière organique pourrait expliquer les fortes hétérogénéités entre les minéraux des chondres de Paris. Un point intéressant serait d'étudier d'autres chondrites carbonées pour voir si d'une part elles montrent également de fortes hétérogénéités isotopiques dans leurs chondres, ce qui n'a pas été vu dans les chondrites Bishunpur (LL3) et Renazzo (CR2). D'autre part, il serait également intéressant de voir si la matrice présente ou non des hétérogénéités à très petites échelles, mesures rendues possibles avec l'utilisation du NanoSIMS. Ainsi, on pourrait établir si la matrice a enregistré une même et seule eau d'altération ou si des zonations existent. Enfin, l'étude de différentes chondrites carbonées permettrait ou non d'établir

un lien avec le degré d'altération aqueuse. En effet, d'après notre modèle, plus l'altération aqueuse a altéré la mesostase, plus celle-ci devrait être appauvrie en deutérium. Toutes ces mesures pourraient nous permettre de confirmer notre modèle.

Chapitre 7

L'origine de l'eau à la surface de la Lune

7.1 Introduction au problème

La présence d'eau sur la Lune est un sujet de recherche actuel depuis la détection d'hydrogène à la surface de la Lune par la sonde Lunar Prospector en 1998 (Feldman *et al.*, 1998) et les mesures effectuées par Saal et coauteurs 2008 dans des verres volcaniques provenant des missions Apollo. Depuis, de nombreuses études tendent à prouver la présence d'eau sur la Lune, récusant cette ancienne pensée d'une Lune complètement sèche. Cependant, il est important de noter que la présence d'eau à l'échelle de la Lune globale fait toujours activement l'objet d'une controverse (Albarède *et al.*, 2013). Comme cela est énoncé dans le chapitre 3, plusieurs sources sont envisagées, i.e. l'implantation du vent solaire (Liu *et al.*, 2012; McCord *et al.*, 2011), l'apport par impact de chondrites et de comètes (Elkins-Tanton & Grove, 2011) ou encore l'eau terrestre (Tartèse *et al.*, 2013; Barnes *et al.*, 2014; Fueri *et al.*, 2014). Pour identifier la ou les sources, le D/H semble être un outil très approprié (cf chapitre 1). Actuellement, les études menées sur les minéraux provenant du manteau tels que les apatites, les verres volcaniques et les plagioclases optent pour une valeur chondritique, tandis que le sol lunaire semble contenir préférentiellement les sources d'eau exogènes.

Un des problèmes majeurs dans l'étude du rapport isotopique de l'hydrogène lunaire est la prise en compte de la contribution du D cosmogénique produit par les réactions de spallation. La Lune étant un objet dépourvu d'atmosphère, les interactions externes auxquelles elle est soumise, telles que les réactions de spallation provoquées par les rayonnements cosmiques solaires et galactiques, altèrent le D/H *initial* de la source. Cette contribution n'est en aucun cas négligeable pour les échantillons Apollo provenant tous du régolithe lunaire, sachant que cette production de D peut atteindre plusieurs mètres de profondeur depuis la surface lunaire si l'énergie du rayonnement est intense (notamment pour les rayonnements cosmiques galactiques (Vaniman, 1991)). D'une part, certains auteurs ne tiennent pas compte de la contribution de D par la spallation et

ne corrigent pas leurs mesures de D/H (Greenwood *et al.*, 2011), ce qui semble impensable vu les valeurs élevées (cf figure 3.11) mesurées dans les échantillons Apollo (même si une partie des forts enrichissement en D peut être expliquée par un processus de dégazage). D'autre part, la majorité des études se basent sur le taux de production du D estimé par Merlivat (1976) en utilisant les âges d'exposition des échantillons pour estimer la contribution de D produit par spallation. Cette correction est donc dépendante du modèle de Merlivat. De plus, certains auteurs reconnaissent que cette estimation n'adhère pas totalement aux données (Saal *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2012) (cf chapitre 3).

C'est ce qui a donc motivé notre étude qui a pour but, à travers la recherche de l'origine des différentes contributions de *l'eau lunaire*, d'utiliser un autre système de contrainte de la contribution des produits de spallation dans le rapport D/H du sol lunaire. Ainsi, nous proposons une nouvelle approche pour estimer la contribution de la spallation en utilisant le rapport isotopique du lithium comme signature de la spallation. En effet, le rapport isotopique du lithium sur la Lune est connu (environ 12.15) et les variations sont inférieures à 6 ‰ (Seitz *et al.*, 2006). Les réactions de spallation produisent du D mais également du lithium 6. Ainsi, le rapport du lithium ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ tend vers 1.4-2.0 (Reeves, 2001; Vangioni-Flam *et al.*, 1999) sous l'effet de l'addition des produits de spallation. On peut ainsi estimer le D produit par spallation et contraindre le D/H restant, correspondant au D/H de la source d'eau lunaire. Par cette méthode, on exclut toute dépendance à un modèle, tel que les taux de production du D ou du ${}^6\text{Li}$. Les conséquences liées à un possible dégazage sont minimisées grâce à cette méthode couplée sur deux rapports isotopiques.

Un autre point important de cette étude est la distinction des sources exogènes et endogènes, rendue possible grâce à l'utilisation du NanoSIMS. En effet, les bordures (ou rims) des grains et leur intérieur n'enregistrent pas les mêmes informations en D/H. Tandis que l'intérieur des grains devrait contenir le D/H lunaire ainsi que le D cosmogénique produit par spallation (allant jusqu'à plusieurs mètres), la surface des grains retient aussi les sources externes, i.e. les apports chondritiques et/ou cométaires ainsi que l'hydrogène du vent solaire (dont l'implantation ne dépasse pas 200 nm).

7.2 Démarche

7.2.1 Détail des échantillons

16 échantillons nous ont été fournis par la NASA (cf. table 7.1). Il s'agit de la fraction fine du sol, i.e. des grains inférieurs à 1 mm. Ces échantillons proviennent de 3 forages effectués dans la régolithe lunaire où chaque échantillon a été prélevé à une profondeur différente :

- 3 échantillons viennent du forage Deep drill core 60007/1 prélevé sur le site Apollo 16 (énoncé par le premier digit de ce numéro de forage 6)
- 3 échantillons viennent du forage Double drive tube 60010/9

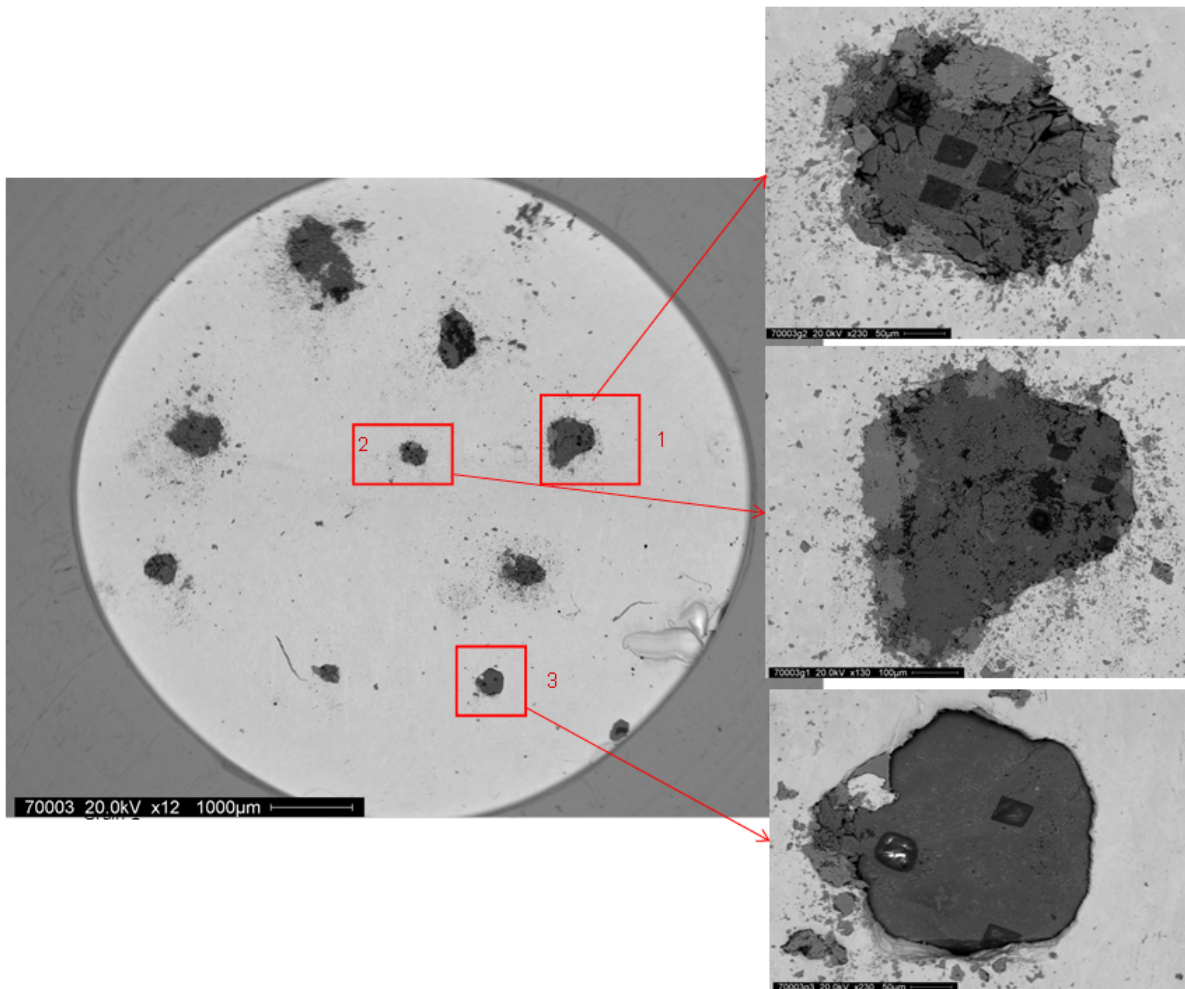


FIGURE 7.1 – Grains provenant du tube 70003-547-41 montés sur un plot d'aluminium recouvert d'une feuille d'indium.

Deep Drill core 70009/1
70009-560-11
70008-528-160
70007-460-146
70006-514-36
70005-494-84
70005-493-177
70004-582-47
70003-547-41
70002-470-33
70001-79-3
Deep Drill core 60007/1
60007-518-90
60006-419-131
60004-670-269
Double Drive Tube 60010/9
60010-3241-3027
60010-482-176
60009-1272-1130

TABLE 7.1 – Liste des échantillons fournis par la NASA

- 10 échantillons proviennent du forage Deep drill core 70009/1 prélevé sur le site d’Apollo 17

La NASA assigne à chaque fraction de forage un numéro de 5 chiffres, dont le premier (uniquement pour Apollo 16 et Apollo 17) indique le numéro de la mission et le dernier la fraction du forage. Prenons par exemple la fraction 70009 : elle provient de la mission Apollo 17 et correspond à la fraction 9, c’est-à-dire la dernière, dont la profondeur est comprise entre 0 et 25 cm. A chaque échantillon est attribué également un sous numéro (exemple de notre échantillon 70009-560-11) qui correspond à la fraction allouée par la NASA, ici cela correspond à la fraction fine située entre 16 et 16.5 cm et passée à travers un tamis de 1 mm. Chaque tube fourni par la NASA contient en moyenne 10 mg de sol lunaire, parmi lesquels nous avons extrait quelques grains que nous avons ensuite pressé sur une feuille d’indium collée sur un plot d’aluminium de 1 cm de diamètre (cf figure 7.1). Sur chacun de nos plots, correspondant chacun à une section différente, nous avons sélectionné 3 grains différents que nous avons tout d’abord analysé au MEB afin de les identifier de manière qualitative. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés aux agglutinats qui sont les produits des interactions externes à la surface de la Lune (impact de micrométéorites, implantation du vent solaire). Ils sont donc plus enclins à enregistrer les interactions et les contributions externes. Nous nous sommes également intéressés aux verres volcaniques et aux plagioclases, minéraux provenant du manteau lunaire et susceptibles d’avoir préserver les compositions isotopiques de la Lune interne. Ainsi, nous avons choisi un total de 45 grains présentant différentes caractéristiques afin de voir si des tendances se dessinent entre les différents types de grains, et s’ils avaient enregistré différentes sources. L’intérêt de ces échantillons provenant de forages est qu’ils ont tous une histoire différente, un âge différent, et qu’ils ont enregistré les informations à la fois de l’intérieur lunaire et de ses apports externes.

7.2.2 Protocole Analytique

Les analyses ont été effectuées en deux temps avec le NanoSIMS afin de mesurer à la fois la surface des grains ainsi que leur intérieur. Premièrement, une source césium a été utilisée afin de mesurer dans la bordure des grains, le rapport D/H ainsi que le rapport OH/Si afin d’estimer la concentration d’eau de ces bordures. Dans un deuxième temps, une source oxygène a été nécessaire pour mesurer en profondeur le rapport D/H ainsi que le rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$. Afin d’estimer les profondeurs creusées par chacun des deux faisceaux, des mesures ont été effectuées par AFM à l’université de Lille (cf figure 7.2). L’utilisation couplée d’une source césium et d’une source oxygène a été nécessaire dans la mesure où la source d’oxygène ne permet pas de mesurer la bordure des grains car l’intensité du courant nécessaire pour avoir une bonne résolution de masse en D/H est très élevé (environ 30 nA pour nos mesures). Ainsi la bordure est éjectée lors du presputtering de l’analyse. Nous aurions pu alors faire les mesures uniquement en césium mais le temps d’analyse aurait été beaucoup trop long (sachant qu’une heure d’analyse ne permet de mesurer que les 150 premiers nanomètres). De plus, à cause de leur faible émissivité sous les ions Cs^+ , il n’est pas non plus envisageable de mesurer les isotopes du lithium. Le rapport isotopique du lithium a été mesuré uniquement en profondeur du grain et non pas à la surface car le vent

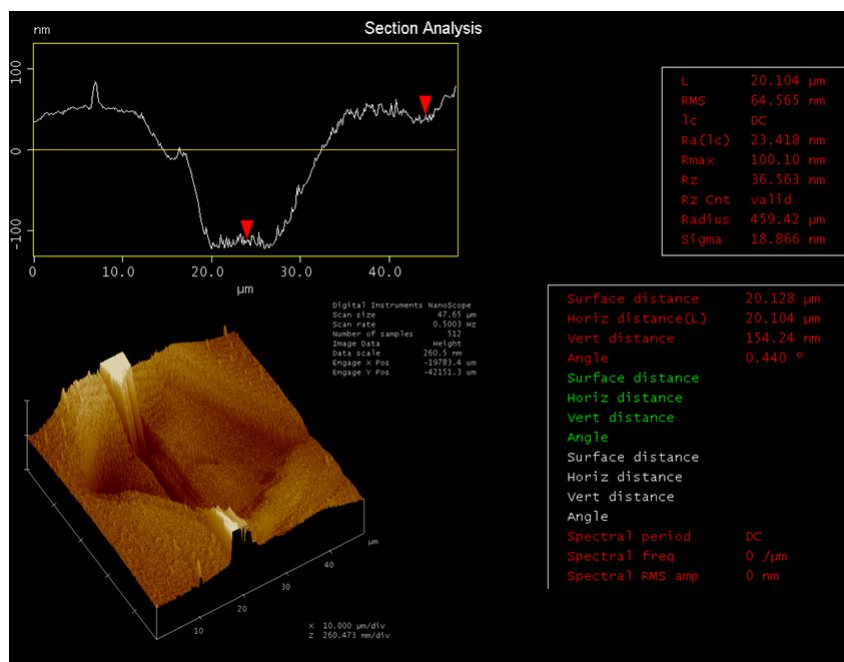


FIGURE 7.2 – Exemple de mesure AFM de profondeur d’une image NanoSIMS .

solaire (qui s’implante en surface) ajoute également une contribution en ^7Li (Chaussidon & Robert, 1999). Dans la mesure où notre but est d’estimer la contribution des réactions de spallation, cette mesure ne nous aurait pas été utile.

Les résultats de cette étude font l’objet d’un article accepté à *Proceedings of the National Academy of Sciences*.

7.3 Article accepté à *Proceedings of the National Academy of Sciences*

The negligible chondritic contribution in the lunar soils water

Alice Stephant & François Robert

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC) Sorbonne Universités
Muséum National d’Histoire Naturelle, UPMC Univ Paris 06, UMR CNRS 7590, IRD UMR 206, 61 rue Buffon,
F-75005 Paris, France. (correspondence : astephant@mnhn.fr)

Abstract

Recent data from Apollo samples demonstrate the presence of water in the lunar interior and at the surface, challenging previous assumption that the Moon was free of water. However, the source(s) of this water remain enigmatic. The external flux of particles and solid materials that reach the surface of the airless Moon constitute a hydrogen (H) surface reservoir that can

be converted to water (or OH) during proton implantation in rocks or remobilization during magmatic events. Our original goal was thus to quantify the relative contributions to this H surface reservoir. To this end, we report NanoSIMS measurements of D/H and $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratios on agglutinates, volcanic glasses and plagioclase grains from the Apollo sample collection. Clear correlations emerge between cosmogenic D and ^6Li revealing that almost all D is produced by spallation reactions in the grains both at their surface (within few hundred nanometers) or in their interior (down to 3 micrometers). In grain interiors, no evidence of chondritic water has been found. This observation allows us to constrain the H isotopic ratio of hypothetical juvenile lunar water to $\delta D \leq -550 \text{ ‰}$. On the grain surface, the hydroxyl concentrations are significant and their D/H ratios indicate that they originate from solar wind implantation. The scattering distribution of the data around the theoretical D vs. ^6Li spallation correlation, is compatible with a chondritic contribution $\leq 15\%$. As a conclusion, (i) solar wind implantation is the major mechanism responsible for hydroxyls on lunar surface (ii) the postulated chondritic lunar water is not retained in the lunar regolith.

7.3.1 Introduction

Three types of sources could contribute to superficial and mantle water, namely : (i) a primordial indigenous source identified in apatites (Boyce *et al.*, 2010; McCubbin *et al.*, 2010; Barnes *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2013), volcanic glasses (Fueri *et al.*, 2014; Saal *et al.*, 2008) and plagioclase phases (Hui *et al.*, 2013) supporting for a common origin of water for the Earth-Moon system (Barnes *et al.*, 2014; Saal *et al.*, 2013; Tartèse *et al.*, 2014), (ii) an addition of H₂O rich material via impacts of carbonaceous chondrites (CCs) and cometary materials (Greenwood *et al.*, 2011; Elkins-Tanton & Grove, 2011) and (iii) a proton implantation by the solar wind (SW) (Liu *et al.*, 2012; McCord *et al.*, 2011; Clark, 2009; Fueri *et al.*, 2012; Pieters *et al.*, 2009; Sunshine *et al.*, 2009). Because magmatic water was incorporated in apatites i.e. in the last minerals crystallized from lunar melts, the D/H ratio of these minerals was used to identify the source of this water. Indeed, all inner solar system objects (Earth, Moon, CCs) show an average water D/H ratio around 150×10^{-6} with variations lying between 125×10^{-6} and 220×10^{-6} . However, in lunar materials, a variety of processes may have altered this D/H ratio, namely : isotopic fractionation during the outgassing of the melt under vacuum, the reduction of water into H₂ by the highly reduced lunar melts, or the contribution of D from spallation reactions. The possible oxidation of SW H into water during silicate melting could also be considered as a possible source for this mantellic water. Indeed, production of water by SW implantation is now considered as an ubiquitous process in the solar system (Liu *et al.*, 2012; Bradley *et al.*, 2014) and being one of the possible mechanism bringing water to the Moon's surface. However its contribution relative to chondritic or cometary sources is still debated (Burke *et al.*, 2011).

However, the Moon being an airless body unprotected by a planetary magnetic field, space weathering (Lucey *et al.*, 2006) modifies the δD of implanted H or of water adsorbed on grains, complicating the identification of the sources. Several types of space contributions can be distin-

guished : (i) water vapor deposition (Noble *et al.*, 2005) resulting from CCs or comet impacts ; (ii) low energy SW particles (1keV/u) that are implanted in silicate grains (Keller & McKay, 1997), yielding a 200 nm thick rim ; (iii) high energy solar (SCR ; 0.5-1.0 MeV/u) and galactic (GCR, 0.1-10 GeV/u) cosmic rays that penetrate the rocks down from few centimeters to few meters, respectively. These high energy particles are responsible for the production of *cosmogenic* D and ${}^6\text{Li}$ *via* the so called spallation reactions (Vaniman, 1991; Merlivat *et al.*, 1976). As a consequence, the D/H ratios of the rim and of the interior of grains do not record the same information : (i) the rim contains SW H, cosmogenic elements and water re-deposited after the impacts of water-rich bodies (ii) whereas the interior of grains contains the cosmogenic elements and lunar volatiles trapped in the melt.

To estimate the relative proportions of the SW and of the cosmogenic D in the hydrogen budget of grain soils, we use the ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio as a record of the average concentration of spallation products (Chaussidon & Robert, 1999). This approach offers two advantages : (i) the amount of cosmogenic D is considered as a free parameter and does not rely on the usual assumptions of theoretical calculations of spallation yields (Fueri *et al.*, 2014; Barnes *et al.*, 2014; Saal *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2012) (ii) beside a small isotope fractionation restricted to 6‰ (Seitz *et al.*, 2006), departure of the ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio towards low values can be unambiguously attributed to the contribution of the *cosmogenic* ${}^6\text{Li}$ (Vangioni-Flam *et al.*, 1999) (the *cosmogenic* ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio lies between 1.4 and 2.0 (Reeves, 1993) while the lunar ratio is 12.15).

7.3.2 Results

Regolith is the actual boundary between Moon bedrock and interplanetary space. Soil represents the fine fraction ≤ 1 mm of the lunar regolith, produced in a large part by meteorite impacts with some pyroclastic volcanic contributions. Chemistry and mineralogy of the lunar soils reflect the composition of the underlying bedrock. Thus, mare areas have a basaltic composition with high Fe and low Al contents whereas highland areas tend to be more anorthositic in composition, with high Ca and Al values (Lindsay, 1976). 18 different sections from Apollo 16 deep drill core 60007/1, from Apollo 16 double drive tube 60010/9 and from Apollo 17 deep drill core 70009/1 were provided by NASA. Apollo 16 site is located in highland area whereas Apollo 17 site is located in area where highland hills meet the mare plains. We have selected 45 grains representative of the petrography and of the chemical variations in the lunar regolith : agglutinates, volcanic glasses and plagioclase feldspars. SEM analyses were performed on each grain in order to identify them. Plagioclases are pristine samples from the primary crust derived from Lunar Magma Ocean crystallization (Hui *et al.*, 2013) and, because of their highland origin, are keys to constraining the origin of water at the time of the Moon's formation (Barnes *et al.*, 2014). The 5 plagioclases are anorthites $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, identified by their high contents in Al and Ca and their depletion in Na. They are all highland derived components. Volcanic glasses are derived from mare area of Apollo 17 and were identified by their high Mg/Al ratio. Agglutinates are space weathering products and are more inclined to retain space interaction information (Liu *et al.*,

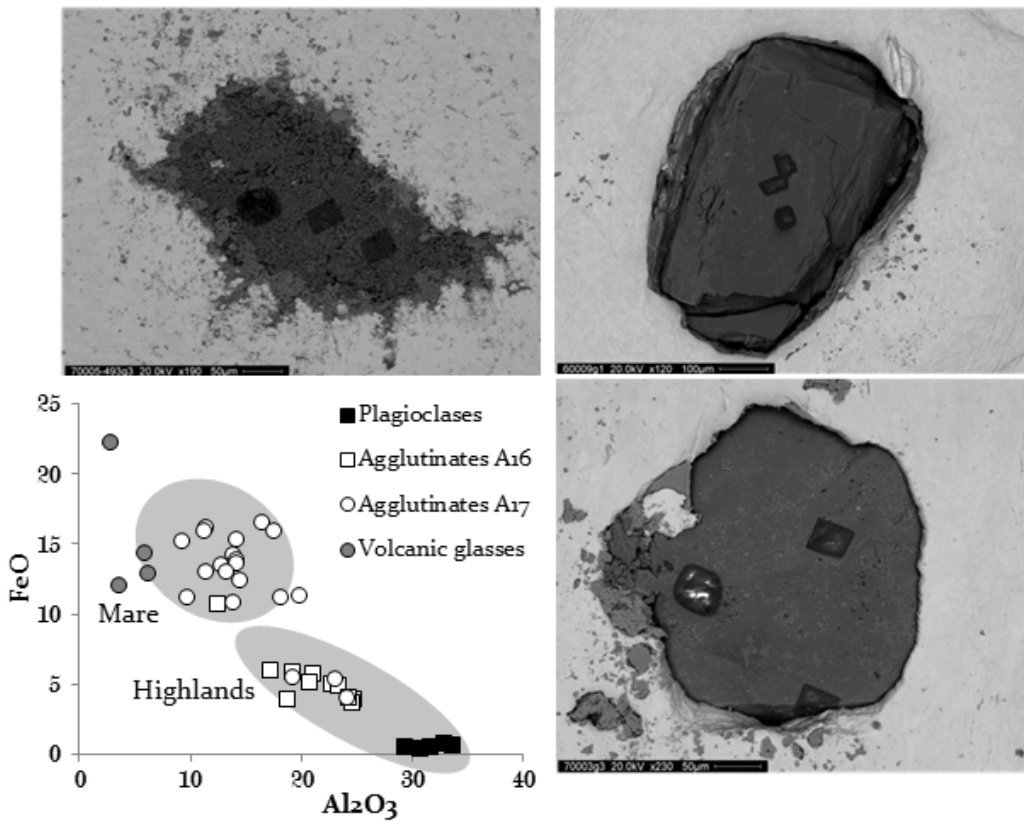


FIGURE 7.3 – Image and chemistry of the different grains analyzed in this study : (i) agglutinates, (ii) anorthite plagioclases, (iii) volcanic glasses. FeO and Al_2O_3 compositions are presented in order to distinguish the grains derived from highland and those from mare. Circle points represent grains of Apollo 17 deep drill core 70009/1 ; square points represent grains of Apollo 16 double drive tube 60010/9 and Apollo 16 deep drill core 60007/1. Apollo 17 being in a region where the highlands meet the mares, both chemical compositions are present along the core. Plagioclases are found only in Apollo 16 as it is the common mineral in anorthositic rocks.

2012). They show typical irregular shapes. Thus, materials formed by regolith processes and materials derived from highland and mare bedrocks are represented in our sampling. Images and chemistry of the different grains are presented in figure 7.3 (see also supplementary table 7.3). These cores are samples that illustrate the complexity of the lunar regolith (Meyer, 2007b,c,a). 2 terrestrial basaltic glasses were used as standards (Clog, 2010).

NanoSIMS measurements were performed both in the rim ($\leq 150\text{nm}$) and in the interior (1-3 μm depth) of the grains. In the rim, we measured the D^-/H^- and the $^{16}\text{OH}^-/^{29}\text{Si}^-$ ionic ratios; in the interior, the D^+/H^+ and the $^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$ ratios. Equivalent water concentrations are obtained via an appropriate calibration of the $^{16}\text{OH}^-/^{29}\text{Si}^-$ ionic ratio. Analytical parameters used for these measurements allow us to rule out any OH contamination (Stephant *et al.*, 2014). We use the 2 basaltic glasses for the calibration of $^{16}\text{OH}^-/^{29}\text{Si}^-$ versus $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ wt. %. Calibration was done for each session. Slopes and relative errors were estimated using R program. Water concentrations are reported as $[\text{H}_2\text{O}]$ (ppm) with corresponding errors in table 7.2. These concentrations range from 258 ± 2 ppm to 9.60 ± 0.08 wt. % H_2O . The D^+/H^+ and the $^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$ ionic ratios were converted through calibrations into their corresponding isotopic D/H and $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratios reported in table 7.2. In the rims, δD values range from -680 ± 3 ‰ to $+7 \pm 8$ ‰. In the grain interior, δD values range from -538 ± 17 ‰ to $+3650 \pm 169$ ‰ and the $\delta^7\text{Li}$ from $+30 \pm 1$ ‰ to -293 ± 0.8 ‰. No correlation is apparent with any characteristic (chemistry, petrology, depth) of the grains.

7.3.3 Discussion

Spallation production

The figure 7.4 illustrates the expected correlations for the spallation production of D and Li as a function of the Li/H concentration ratio in the interiors of the grain. At the irradiation time t , D/H and $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ isotopic ratios can be expressed as an addition of cosmogenic products to the initial ratios :

$$\frac{D}{H}(t) = \frac{D_0 + \phi_D \times t}{H_0} \quad (7.1)$$

$$\frac{^6\text{Li}}{^7\text{Li}}(t) = \frac{^6\text{Li}_0 + \phi_{6\text{Li}} \times t}{^7\text{Li}_0} \quad (7.2)$$

with D_0 , H_0 , $^6\text{Li}_0$ and $^7\text{Li}_0$ the initial concentrations; ϕ_D and $\phi_{6\text{Li}}$ the spallation production rates of D and ^6Li , respectively.

From the previous equations, we can calculate the equation between the hydrogen and lithium isotopic ratio of the lunar grain at instant t :

$$\frac{D}{H}(t) = \frac{\phi_D}{\phi_{6\text{Li}}} \times \frac{^7\text{Li}_0}{H_0} \times \frac{^6\text{Li}}{^7\text{Li}}(t) - \frac{\phi_D}{\phi_{6\text{Li}}} \times \frac{^6\text{Li}_0}{H_0} + \frac{D_0}{H_0} \quad (7.3)$$

Thus, the correlation between $\text{D}/\text{H}(t)$ and $^6\text{Li}/^7\text{Li}(t)$, resulting to an addition of cosmogenic products, depends (i) of the ratio of initial $^7\text{Li}_0/H_0$ and (ii) of the production rate ratio. Because

Sample	Surface			Interior		
	D/H(‰)	$^{16}\text{OH}^- / ^{29}\text{Si}^-$	$^{29}\text{Si}^-$ (cps/s)	H ₂ O (ppm)	D/H(‰)	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$
Deep drill core 70009/1						
70001.79.3	depth :280- ?					
grain 1	-312±7	1.15	6064	3284±23	828±36	11.17±0.01
grain 2	-680±3	1.05	26709	3124±22	11±49	11.25±0.06
grain 3	-239±6	1.32	28727	3044±21	-	-
70002.470.33	depth : 256.9-257.4					
grain 1	-240±9	12.04	1422	33021±234	-63±29	1.50±0.01
grain 2	-426±4	4.90	2653	13125±93	-	-
grain 3	-437±4	10.86	6018	29075±205	876±49	10.87±0.01
70003.547.41	depth : 218.7-219.2					
grain 1	-307±5	2.41±0.22	5997	6460±587	-293±29	9.35±0.01
grain 2	-232±5	3.45±0.64	4351	8854±1654	1019±40	8.91±0.01
70004.582.47	depth : 180.2-180.7					
grain 2	-530±4	0.93	5845	2537±18	-	-
grain 3	-618±6	0.57	59120	1454±10	-	-
70005.494.84	depth : 158.8-159.3					
grain 1	-289±4	3.10	11171	8566±60	231±51	9.79±0.02
grain 2	-254±4	3.05	14550	8017±57	3650±169	11.27±0.01
70005.493.177	depth : 134.8-135.3					
grain 1	-	1.10	-	2702±19	147±48	9.39±0.02
grain 2	-412±5	1.06	1032	2739±20	989±91	9.11±0.01
grain 3	-241±6	0.99	46395	2623±18	554±44	8.99±0.01
70006.514.36	depth : 98.4-98.8					
grain 2	-518±4	0.61	72993	1875±15	154±7	12.41
grain 3	-43±18	0.66	33473	2053±17	-538±17	11.48±0.04
70007.460.146	depth : 73.9-74.4					
grain 1	7±8	0.43	43528	1337±11	178±11	12.39
grain 2	-237±7	0.63	52130	1934±16	1728±19	12.42
grain 3	-228±7	0.79	48532	2444±20	781±13	12.17
70008.528.160	depth : 28.4-28.8					
grain 1	-31±10	0.51	57545	1571±13	1029±37	12.48±0.01
grain 2	-205±9	0.96	48417	2967±24	2123±35	12.81±0.01
grain 3	-196±9	0.50	37968	1536±12	2181±31	11.72
70009.560.11	depth : 16.0-16.5					
grain 1	-501±10	0.60	21654	1851±15	-405±25	11.21±0.03
grain 2	-462±6	0.39	86198	1206±10	645±41	12.99±0.01
grain 3	-400±7	0.36	32478	1102±9	1142±29	11.95±0.01

Sample	D/H(‰)	Surface			Interior	
		$^{16}\text{OH}^- / ^{29}\text{Si}^-$	$^{29}\text{Si}^-$ (cps/s)	H ₂ O (ppm)	D/H(‰)	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$
Deep drill core 60007/1						
60004.670.269	depth : 120.2-120.7					
grain 1	-303±4	0.47	23560	1447±11	354±10	11.19
grain 2	-187±6	0.42	24020	1364±11	733±32	11.14±0.01
grain 3	-93±13	0.46	10145	1337±10	-	-
60006.419.131	depth : 22.9-23.7					
grain 1	-365±10	0.81	19855	2176±17	-	-
grain 2	-72±17	1.17	9004	3737±29	-	-
grain 3	-300±7	1.30	15897	3838±30	2131±207	12.51±0.03
grain 4	-209±7	0.64	50442	1896±15	1572±25	12.06±0.01
60007.518.90	depth : 17.6-18.1					
grain 1	-30±7	1.69	897	5249±41	719±48	9.03±0.02
grain 2	-121±6	0.61	49427	1946±15	-	-
grain 3	-257±5	0.79	16145	2313±18	-	-
Double drive tube 60010/9						
60009.1272.1130	depth : 53.5-54.0					
grain 1	542±33	0.09	5607	258±2	1277±40	11.82±0.02
grain 2	-155±20	0.37	9712	1187±9	2064±36	11.62±0.01
grain 3	-213±13	0.34	12363	1167±9	-28	12.42±0.01
60010.3241.3027	depth : 20.0-20.5					
grain 1	-293±6	1.35	29739	13127±24	665±20	11.67±0.01
grain 2	-490±6	18.02±0.01	2908	49921±388	1368±17	12.34
grain 3	-252±8	36.59±0.02	1667	96508±750	-290±20	10.57±0.02
60010.482.176	depth : 0.5-1.0					
grain 1	-146±6	0.48	21537	1399±11	167±49	10.91±0.03
grain 2	-188±7	0.99	4129	2967±23	-	-
grain 3	-312±6	0.62	43595	1807±14	3639±138	10.77±0.01

TABLE 7.2 – NanoSIMS measurements of Apollo deep drill core 70009/1, Apollo deep drill core 60007/1 and Apollo double drive tube 60010/9. D/H and $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratios are corrected from the IMS fractionation. $^{16}\text{OH}^- / ^{29}\text{Si}^-$ ratios which don't have uncertainties mean that uncertainties are lower than 0.01 so can be considered as negligible.

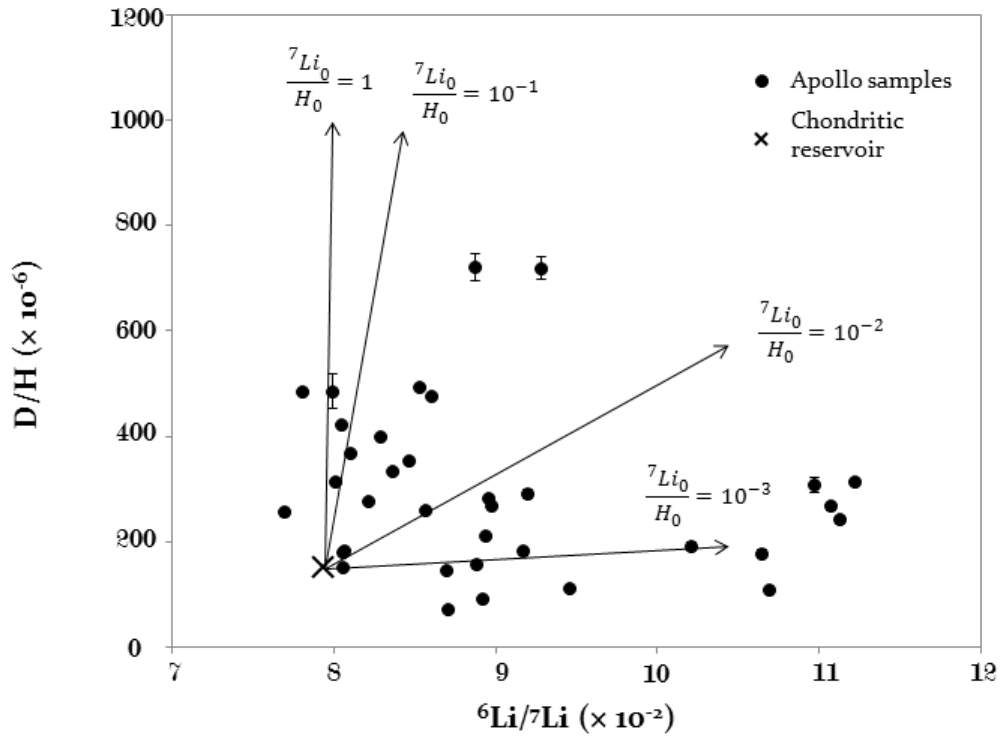


FIGURE 7.4 – D/H versus ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ at the interior of grains of Apollo 60010/9, 60007/1, 70009/1 samples. Theoretical correlations between D/H and ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ by simple addition of cosmogenic products are drawn using equation 3 and for various ${}^7\text{Li}_0/\text{H}_0$ (i.e. 1, 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3}), starting from a chondritic reservoir. The aim of this diagram is to show that the Li and H isotope ratios are not expected to be correlated if spallation took place on grains of different initial chemical compositions. Note also that some grains exhibit a D/H ratio below the chondritic value, suggesting that the lunar H is $< 8 \times 10^{-5}$.

of their various chemical compositions - hence their various Li/H ratio - the grains do not lie on a single correlation. It is however possible to calculate, from these isotope ratios, the absolute amount of cosmogenic products.

The amount of *cosmogenic* ${}^6\text{Li}$ was calculated as the excess of ${}^6\text{Li}$ with respect to the lunar ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratios as follow :

$$\frac{{}^7\text{Li}_{\text{measured}}}{{}^6\text{Li}_{\text{measured}}} = \frac{{}^7\text{Li}_{\text{ref}}}{{}^6\text{Li}_{\text{ref}} + {}^6\text{Li}_{\text{cosmogenic}}} \quad (7.4)$$

Similarly, *cosmogenic* D was calculated with respect to the lowest measured δD value, i.e. -550 for the interior of the grains :

$$\frac{D_{\text{measured}}}{H_{\text{measured}}} = \frac{D_{\text{ref}} + D_{\text{cosmogenic}}}{H_{\text{ref}}} \quad (7.5)$$

This is a conservative hypothesis since even lowest δD values were reported in the literature (Liu *et al.*, 2012). Note however that, using the theoretical SW value - i.e. $\delta D = -1000\text{‰}$ - has a negligible effect in the calculated *cosmogenic* D concentration. For the grain rim, no preserved endogenic D is expected. Thus D measured corresponds to the D produced by spallation. Values are available in supplementary tables 7.4 and 7.5. Figure 7.5 show the correlations between the *cosmogenic* D and ${}^6\text{Li}$ (expressed relative to ${}^{29}\text{Si}^-$) both at the surface and at the interior of grains. Statistical coefficients attest of the significance of these correlations ($R^2=0.51$ and 0.65 for 1a and 1b, respectively). Note that, because the high SW ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ ratio could induce an additional scatter in the calculated *cosmogenic* ${}^6\text{Li}$, the Li isotope composition was not measured in the rim. Moreover, the theoretical production rate ratio of $\text{D}/{}^6\text{Li}$ is drawn as lines in Figure 7.5, using ratio of their cross sections ($\sigma_{\text{D}} = 11\text{mb}$ from Merlivat (1976) and $\sigma_{{}^6\text{Li}} = 15\text{mbarn}$ (mb) from Chaussidon and Robert (2008) and Reeves (2001) for energy $>0.1\text{GeV/u}$, i.e. for GCR), reinforcing the interpretation according to which the calculated excess of D and ${}^6\text{Li}$ have a cosmogenic origin. In addition, none of the grains from mare basalt or highland areas, glassy or well crystalized plagioclases, their provenance, or depth depart from these correlations. However, a possible contribution of an indigenous lunar H having an isotopic composition lower than the lowest measured value cannot be excluded ; that is $\delta D \leq -550\text{‰}$.

Exposure to the solar wind

On the Moon, exposure ages cover a wide range, from material standing near the surface for billion years to materiel never exposed to cosmic rays. Exposure age of sections from deep drill cores and double drive tubes were reviewed by Meyer (2007a; 2007b; 2007c). Based on available literature data (section Materials and Methods), we have identified that the 70006, 70007, 70008, 60004 and 60009 levels in the cores were never exposed to the lunar surface i.e. to the SW. Using this criterion, a plot of δD vs H_2O content (ppm) on rims of these two categories i.e. exposed and non exposed to the Moon's surface, is drawn in figure 7.6. Exposed grains exhibit

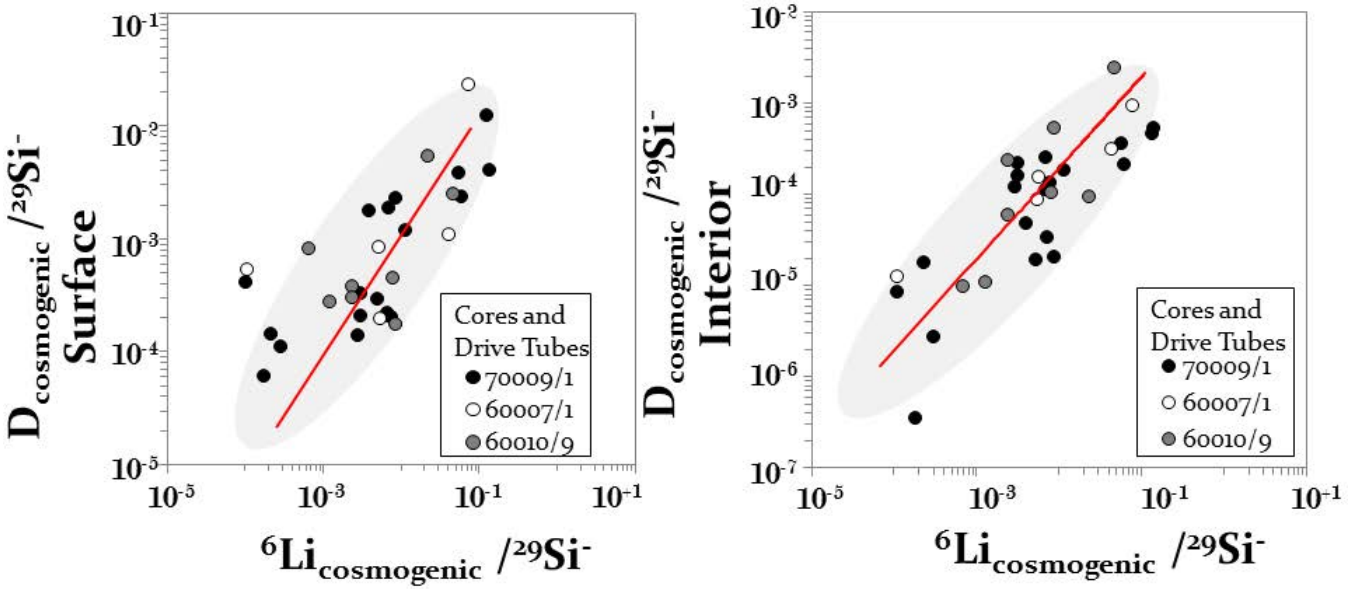


FIGURE 7.5 – Cosmogenic ${}^6\text{Li}$ is the excess produced by spallation calculated relative to lunar value (12.15). Cosmogenic D is the excess relative to the lowest value measured in the interior of grains ($\delta D \leq -550$ i.e. $D/H = 70 \times 10^{-6}$) and to all D, for the surface. Red lines correspond to the theoretical spallation production rate ratio $D_{\text{Cosmogenic}} / {}^6\text{Li}_{\text{Cosmogenic}}$. The correlations of $D_{\text{Cosmogenic}} / {}^{29}\text{Si}^-$ vs. ${}^6\text{Li}_{\text{Cosmogenic}} / {}^{29}\text{Si}^-$ and their agreement with the theoretical $D_{\text{Cosmogenic}} / {}^6\text{Li}_{\text{Cosmogenic}}$ ratio indicate that almost all the D is of cosmogenic origin. At the surface of the grains, the scattering of the data may be attributed to a chondritic contribution of H, however restricted to 15% of the bulk H.

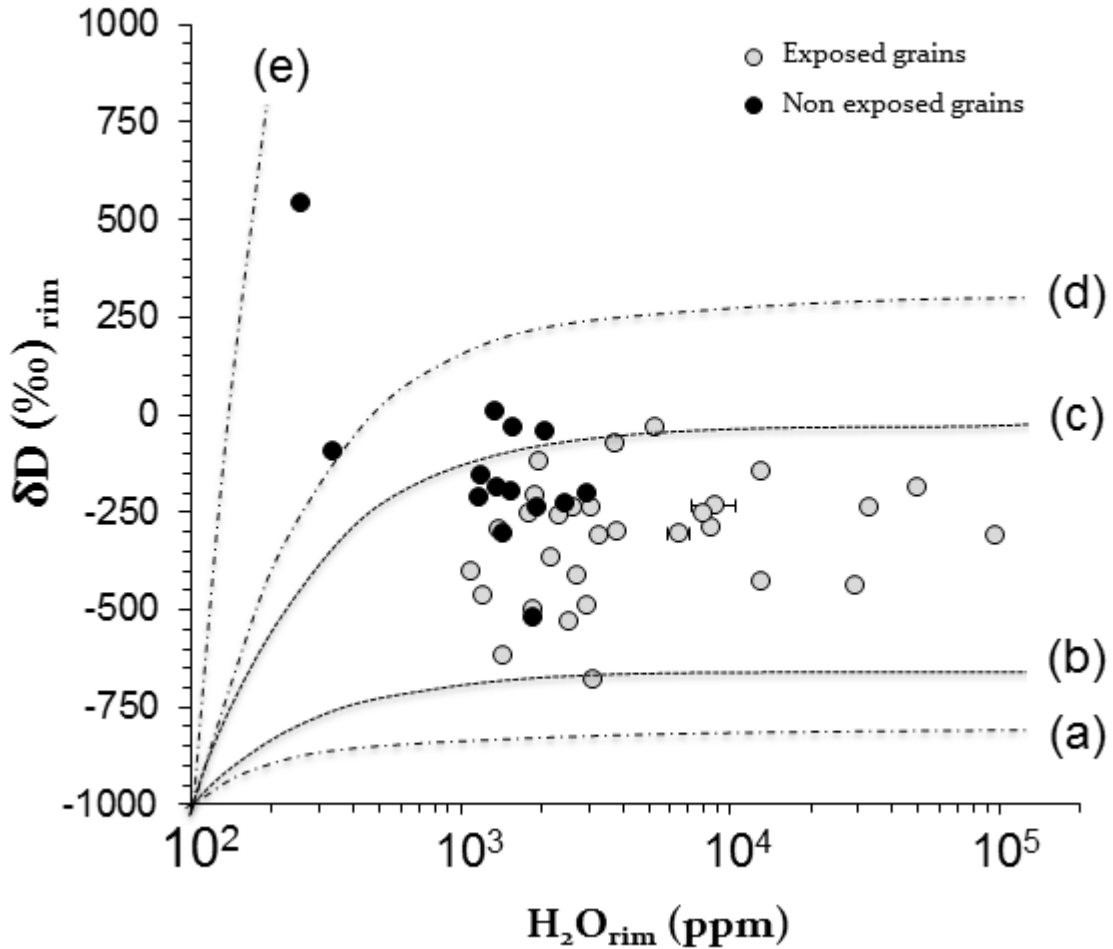


FIGURE 7.6 – δD versus H_2O content (parts per million) in the rim of the grains (thickness 150 nm). Two sets of data are distinguished according to their degree of exposure to the SW : exposed as open symbols and nonexposed as black symbols (see text for definitions). The continuous addition of cosmogenic D and SW H (curves a, d, and e) to a SW end member (-1000 ‰; 100 ppm H_2O) is shown for a relative spallation contribution of 1/10, 1/2, and 2/1 for curves a, d, and e, respectively. An additional chondritic contribution to curves a and d (with 1/5 the chondritic/SW ratio) is shown by curves b and c. The aim of the figure is to show that the respective relative contributions of cosmogenic and chondritic D cannot be determined in a H versus D/H diagram. Using the cosmogenic 6Li , it is presently calculated that the cosmogenic D stands for the dominant contribution. Accordingly, SW H is the dominant source of H (expressed as H_2O) on the grain rims.

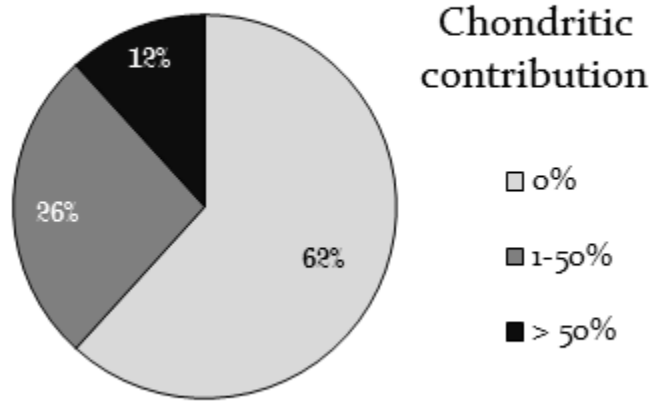


FIGURE 7.7 – Chondritic contribution onto the rim of Apollo soil grains. Diagram showing the maximum possible chondritic contribution on the surface of 34 grains isolated at different depth from three lunar cores. H chondritic contributions range from 0 to 83%.

systematically higher H_2O content up to 9.6 ± 0.08 wt. % H_2O and lower D/H ratios as low as -680 ± 3 ‰ (i.e. closer to the SW value; -1000 ‰), indicating again that water in lunar soils is essentially of solar origin. Moreover, mixing lines between spallation and chondritic or solar wind end members are drawn to highlight the mixing of these three sources. Since most data plots below the chondritic correlation, the chondritic contribution to the lunar indigenous H is negligible. A similar conclusion was reached to account for the widespread OH spectra observed by Chandrayan-1 IR spectrometer on the lunar surface (McCord *et al.*, 2011; Pieters *et al.*, 2009). Furthermore, the production of hydroxyls groups (-OH) in basalt by H-implantation of SW-type protons was reproduced experimentally on lunar analogues (Managadze *et al.*, 2011) and lunar soils (Ichimura *et al.*, 2012). This is also in agreement with the fact that D in lunar soils is essentially of cosmogenic origin (Liu *et al.*, 2012).

Estimation of the chondritic contribution

However, because of the scattering of the data around the theoretical ${}^6\text{Li}/\text{D}$ production rate ratio, a possible chondritic contribution in the rim of exposed grains is commensurable. Assuming that the D excess relative to the cosmogenic correlation line reported in Figure 7.5 is due to a contribution of chondritic water having a D/H ratio of 150×10^{-6} , the corresponding H content can be estimated and convert into percentage on the total amount of H content of the grains. Thus, it can be calculated that 62 % of grains are essentially free of this chondritic contribution

(figure 7.7). The others grains would exhibit a chondritic contribution ranging from 3 to 83 % (supplementary tables 7.4-7.5), corresponding to a maximum water concentration of 5 wt.% H₂O. Considering the percentage of H chondritic contribution for each grain, the mean value for this contribution is 15 % meaning that the soil may contain an average of 15 atom % of H from chondritic water. Such an average concentration is much lower than expected if all the water brought by comets or carbonaceous chondrites over 1 billion year (by), would have been deposited in the soils. These estimates must be regarded as maximum upper limits because we have ignored the possible H loss in space due to the sputtering of the grains by the SW.

To summarize the conclusions of this study on soil grains : (1) hydroxyl groups are mostly due to SW implantation (2) water vapor arising from CCs or comet impacts is not efficiently trapped in grain rims (3) no detectable amounts of a chondritic hydrogen is retained inside grains.

7.3.4 Materials and Methods

Samples

2 terrestrial basaltic glasses DR15-2-5 and DR20-1-1 from the Southern Indian Ridge (SWIR) were used for instrumental mass fractionation and water concentration calibration. Chemical compositions are given in supplementary table 7.6 (Clog, 2010). Samples were mounted in order to reduce the contribution of epoxy to the OH signal : holes were drilled in a 10 mm aluminum disk with a 2 mm diameter drill bit. In each hole, samples were mounted individually with epoxy and then polished successively with 1 and 0.25 μm diamond paste to produce a planar surface. The mount was then cleaned in an ultrasonic bath of ethanol and then carbon-coated, thickness 20 nm. Lunar grains were pressed into indium foil to avoid any terrestrial contamination and to preserve both their rim and interior.

Apollo 16 deep drill core 60007/1 60007/1 sampled 2m of regolith from the Cayley Plains. 4 major stratigraphic units were distinguished along this core from compositions and modal abundances of clast sizes (Vaniman, 1991). Based on maturity of soils with ferromagnetic resonance studies (i.e. Is/FeO), Gose and Morris (1977) suggested that the first unit A was never exposed to the surface and the 3 others units below 13 cm (B,C,D) were deposited in a single impact event and subjected to reworking during 450 millions years (my). The last 13 cm were added 50 My ago. This is also in agreement with noble gas data of Bogard Hirsch (1975). From data of Gose and Morris (1977), we notice that 60004,670,269 is a submature soil whereas 60006,419,131 and 60007,518,90 are mature soils. Thus, 60004,670,269 being at around 120.5 cm depth, can be considered as never exposed at the Moon surface unlike the others samples.

Apollo 16 double drive tube 60010/9 60010/9 sampled approximately 60 cm of regolith. From ferromagnetic resonance studies (Morris & Gose, 1976), 60009,1172,1130 was determined as an immature/submature soil whereas 60010,3241,3027 and 60010,482,176 increases in maturity, with submature and mature features respectively. They considered a single deposition of the core 100my ago and in situ reworking of the top 12,5 cm. 60010,482,176 was sampled in the top

centimeters (0.5-1 cm) and thus undergone in situ reworking for 125 my, constrained by cosmogenic ^{21}Ne measurements (Bogard & Hirsch, 1977) and its higher maturity index. Blanford and al. (1979) highlighted the presence of a buried soil surface at 50-52 cm by track measurements 60009,1172,1130 is located below the ancient lunar surface, in a soil unit undisturbed where the track density frequency distribution do not have the characteristic of surface soils and can be considered as a non exposed soil to lunar surface.

Apollo 17 deep drill core 70009/1 70009/1 is the longest core recovered ($\sim 3\text{m}$) and has the longest depositional history. According to Nagle (Nagle, 1981), the story of the core is likely as follows : Between 210 and 275 cm, an ancient avalanche deposited highly irradiated soil (70002,470,33 and 70003,547,41) on the basalt-rich zone below 275 cm which is the oldest valley floor surface (70001,79,3). The surface of the avalanche deposit was gardened between time of deposition (1.5-1.6 by ago) and 100 my when secondary impacts from Tycho deposited unirradiated basalt fragments from 111 cm to the surface. It is in agreement with analyses of Crozaz and Ross (1979) who identified a intermediate layer from 20-60 cm of soils characterized of soils with very low irradiation and thus never exposed to the lunar surface. From this information, 70006,514,36, 70007,460,146 and 70008,528,160 are classified as non exposed soils. The upper 20 cm shows a high level of irradiation, characteristic of a reworking zone (70009,560,11).

From these depositional history of the 3 cores, we separate the 5 sections defined as non exposed to the lunar surface et non irradiated by solar wind (60004,670,269 ; 60009,1172,1130 ; 70006,514,36 ; 70007,460,146 and 70008,528,160) from others sections in others to compare their rim δD (‰) and $^{16}\text{OH}^- / ^{29}\text{Si}^-$ ratio which is relative to the water concentration.

NanoSIMS measurements

Analyses were performed with the Cameca NanoSIMS 50 at the Museum National d'histoire Naturelle, Paris. On each grain, two analyses were achieved. At the grain surface (≤ 150 nm depth), elemental (^{13}C , ^{16}OH , ^{29}Si) and isotopic hydrogen (H, D) compositions were imaged using a 16 keV cesium primary ion beam of 200 pA. Analyses were performed on a $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ surface area, 256×256 pixels after a presputtering of 20min on a $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ surface area with same intensity of the primary beam. Inside grains (2-3 μm depth), hydrogen and lithium isotopic measurements were imaged simultaneously using an oxygen primary beam of 30 nA on a $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ surface area, 256×256 pixels. The switch from cesium to oxygen source was required to combine both exterior and interior grain measurements. A presputtering of 2 min was done prior to each analysis. Depths of analyses were measured with an AFM at universit  de Lille, France. Samples were introduced 1 week before analysis in the airlock in other to let them out-gas. The vacuum in the analysis chamber was also below 1×10^{-9} Torr. 3 different sessions of measurements were necessary for the 3 Apollo cores and each set of data were corrected for IMS fractionation with analyses made on standards during each session. Data were processed with the L'IMAGE software developed by L.Nittler (Nittler & Alexander, 2003). The deadtime was set at 44ns and the corresponding correction is included in the L'IMAGE software.

Acknowledgments We gratefully acknowledge NASA for providing samples. A.S. thanks B. Laurent for AFM measurements, R. Duhamel and A. Gonzales for assistance during NanoSIMS analyses and L. Remusat for helpful discussions. We also thank Pierre Cartigny for providing basaltic glass standards. The National NanoSIMS facility at the Muséum National d'Histoire Naturelle was established by funds from the CNRS, Région Île de France, Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche, and the Muséum itself.

Author contributions A.S. led the project from sample preparation, NanoSIMS measurements to the paper writing. F.R. was allocated the lunar soil samples by NASA. A.S. and F.R. participated in the data interpretation and paper writing.

7.4 Conclusions et perspectives

Cette étude a pour but de montrer :

- L'importance non négligeable d'estimer la production de D par spallation dans les rapports D/H mesurées des roches lunaires.
- Le rapport isotopique du lithium peut être considéré comme un bon traceur des réactions de spallation.
- l'eau de surface est majoritairement implantée par le vent solaire et la contribution chondritique est négligeable. L'eau primordiale chondritique n'est pas retenue dans les sols.

Il serait donc intéressant d'appliquer cette méthode à d'autres échantillons. Des échantillons dont le D/H a déjà été déterminé permettrait de confirmer que le rapport isotopique du lithium est un bon indicateur de la production de deutérium par spallation. Des échantillons provenant du manteau, dont l'eau semble avoir une signature chondritique, permettrait de voir s'il on obtient également ces valeurs en s'appliquant à corriger de la spallation.

Un autre point qu'il serait intéressant de développer serait de relier ces mesures à des âges d'exposition. Ainsi on pourrait calculer le nombre de deuterium produit par spallation en se basant sur le taux de production de deutérium de Merlivat (1976). Cela nous permettrait de vérifier ce taux de production et on pourrait peut être alors en tirer un taux de production du lithium 6.

7.5 Supplementary tables

Sample	Type	Provenance	Sample	Type	Provenance
Deep drill core 70009/1			Deep drill core 60007/1		
70001-1	Agglutinate	Highland	60004-1	Agglutinate	Highland
70001-2	Agglutinate	Highland	60004-2	Plagioclase	Highland
70001-3	Agglutinate	Mare	60004-3	Agglutinate	Highland
70002-1	Agglutinate	Mare	60006-1	Agglutinate	Highland
70002-2	Agglutinate	Mare	60006-2	Plagioclase	Highland
70002-3	Agglutinate	Mare	60006-3	Agglutinate	Highland
70003-1	Agglutinate	Highland	60006-4	Agglutinate	Highland
70003-2	Agglutinate	Mare	60007-1	Agglutinate	Highland
70004-2	Agglutinate	Mare	60007-2	Agglutinate	Highland
70004-3	Agglutinate	Mare	60007-3	Agglutinate	Highland
70005-494-1	Agglutinate	Mare	Double drive tube 60010/9		
70005-494-2	Agglutinate	Mare	60009-1	Plagioclase	Highland
70005-493-1	Agglutinate	Mare	60009-2	Plagioclase	Highland
70005-493-2	Agglutinate	Mare	60009-3	Agglutinate	Highland/Mare
70005-493-3	Agglutinate	Mare	600010-482-1	Agglutinate	Highland
70006-2	Agglutinate	Mare	600010-482-2	Agglutinate	Highland
70006-3	Agglutinate	Mare	600010-482-3	Agglutinate	Highland
70007-1	Volcanic glass	Mare	600010-3241-1	Agglutinate	Highland
70007-2	Agglutinate	Mare	600010-3241-2	Plagioclase	Highland
70007-3	Agglutinate	Mare	600010-3241-3	Agglutinate	Highland
70008-1	Volcanic glass	Mare			
70008-2	Agglutinate	Mare			
70008-3	Volcanic glass	Mare			

TABLE 7.3 – Supplementary table 1 - Petrographic type and provenance of each analyzed grain from 70009/1, 60007/1 and 60010/9 cores.

$H^-_{measured}$	$D^-_{measured}$	Rim grain		Sample
		$^{29}Si^-$ (cps/s)	H chondritic contribution	
Deep drill core 70009/1				
70001-1	66964	7.16	6064	3
70001-2	218336	10.88	26709	24
70002-1	46198	5.46	1422	26
70002-3	162496	14.24	6018	0
70003-1	125598	13.54	5997	39
70003-2	146284	17.48	4351	0
70005-494-1	186759	20.65	11171	38
70005-494-2	222315	25.81	14550	48
70005-493-1				
70005-493-2	140502	12.85	1032	41
70005-493-3	113979	13.46	46395	0
70006-2	137445	10.22	72993	0
70006-3	13659	2.02	33473	0
70007-1	91419	14.21	43528	0
70007-2	92043	10.84	52130	0
70007-3	88675	10.57	48532	0
70008-1	54576	8.16	57545	0
70008-2	65294	8.02	48417	0
70008-3	63681	7.90	37968	0
70009-1	30552	2.35	21654	0
70009-2	105370	8.75	86198	0
70009-3	70135	6.49	32478	0
Deep drill core 60007/1				
60004-1	237239.4	25.27	23560	0
60004-2	162278.6	20.17	24020	7
60006-3	79077.89	8.46	15897	55
60006-4	114587.4	9.86	50442	0
60007-1	139616	20.69	897	83
Double drive tube 60010/9				
60009-1	8913.365	2.10	5607	0
60009-2	13120.53	1.69	9712	0
60009-3	30521.11	3.67	12363	0
60010-482-1	135597.2	17.70	21537	57
60010-482-3	113674.9	11.96	43595	0
60010-3241-1	123520	13.35	29739	0
60010-3241-2	92780.27	7.24	2908	4
60010-3241-3	77496.39	8.85	1667	52

TABLE 7.4 – Supplementary table 2a - Cosmogenic D and 6Li produced by spallation in cps/s. Ions are positives using an oxygen source and negative using a cesium source. $^{29}Si^-$ (cps/s) are also noted. The chondritic contribution of H estimated onto the total amount of H in the grains is noted in percentage.

Sample	Interior grain					
	H ⁺ _{measured}	D ⁺ _{measured}	D _{cosmogenic}	⁶ Li ⁺ _{measured}	⁷ Li ⁺ _{measured}	⁶ Li _{cosmogenic}
Deep drill core 70009/1						
70001-1	5404	1.49	1.11	853	9844	72
70001-2	2705	0.41	0.22	38	438	3
70002-1	7189	1.02	0.51	1450	17237	82
70002-3	5956	1.69	1.27	3448	38724	374
70003-1	3335	0.36	0.12	231	2232	54
70003-2	9798	2.99	2.30	2328	21438	627
70005-494-1	3236	0.60	0.37	408	4132	80
70005-494-2	1100	0.77	0.69	769	8959	58
70005-493-1	2533	0.44	0.26	189	1835	43
70005-493-2	2034	0.61	0.47	546	5138	138
70005-493-3	5409	1.27	0.89	933	8665	245
70006-2	80231	14.42	8.80	14084	174770	214
70006-3	5832	0.42	0.01	69	797	6
70007-1	62139	11.40	7.05	8430	104481	138
70007-2	32390	13.76	11.49	11621	144353	165
70007-3	59674	16.55	12.37	9826	119568	336
70008-1	4167	1.32	1.03	1411	17617	13
70008-2	11807	5.74	4.92	4362	55871	0
70008-3	10051	4.98	4.28	3827	44850	267
70009-1	2558	0.24	0.06	59	664	7
70009-2	3145	0.81	0.59	546	7091	-17
70009-3	5.51	4.36	4908	58659	252	
Deep drill core 60007/1						
60004-1	65158	11.82	7.26	9193	102871	1029
60004-2	13004	3.02	2.11	1140	12707	132
60006-3	563	0.24	0.20	243	3044	2
60006-4	27905	9.61	7.66	6766	81592	290
60007-1	5227	1.20	0.84	247	2231	70
Double drive tube 60010/9						
60009-1	5575	1.70	1.31	221	2615	14
60009-2	14907	6.12	5.07	1122	13045	87
60009-3	12315	1.60	0.74	2096	26034	30
60010-482-1	2387	0.37	0.21	112	1219	15
60010-482-3	846	0.53	0.47	385	4147	56
60010-3241-1	20558	4.58	3.14	3246	37870	240
60010-3241-2	28164	8.93	6.9	6754	83346	139
60010-3241-3	6266	0.60	0.16	239	2523	38

TABLE 7.5 – Supplementary table 2b - Cosmogenic D and ⁶Li produced by spallation in cps/s. Ions are positives using an oxygen source and negative using a cesium source. ²⁹Si⁻ (cps/s) are also noted. The chondritic contribution of H estimated onto the total amount of H in the grains is noted in percentage.

Sample	H ₂ O (ppm)	D/H (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	MnO %	MgO %
DR15-2-5	2581	144.3	50.81	14.78	11.15	0.20	6.95
DR20-1-1	3988	146.3	50.20	15.13	10.95	0.20	6.89

Sample	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Cl %	Total
DR15-2-5	10.37	3.10	0.46	1.82	0.21	0.02	99.85
DR20-1-1	10.82	3.07	0.28	1.92	0.28	0.03	99.74

TABLE 7.6 – Supplementary table 3 - Chemical compositions of basaltic glass standards (Clog, 2010).

Conclusion

Le rapport isotopique de l'hydrogène est considéré comme un traceur de l'origine de l'eau sur Terre, la valeur isotopique terrestre étant similaire à la valeur moyenne des chondrites. Pourtant ce n'est pas si simple. D'une part l'eau a potentiellement subi de nombreux processus physico-chimiques entraînant des fractionnements isotopiques depuis sa formation dans les premiers stades du système solaire, à l'âge du nuage moléculaire, jusqu'à son apport sur Terre via les chondrites. D'autre part, il existe également des processus altérant le rapport isotopique de l'hydrogène par apport de deutérium ou hydrogène exogènes. L'ensemble de ces processus rend difficile l'identification de l'origine de l'eau dans les objets du Système Solaire. Afin d'en connaître davantage sur ces processus, et également sur l'origine de l'eau terrestre et lunaire, cette thèse s'appuie sur l'étude de deux objets : la chondrite carbonée Paris et les sols lunaires.

Le NanoSIMS constitue la toile de fond de tout ce travail de thèse. Un des problèmes majeurs est lié au fait que les valeurs chondritiques et terrestre sont les mêmes. La contamination terrestre est donc difficile à estimer. Cependant, cette contamination peut altérer de manière non négligeable les résultats et notamment sur des échantillons comportant de faibles teneurs en hydrogène comme c'est le cas pour les sols lunaires. Nous avons établi un protocole de minimisation de contamination de teneur en eau terrestre dans les mesures réalisées sur nos échantillons. Les teneurs en eau sont estimées à l'aide de la calibration OH-/Si-mesuré versus H₂O/SiO₂vrai. L'utilisation d'un fort courant primaire sur la surface de l'échantillon engendre une plus grande pulvérisation de matériel de l'échantillon et permet de minimiser la contribution d'OH terrestre afin de la rendre négligeable. Dans les cas où l'utilisation d'un fort courant primaire n'est pas possible, comme un cas de saturation du détecteur de ²⁸Si, il est possible d'estimer le OH-/Si sans contamination en réalisant deux mesures minimum à deux courants différents, permettant d'établir une corrélation OH-/Si-mesuré versus 1/ Si-mesuré. La valeur de OH-/Si- à l'origine, valeur à courant « infini », peut être considérée comme dénuée de toute contamination terrestre. Il serait intéressant de mesurer les effets des paramètres utilisés au NanoSIMS sur les valeurs du D/H et d'établir également un protocole d'analyse permettant de se soustraire de la contamination terrestre. En effet, le D/H terrestre et le D/H chondritique étant les mêmes, la contamination terrestre est un paramètre à prendre en compte sérieusement.

Les chondrites carbonées ont subi une altération aqueuse, dont l'apparition se situerait probablement sur le corps parent. Les argiles de la matrice sont considérés avoir enregistré le D/H de cette eau d'altération. Cependant, il semblerait, au vu des résultats de cette thèse, que les chondres de la météorite Paris aient également enregistré une autre source d'eau, antérieure à

leur incorporation dans le corps parent. La large gamme de valeur de D/H des minéraux des chondres, les valeurs de fractionnement minéraux-mésostase énormément variables et les fortes teneurs en eau des olivines nous amène à considérer un modèle de formation des chondres pouvant répondre à l'ensemble de ces contraintes. Ils se seraient formés dans la nébuleuse à partir d'agrégat d'olivines mantelliques, et auraient subi un processus de distillation de Rayleigh permettant l'éventail des D/H mesurés. Cependant, il n'est pas exclu que d'autres processus aient pu altérer subsidiairement les valeurs de D/H. De même, la présence de matière organique dans l'environnement du chondre doit être envisagée.

Afin de répondre à ces interrogations, la spéciation de l'hydrogène est un point important que nous n'avons pu résoudre. Une des seules possibilités restantes est une mesure au microscope électronique à transmission, sachant que l'infrarouge n'a pas donné de résultat concluant. Au-delà de cet aspect, il est important de pouvoir élargir ce modèle de chondres à d'autres chondrites. En effet, Bishunpur et Renazzo ne présentent pas les mêmes hétérogénéités en D/H que Paris. La question qui se pose est de savoir si d'autres chondrites, et notamment des chondrites carbonées, présentent les mêmes caractéristiques isotopiques. Les chondrites carbonées présentent des degrés d'altération différents qu'ils seraient intéressant de relier avec les valeurs de D/H mesurées dans les chondres. En effet, notre modèle considère que seule la mésostase a subi, et donc enregistré, l'eau d'altération du corps parent. Des études combinées de différentes chondrites, ayant des degrés d'altération aqueuse divers permettrait de confirmer ou non ce modèle et d'y apporter des contraintes au niveau des processus engendrant des fractionnements isotopiques. Enfin, l'altération aqueuse n'a, à ce jour, pas encore livré tous ses secrets, et coupler l'étude du D/H à d'autres critères d'études de l'altération aqueuse, comme l'isotopie de l'oxygène ou l'étude minéralogique, pourrait se révéler intéressant. Dans une vue d'ensemble, les chondrites carbonées présentent une asymétrie dans leur D/H à l'échelle globale ; asymétrie qui n'est toujours pas expliquée actuellement. Etudier les hétérogénéités à très petite échelle, dans les composants des chondrites mais également dans la matrice, pourrait permettre d'apporter des informations supplémentaires sur l'eau des chondrites, eau à l'origine de nos océans.

Très récemment, la présence de minéraux hydroxylés et hydratés a été mise en avant par l'étude de roches provenant des missions Apollo. Les sources d'eau envisagées pour la Lune sont d'une part des sources externes, i.e. chondrites, comètes ou implantation de l'hydrogène du vent solaire ; et d'autre part interne. La source interne, dans le manteau, indiquerait une origine chondritique très tôt dans l'histoire de la Lune ou provenant de la Terre lors de l'épisode de formation de la Lune. Cependant, la présence d'eau à l'échelle globale dans le manteau lunaire est actuellement source de débats. Notre satellite est soumis aux altérations externes dues à l'absence d'atmosphère protectrice. Ainsi, elle est soumise d'une part au vent solaire qui plante de l'hydrogène solaire dans les 200 premiers nanomètres des grains exposés à la surface lunaire ; et d'autre part aux rayonnements solaires et cosmiques qui produisent du deutérium via les réactions de spallation jusqu'à plusieurs mètres de profondeur. Le D/H lunaire est donc là aussi altéré par des processus externes compliquant l'identification de l'origine de cette eau lunaire.

Ces réactions de spallation induites par les rayonnements galactiques produisent également du lithium 6. Le rapport isotopique du lithium ne souffre d'aucun autre processus physico-chimique altérant la valeur initiale lunaire mis à part cette production cosmogénique. Ainsi, nous avons utilisé le rapport isotopique du lithium dans 18 sols provenant des forages 60010/9 et 60007/1 d'Apollo 16 et 70009/1 d'Apollo 17 pour estimer la part de deutérium cosmogénique. Nos mesures ont été effectués à l'intérieur des grains, censé enregistrer le D/H lunaire primordiale et l'apport de D cosmogénique; et la surface des grains contenant l'apport des sources externes, i.e. le D cosmogénique, le D/H chondritique et/ou cométaire, le H du vent solaire. Nos résultats indiquent que la quasi-totalité du deutérium est produit par les réactions de spallation. A l'intérieur des grains, aucune signature d'eau chondritique n'est mise en évidence. En surface, une contribution inférieure à 15% de chondrites est mise en avant, mais la totalité des teneurs en eau mesurées en surface des grains est due à l'implantation du vent solaire. Ce phénomène est majeur sur les corps célestes dénués d'atmosphères comme les astéroïdes et les satellites.

La majorité des études réalisées sur des minéraux provenant du manteau s'accordent sur une signature chondritique du D/H lunaire. Nos échantillons provenant de la fraction fine du sol lunaire, il est fort probable qu'ils n'aient pu retenir l'eau lunaire car soumis au jardinage à la surface de la Lune. Ainsi, il serait intéressant de faire ces mesures sur des échantillons provenant de roche du manteau, comme les apatites et les plagioclases. Il serait également intéressant de corrélérer ces mesures à l'âge d'exposition des roches. En effet, la majorité des études de D/H sur les échantillons lunaires utilisent le taux de production du D calculé par Merlivat pour estimer la contribution de la spallation. Corrélérer le rapport isotopique du lithium avec les âges d'exposition permettrait de redéfinir le taux de spallation du D et de définir également celui du lithium 6.

Table des figures

1.1	Facteur de fractionnement α pour la réaction 1.5 (Richet <i>et al.</i> , 1977). On observe que le facteur de fractionnement est inversement proportionnel à la température.	13
1.2	Réactions de formation de l'eau interstellaire en phase gazeuse ou solide (van Dishoeck <i>et al.</i> , 2014)	15
1.3	Corrélation entre la teneur en eau des supposés astéroïdes - corps parents - des différents types de chondrites et leur distance héliocentrique (Morbidelli <i>et al.</i> , 2012)	17
1.4	Distribution du D/H dans le Système Solaire (Gounelle, 2011). La valeur protosolaire est celle de Jupiter. Les gammes de valeurs entourées d'un trait noir ont été obtenues au laboratoire tandis que les autres sont des données astronomiques. La lettre C désigne les chondrites, AMMs les micrométéorites de l'Antarctique et les IDPs les poussières interplanétaires.	18
1.5	Distribution du D/H dans (1) les chondrites carbonées, (2) les chondres et les argiles des chondrites LL3. (Robert, 2006)	21
1.6	Modèle d'évolution du D/H dans la nébuleuse solaire (Jacquet & Robert, 2013) : En bleu l'eau cométaire et en rose l'eau équilibrée qui a subi des échanges isotopiques avec le gaz de la nébuleuse.	26
1.7	Le Grand Tack Model en version simplifiée (Walsh <i>et al.</i> , 2011; van Dishoeck <i>et al.</i> , 2014)	29
1.8	Co-variations des rapports isotopiques D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ dans les objets du Système Solaire (Marty, 2012)	31
2.1	Composition chimique des chondrites. En haut, composition chimique d'une chondrite CI à gauche et d'une achondrite (Bouvante - Eucrite) à droite par rapport à la composition de la photosphère solaire. En bas, composition en éléments chimiques Na, Al, Fe et Mg pour les différents groupes de chondrites normalisées au Si et relatives à la composition des CI (Scott & Krot, 2005).	35
2.2	Diagramme Mg/Al en fonction de Si/Al pour chaque groupe de chondrites (McSween, 1999)	36
2.3	Température de condensation des éléments à 50% et distinction des éléments réfractaires, composant principal, modérément volatils et volatils (Lodders, 2003)	37

2.4	Diagramme de Urey-Craig présentant les degrés d'oxydation des différents groupes de chondrites ainsi que leur abondance en fer (Brearley & Jones, 1998).	38
2.5	$\delta^{17}\text{O}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ exprimés en ‰. Les échantillons terrestres définissent une droite de fractionnement dépendante de la masse. Les chondres des chondrites définissent différentes régions recouvrant une large gamme de variations. (Scott, 2007) . . .	39
2.6	Images en microscopie optique illustrant la variété de texture des chondres - (a) chondre PO de QUE 97008 (chondrite de type L). (b) Chondre d'olivine barrée BO de Bishunpur (type LL3.1). (c) chondre de pyroxène radial de ALH 78119 (type L). (d) Paire de chondres cryptocristallins de ALH 78119 (Lauretta <i>et al.</i> , 2006).	45
2.7	Schéma des différents modèles de formation planétaire des chondres (Sears, 2004)	46
2.8	Modèle classique de formation des chondres à partir de « dustballs » dans la nébuleuse solaire. Les olivines sont de couleur orange, les pyroxènes en jaune, les grains de métal en blanc et la mésostase en vert. En noir, un grain d'olivine relique (Jones, 2005).	47
2.9	Schéma représentant la formation d'un chondre de type I contenant un composant relique - un agrégat d'olivines magnésiennes ayant une texture granoblastique contenant des nodules de fer (en vert) ; et un composant igné - le verre (jaune) et le pyroxène (marron clair) pauvre en calcium. (Libourel & Krot, 2007).	49
2.10	Images BSE des caractéristiques minéralogiques et texturales des effets de l'altération aqueuse sur les CM. (a) image d'une bordure à grains fins entourant un chondre porphyrique riche en olivine de type I dans la météorite Murchison (CM2). (b) image d'une bordure à grains fins très développée dans la chondrite ALH 81002 (CM2) autour d'un chondre de type IIA. (c) agrandissement du chondre de l'image (b) montrant les détails de l'altération de l'olivine (OL) en serpentine. (d) image de croissance de tochilinite/cronstedtite dans la matrice de la chondrite Y 791198 (CM2). Photos tirées de (Brearley, 2006).	52
2.11	Scénario d'altération aqueuse du corps parent des chondrites carbonées (Rosenberg <i>et al.</i> , 2001)	55
2.12	Composition des différents groupes de chondrites en isotopes de l'oxygène : $\delta^{17}\text{O}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (en part pour mille) (Eiler & Kitchen, 2004).	56
2.13	Histogrammes de la concentration en eau (haut) et du rapport isotopique de l'hydrogène (bas) dans les différentes phases des chondres des chondrites LL3 Bishunpur et Semarkona (Deloule <i>et al.</i> , 1998)	59
3.1	Phase visible (a) et cachée (b) de la Lune avec les mers (maria) et cratères qui la composent (Hiesinger & Head III, 2006)	62
3.2	Modèle de formation de la Lune par impact géant (Canup & Asphaug, 2001) . .	64
3.3	Evolution de l'océan magmatique lunaire (Hiesinger & Head III, 2006)	65

3.4	Distinction des 3 types de terrains lunaires en fonction de leur teneur en FeO, Al ₂ O ₃ et Thorium (Th). FHT pour les terrains feldspathiques des highlands; PKT pour les KREEP et MB pour les mare basaltiques.	66
3.5	Les agglutinats (D'après Kring,2006)	68
3.6	Corrélation entre l'indice de maturité Is/FeO et les gaz implantés par le vent solaire : N, He, Ar, et le taux d'agglutinats (Morris, 1976).	73
3.7	Carte réalisée par la sonde Lunar Prospector (Feldman <i>et al.</i> , 1998)	74
3.8	Carte réalisée par M ³ (Pieters <i>et al.</i> , 2009)	75
3.9	Graphique représentant les teneurs en eau mesurées dans les différents échantillons prélevés sur la Lune	76
3.10	Droite d'appauvrissement de la Lune en éléments volatils normalisée aux CI. (Albarède <i>et al.</i> , 2013)	78
3.11	Distribution des D/H dans le Système Solaire et valeurs mesurées dans les échantillons lunaires. (Graphe complété d'après Hartogh <i>et al.</i> (2011))	82
3.12	La corrélation entre D/H et H ₂ O indique un mélange entre les H du vent solaire et les H ₂ O chondritiques attribués à de la contamination terrestre (Epstein & Taylor, 1973)	84
3.13	Calibration entre le D/H mesuré dans les grains d'agglutinats et le D/H estimé à partir de l'âge et du taux de production de D par réactions de spallation de Merlivat. Plusieurs valeurs ne matchent pas avec la droite de pente 1, indiquant un surplus de D non solaire ou une sous-estimation du taux de production (Liu <i>et al.</i> , 2012)	85
3.14	Corrélation entre δD et [H ₂ O] indiquant un dégazage de H ₂ (Fueri <i>et al.</i> , 2014)	87
3.15	Comparaison des rapports D/H et ¹⁵ N/ ¹⁴ N entre la Lune, la Terre et les chondrites	88
4.1	Principe de pulvérisation : Un faisceau d'ions primaires incident sur la surface de l'échantillon éjecte des ions secondaires.	94
4.2	Schéma du NanoSIMS et de ses différents composants	95
4.3	Spectre de la masse 17 obtenu au NanoSIMS sur le verre basaltique DR15. Deux pics sont identifiables : ¹⁷ O et ¹⁶ OH. L10-90 correspond à la largeur du pic contenant 80% de l'intensité du faisceau, i.e. entre 10% et 90%.	99
4.4	Exemple de deux portes échantillons : BIOLOGY à gauche et GEOLOGY à droite. Le porte échantillon BIOLOGY comporte 8 sections de 1 cm de diamètre, utilisé pour les échantillons lunaire et le porte échantillon GEOLOGY comporte 5 sections de 1 cm de diamètre et 1 section de 2.5 cm, utilisé pour les sessions avec chondrites.	102
4.5	Photo de l'air lock (gauche) où l'on introduit le porte échantillon, du vessel (milieu) et de la chambre d'analyse (droite) du NanoSIMS.	103
5.1	Droites de calibration OH ⁻ /Si ⁻ _{mesuré} en fonction H ₂ O/SiO _{2vrai} pour différents types de standards terrestres. Les barres d'erreur sont calculées à 2 sigmas.	106

5.2	Version simplifiée des différents cas de proportion de contamination et d'échantillon mesurés avec le NanoSIMS en fonction de l'intensité du courant primaire et du temps de comptage. En bleu les couches de contamination, en marron les couches de l'échantillon et en rose les couches ejectées par le faisceau d'ions primaires. . .	108
5.3	OH^-/Si^- ratio of DR15 glass as a function of the analysed surface area for different primary beam intensities. OH^-/Si^- ratios show strong dependencies on these two parameters. Error bars are smaller than point size for high primary beam intensities. Data obtained during a second session with a pressure of 1.5×10^{-9} Torr (see Table 5.2).	114
5.4	OH^-/Si^- ratio of DR15 glass recorded as a function of primary beam intensity for counting time of 1ms/px and 10ms/px for an image size of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. OH^-/Si^- ratios are strongly correlated to the primary beam intensity, much less to the counting time. Error bars are smaller than the symbols size for higher primary beam intensities.	115
5.5	OH^-/Si^- ratio of DR15 glass is plotted versus the Cs^+ fluence by cycle. Symbols illustrate primary beam intensity of the measurement. For intensity larger than 14 pA, the OH^-/Si^- ratio becomes insensitive to the fluence. Error bars are smaller than the symbols size for higher primary beam intensities.	116
5.6	Number of monolayers is calculated following equations 5.3 and 5.4 for OH and H_2 molecules recorded as a function of analysis chamber vacuum for cycle duration of 65.5 s ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ divided in 256×256 pixels). We infer that 100% represents a uniform monolayer of contaminant. After 100%, we consider that several layers are stacked. % represents the fraction of at/cm ² /cycle of contaminant on the sample surface	118
5.7	Number of OH monolayers for DR15 matrix recorded as a function of analysis chamber vacuum (See fig. 5.6).	119
5.8	Calculated lifetime of glass and OH monolayers considering a sputtering yield value of 10 as a function of the primary beam intensity. OH contamination monolayer is removed faster than the glass one.	120
5.9	Proportion of monolayers from the contamination and the sample are represented for different primary beam intensity. An increase of primary beam intensity results in lower contamination contribution. These proportions are independents of counting time.	121
5.10	Plot of OH^-/Si^- as a function of $\log(1/\text{Si}^-)$ for 1ms/px (grey points) and 10ms/px (light grey points) counting times. Black points represented average values for each combination of parameters. Linear regressions are represented in grey lines. . . .	124
6.1	La chondrite CM2 Paris	130
6.2	Images SEM de trois chondres de type I de Paris. On observe un degré d'altération du moins altéré (gauche) au plus altéré (droite). Les deux premiers chondres sont des olivines barrées tandis que le troisième est un chondre porphyrique.	130

6.3	(a) Image MEB d'une olivine barrée de Paris. La mésostase apparaît en rose, les olivines en vert, les pyroxènes en bleu et les grains de fer en jaune. La zone rouge correspond à la zone imagée avec le NanoSIMS - (b) Images NanoSIMS ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) des rapports élémentaires $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^- / ^{28}\text{Si}^-$ (gauche), $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^- / ^{28}\text{Si}^-$ (milieu) et rapport isotopique de l'hydrogène (droite), montrant les veines de mésostase dans l'olivine, au centre du chondre.	132
6.4	SEM images of 6 type I chondrules in Paris from the section with epoxy a) Chondrule n°19 : barred olivine well preserved with the glassy mesostasis. b) Chondrule n°6 : preserved chondrule with a lot of Fe globules. c) Chondrule n°24 : barred olivine with altered mesostasis. d) Chondrule n°27 : highly altered chondrule with mesostasis altered in phyllosilicates. e) Chondrule n°9 : preserved chondrule as the n°6. f) Chondrule n°4 : fibroradial pyroxene.	137
6.5	Standards calibration for the quantification of water contents. Dashed lines are regression lines calculated with the R program.	141
6.6	Water content distribution in olivine and pyroxene chondrule minerals of Renazzo, Bishunpur and Paris chondrites.	142
6.7	Distribution of D/H ratios in the olivines, pyroxenes and mesostases of Renazzo, Bishunpur and Paris chondrules	147
6.8	Hydrogen isotopic ratio distribution in chondrules of Paris function of the phase. Red lines represent Gaussian function. White, grey and black colors represent pyroxene, olivine and mesostasis respectively	148
6.9	NanoSIMS images of an area ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) of Paris chondrule A. (a) $\text{AlO}^- / \text{Si}^-$ ratio image permits to distinguish mesostasis (Mes) and olivine (Ol). (b) D^- / H^- ratio image.	149
6.10	Fractionation coefficients between olivine and mesostasis versus pyroxene and mesostasis reported in per mil. Black square symbols represent our analyses and gray star symbols stand for the distillation numerical simulation explained in section <i>Loss of H from chondrules during their cooling</i>	150
6.11	$^{12}\text{C} / ^{28}\text{Si}$ versus $^{16}\text{OH} / ^{28}\text{Si}$ in pyroxenes of Paris chondrules. Error bars are smaller than symbols.	152
6.12	Modèle de l'histoire du fractionnement isotopique en H des chondres de Paris . .	155
7.1	Grains provenant du tube 70003-547-41 montés sur un plot d'aluminium recouvert d'une feuille d'indium.	161
7.2	Exemple de mesure AFM de profondeur d'une image NanoSIMS	164

- 7.3 Image and chemistry of the different grains analyzed in this study : (i) agglutinates, (ii) anorthite plagioclases, (iii) volcanic glasses. FeO and Al₂O₃ compositions are presented in order to distinguish the grains derived from highland and those from mare. Circle points represent grains of Apollo 17 deep drill core 70009/1 ; square points represent grains of Apollo 16 double drive tube 60010/9 and Apollo 16 deep drill core 60007/1. Apollo 17 being in a region where the highlands meet the mares, both chemical compositions are present along the core. Plagioclases are found only in Apollo 16 as it is the common mineral in anorthositic rocks. 167
- 7.4 D/H versus ⁶Li/⁷Li at the interior of grains of Apollo 60010/9, 60007/1, 70009/1 samples. Theoretical correlations between D/H and ⁶Li/⁷Li by simple addition of cosmogenic products are drawn using equation 3 and for various ⁷Li₀/H₀ (i.e. 1, 10⁻¹, 10⁻² and 10⁻³), starting from a chondritic reservoir. The aim of this diagram is to show that the Li and H isotope ratios are not expected to be correlated if spallation took place on grains of different initial chemical compositions. Note also that some grains exhibit a D/H ratio bellow the chondritic value, suggesting that the lunar H is $< 8 \times 10^{-5}$ 171
- 7.5 $D_{Cosmogenic} / ^{29}Si^-$ versus $^6Li_{Cosmogenic} / ^{29}Si^-$ at the surface and in the interior of grains of Apollo 60010/9, 60007/1, 70009/1 samples. 173
- 7.6 δD versus H₂O content (parts per million) in the rim of the grains (thickness 150 nm). Two sets of data are distinguished according to their degree of exposure to the SW : exposed as open symbols and nonexposed as black symbols (see text for definitions). The continuous addition of cosmogenic D and SW H (curves a, d, and e) to a SW end member (-1000 ‰ ; 100 ppm H₂O) is shown for a relative spallation contribution of 1/10, 1/2, and 2/1 for curves a, d, and e, respectively. An additional chondritic contribution to curves a and d (with 1/5 the chondritic/SW ratio) is shown by curves b and c. The aim of the figure is to show that the respective relative contributions of cosmogenic and chondritic D cannot be determined in a H versus D/H diagram. Using the cosmogenic ⁶Li, it is presently calculated that the cosmogenic D stands for the dominant contribution. Accordingly, SW H is the dominant source of H (expressed as H₂O) on the grain rims. 174
- 7.7 Chondritic contribution onto the rim of Apollo soil grains. Diagram showing the maximum possible chondritic contribution on the surface of 34 grains isolated at different depth from three lunar cores. H chondritic contributions range from 0 to 83%. 175

Liste des tableaux

1.1	Valeurs du rapport isotopique de l'hydrogène dans le Système Solaire et le milieu interstellaire	19
2.1	Proportions des différents composants en fonction des groupes de chondrites. (Scott & Krot, 2003)	41
2.2	Classification texturale et classification de composition des chondres (Lauretta <i>et al.</i> , 2006)	43
2.3	Critères de classification pour les types pétrographiques (Weisberg, 2006).	51
5.1	Chemical compositions of basaltic glass standards (Clog, 2010).	112
5.2	Set of analyses performed with NanoSIMS. Session I and II were not obtained under same vacuum conditions. Values obtained during sessions I are not compared with values obtained in session II. Values of session II only are useful for figure 5.3	113
6.1	EMPA analyses of olivines and pyroxenes from 6 Paris chondrules. Elemental compositions of silicon, magnesium, iron and aluminum were mapped using energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) to identify olivine, pyroxene and mesostasis in chondrules with a spatial resolution of approximately 1 μm	138
6.2	Chemical compositions of standards : (a) from (Koga <i>et al.</i> , 2003), (b) from (Clog, 2010), (c) from (Deloule <i>et al.</i> , 1991).	139
6.3	NanoSIMS data of water concentrations and hydrogen isotopic ratios for 3 Renazzo chondrules, 4 Bishunpur chondrules.	144
6.4	NanoSIMS data of water concentrations and hydrogen isotopic ratios for 12 Paris chondrules. In some case, the water concentrations are not reported in the table because the data were obtained at low primary beam intensity and correction could not be done.	145
7.1	Liste des échantillons fournis par la NASA	162
7.2	NanoSIMS measurements of Apollo deep drill core 70009/1, Apollo deep drill core 60007/1 and Apollo double drive tube 60010/9. D/H and $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratios are corrected from the IMS fractionation. $^{16}\text{OH}^-/^{29}\text{Si}^-$ ratios which don't have uncertainties mean that uncertainties are lower than 0.01 so can be considered as negligible. .	170

7.3	Supplementary table 1 - Petrographic type and provenance of each analyzed grain from 70009/1, 60007/1 and 60010/9 cores.	179
7.4	Supplementary table 2a - Cosmogenic D and ${}^6\text{Li}$ produced by spallation in cps/s. Ions are positives using an oxygen source and negative using a cesium source. ${}^{29}\text{Si}^-$ (cps/s) are also noted. The chondritic contribution of H estimated onto the total amount of H in the grains is noted in percentage.	180
7.5	Supplementary table 2b - Cosmogenic D and ${}^6\text{Li}$ produced by spallation in cps/s. Ions are positives using an oxygen source and negative using a cesium source. ${}^{29}\text{Si}^-$ (cps/s) are also noted. The chondritic contribution of H estimated onto the total amount of H in the grains is noted in percentage.	181
7.6	Supplementary table 3 - Chemical compositions of basaltic glass standards (Clog, 2010).	182

Bibliographie

- Albarède, F. 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic Implications. *Nature*, **461**, 1227–1233.
- Albarède, F., Ballhaus, C., Blichert-Toft, J., Lee, C-T., Marty, B., Moynier, F., & Yin, Q-Z. 2013. Asteroidal impact and the origin of terrestrial and lunar volatiles. *Icarus*, **222**, 44–52.
- Alexander, C. M. O'D, Barber, D. J., & Hutchison, R. 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3045–3057.
- Alexander, C. M. O'D, Newsome, S. D., Fogel, M. L., Nittler, L. R., Busemann, H., & Cody, G. D. 2010. Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material : Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(15), 4417–4437.
- Alexander, C. M. O'D., Bowden, R., Fogel, M. L., Howard, K. T., Herd, C. D. K., & Nittler, L. R. 2012. The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets. *Science*, **337**(6095), 721–723.
- Alexander, C. M.O'D, Howard, K. T., Bowden, R., & Fogel, Marilyn L. 2013. The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **123**(0), 244–260.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K.C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., LeRoy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, H., & Wurz, P. 2014. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*.
- Amelin, Y., & Krot, A. N. 2007. Pb isotopic age of the Allende chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, **42**(7/8), 1321–1335.
- Amelin, Y., Krot, A. N., Hutcheon, I. D., & Ulyanov, A. A. 2002. Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions. *Science*, **297**(5587), 1678–1683.

- Amelin, Yuri, Kaltenbach, Angela, Iizuka, Tsuyoshi, Stirling, Claudine H., Ireland, Trevor R., Petaev, Michail, & Jacobsen, Stein B. 2010. U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth and Planetary Science Letters*, **300**(3-4), 343 – 350.
- Anders, E., & Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements - Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 197–214.
- Armytage, R.M.G., Georg, R.B., Williams, H.M., & Halliday, A.N. 2012. Silicon isotopes in lunar rocks : Implications for the Moons formation and the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **77**, 504–514.
- Arnold, J. R. 1979. Ice in the lunar polar regions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, **84**(B10), 5659–5668.
- Asphaug, E., Jutzi, M., & Movshovitz, N. 2011. Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, **308**(3-4), 369 – 379.
- Aubaud, C., Withers, A., Hirschmann, M., Guan, Y., Leshin, Y., Mackwell, S., & Bell, D. 2007. Intercalibration of FTIR and SIMS for hydrogen measurements in glasses and nominally anhydrous minerals. *American Mineralogist*, **92**, 811–828.
- Bar-Nun, A., & Owen, T. 1998. *Solar System Ices*. Kluwer Academic. Chap. Trapping of gases in water ice and consequences to comets and the atmospheres of the inner planets, pages 353–366.
- Barnes, J. J., Franchi, I. A., Anand, M., Tartèse, R., Starkey, N. A., Koike, M., Sano, Y., & Russell, S. S. 2013. Accurate and precise measurements of the D/H ratio and hydroxyl content in lunar apatites using NanoSIMS. *Chemical Geology*, **337-338**, 48–55.
- Barnes, J.J., Tartèse, R., Anand, M., McCubbin, F. M., Franchi, I. A., Starkey, N. A., & Russell, S. S. 2014. The origin of water in the primitive Moon as revealed by the lunar highlands samples. *Earth and Planetary Science Letters*, **390**, 244–252.
- Bell, D. R., & Rossman, G. R. 1992. Water in Earth's mantle : the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, **255**(5050), 1391–1397.
- Bell, D. R., & Rossman, G. R. 2003. Hydroxide in olivine : a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophysical Research*, **108**(B2), 1978–2012.
- Beran, A., & Libowitzky, E. 2006. Water in natural mantle minerals II : olivine, garnet and accessory minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **62**, 169–191.
- Berta, Z. K., Charbonneau, D., Désert, J-M, Kempton, E. Miller-Ricci, McCullough, P. R., Burke, C.J., Fortney, J.J., Irwin, J., Nutzman, P., & Homeier, D. 2012. The Flat Transmission Spectrum of the Super-Earth GJ1214b from Wide Field Camera 3 on the Hubble Space Telescope. *The Astrophysical Journal*, **747**(1), 35.

- Binder, A. B. 1980. On the internal structure of a moon of fission origin. *Journal of Geophysical Research*, **85**, 4872–4880.
- Bischoff, A. 1998. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites : evidence for preaccretionary alteration. A review. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(5), 1113–1122.
- Blaise, G., & Berheim, M. 1975. Adsorption of gases studied by secondary ion emission mass spectrometry. *Surface science*, **47**, 324–343.
- Blanford, G. E., Blanford, J., & Hawkins, J. A. 1979. Irradiation stratigraphy and depositional history of the Apollo 16 double drive tube 60009/10. *Proceeding of the Lunar Science Conference 10th*, 1333–1349.
- Boato, G. 1954. The isotopic composition of hydrogen and carbon in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**, 209–220.
- Bochsler, P., Eberhardt, P., Geiss, J., Loosli, H., Oeschger, H., & Wahlen, M. 1971. Tritium in lunar material. *Page 1803 of : Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, vol. 2.
- Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M.J., & Weaver, H.A. 2004. *Comets II*. the University of Arizona Press. Chap. The Composition of Cometary Volatiles.
- Bockelee-Morvan, D., Biver, N., Swinyard, B., de Val-Borro, M., Crovisier, Hartogh, J. P., Lis, D. C., Moreno, R., Szutowicz, S., Lellouch, E., Emprechtinger, M., Blake, G. A., Courtin, R., Jarchow, C., Kidger, M., Küppers, M., Rengel, M., Davis, G. R., Fulton, T., Naylor, D., Sidher, S., & Walker, H. 2012. Herschel measurements of the D/H and $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd). *Astronomy and Astrophysics*, **544**(L15).
- Bogard, D. D., & Hirsch, W. C. 1975. Noble gas studies on grain size separates of Apollo 15 and 16 deep drill cores. *Proceeding of the Lunar Science Conference 6th*, 2057–2083.
- Bogard, D. D., & Hirsch, W. C. 1977. Noble gas evidence for the depositional and irradiational history of 60010-60009 core soils. *Proceeding of the Lunar Science Conference 8th*, 2983–2999.
- Bolfan-Casanova, N. 2005. Water in the Earth's mantle. *Mineralogical Magazine*, **69**, 229–257.
- Bonal, L., M.O'D, Alexander C., Huss, G. R., Nagashima, K., & Quirico, E. 2013. Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **106**, 111–133.
- Boss, A.P., & Durisen, R.H. 2005. Chondrule forming shock fronts in the solar nebula : a possible unified scenario for planet and chondrite formation. *Astrophysical Journal*, **621**, 137–140.
- Bottke, W.F., Walker, R.J., Day, J.M. D., Nesvorny, D., & Elkins-Tanton, L. 2010. Stochastic Late Accretion to Earth, the Moon, and Mars. *Science*, **330**(6010), 1527–1530.

- Bourot-Denise, M., Zanda, B., Marrocchi, Y., Greenwood, R. C., Pont, S., Hewins, R. H., Franchi, I. A., & Cornen, G. 2010. *Paris : the slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs*.
- Bouvier, A., & Wadhwa, M. 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest PbPb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geosciences*, **3**, 637–641.
- Boyce, J. W., Liu, Y., Rossman, G. R., Guan, Y., Eiler, J.M., Stolper, E. M., & Taylor, L. A. 2010. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances. *Nature*, **466**(7305), 466–469. 10.1038/nature09274.
- Boyce, J. W., Tomlinson, S. M., McCubbin, F. M., Greenwood, J. P., & Treiman, A. H. 2014. The Lunar Apatite Paradox. *Science*, **344**(6182), 400–402.
- Bradley, J. P., Ishii, H. A., Gillis-Davis, J. J., Ciston, J., Nielsen, M. H., Bechtel, H. A., & Martin, M. C. 2014. Detection of solar wind-produced water in irradiated rims on silicate minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(5), 1732–1735.
- Brasser, R. 2008. A two-stage formation process for the Oort comet cloud and its implications. *Astronomy and Astrophysics*, **492**(1), 251–255.
- Brearley, A., & Jones, R.H. 1998. Chondritic meteorites. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **36**(1), 313–398.
- Brearley, A. J. 2003. *Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry*. Oxford : Pergamon. Chap. Nebular versus Parent-body Processing, pages 247–268.
- Brearley, A. J. 2006. *The action of water*. University of Arizona Press.
- Brown, P.D., & Millar, T.J. 1989. Models of the gas-grain interaction-deuterium chemistry. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **237**, 661–671.
- Browning, L. B., McSween Jr, H. Y., & Zolensky, M. E. 1996. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(14), 2621–2633.
- Burbine, T.H., McCoy, T.J., Meibom, A., Gladman, B., & Keil, K. 2002. *Asteroids III*. The University of Arizona Press in collaboration with the Lunar and Planetary Institute. Chap. Meteoritic Parent Bodies : Their Number and Identification, pages 653–668.
- Bureau, H., Trocellier, P., C.Shaw, Khodja, H., Bolfan-Casanova, N., & Demouchy, S. 2003. Determination of the concentration of water dissolved in glasses and minerals using nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **210**(0), 449 – 454. 8th International Conference of Nuclear Microprobe Technology and Applications.

- Bureau, H., Raepsaet, C., Khodja, H., & Carraro, A. and Aubaud, C. 2009. Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(11), 3311–3322.
- Burke, D. J., Dukes, C. A., Kim, J. H., Shi, J., Fame, M., & Baragiola, R. A. 2011. Solar wind contribution to surficial lunar water : Laboratory investigations. *Icarus*, **211**(2), 1082–1088.
- Canup, R. 2004. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, **168**, 433–456.
- Canup, R.M., & Asphaug, E. 2001. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, **412**, 708–712.
- Castaing, R., & Slodzian, G. 1962. Microanalyse par émission ionique secondaire. *Journal de Microscopie*, **1**, 395–410.
- Ceccarelli, C., Dominik, C., Caux, E., Lefloch, B., & Caselli, P. 2005. Discovery of deuterated water in a young protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, **631**, L81–L84.
- Chambers, J.E. 2006. Planet formation with migration. *Astrophysical Journal*, **652**, 133–136.
- Chaussidon, M., & Robert, F. 1999. Lithium nucleosynthesis in the Sun inferred from the solar-wind $7\text{Li}/6\text{Li}$ ratio. *Nature*, **402**(6759), 270–273. 10.1038/46235.
- Chaussidon, M., Libourel, G., & Krot, A. N. 2008. Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(7), 1924–1938.
- Chizmadia, L.J., Rubin, A.E., & Wasson, J.T. 2002. Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO₃ chondrites : relationship to parent body aqueous alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, **38**, 1781–1796.
- Chou, C.-L. 1978. Fractionation of Siderophile Elements in the Earth's Upper Mantle. *Pages 219–230 of : Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, vol. 9.
- Ciesla, F. J. 2005. *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. ASP Conference Series. Chap. Chondrule-forming Processes An and Overview.
- Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Cohen, B. A., & Hood, L. L. 2003. A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates. *Science*, **299**(5606), 549–552.
- Clark, R. N. 2009. Detection of Adsorbed Water and Hydroxyl on the Moon. *Science*, **326**(5952), 562–564.
- Clayton, R. N., Robert, N. C., & Toshiko, K. M. 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(13â14), 2089 – 2104.

- Clog, M. 2010. *Concentration et composition isotopique de l'hydrogène dans le manteau terrestre*. Ph.D. thesis.
- Colaprete, A., Schultz, P., Heldmann, J., Wooden, D., Shirley, M., Ennico, K., Hermalyn, B., Marshall, W., Ricco, A., Elphic, R. C., Goldstein, D., Summy, D., Bart, G. D., Asphaug, E., Korycansky, D., Landis, D., & Sollitt, L. 2010. Detection of Water in the LCROSS Ejecta Plume. *Science*, **330**(6003), 463–468.
- Cottini, V., Nixon, C.A., Jennings, D.E., Anderson, C.M., Goriuss, N., Bjoraker, G.L., Coustenis, A., Teanby, N.A., Achterberg, R.K., Bézard, B., de Kok, R., Lellouch, E., Irwin, P.G.J., Flasar, F.M., & Bampasidis, G. 2012a. Water vapor in Titan's stratosphere from Cassini CIRS far-infrared spectra. *Icarus*, **220**(2), 855 – 862.
- Cottini, V., Ignatiev, N.I., Piccioni, G., Drossart, P., Grassi, D., & Markiewicz, W.J. 2012b. Water vapor near the cloud tops of Venus from Venus Express/VIRTIS dayside data. *Icarus*, **217**(2), 561 – 569. *Advances in Venus Science*.
- Crider, D.H., & Vondrak, R.R. 2003. Space weathering of ice layers in lunar cold traps. *Advances in Space Research*, **31**(11), 2293–2298.
- Crozaz, G., & Ross, Jr L. M. 1979. Deposition and irradiation of the Apollo 17 deep drill core. *proceeding Lunar Science Conference 10th*, 1229–1241.
- Cyr, K. E., Sears, D., & Lunine, J.I. 1998. Distribution and evolution of water ice in the solar nebula : implications for solar system body formation. *Icarus*, **135**, 537–548.
- Dalrymple, G. B., & Ryder, G. 1996. Argon-40/argon-39 age spectra of Apollo 17 highlands breccia samples by laser step heating and the age of the Serenitatis basin. *Journal of Geophysical Research : Planets*, **101**(E11), 26069–26084.
- Daly, R.A. 1946. Origin of the Moon and its topography. *Proceedings of American Philosophical Society*, **90**, 104–119.
- Dauphas, N., Marty, B., & Reisberg, L. 2002. Inference on terrestrial genesis from molybdenum isotope systematics. *Geophysical Research Letters*, **29**.
- Day, J.M.D., Pearson, D.G., & Taylor, L.A. 2007. Highly siderophile element constraints on accretion and differentiation of the Earth-Moon system. *Science*, **315**, 217–219.
- Delaney, J.R., & Karsten, J.L. 1981. Ion microprobe studies of water in silicate melts. Concentration-dependent water diffusion in obsidian. *Earth and Planetary Science Letters*, **52**(1), 191 – 202.
- Delano, J.W. 1986. Abundances of cobalt, nickel and volatiles in the silicate portion of the Moon. *Proceedings of the conference-Origin of the Moon*, 231–247.

- Deloule, E., & Robert, F. 1995. Interstellar water in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(22), 4695–4706.
- Deloule, E., France-Lanord, C., & Albarède, F. 1991. *Stable isotope Geochemistry : a tribute to Samuel Epstein*. Geochemical Society. Chap. D/H analysis of minerals by ion probe, pages 55–62.
- Deloule, E., Robert, F., & Doukhan, J. C. 1998. Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules : Implications for the origin of the water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(19/20), 3367–3378.
- Demouchy, S., Deloule, E., Frost, D. J., & Keppler, H. 2005. Pressure and temperature-dependence of water solubility in Fe-free wadsleyite. *American Mineralogist*, **90**(1084-1091).
- Desch, S. J., & Connolly, H. C. 2002. A model of the thermal processing of particles in the solar nebula shock : application to the cooling rates of chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**, 183–207.
- Dones, L., Weissman, P.R., Levison, H.F., & Duncan, M.J. 2004. *Comets II*. the University of Arizona Press. Chap. Oort cloud formation and dynamics, pages 153–174.
- Drake, M. J. 2005. Origin of water in the terrestrial planets. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**(4), 519–527.
- Drouart, A., Dubrulle, B., Gautier, D., & Robert, F. 1999. Structure and Transport in the Solar Nebula from Constraints on Deuterium Enrichment and Giant Planets Formation. *Icarus*, **140**, 129–155.
- Dyl, K. A., Bischoff, A., Ziegler, K., Young, E. D., Wimmer, K., & Bland, P. A. 2012. Early Solar System hydrothermal activity in chondritic asteroids on 1-10-year timescales. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **109**(45), 18306–18311.
- Eiler, J.M., & Kitchen, N. 2004. Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(6), 1395–1411.
- Elkins-Tanton, L. T., & Grove, T. L. 2011. Water (hydrogen) in the lunar mantle : Results from petrology and magma ocean modeling. *Earth and Planetary Science Letters*, **307**(1&2), 173–179.
- Englander, S.W., & Kallenbach, N.R. 1984. Hydrogen exchange and structural dynamics of proteins and nucleic acids. *Q. Rev. Biophys.*, **16**, 521–655.
- Engrand, C., Deloule, E., Robert, F., Maurette, M., & Kurat, G. 1999. Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica : An ion microprobe study. *Meteoritics & Planetary Science*, **34**, 773–786.

- Epstein, R.I., Lattimer, J.M., & Schramm, D.N. 1976. The origin of deuterium. *Nature*, **263**, 198–202.
- Epstein, S., & Taylor, H.P. 1970. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and silicon in Apollo 11 lunar rock and minerals - Proceedings Apollo 11 Lunar Science Conference. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2**(Suppl. 1), 1085–1096.
- Epstein, S., & Taylor, Jr. H.P. 1973. The isotopic composition and concentration of water, hydrogen, and carbon in some Apollo 15 and 16 soils and in the Apollo 17 orange soil. *Page 1559 of : Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, vol. 4.
- Eugster, O., Terribilini, D., Polnau, E., & J., Kramersn. 2001. The antiquity indicator argon-40/argon-36 for lunar surface samples calibrated by uranium-235-xenon136 dating. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**, 1097–1115.
- Feldman, W. C., Maurice, S., Binder, A. B., Barraclough, B. L., Elphic, R. C., & Lawrence, D. J. 1998. Fluxes of Fast and Epithermal Neutrons from Lunar Prospector : Evidence for Water Ice at the Lunar Poles. *Science*, **281**(5382), 1496–1500.
- Fieni, C, Bourot-Denise, M., Pellas, P., & Touret, J. 1978. Aqueous fluid inclusions in feldspars and phosphates from Peetz chondrite. *Meteoritics*, **13**, 460.
- Fitoussi, C., & Bourdon, B. 2012. Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite earth. *Science*, **335**, 1477–1480.
- Fornasier, S., Migliorini, A., Dotto, E., & Barucci, M.A. 2008. Visible and near infrared spectroscopic investigation of E-type asteroids, including 2867 Steins, a target of the Rosetta mission. *Icarus*, **196**, 119–134.
- Fredriksson, K., Noonan, A., & Nelen, J. 1973. Meteoritic, lunar and lunar Impact chondrules. *The Moon*, **7**, 475–482.
- Friedman, I., Hardcastle, K.G., & Gleason, J.D. 1972. *The Apollo 15 lunar samples*. Houston : The Lunar Science Institute. Chap. Isotopic composition of carbon and hydrogen in some Apollo 14 and 15 samples, pages 302–306.
- Férot, A., & Bolfan-Casanova, N. 2012. Water storage capacity in olivine and pyroxene to 14GPa : implications for the water content of the Earth's upper mantle and nature of seismic discontinuities. *Earth and Planetary Science Letters*, **349-350**, 218–230.
- Fueri, E., Marty, B., & Assonov, S. 2012. Constraints on the flux of meteoritic and cometary water on the Moon from volatile element (N-Ar) analyses of single lunar soil grains, Luna 24 core. *Icarus*, **218**, 220–229.

- Fueri, E., Deloule, E., Gurenko, A., & Marty, B. 2014. New evidence for chondritic lunar water from combined D/H and noble gas analyses of single Apollo 17 volcanic glasses. *Icarus*, **229**(0), 109–120.
- Fujiya, W., Sugiura, N., Hotta, H., Ichimura, K., & Sano, Y. 2012. Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates. *Nature communications*, **3**, 627.
- Galli, D., Palla, F., Ferrini, F., & Straniero, O. 1995. *The light element abundances*. Springer Berlin Heidelberg. Chap. Galactic evolution of D and ^3He , pages 224–227.
- Gattacceca, J., Valenzuela, M., Uehara, M., Jull, A.J., Giscard, M., Rochette, P., Braucher, R., Suavet, C., Gounelle, M., Morata, D., Munayco, P., Bourot-Denise, M., Bourles, D., & Demory, F. 2011. The dedense meteorite collection area in hot deserts : The San Juan meteorite field (Atacama Desert, Chile). *Meteoritics & Planetary Science*, **46**(9), 1276–1287.
- Geiss, J., & Gloeckler, G. 1998. Abundances of deuterium and helium-3 in the protosolar cloud. *Space Science Reviews*, **84**(1-2), 239–250.
- Geiss, J., & Reeves, H. 1981. Deuterium in the Solar System. *Astronomy and Astrophysics*, **93**(1-2), 189–199.
- Genda, H., & Ikoma, M. 2008. Origin of the ocean on the Earth : Early evolution of water D/H in a hydrogen-rich atmosphere. *Icarus*, **194**(1), 42 – 52.
- Gerstenkorn, H. 1955. Über Gezeitenreibung beim Zweikörper-Problem. *Zeit Astrophys*, **36**, 245–274.
- Gilmour, I. 2014. Structural and Isotopic Analysis of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites. *Pages 215 – 233 of : Holland, Heinrich D., & Turekian, Karl K. (eds), Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, second edition edn. Oxford : Elsevier.
- Gilmour, J. D., Whitby, J. A., Turner, G., Bridges, J. C., & Hutchison, R. 2000. The iodine-xenon system in clasts and chondrules from ordinary chondrites : Implications for early solar system chronology. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(3), 445–455.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Morbidelli, A. 2005. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, **435**(7041), 466–469.
- Gooding, J.L., & Keil, K. 1981. Relative abundances of chondrule primary textural type in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics*, **16**(1), 17–43.
- Gose, W.A., & Morris, R. V. 1977. Depositional history of the Apollo 16 deep drill core. *Proceeding of the Lunar Science Conference 8th*, 2909–2928.
- Gounelle, M. 2011. The asteroid-comet continuum : in search of lost primitivity. *Elements*, **7**, 29–34.

- Greenwood, J. P., Itoh, S., Sakamoto, N., Warren, P., Taylor, L., & Yurimoto, H. 2011. Hydrogen isotope ratios in lunar rocks indicate delivery of cometary water to the Moon. *Nature Geosciences*, **4**(2), 79–82. 10.1038/ngeo1050.
- Guo, W., & Eiler, J. M. 2007. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(22), 5565–5575.
- Halliday, A. N. 2013. The origins of volatiles in the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **105**(Mar), 146–171.
- Hanon, P., Robert, F., & Chaussidon, M. 1998. High carbon concentrations in meteoritic chondrules : a record of metal-silicate differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 903–913.
- Hanowski, N. P., & Brearley, A. J. 2001. Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002 : implications for parent body alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(3), 495–518.
- Hanowski, N. P., & Brearley, A.J. 2000. Iron rich aureoles in the CM Carbonaceous chondrites, Murray, Murchison and ALH81002 : Evidence for in situ alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**, 1291–1308.
- Hartmann, W., Philips, R.J., & Taylor, G.J. 1986. *Origin of the Moon*.
- Hartmann, W.K., & Davis, D.R. 1975. Satellite-sized planetesimals and lunar origin. *Icarus*, **24**, 504–515.
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E.A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S., & Blake, G.A. 2011. Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, **478**, 218–220.
- Hashizume, K., Chaussidon, M., Marty, B., & Robert, F. 2000. Solar Wind Record on the Moon : Deciphering Presolar from Planetary Nitrogen. *Science*, **290**, 1142–1145.
- Hauri, E., Wang, J., Dixon, J. E., King, P. L., Mandeville, C., & Newman, S. 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses : 1. Calibration, matrix effects and comparisons with {FTIR}. *Chemical Geology*, **183**(1-4), 99 – 114. Melt Inclusions at the Millennium : Toward a Deeper Understanding of Magmatic Processes.
- Hauri, E. H., Weinreich, T., Saal, A. E., Rutherford, M. C., & Van Orman, J. A. 2011. High pre-eruptive water contents preserved in lunar melt inclusions. *Science*, **333**, 213–215.
- Hayashi, C. 1981. Structure of the Solar Nebula, growth and decay of magnetic field and effects of magnetic and turbulent viscosities on the Nebula. *Progress of Theoretical Physics*, **70**, 35–53.

- Hersant, F., Gautier, D., & Huré, J.-M. 2001. A two dimensional model for the primordial nebula constrained by D/H measurements in the solar system : implications for the formation of giant planets. *The Astrophysical Journal*, **554**, 391–407.
- Hervig, R.L., & Williams, P. 1988. SIMS microanalysis of minerals and glasses for H and D. Pages 961–964 of : Wiley, John, & Sons (eds), *Proceedings of the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VI)*.
- Herwartz, Daniel, Pack, Andreas, Friedrichs, Bjarne, & Bischoff, Addi. 2014. Identification of the giant impactor Theia in lunar rocks. *Science*, **344**(6188), 1146–1150.
- Hess, P.C., & Parmentier, E.M. 1995. A model for the thermal and chemical evolution of the Moons interior : Implications for the onset of mare volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, **134**, 501–514.
- Hevey, P. J., & Sanders, I. S. 2006. A model for planetesimal melt/melt by ²⁶Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science*, **41**(1), 95–106.
- Hewins, R. H. 1997. Chondrules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **25**(1), 61–83.
- Hewins, R. H., Connolly, H. C., Lofgren, G. E., & Libourel, G. 2005. *Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series*. Chap. Experimental constraints on chondrules formation, pages 286–316.
- Hewins, R. H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.-A., Humayun, M., Goepel, C., Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Pont, S., Lorand, J.-P., Cournede, C., Gattacceca, J., Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y., & Marty, B. 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **124**(0), 190–222.
- Hezel, D.C., & Palme, H. 2010. The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**(1&2), 85 – 93.
- Hiesinger, H., & Head III, J. W. 2006. New Views of Lunar Geoscience : An Introduction and Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **60**(1), 1&81.
- Hinthorne, J.R., & Andersen, C.A. 1975. Microanalysis for fluorine and hydrogen in silicates with the ion microprobe mass analyzer. *American Mineralogist*, **60**, 143–147.
- Hirschmann, M. 2006. Water, melting and the deep Earth H₂O cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **34**, 629–653.
- Hirschmann, M.M., Aubaud, C., & Withers, A. C. 2005. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 167–181.

- Hirth, G., & Kohlstedt, D. L. 1996. Water in the oceanic upper mantle : implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**(1-2), 93 – 108.
- Hood, L. L., Ciesla, F. J., Artemieva, N.A., Marzari, F., & Weidenschilling, S.J. 2009. Nebular shock waves generated by planetesimals passing through Jovian resonances : Possible sites for chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, **44**(3), 327–342.
- Hood, L.L., & Zuber, M.T. 2000. *Origin of the Earth and Moon*. University of Arizona Press. Chap. Recent refinement in geophysical constraints on lunar origin and evolution, pages 397–409.
- Hood, L.L., Mitchell, D.L., Lin, R.P., Acuna, M.H., & Binder, A. B. 1999. Initial measurements of the lunar induced magnetic dipole moment using Lunar Prospector magnetometer data. *Geophysical Research Letters*, **26**, 2327–2330.
- Hoppe, P. 2006. NanoSIMS : A new tool in cosmochemistry. *Applied Surface Science*, **252**(19), 7102–7106.
- Horner, J., Mousis, O., & Hersant, F. 2006. Constraints on the Formation Regions of Comets from their D :H Ratios. *Earth, Moon, and Planets*, **100**(1-2), 43–56.
- Housley, R.M., Grant, R.W., & Paton, N. E. 1973. Origin and characteristics of excess Fe metal in lunar glass welded aggregates. *Page 2737 of : Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, vol. 4.
- Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., & Cressey, G. 2009. Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1 : Total phyllosilicate abundance analysed the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4576–4589.
- Hu, S., Lin, Y., Zhang, J., Hao, J., Feng, L., Xu, L., Yang, W., & Yang, J. 2014. NanoSIMS analyses of apatite and melt inclusions in the {GRV} 020090 Martian meteorite : Hydrogen isotope evidence for recent past underground hydrothermal activity on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**(0), 321 – 333.
- Huang, X., Xu, Y., & Karato, S.-i. 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, **434**, 746–749.
- Hubbard, N. J., Meyer, C.Jr., Gast, P. W., & Wiesmann, H. 1971. The composition and derivation of Apollo 12 soils. *Earth and Planetary Science Letters*, **10**(3), 341 – 350.
- Hui, H., Peslier, A. H., Zhang, Y., & Neal, C.R. 2013. Water in lunar anorthosites and evidence for a wet early Moon. *Nature Geosciences*, **6**(3), 177–180. 10.1038/ngeo1735.
- Huss, G. R., Rubin, A.E., & Grossman, J. N. 2006. *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press. Chap. Thermal metamorphism in chondrites.

- Huss, G. R., Nagashima, K., Burnett, D.S., Jurewicz, A.J.G., & Olinger, C.T. 2012. A new upper limit on the D/H ratio in the solar wind. *Lunar and Planetary Science Conference 43rd*.
- Hutcheon, I. D., & Hutchison, R. 1989. Evidence from the Semarkona ordinary chondrite for ^{26}Al Heating of small planets. *Nature*, **337**, 238–241.
- Hutchison, R. 2004. *Meteorites : A petrologic, chemical and isotopic synthesis*. Ca.
- Hutson, M., & Ruzicka, A. 2000. A multi-step model for the origin of E3 (enstatite) chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**, 601–608.
- Ichimura, A. S., Zent, A. P., Quinn, R. C., Sanchez, M. R., & Taylor, L. A. 2012. Hydroxyl (OH) production on airless planetary bodies : Evidence from H⁺/D⁺ ion-beam experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, **345-348**(0), 90–94.
- Iess, L., Stevenson, D. J., Parisi, M., Hemingway, D., Jacobson, R. A., Lunine, J. I., Nimmo, F., Armstrong, J. W., Asmar, S. W., Ducci, M., & Tortora, P. 2014. The Gravity Field and Interior Structure of Enceladus. *Science*, **344**(6179), 78–80.
- Jacquet, E., & Robert, F. 2013. Water transport in protoplanetary disks and the hydrogen isotopic composition of chondrites. *Icarus*, **223**(2), 722–732.
- Javoy, M., Pineau, F., & Delorme, H. 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology*, **57**, 41–62.
- Jones, R. H., Grossman, J. N., & Rubin, A. E. 2005. *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Vol. 341. ASP conference series. Chap. Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules : Clues to their origin.
- Jones, R.H. 1990. Petrology and Mineralogy of type II, Fe-O rich chondrules in Semarkona (LL3.0) : Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1785–1802.
- Keller, L. P., & McKay, D. S. 1997. The nature and origin of rims on lunar soil grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(11), 2331–2341.
- Kerridge, J. F. 1983. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen Evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **64**(2), 186–200.
- Kerridge, J. F. 1985. Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**(8), 1707 – 1714.
- Kerridge, J. F., Chang, S., & Shipp, R. 1987. Isotopic characterisation of kerogen-like material in Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2527–2540.

- Kerridge, J.F. 1975. Solar Nitrogen : Evidence for a Secular Increase in the Ratio of Nitrogen-15 to Nitrogen-14. *Science*, **188**(4184), 162–164.
- Khan, A., Mosegaard, K., Williams, J.G., & Lognonné, P. 2004. Does the Moon possess a molten core? Probing the deep lunar interior using results from LLR and Lunar Prospector. *Journal of Geophysical Research*, **109**.
- Khisina, N. R., Wirth, R., Andrut, M., & Ukhanov, A. V. 2001. Extrinsic and intrinsic mode of hydrogen occurrence in natural olivines : FTIR and TEM investigation. *Physics and Chemistry of Minerals*, **28**, 291–301.
- Kleine, T., Mezger, K., Palme, H., Scherer, E., & Menker, C. 2005. Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies : Evidence from ^{182}Hf - ^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(24), 5805 – 5818.
- Koga, K., Hauri, E., Hirschmann, M., & Bell, D. 2003. Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR : comparisons and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**(2).
- Kohlstedt, D. L., Keppler, H., & Rubie, D. C. 1996. Solubility of water in the alpha, beta and gamma phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 345–357.
- Konopliv, A.S., Binder, A. B., Hood, L.L., Kucinkas, A.B., Sjogren, W.L., & Williams, J.C. 1998. Improved gravity field of the Moon from Lunar Prospector. *Science*, **281**, 1476–1480.
- Krot, A.N., Keil, K., Goodrich, C.A., Scott, R. D., & Weisberg, M. K. 2003. *Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry*. Vol. 1. Elsevier. Chap. Classification of meteorites, pages 83–128.
- Kuppers, M., O'Rourke, L., Bockelée-Morvan, D., Zakharov, V., Lee, S., von Allmen, P., Carry, B., Teyssier, D., Marston, A., Muller, T., Crovisier, Barucci, M.A., & Moreno, R. 2014. Localized sources of water vapor on the dwarf planet Ceres. *Nature*, **505**, 525–527.
- Kurokawa, H., Sato, M., Ushioda, M., Matsuyama, T., Moriwaki, R., Dohm, J.M., & Usui, T. 2014. Evolution of water reservoirs on Mars : Constraints from hydrogen isotopes in martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **394**(0), 179 – 185.
- Lanford, W. A. 1992. Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **66**, 65–82.
- Larimer, J.W., & Anders, E. 1970. Chemical fractionations in meteorites - III. Major element fractionations in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**(Mar.), 367–387.
- Lauretta, D. S., Nagahara, H., & M.O'D, Alexander C. 2006. Petrology and Origin and of Ferromagnesian and Silicate Chondrules. *In : Meteorites and the Early Solar System II*.

- Lécluse, C., & Robert, F. 1994. Hydrogen isotope exchange reaction rates : origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(13), 2927–2939.
- Lécuyer, C., Gillet, Ph., & Robert, F. 1998. The hydrogen isotope composition of sea water and the globam water cycle. *Chemical Geology*.
- Le Guillou, C., & Brearley, A. 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **131**(Apr), 344–367.
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A.J., & Remusat, L. 2014. Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration : In situ investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **131**(0), 368 – 392.
- Lee, M. 1993. The Petrography, mineralogy and origins of calcium sulphate within the Cold Bokkeveld CM Carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, **28**, 53–62.
- Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B., & Hewins, R. H. 2013. A TEM investigation of the fine-grained matrix of the Paris CM chondrite.
- Levi-Setti, R., Wang, Y. L., & Crow, G. 1984. High spatial resolution SIMS with the UC-HRL scanning ion microprobe. *Journal de Physique, Colloque C9*(45), 197–205.
- Levison, H.F. 1996. Comet Taxonomy. *Completing the Inventory of the Solar System, Astronomical Society of the Pacific Conference Proceedings*, **107**, 173–191.
- Leya, I., Neumann, S., Wieler, R., & Michel, R. 2001. The production of cosmogenic nuclides by galactic cosmic-ray particles for 2π exposure geometries. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**, 1547–1561.
- Leya, I., Schonbachler, M., Wiechert, U., Krahenbuhl, U., & Halliday, A.N. 2008. Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, **266**, 233–244.
- Libourel, G., & Chaussidon, M. 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **301**(1-2), 9–21.
- Libourel, G., & Krot, A. N. 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters*, **254**, 1–8.
- Libourel, G., Krot, A.N., & Tissandier, L. 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **251**(3-4), 232–240.
- Lindsay, J. F. 1976. *The lunar soils*. Elsevier Scientific Publishing Compagny. Chap. 6, pages 227–285.

- Linsky, J. L., Brown, A., Gayley, K., Diplas, A., Savage, B. D., Ayres, T. R., Landsman, W., Shore, S. N., & Heap, S. R. 1993. Goddard high-resolution spectrograph observations of the local Interstellar medium and the Deuterium/Hydrogen ratio along the line of sight toward Capella. *The Astrophysical Journal*, **402**, 694–709.
- Lis, D.C., Biver, N., Bockelee-Morvan, D., Hartogh, P., Bergin, E.A., Blake, G.A., Crovisier, J., de Val-Borro, M., Jehin, E., Kuppers, M., Manfroid, J., Moreno, R., Rengel, M., & Szutowicz, S. 2013. A Herschel Study of D/H in Water in the Jupiter-Family Comet 45P/Honda-Mrkos-Pajdusakova and Prospects for D/H Measurements with CCAT. *The Astrophysical Journal*, **774**(1).
- Liu, Y., Guan, Y., Zhang, Y., Rossman, G. R., Eiler, J. M., & Taylor, L. A. 2012. Direct measurement of hydroxyl in the lunar regolith and the origin of lunar surface water. *Nature Geosciences*, **5**(11), 779–782. 10.1038/ngeo1601.
- Lodders, K. 2003. Solar System abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophysical Journal*, **591**, 1220–1247.
- Lognonné, P., Gagnepain-Beyneix, J., & Chenet, H. 2003. A new seismic model of the Moon : Implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, **211**, 27–44.
- Lucey, P., Korotev, R. L., Gillis, J.J., Taylor, L. A., Lawrence, D., Campbell, B. A., Elphic, R., Feldman, B., Hood, L. L., Hunten, D., Mendillo, M., Noble, S., Papike, J. J., Reedy, R. C., Lawson, S., Prettyman, T., Gasnault, O., & Maurice, S. 2006. Understanding the Lunar Surface and Space-Moon Interactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **60**(1), 83–219.
- Ludwig, T., & Stalder, R. 2007. A new method to eliminate the influence of in situ contamination in SIMS analysis of hydrogen. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **22**, 1415–1419.
- Magee, C. W., & Botnick, E. M. 1981. Hydrogen depth profiling using SIMS-problems and their solutions. *Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films*, **19**, 1964–1982.
- Mahaffy, P.R., Donahue, T.M., Atreya, S.K., Owen, T.C., & Niemann, H.B. 1998. Galileo probe measurements of D/H and $^3\text{He}/^4\text{He}$ in Jupiter's atmosphere. *Space Science Review*, **84**, 251–263.
- Maltagliati, L., Titov, D. V., Encrenaz, T., Melchiorri, R., Forget, F., Keller, H. U., & Bibring, J-P. 2011. Annual survey of water vapor behavior from the {OMEGA} mapping spectrometer onboard Mars Express. *Icarus*, **213**(2), 480 – 495.
- Managadze, G. G., Cherepin, V. T., Shkuratov, Y. G., Kolesnik, V. N., & Chumikov, A. E. 2011. Simulating OH/H₂O formation by solar wind at the lunar surface. *Icarus*, **215**(1), 449–451.
- Martin, R. F., & Donnay, G. 1972. Hydroxyl in the mantle. *American Mineralogist*, **57**, 554–570.

- Marty, B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, **313-314**(0), 56 – 66.
- Marty, B., & Meibom, A. 2007. Noble gas signature of the Late Heavy Bombardment in the Earth's atmosphere. *eEarth*, **2**, 43–49.
- Marty, B., & Yokochi, R. 2006. Water in the early Earth. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **62**, 421–450.
- Marty, B., Hashizume, K., Chaussidon, M., & Wieler, R. 2003. Nitrogen Isotopes on the Moon : Archives of the Solar and Planetary Contributions to the Inner Solar System. *Pages 175–196 of : Kallenbach, R., Encrenaz, T., Geiss, J., Mauersberger, K., Owen, T.C., & Robert, F. (eds), Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements*. Space Sciences Series of ISSI, vol. 16. Springer Netherlands.
- McCord, T. B., Taylor, L. A., Combe, J. P., Kramer, G., Pieters, C. M., Sunshine, J. M., & Clark, R. N. 2011. Sources and physical processes responsible for OH/H₂O in the lunar soil as revealed by the Moon Mineralogy Mapper (M3). *Journal of Geophysical Research : Planets*, **116**(E6), E00G05.
- McCubbin, F. M., Steele, A., Hauri, E. H., Nekvasil, H., Yamashita, S., & Hemley, R. J. 2010. Nominally hydrous magmatism on the Moon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**(25), 11223–11228.
- McKay, D. S. 1991. *The lunar regolith*. Cambridge University Press. Pages 285–356.
- McKay, D.S., Fruland, R.M., & Heiken, G.H. 1974. Grain size and the evolution of lunar soils. *Pages 887–906 of : Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, vol. 5.
- McNaughton, N.J., Borthwicks, S., Fallick, A.K., & Pillinger, C.T. 1981. D/H ratio in unequilibrium ordinary chondrites. *Nature*, **294**, 639–641.
- McSween, H. Jr. 1977. Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**(12), 1843 – 1860.
- McSween, Jr. H. 1999. *Meteorites and their parent bodies*. Cambridge University Press.
- McSween, Jr H. Y. 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1761–1770.
- McSween, Jr H. Y. 1987. Aqueous alteration in carbonaceous chondrites : Mass balance constraints on matrix mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(9), 2469 – 2477.
- Merlivat, L., Lelu, M., Nief, G., & Roth, E. 1974. Deuterium, hydrogen, and water content in lunar material. *Proceedings of the fifth lunar conference*, **2**, 1885–1895.

- Merlivat, L., Lelu, M., Nief, G., & Roth, E. 1976. Spallation deuterium in rock 70215. *Proceeding of the Lunar Science Conference*, **7**, 649–658.
- Messenger, S., Keller, L. P., Stadermann, F. J., Walker, R. M., & Zinner, E. 2003. Samples of stards beyond the solar system : silicate grains in interplanetary dust. *Science*, **300**, 105–108.
- Metzler, K, Bischoff, A, & Stoffler, D. 1992. Accretionary dust mantles in CM chondrites : evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 2873–2897.
- Meyer, C. 2007a. 60007-60001. *Lunar Sample Compendium*.
- Meyer, C. 2007b. 60009-60010. *Lunar Sample Compendium*.
- Meyer, C. 2007c. 70009-70001. *Lunar Sample Compendium*.
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M., & Pidgeon, R.T. 2001. Oxygen isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature*, **409**, 178–181.
- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B., & Cyr, K. E. 2000. Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(6), 1309–1320.
- Morbidelli, A., Levison, H., Tsiganis, K., & Gomes, R. 2005. Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, **435**, 462–465.
- Morbidelli, A., Lunine, J.I., O'Brien, D.P., Raymond, S.N., & Walsh, K.J. 2012. Building Terrestrial Planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **40**(1), 251–275.
- Morris, M.A., Boley, A.C., Desch, S. J., & Athabassiadou, T. 2012. Chondrule formation in bow shock around eccentric planetary embryos. *The Astrophysical Journal*, **752**, 27–44.
- Morris, R.V. 1976. Surface exposure indices of lunar soils : a comparative FMR study. *Proceeding Lunar Science Conference 7th*, 315–335.
- Morris, R.V., & Gose, W.A. 1976. Ferromagnetic resonance and magnetic studies of cores 60009/10 and 60003 : Compositional and surface exposure stratigraphy. *Proceeding of the Lunar Science Conference 7th*, 1–11.
- Mosenfelder, J. L., Le Voyer, M., Rossman, G. R., Guan, Y., Bell, D. R., Asimow, P. D., & Eiler, J. M. 2011. Analysis of hydrogen in olivine by SIMS : evaluation of standards and protocol. *American Mineralogist*, **96**, 1725–1741.
- Mousis, O., Gautier, D., Bockelee-Morvan, D., Robert, F., Dubrulle, B., & Drouart, A. 2000. Constraints on the Formation of Comets from D=H Ratios Measured in H₂O and HCN. *Icarus*, **148**, 513–525.

- Nagahara, H. 1981. Evidence for secondary origin of chondrules. *Nature*, **292**(5819), 135–136. 10.1038/292135a0.
- Nagle, J. S. 1981. An ancient avalanche deposit in the Taurus-Littrow Valley is part of the long depositional history of the Apollo 17 drill core. *Proceeding of the Lunar Science Conference 12B*, 519–528.
- Nagy, B., & Bitz, S. M. C. 1963. Long-chain fatty acids from the Orgueil meteorite. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **101**(2), 240 – 248.
- Niemann, H.B., Atreya, S., Carignan, G.R., Donahue, T.M., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hartle, R.E., Huntent, D.M., Kasprzak, W.T., Mahaffy, P.R., Owen, T.C., Spencer, N.W., & Way, S.H. 1996. The Galileo probe mass spectrometer : composition of Jupiter's atmosphere. *Science*, **272**, 846–849.
- Nittler, L.R., & Alexander, C. M.O'D. 2003. Automated isotopic measurements of micron-sized dust : application to meteoritic presolar silicon carbide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(24), 4961–4980.
- Noble, S. K., Keller, L. P., & Pieters, C.M. 2005. Evidence of space weathering in regolith breccias I : Lunar regolith breccias. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**(3), 397–408.
- Nozette, S., Rustan, P., Pleasance, L. P., Kordas, J. F., Lewis, I. T., Park, H. S., Priest, R. E., Horan, D. M., Regeon, P., Lichtenberg, C. L., Shoemaker, E. M., Eliason, E. M., McEwen, A. S., Robinson, M. S., Spudis, P. D., Acton, C. H., Buratti, B. J., Duxbury, T. C., Baker, D. N., Jakosky, B. M., Blamont, J. E., Corson, M. P., Resnick, J. H., Rollins, C. J., Davies, M. E., Lucey, P. G., Malaret, E., Massie, M. A., Pieters, C. M., Reisse, R. A., Simpson, R. A., Smith, D. E., Sorenson, T. C., Breugge, R. W. Vorder, & Zuber, M. T. 1994. The Clementine Mission to the Moon : Scientific Overview. *Science*, **266**(5192), 1835–1839.
- Nozette, S., Lichtenberg, C. L., Spudis, P. D., Bonner, R., Ort, W., Malaret, E., Robinson, M. S., & Shoemaker, E. M. 1996. The Clementine bistatic radar Experiment. *Science*, **274**, 1495–1498.
- O'Brien, D., Morbidelli, A., & Levison, H. 2006. Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus*, **184**, 39–58.
- Ottolini, L., Bottazzi, P., Zanetti, A., & Vannucci, R. 1995. Determination of hydrogen in silicates by secondary ion mass spectrometry. *Analyst*, **120**, 1309–1313.
- Owen, T., & Bar-Nun, A. 1995. Comets, impacts and atmospheres. *Icarus*, **116**, 215–216.
- Owen, T., Maillard, J-P., de Bergh, C., & Lutz, B. L. 1988. Deuterium on Mars : The Abundance of HDO and the Value of D/H. *Science*, **240**(4860), 1767.

- Ozima, M., Seki, K., Terada, N., Miura, Y.N., Posodek, F.A., & Shinagawa, H. 2005. Terrestrial nitrogen and noble gases in lunar soils. *Nature*.
- Pahlevan, K., & Stevenson, D. J. 2007. Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant impact. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 438–449.
- Palme, H., & Jones, A. 2003. *Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry*. Vol. 1. Elsevier. Chap. Solar System Abundances of the Elements, page 41.
- Paniello, R.C., Day, J.M.D., & Moynier, F. 2012. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nature*, **490**, 376–380.
- Papike, J. J., Ryder, G., & Shearer, C. K. 1998. Lunar samples. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **36**(5), 1–234.
- Peslier, A. H. 2010. A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **197**, 239–258.
- Piani, L., Remusat, L., & Robert, F. 2012. Determination of the H Isotopic composition of individual component in fine-scale mixtures of organic matter and phyllosilicates with the nanoscale Secondary ion mass spectrometry. *Analytical Chemistry*.
- Pieters, C. M., Goswami, J. N., Clark, R. N., Annadurai, M., Boardman, J., Buratti, B., Combe, J.-P., Dyar, M. D., Green, R., Head, J. W., Hibbitts, C., Hicks, M., Isaacson, P., Klima, R., Kramer, G., Kumar, S., Livo, E., Lundeen, S., Malaret, E., McCord, T., Mustard, J., Nettles, J., Petro, N., Runyon, C., Staid, M., Sunshine, J., Taylor, L. A., Tompkins, S., & Varanasi, P. 2009. Character and Spatial Distribution of OH/H₂O on the Surface of the Moon Seen by M3 on Chandrayaan-1. *Science*, **326**(5952), 568–572.
- Posodek, F.A., & Cassen, P. M. 1994. Theoretical, observation, and isotopic estimates of the lifetime of the solar nebula. *Meteoritics*, **29**, 6–25.
- Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H., Aubaud, C., & Carraro, A. 2008. micro-Erda developments in order to improve the water content determination in hydrous and nominally anhydrous mantle phases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **266**(8), 1333–1337.
- Rauch, M., & Keppler, H. 2002. Water solubility in orthopyroxene. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 525–536.
- Raymond, S.N., Quinn, T., & Lunine, J.I. 2007. High-resolution simulations of the final assembly of Earth-like planets 2. *Astrobiology*, **7**, 66–84.
- Raymond, S.N., O'Brien, D.P., Morbidelli, A., & Kaib, N.A. 2009. Building the terrestrial planets : constrained accretion in the inner Solar System. *Icarus*, **203**, 644–662.

- Raymond, S.N., Schlichting, H.E., Hersant, F., & Selsis, F. 2013. Dynamical and collisional constraints on a stochastic late veneer on the terrestrial planets. *Icarus*, **226**(1), 671–681.
- Reedy, R. C. 1981. Cosmic-ray produced stable nuclides : various production rates and their implications. *Proceeding Lunar Science Conference 12B*, 1809–1823.
- Reeves, H. 1993. *Origin and evolution of the elements*. Cambridge University Press. Chap. On the origin of the light elements ($Z \leq 6$), pages 168–197.
- Reeves, H. 2001. *The Century of Space Science*. Springer Netherlands. Chap. The origin of the light elements in the early Universe, pages 423–440.
- Regenauer-Lieb, K. 2006. Water and geodynamics. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **62**, 451–473.
- Reiche, I., Castaing, J., Calligaro, T., Salomon, J., Aucouturier, M., Reinholz, U., & Weise, H-P. 2006. Analyses of hydrogen in quartz and in sapphire using depth profiling by ERDA at atmospheric pressure : Comparison with resonant NRA and SIMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **249**, 608–611.
- Rhede, D., & Wiedenbeck, M. 2006. SIMS quantification of very low hydrogen contents. *Applied Surface Science*, **252**(19), 7152–7154.
- Richet, P., Bottinga, Y., & Javoy, M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 65–110.
- Righter, K. 2002. Does the Moon have a metallic core ? Constraints from giant-impact modeling and siderophile elements. *Icarus*, **158**, 1–13.
- Robert, F. 2003. The D/H ratio in chondrites. *Space Science Review*, **106**, 87–101.
- Robert, F. 2006. *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press. Chap. Solar System Deuterium/Hydrogen Ratio.
- Robert, F., & Epstein, S. 1982. The concentration of isotopic compositions of hydrogen carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **16**(81-95).
- Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. 1977. D/H ratios and water contents in eight chondrites. *Meteoritics*, **12**, 349–354.
- Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. 1979. Deuterium concentration in the early solar system : an hydrogen and oxygen isotopic study. *Nature*, **282**, 785–789.
- Robert, F., Javoy, M., Halbout, B., Dimon, B., & Merlivat, L. 1987. Hydrogen isotopes abundances in the solar system, Part 1. Unequilibrated chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

- Roos-Serote, M., Vasavada, A. R., Kamp, L., Drossart, P., Irwin, P., Nixon, C., & Carlson, R. W. 2000. Proximate humid and dry regions in Jupiter's atmosphere indicate complex local meteorology. *Nature*, **405**, 158–160.
- Rosenberg, N.D., Browning, L., & Bourcier, W.L. 2001. Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**, 239–244.
- Rossmann, G. R. 2006. Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, **62**, 1–28.
- Rubin, A. E. 2000. Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth-Science Reviews*, **50**(1&2), 3 – 27.
- Rubin, A. E., Trigo-Rodriguez, J., Huber, H., & Wasson, J. T. 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(9), 2361–2382.
- Saal, A. E., Hauri, E. H., Cascio, M. L., Van Orman, J. A., Rutherford, M. C., & Cooper, R. F. 2008. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. *Nature*, **454**(7201), 192–195. 10.1038/nature07047.
- Saal, A. E., Hauri, E.H., Van Orman, J. A., & Rutherford, M.J. 2013. Hydrogen Isotopes in Lunar Volcanic Glasses and Melt Inclusions Reveal a Carbonaceous Chondrite Heritage. *Science*, **340**(6138), 1317–1320.
- Saccocia, P.J., Seewald, J.S., & Shanks III, Wayne C. 2009. Oxygen and hydrogen isotope fractionation in serpentine-water and talc-water systems from 250 to 450 °C, 50MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 6789–6804.
- Savin, S.M., & Epstein, S. 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**(1), 25–42.
- Schmidt, O.Y. 1959. A theory of the origin of the Earth. *Laurence and Wishart*.
- Scott, E. R.D. 2007. Chondrites and the Protoplanetary Disk. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **35**(1), 577–620.
- Scott, E. R.D., & Krot, A.N. 2003. *Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry*. Elsevier. Chap. Chondrites and their components.
- Scott, R. D., & Krot, A.N. 2005. *Chondrites and the protoplanetary disk*. ASP conference series. Chap. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components.
- Sears, D. 2004. *The origin of chondrules and chondrites*. Cambridge University Press.
- Seitz, H-M., Brey, G. P., Weyer, S., Durali, S., Ott, U., Menker, C., & Mezger, K. 2006. Lithium isotope compositions of Martian and lunar reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**(1-2), 6–18.

- Sharp, Z., Shearer, C. K., McKeegan, K., Barnes, J., & Wand, Y. 2010. The chlorine isotope composition of the Moon and implications for an anhydrous mantle. *Science*, **329**, 1050–1053.
- Shu, F., Shang, H., & Lee, T. 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science*, **271**(5255), 1545–1552.
- Shu, F.H., Shang, H., Gounelle, M., Glassgold, A.E., & Lee, T. 2001. The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal*, **548**, 1029–1050.
- Simon, L., Lécuyer, C., Martineau, F., & Robert, F. 2011. Experimental study of D/H fractionation between water and hydrogen gas during the oxidation of Fe-bearing silicates at high temperatures (600 °C - 1200 °C). *Central European Geology*, **54**(1-2), 81–93.
- Skogby, H. 2006. Water in natural mantle minerals I : pyroxenes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **62**, 155–167.
- Skogby, H., Bell, D. R., & Rossman, G. R. 1990. Hydroxide in pyroxenes : variations in the natural environment. *American Mineralogist*, **75**, 764–774.
- Slodzian, G., Daigne, B., Girard, F., Boust, F., & Hillion, F. 1991. A thermal ionization source for Cs⁺ ion probe. In : *Proceedings of the 8th SIMS Conference*.
- Smyth, J. R., Frost, D. J., Nestola, F., Holl, C. M., & Bromiley, G. 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle : effects of temperature and silica activity. *Geophysical Research Letters*, **33**(15).
- Spinrad, H., Münch, G., & Kaplan, L. D. 1963. Letter to the Editor : the Detection of Water Vapor on Mars. *Astrophysical Journal*, **137**, 1319–1321.
- Spudis, P. D., Bussey, D. B. J., Baloga, S. M., Butler, B. J., Carl, D., Carter, L. M., Chakraborty, M., Elphic, R. C., Gillis-Davis, J. J., Goswami, J. N., Heggy, E., Hillyard, M., Jensen, R., Kirk, R. L., LaVallee, D., McKerracher, P., Neish, C. D., Nozette, S., Nylund, S., Palsetia, M., Patterson, W., Robinson, M. S., Raney, R. K., Schulze, R. C., Sequeira, H., Skura, J., Thompson, T. W., Thomson, B. J., Ustinov, E. A., & Winters, H. L. 2010. Initial results for the north pole of the Moon from Mini-SAR, Chandrayaan-1 mission. *Geophysical Research Letters*, **37**(6), L06204.
- Squyres, S. W., Reynolds, R.T., Cassen, P. M., & Peale, S. J. 1983. Liquid water and active resurfacing on Europa. *Nature*, **301**(5897), 225–226.
- Starukhina, L.V., & Shkuratov, Y. G. 2000. The lunar poles : Water ice or chemically trapped hydrogen ? *Icarus*, **147**(2), 585–587.
- Stephant, A., Remusat, L., Thomen, A., & Robert, F. 2014. Reduction of OH contamination in quantification of water contents using NanoSIMS imaging. *Chemical Geology*, **380**, 20–26.

- Stoffler, D., Knoll, H-D., Marvin, U.B., Simonds, C.H., & Warren, P.H. 1980. *Proceedings of the Conference on the Lunar Highland Crust*. Pergamon Press. Chap. Recommended classification and nomenclature of lunar highland rock A committee report, pages 51–70.
- Sundvall, R., & Stalder, R. 2011. Water in upper mantle pyroxene megacrysts and xenocrysts : a survey study. *American Mineralogist*, **96**, 1215–1227.
- Sunshine, J. M., Farnham, T. L., Feaga, L.M., Groussin, O., Merlin, F., Milliken, R. E., & Hearn, M. F. 2009. Temporal and Spatial Variability of Lunar Hydration As Observed by the Deep Impact Spacecraft. *Science*, **326**(5952), 565–568.
- Tartèse, R., & Anand, M. 2012. Late delivery of chondritic hydrogen into the lunar mantle : insights from mare basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **361**, 480–486.
- Tartèse, R., Anand, M., Barnes, J.J., Starkey, N. A., Franchi, I. A., & Sano, Y. 2013. The abundance, distribution, and isotopic composition of Hydrogen in the Moon as revealed by basaltic lunar samples : Implications for the volatile inventory of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **122**(0), 58–74.
- Tartèse, R., Anand, M., McCubbin, F. M., Elardo, S.M., Shearer, C. K., & Franchi, I. A. 2014. Apatites in lunar KREEP basalts : The missing link to understanding the H isotope systematics of the Moon. *Geology*, **42**(4), 363–366.
- Taylor, G.J., Scott, E. R.D., & Keil, K. 1983. *Chondrules and their origin*. Lunar and Planetary Institute. Chap. Cosmic setting for chondrule formation, pages 262–278.
- Taylor, L.A., Mao, H.K., & Bell, P.M. 1973. Apollo 16 "Rusty Rock" 66095. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, **4**, 715.
- Taylor, S.R., Norman, M.D., & Esat, T. 1993. The lunar highland crust : The origin of the Mg suite. *Meteoritics*, **28**(448).
- Taylor, S.R., Taylor, G.J., & Taylor, L.A. 2006. The Moon : a Taylor perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 5904–5918.
- Tenner, T. J., Hirschmann, M. M., Withers, A. C., & Hervig, R. L. 2009. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting. *Chemical Geology*, **262**, 42–56.
- Thi, W-F., Woitke, P., & Kamp, I. 2009. Warm non-equilibrium gas phase chemistry as a possible origin of and high HDO/H₂O and ratios in hot and dense gases application to inner and protoplanetary discs. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **0**, 1–17.
- Thiemens, M. H. 2006. History and Applications of Mass-Independent Isotope Effects. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **34**, 217–262.

- Thiemens, M. H., & Clayton, R. 1980. Ancient solar wind in lunar microbreccias. *Earth and Planetary Science Letters*, **47**, 34–42.
- Tissandier, L., Libourel, G., & Robert, F. 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**, 1377–1389.
- Titus, T.N., Kieffer, H. H., & Christensen, P.R. 2003. Exposed Water Ice Discovered near the South Pole of Mars. *Science*, **299**(5609), 1048–1051.
- Tomeoka, K., & Buseck, P. R. 1985. Indicators of Aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites : microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2149–2163.
- Touboul, M., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., & Wieler, R. 2007. Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature*.
- Trinquier, A., Birck, J.L., & Allègre, C.J. 2007. Widespread Cr-54 heterogeneity in the inner solar system. *Astrophysical Journal*, **655**, 1179–1185.
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A., & Levison, H. 2005. Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar Sytem. *Nature*, **435**, 459–461.
- Urey, H.C. 1952. Chemical fractionation in the meteorites and the abundance of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2**(5â6), 269 – 282.
- Urey, H.C. 1966. *The Earth-Moon system*. Plenum Press. Chap. The capture hypothesis of the origin of the Moon, pages 210–212.
- van Dishoeck, E.F., Bergin, E.A., Lis, D.C., & Lunine, J. I. 2014. *Protostars and Planets VI*. University of Arizona Press. Chap. Water : from clouds to planets.
- Van Schmus, W. R., & Wood, J. A. 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**(5), 747–765.
- Vangioni-Flam, E., Cassé, M., Cayrel, R., Audouze, J., Spite, M., & Spite, F. 1999. Lithium-6 : Evolution from Big Bang to present. *New Astronomy*, **4**(4), 245–254.
- Vaniman, D. 1991. *Lunar soursource : a user's guide to the Moon*. Cambridge University Press. Chap. The Lunar environment, pages 27–60.
- Varela, M.E., Kurat, G., Hoppe, P., & Brandstatter, Fr. 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the {CR} chondrites Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(9), 1663 – 1679.
- Veblen, D. R., & Buseck, P. R. 1981. Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxenes and uralites : intergrowth microstructures and reaction mechanisms. *American Mineralogist*, **66**, 1107–1134.

- Villeneuve, J., Chaussidon, M., & Libourel, G. 2009. Homogeneous Distribution of ²⁶Al in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules. *Science*, **325**(5943), 985–988.
- Visscher, C., & Fegley, B. 2013. Chemistry of impact generated silicate melt vapor debris disks. *Astrophysical Journal*.
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A.M. 2011. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, **475**, 206–209.
- Warner, J.L., Simonds, C.H., & Phinney, W.C. 1976. Genetic distinction between anorthosites and Mg-rich plutonic rocks : New data from 73255. *Lunar and Planetary Sciences VII*, 915–917.
- Warren, P.H., & Wasson, J.T. 1979. The origin of KREEP. *Review in Geophysics and Space Physics*, **17**, 73–88.
- Wasson, J.T., & Rubin, A.E. 2009. Composition of matrix in the CR chondrite LAP 02342. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(5), 1436 – 1460.
- Wasson, J.T., Boynton, W.V., Kallemeyn, G.W., Sundberg, L.L., & Wai, C.M. 1976. Volatile compounds released during lunar lava fountaining. *Proceedings Lunar Science Conference 7th*, 1583–1595.
- Watson, K., Murray, B.C., & Brown, H. 1961. The behavior of volatiles on the lunar surface. *Journal of Geophysical Research*, **66**(9), 3033–3045.
- Weisberg, M. K. 2006. *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press. Chap. Systematics and evaluation of meteorite classification.
- Weisberg, M. K., Prinz, M., Clayton, R.N., & Mayeda, T. K. 1993. The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(7), 1567–1586.
- Wiechert, U., Halliday, A.N., Lee, D.C., Snyder, G.A., Taylor, L.A., & Rumble III, D. 2001. Oxygen Isotopes and the Moon forming giant impact. *Science*, **294**, 345–348.
- Wieczorek, M. A., Jolliff, B.L., Khan, A., Pritchard, M.E., Weiss, B.P., Williams, J.G., Hood, L.L., Righter, K., Neal, C. R., Shearer, C. K., McCallum, I.S., Tompkins, S., Hawke, B.R., Peterson, C., Gillis, J.J., & Bussey, B. 2006. The Constitution and Structure of the Lunar Interior. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **60**(1), 221–364.
- Wieczorek, M. A., Neumann, G. A., Nimmo, F., Kiefer, W. S., Taylor, G. J., Melosh, H. J., Phillips, R. J., Solomon, S. C., Andrews-Hanna, J. C., Asmar, S. W., Konopliv, A. S., Lemoine, F. G., Smith, D. E., Watkins, M. M., Williams, J. G., & Zuber, M. T. 2013. The Crust of the Moon as Seen by GRAIL. *Science*, **339**(Feb.), 671–675.

- Wieler, R., & Heber, V.S. 2003. Noble gas isotopes on the Moon. *Space Science Review*, **106**, 197–210.
- Willacy, K., & Millar, T.J. 1998. Adsorption processes and the deuterium fractionation in molecular clouds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **228**, 562–568.
- Williams, R. M. E., Grotzinger, J. P., Dietrich, W. E., Gupta, S., Sumner, D. Y., Wiens, R. C., Mangold, N., Malin, M. C., Edgett, K. S., Maurice, S., Forni, O., Gasnault, O., Ollila, A., Newsom, H. E., Dromart, G., Palucis, M. C., Yingst, R. A., Anderson, R. B., Herkenhoff, K. E., Le Mouélic, S., Goetz, W., Madsen, M. B., Koefoed, A., Jensen, J. K., Bridges, J. C., Schwenzer, S. P., Lewis, K. W., Stack, K. M., Rubin, D., Kah, L. C., Bell, J. F., Farmer, J. D., Sullivan, R., Van Beek, T., Blaney, D. L., Pariser, O., Deen, R. G., & Team, MSL Science. 2013. Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater. *Science*, **340**(6136), 1068–1072.
- Wittmaack, K. 1983. Background formation in SIMS analysis of hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen in silicon. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment*, **218**, 327–332.
- Wood, J. A. 1963. On the origin of chondrules and chondrites. *Icarus*, **2**, 152–180.
- Wood, J. A. 1996. *Chondrules and the protoplanetary disk*. Cambridge University Press.
- Wood, J. A., Dickey, J.S., Marvin, U.B., & Powell, B.N. 1970. Lunar anorthosites and a geophysical model of the Moon. *Proceedings Apollo 11 Science Conference*, 965–988.
- Wright, K. 2006. Atomistic models of OH defects in nominally anhydrous minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **62**, 67–83.
- Yang, L., Ciesla, F. J., & Alexander, C.M.O'D. 2013. The D/H ratio of water in the solar nebula during its formation and evolution. *Icarus*, **226**(1), 256–267.
- Young, E., Kuramoto, K., Marcus, R.A., Yurimoto, H., & Jacobsen, S.B. 2008. *Oxygen in the Solar System*. Reviews in mineralogy and geochemistry. Chap. Mass-independent oxygen isotope variation in the solar nebula, pages 187–218.
- Young, E.D., Ash, R.D., Philip, E., & Rumble III, D. 1999. Fluid flow in chondritic parent bodies : deciphering the compositions of planetesimals. *Science*, **286**, 1331–1335.
- Yurimoto, H., Kurosawa, M., & Sueno, S. 1989. Hydrogen analysis in quartz crystals and quartz glasses by secondary ion mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 751–755.
- Zanda, B., Bourot-Denise, M., Hewins, R. H., Barrat, J. A., & Gattacceca, J. 2010. *The Paris CM chondrite yields new insights on the onset of parent body alteration*.
- Zanda, B., Humayun, M., & Hewins, R. H. 2012. Chemical composition of matrix and chondrules in carbonaceous chondrites : implications for the disk transport. *In : 43rd Lunar and Planetary Science Conference*.

- Zhang, J., Dauphas, N., Davis, A.M., Leya, I., & Fedkin, A. 2012. The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geosciences*, **5**, 251–255.
- Zolensky, M., Barrett, R., & Browning, L. 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(13), 3123 – 3148.
- Zolensky, M.E., & McSween, H. J. Jr. 1988. *Meteorites and the Solar System*. University of Arizona Press. Chap. Aqueous alteration, pages 114–143.
- Zolensky, M.E., Mittlefehldt, D.W., Lipschutz, M. E., Wang, M-S, Clayton, R.N., Mayeda, T. K., Grady, M.M., Pillinger, C., & B., David. 1997. CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(23), 5099 – 5115.
- Zolensky, M.E., Bodnar, R.J., Gibson, E.K., Nyquist, L.E., Reese, Y., Shih, C-Y, & Wiesmann, H. 1999. Asteroidal Water Within Fluid Inclusion-Bearing Halite in an H5 Chondrite, Monahans (1998). *Science*, **285**(5432), 1377–1379.