



HAL
open science

Étude de l'altération hydrothermale des chondrites carbonées et implications pour les observations des petits corps

Alexandre Garenne

► **To cite this version:**

Alexandre Garenne. Étude de l'altération hydrothermale des chondrites carbonées et implications pour les observations des petits corps. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENU054 . tel-01227993

HAL Id: tel-01227993

<https://theses.hal.science/tel-01227993v1>

Submitted on 12 Nov 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Science de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Alexandre Garenne

Thèse dirigée par **Pierre Beck**

et codirigée par **German Montes-Hernandez**

préparée au sein de l'**Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble**

et de l'**École Doctorale Terre Univers Environnement**

**Étude de l'altération hydrothermale
des chondrites carbonées et impli-
cations pour les observations des
petits corps**

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mr, Jean-louis Hazemann

DR, Institut Néel Grenoble , Président

Mme, Antonella Barucci

Astronome, Laboratoire d'Etudes Spatiales et d'Instrumentation en Astrophysique, Paris, Rapporteur

Mr, Mathieu Roskosz

MDC, Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille, Rapporteur

Mr, Frederic Moynier

professeur, Institut de physique du globe de Paris, Université Paris Diderot, Examineur

Mr, Pierre Beck

MDC, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, Directeur de thèse

Mr, German Montes-Hernandez

CR, Institut des Sciences de la Terre, Grenoble, Co-Directeur de thèse

Mme, Brigitte Zanda

MDC, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, Invitée

Mr, Marco Delbo

CR, Observatoire de la Côte d'Azur, Nice , Invité



Remerciement

Je tiens fortement à remercier Antonella Barucci et Mathieu Roskosz, qui, en tant que rapporteurs, ont eu la lourde tâche de commenter mon manuscrit. Ce manuscrit avec ses innombrables fautes grammaticales rendant parfois la lecture indigeste. Je remercie également Frederic Moynier et Jean-louis Hazemann pour leur participation et leur implication dans mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Brigitte Zanda et Marco Delbo, qui ont accepté de venir assister à ma soutenance. Je les remercie tous les six pour les remarques et les questions pertinentes qu'ils ont soulevées durant ma soutenance.

Je tiens chaleureusement à remercier mes deux directeurs de thèse Pierre et German. Je vous remercie de m'avoir donné cette chance et de m'avoir accordé votre confiance pour ce travail. Ma formation n'était pas la plus adaptée pour cette thèse, cependant vous avez choisi de me faire confiance et m'avez permis de découvrir le monde de la recherche. Je remercie Pierre pour son encadrement, sa pédagogie, sa disponibilité et sa patience. J'ai beaucoup apprécié d'avoir travaillé avec toi, et j'espère que je serai le premier d'une longue lignée de thésards que tu encadreras. Bonjour au petit Gustave. Je remercie aussi German, avec qui tout a commencé durant mon stage à ISTerre, merci de m'avoir ouvert les portes de ce domaine et initié au travail de recherche. Merci également à vous deux de m'avoir offert l'opportunité de présenter mes travaux lors de conférences internationales et d'avoir pu voyager à travers le monde.

Je souhaite également remercier les personnes avec qui j'ai travaillé et notamment Olivier, vrai MacGyver de l'équipe, capable de construire goniomètres et cellules. Je te remercie pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton efficacité. Je remercie également Eric avec qui j'ai partagé plusieurs voyages dans le monde et qui m'a initié à la SOM des météorites. Je remercie également Lydie pour sa bonne humeur et qui "remplaçait Pierre" quand ce dernier était absent lorsque j'avais des questions ou des doutes. J'espère que, bientôt, tu grimperas des 9a. Je remercie aussi Laurène qui a su recadrer notre indiscipline dans les salles de laboratoire et a réalisé le travail titanesque de répertorier nos centaines de "cailloux", ainsi que pour ces nombreuses histoires plus folles les unes que les autres (tu as eu combien de vie avant celle la ?). Je remercie également Bernard qui a passé beaucoup de temps pour m'initier à GhoSST et a un don incroyable pour relire les articles avec attention (la référence 38, ce n'est pas la bonne page du volume 53 de ICARUS).

Je remercie également tous les membres de l'équipe avec qui j'ai partagé ces trois années, Chantal et Sylvain avec qui nous avons partagé le bureau, mais aussi Véronique, Mathieu, Jean, Roland, Stéphane, Sonia, Wlodek, Frod, Alain, Yves sans oublier les personnes qui sont parties Ulysse, Thomas, Alexandre, Jean-Yves, Philippe.

Je remercie également les thésards et stagiaires avec lesquels j'ai partagé de nombreux moments, Stefano avec toutes ces soirées et nos vacances en Italie, Ilaria et ses gâteaux, Yann le mangeur de cacahouète mayo, Florence l'amie des lapins, Axel et ses crêpes à trou, David premier de "notre promo" à avoir fini sa thèse, coach Marco et notre magnifique victoire contre les cailloutologues, ainsi que cette soirée barbecue/raclette, Tiphaine à qui je dois toujours un dessin, Matthäus et ses cocktails explosifs, ainsi que tous les autres Quentin, petite Lydie, Cléa, Loïc...

Sans oublier les tenaces qui sont toujours là : Mael futur conducteur de grue car "les grues c'est cool", ou constructeur de crapauduc en béton précontraint, on ne sait pas encore. Anne qui va réussir à imposer les cartes de fidélité au Shannon. Ruben dont je n'ai toujours pas compris l'humour espagnol. Mathilde, la moins sportive du groupe et ses SUPERBES calendriers. Sylvain, alias bobby alias trapez-man alias wololo, fidèle binôme de piscine/kebab du midi et des SPPK (soirée pizza picon kaamelott).

Ainsi que les personnes avec qui j'ai partagé de nombreux moments durant ces trois années et de nombreuses soirées inoubliables (ha sonnette, toi dont la douce mélodie caresse nos oreilles) Anne, Pipotine, Fanny, Ainhoa, François, Isa, Simon, Johanes, Afifa, Hilal, Zahra, Jing, Romain, Jean, Alexis, Amir, Olga, Tanya et beaucoup d'autres rencontrés à de nombreuses occasions.

Je remercie également ma famille pour leur soutien et notamment ma mère pour toutes ces délicieuses choses qu'elle a préparé pour mon pot de soutenance. Je remercie aussi Lauren d'avoir supporté ces mois difficiles durant la rédaction et d'avoir corrigé tant et tant de fautes sur mon manuscrit.

Et je finirai en vous transmettant à tous le message de paix suivant "coucou".

Sommaire

Remerciement	3
Introduction	9
1 Astéroïdes et météorites	13
1.1 Les météorites	14
1.1.1 Composants et formation des chondrites	15
1.1.1.1 Les composants chondritiques	15
1.1.1.2 Formation	18
1.1.2 Composition et classification	20
1.1.2.1 Analyse chimique	23
1.1.2.2 Analyse isotopique	23
1.1.2.3 état d'oxydation	24
1.1.3 Processus Secondaire	25
1.1.3.1 type pétrologique	25
1.1.3.2 Altération aqueuse	25
1.1.3.3 Métamorphisme Thermique	27
1.2 Les astéroïdes	29
1.2.1 Formation	30
1.2.2 La spectroscopie en réflectance	32
1.2.3 Classifications	34
1.2.4 Compositions	37
1.2.4.1 Hydratation des astéroïdes	38
2 Analyses thermogravimétriques	41
2.1 L'analyse thermogravimétrique	42
2.1.1 The abundance and stability of "water" in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR)	42
2.1.2 La décomposition des phyllosilicates	66
2.2 Le fractionnement isotopique	67

3	La spectroscopie XANES des chondrites carbonnées	71
3.1	La spéciation du fer dans les chondrites	72
3.1.1	Équilibre rédox du fer	72
3.1.2	La diversité entre les familles de chondrites	74
3.1.2.1	La valence du fer dans les CMs	76
3.1.2.2	La valence du fer dans les CIs	78
3.1.2.3	La valence du fer dans les CRs	78
3.1.2.4	La valence du fer dans les CVs	79
3.1.2.5	La valence du fer dans les chondrites ordinaires	80
3.2	La spectroscopie d'absorption par rayon X	81
3.2.1	L'absorption	82
3.2.2	Les couches électroniques	82
3.2.3	L'effet photoélectrique	84
3.3	La ligne synchrotron	85
3.3.1	Le Faisceau	85
3.3.2	La ligne de mesure	85
3.4	L'analyse des spectres	87
3.4.1	Les variations spectrales	87
3.4.2	Les échantillons	88
3.4.3	La combinaison linéaire	90
3.4.4	Le XANES au pré-seuil K	92
3.4.4.1	l'extraction du pré-seuil	92
3.4.4.2	La déconvolution du pré-seuil	94
3.4.4.3	La quantification de l'état rédox du fer	95
3.4.5	Le saut	100
3.4.6	La raie blanche	102
3.4.7	Comparaison des méthodes utilisées	104
3.5	L'état rédox du fer dans les chondrites	106
3.6	L'état rédox du fer dans les chondrites de types 1 et 2	109
3.6.1	L'état rédox du fer des CMs	109
3.6.1.1	Existe-t-il un effet de l'altération terrestre ?	109
3.6.1.2	L'évolution de l'état d'oxydation du fer en fonction de l'altération aqueuse	111
3.6.1.3	L'effet du métamorphisme sur la valence du fer : les CMs chauffées	115
3.6.2	L'effet du métamorphisme de choc sur le degré rédox	117
3.6.3	L'état rédox du fer des CIs	119
3.6.4	L'état rédox du fer des CRs	120
3.7	L'état rédox du fer dans les chondrites de types 3	123
3.7.1	L'état rédox du fer des CVs	123
3.7.2	L'état rédox du fer des LLs	125

3.8	Conclusion	127
4	La spectroscopie en réflectance des chondrites carbonées	129
4.1	Le rayonnement électromagnétique	130
4.1.1	Corps noir et mesure du rayonnement électromagnétique	133
4.1.2	Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière	134
4.1.3	La spectroscopie vibrationnelle	134
4.1.3.1	Les niveaux d'énergie	134
4.1.3.2	Les modes de vibrations	136
4.2	La spectroscopie en réflectance	138
4.2.1	Les propriétés optiques	138
4.2.2	Les paramètres d'observation	139
4.2.3	La réflexion de surface	139
4.2.3.1	La réflexion spéculaire	139
4.2.3.2	La réflexion diffuse	140
4.2.3.3	Bidirectional Reflectance Distribution Function (BRDF)	142
4.2.3.4	La diffusion volumique	142
4.2.4	Le spectrogonio-radiomètre	142
4.3	What is controlling the reflectance spectra of carbonaceous chondrites?	145
4.4	La sublimation de matière organique	181
4.4.1	L'observation visuelle	181
4.4.2	Les analyses spectroscopiques et élémentaires	181
4.4.3	MET 01070; une météorite particulière	184
	Conclusion	187
	Bibliographie	190
	Annexe 1 : The abundance and stability of "water" in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR)- Appendix	216
	Annexe 2 : Gas–solid carbonation as a possible source of carbonates in cold planetary environments	225
	Annexe 3 : Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped) : Mineralogy, water, and asteroidal processes	240
	Annexe 4 : The secondary history of Sutter's Mill CM carbonaceous chondrite based on water abundance and the structure of its organic matter from two clasts	256

Introduction

Les astéroïdes sont des vestiges datant de l'origine du Système Solaire. Les étudier nous offre un moyen direct de nous renseigner sur les premiers condensats de notre système solaire, ainsi que sur leurs évolutions. Des questions persistent sur l'origine de l'eau sur Terre, il n'est pas à exclure que les astéroïdes et les comètes ont contribué à apporter l'eau sur Terre, et donc ont participé à la formation de la vie. Comprendre la formation et l'origine des astéroïdes est crucial pour la compréhension de l'apparition de la vie dans notre système solaire mais également dans d'autres systèmes planétaires. Ces questions sont liées à la condensation de la glace d'eau dans notre système solaire. La distance du soleil en dessous de laquelle la température permet à la glace d'eau de se condenser, est appelée la ligne des glaces. La condensation de la glace pourrait favoriser la formation de grains hydratés, qui apporteraient leur contribution à la formation des planètes et à la formation des océans.

Parmi tous les astéroïdes, certains dit "primitifs", ont conservé une composition proche de leur composition initiale après leur formation, ce sont les astéroïdes de type C. L'étude de ces objets nous renseigne donc sur leur formation et leur origine. L'étude de la composition des astéroïdes se fait principalement par la spectroscopie en réflectance. Cette méthode, utilisée depuis le sol ou lors des missions spatiales, nous apporte des informations sur la composition chimique de l'astéroïde. Cependant, cette méthode est extrêmement sensible à de nombreux facteurs incontrôlables tels que le "space weathering", la taille des grains de surface ou des effets de rugosité. De nombreux paramètres, associés aux caractères inconnus de la composition de l'objet rendent l'analyse qualitative et quantitative des spectres difficile. Mieux comprendre les spectres en réflectance des astéroïdes est une première étape afin de déterminer leurs origines.

Une façon indirecte d'étudier les astéroïdes consiste en l'étude des météorites qui sont des fragments de ces objets. Les météorites vont permettre d'apporter des informations sur la formation des astéroïdes ainsi que sur les processus secondaires (altération aqueuse, métamorphisme thermique...). L'avantage de passer par l'étude des météorites pour étudier les astéroïdes réside dans le fait que nous pouvons réaliser des mesures in-situ en laboratoire et ainsi caractériser de façon détaillée et précise les météorites. On associe aux astéroïdes de type C la famille de météorites appelées chondrites carbonées. Cette famille, largement étudiée, présente une classification chimique et pétrologique décrivant les météorites de type CI,CM,CR,CB,CV,CK. Dans

cette classification, trois types (CI, CM et CR) ont été témoins d'altérations aqueuses, altérant la composition chimique et minéralogique initiale en phase secondaires.

Mon sujet de thèse porte sur l'altération hydrothermale des chondrites carbonées de type 1 et 2 ainsi que sur l'interprétation des spectres en réflectance. Je me suis concentré sur l'étude minéralogique de ces météorites, cherchant à quantifier et qualifier les phases hydratées, afin de comprendre le processus post-accrétionnel résultant de l'altération aqueuse. Pour ce faire différentes méthodes ont permis de caractériser les échantillons de météorites, telle que l'analyse thermogravimétrique qui nous renseigne sur la quantité d'eau ainsi que sur les phases minéralogiques porteuses. La spectroscopie infrarouge permet d'identifier plus précisément les minéraux composant la météorite et également d'en quantifier la teneur en eau. La spectroscopie XANES au seuil K du fer permet de sonder la valence du fer des météorites, nous renseignant sur les processus d'altérations secondaires. Ces résultats vont être comparés aux spectres en réflectance de ces même météorites, afin de mieux comprendre les caractéristiques spectrales de la réflectance des météorites. Ceci, dans l'objectif d'améliorer l'interprétation des spectres astéroïdaux.

Le premier chapitre décrit la formation des météorites, leurs compositions ainsi que les processus d'altérations secondaires et leurs implications sur la minéralogie. Il détaille la classification utilisée ainsi que leurs liens avec les astéroïdes. La seconde partie présente des mesures spectrales d'astéroïdes, ainsi que leurs compositions, la classification et les différences notables entre les études de météorites en laboratoire et les mesures d'astéroïdes

Le second chapitre présente la méthode d'analyse thermogravimétrique que nous avons utilisé sur les météorites de type CRs, CMs et CI. Il décrit la composition de ces météorites, les associations minéralogiques, la quantification de l'eau ainsi qu'une étude portant sur l'altération de la matrice pour ces trois différentes familles de chondrites. La validation de cette méthode se fait par comparaison avec les spectres infrarouge en transmission de ces même météorites.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus par la spectroscopie XANES mesurée au seuil K du fer des météorites. Un large éventail d'échantillons de météorites couvrant différentes familles de chondrites a été étudié. La première partie est concentrée sur l'état de l'art sur la valence du fer des chondrites de types CMs, CIs, CRs, CVs et LLs. Une étude détaillée sur la méthode utilisée y est présentée qui va nous permettre de quantifier l'état d'oxydation du fer de ces chondrites. Ce chapitre présente également l'évolution de la minéralogie en fonction des processus secondaires.

Le quatrième chapitre présente les spectres en réflectance mesurés sur les météorites. Il présente différents paramètres spectraux dans le but de caractériser et quantifier l'eau à l'aide de la bande à $3\text{-}\mu\text{ m}$. La validité de ces paramètres se fait en comparant avec les résultats obtenus par analyses thermogravimétriques, spectroscopie infrarouge et spectroscopie XANES. Ce

chapitre détaille également les principaux facteurs impactant sur l'interprétation de spectre en réflectance.

Enfin, les conclusions et perspectives récapitulant les résultats majeurs obtenus ainsi que leurs implications seront présentés.

Chapitre Un

Astéroïdes et météorites

Sommaire

1.1 Les météorites	14
1.1.1 Composants et formation des chondrites	15
1.1.2 Composition et classification	20
1.1.3 Processus Secondaire	25
1.2 Les astéroïdes	29
1.2.1 Formation	30
1.2.2 La spectroscopie en réflectance	32
1.2.3 Classifications	34
1.2.4 Compositions	37

L'eau est, à notre connaissance, une molécule indispensable au développement des organismes vivants. La stabilité, la simplicité et l'abondance des atomes nécessaires à la molécule d'eau en font une molécule courante du système solaire (e.g. Clark & Mc Cord, 1980; Lebofsky *et al.*, 1981; Larson *et al.*, 1975; Bregman *et al.*, 1988). Cependant de nombreuses questions persistent sur l'origine de l'eau sur Terre. Une des théories sur l'origine des océans terrestre implique une contribution d'eau d'origine d'extraterrestre apportée par les météorites et les comètes (Morbidelli *et al.*, 2000; Delsemme, 1998). Kerridge (1985) trouve une importante corrélation entre le ratio D/H des océans Terrestres et des chondrites de types CIs et CMs qui proviendraient d'astéroïdes de la partie externe de la ceinture principale. Par conséquent, étudier la formation des minéraux et planétésimaux hydratés à travers les astéroïdes est crucial pour la compréhension de l'apparition de la vie. L'étude des météorites permet de contraindre d'avantage et de renforcer la compréhension des astéroïdes, que ce soit sur leurs formations, leurs compositions ou leurs altérations par les processus géologiques.

Ce premier chapitre présente de façon globale les météorites et astéroïdes, présentant leurs

sont réparties en 3 classes :

Les chondrites carbonées : Incluant les familles CI,CM,CO,CV,CR,CH et CB. C'est la classe la plus primitive, elles sont plus riches en matrice et donc en carbone et matière organique. Cette classe est la plus hétérogène avec d'importantes variations des composants chondritiques. Ce sont les météorites que j'ai étudié au cours de cette thèse et qui seront décrites par la suite.

Les chondrites ordinaires : Incluant les familles H, L et LL, ce sont les plus courantes, représentant 80% des météorites tombées. Elles sont riches en chondres avec des abondances de métal variables au sein des différentes familles.

Les chondrites à enstatite : Incluant les familles EH et EL, elles sont riches en chondres et en métal.

Dans cette étude je me suis concentré sur les chondrites carbonées, elle sont issues d'astéroïdes non différenciés et sont considérées comme les plus primitives chimiquement (Anders & Grevesse, 1989; Eugster *et al.*, 2006). Elles apportent de précieuses informations, permettant de contraindre l'origine du système solaire, la formation des astéroïdes et des premiers condensats. Elles permettent aussi de contraindre les modèles théoriques de la formation du système solaire (Jones *et al.*, 2000; Kerridge, 1985, 1993; Shu *et al.*, 2000).

1.1.1 Composants et formation des chondrites

1.1.1.1 Les composants chondritiques

Les chondrites sont des roches sédimentaires composées de billes de silicates, riches en fer et magnésium, appelées chondres. Elles sont constituées de 4 composants majeurs : la matrice, les chondres, les inclusions réfractaires et le métal. La figure 1.2 illustre les différents composants à travers une image obtenue sur une lame mince de chondrite sous microscope.

La matrice : Elle est constituée de grains fins allant de 10 *nm* jusqu'à 5 μm (Scott *et al.*, 1988), elle est cristallisée ou amorphe pouvant contenir de la matière organique ainsi que de grains présolaires. Elle est sombre, optiquement opaque, poreuse et perméable ce qui la rend très sensible à l'altération aqueuse et au métamorphisme (Brearley, 2006). C'est un mélange de différents matériaux (grains présolaires, fragment de chondres et divers matériaux condensés) cimentant les autres composants chondritiques. Elle possède une grosse variabilité de composition au sein des différentes familles de chondrites, pouvant être composée de silicates, de phyllosilicates, d'oxides, de sulfures, de métal et de carbonates (Howard *et al.*, 2009, 2010, 2011). Elle est souvent riche en FeO (l'olivine ferreuse, type fayalite (Fe_2SiO_4) étant le minéral dominant pour les chondrites les moins altérées) et en éléments volatiles. Il est possible qu'une grande partie des

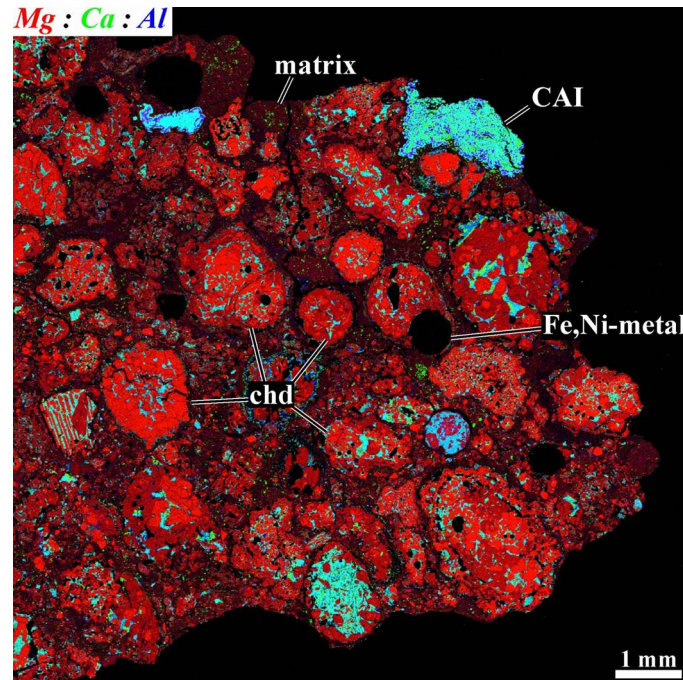


Figure 1.2: Les différents composants des chondrites [http://www.psr.d.hawaii.edu/May05/chondrulesCAIs.html]

matériaux la composant se soit formée par altération aqueuse sur le corps parent (Scott *et al.*, 1988).

Les chondres : Les chondres sont des billes de silicates qui n'existent que dans les météorites. Les chondres sont principalement composés d'olivines, de pyroxènes, de verres et de métal, de taille variable allant d'une dizaine de micron à plusieurs millimètres. Il existe deux types de chondres : les premiers contiennent peu d'éléments moyennement volatiles avec plus d'inclusions réfractaires ; les seconds sont moins fractionnés et contiennent plus d'éléments moyennement volatiles et sont plus proches de la composition des CAIs. On fait également la distinction entre les chondres porphyriques qui sont composés d'un assemblage de plusieurs cristaux et les chondres barrés qui ne sont composés que d'un cristal. Il existe une grande variabilité de la texture des chondres (figure 1.3) témoignant d'épisode de formation et d'altération différentes. La pétrographie des chondres est un moyen d'analyse couramment utilisé pour identifier les processus d'altération secondaires (e.g. Rubin *et al.*, 2007).

Les inclusions réfractaires : Les inclusions réfractaires sont des inclusions de taille très variable allant de quelques micromètres à quelques centimètres. Elles sont de deux types : les CAIs (calcium aluminium inclusions) qui sont généralement riches en aluminium et calcium et les AOA (amoeboid olivine aggrergates) qui sont principalement composés de forstérite, de métal (environ 8% volumique dans les COs ; Chizmadia *et al.*, 2002) et de minéraux réfractaires condensés depuis le gaz solaire. Les inclusions réfractaires sont souvent entourées de métal Fe-Ni condensé à très haute température. Elles sont constituées de minéraux tels que l'hibo-

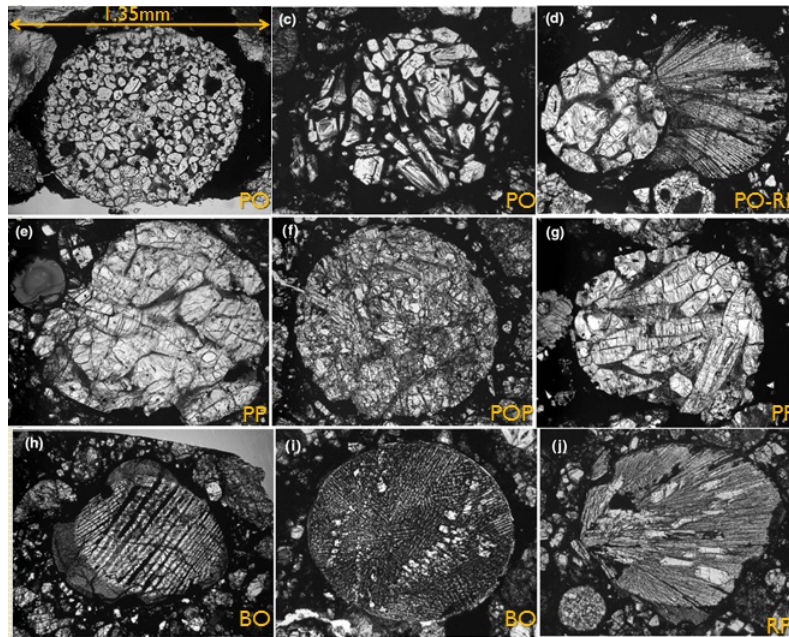


Figure 1.3: Exemple de la variabilité texturale des chondres au microscope optique

nite $((Ca, Ce)(Al, Ti, Mg)_{12}O_{19})$, la perovskite $(CaTiO_3)$, les spinel $(MgAl_2O_4$ ou $FeAl_2O_4)$, l'anorthite $(CaAl_2Si_2O_8)$, la forsterite (Mg_2SiO_4) ou le corundum (Al_2O_3) . Contrairement aux chondres, elles ne contiennent pas de verre. On pense cependant qu'elles peuvent avoir une origine commune avec les chondres dans la nébuleuse solaire.

Le métal : La phase métallique est principalement composée de fer et de nickel avec toutefois d'autres éléments tels que le cobalt, le tungstène, le phosphore, l'iridium ou le chrome. Elle est également souvent associée avec du soufre suite à une sulfuration à basse température formant ainsi des sulfures. Il existe deux types de grains : ceux composés d'éléments réfractaires et ceux qui condensent à plus basse température avec la forsterite et l'enstatite $(Mg_2Si_2O_6)$ (Campbell *et al.*, 2005). Ces deux types sont respectivement associés principalement avec les CAIs et les chondres en entourant généralement leur bordure. Les minéraux les plus courants sont la kamacite ($\alpha - (Fe, Ni)$), la troïlite (FeS) et la taénite ($\gamma - (Fe, Ni)$).

Le tableau ci-dessous (figure 1.4) présente les diverses proportions des composants chondritiques pour chaque famille de chondrites carbonées.

	CI	CM	CR	CV	CO	CH	CB	CK
CAI+AOA	<<1	5	0,5	10	13	0,1	<0,1	4
chondre	<<1	20	50-60	45	48	~70	30-40	15
matrice	>99	70	30-50	40	34	5	<5	75
metal	0	0,1	5-8	0-5	1-5	20	60-70	<0,01

Figure 1.4: Proportions des constituants chondritiques pour les familles des chondrites carbonées. Toutes les valeurs sont données en pourcentage volumique (Krot *et al.*, 2007).

1.1.1.2 Formation

L'histoire des météorites peut se décomposer en trois temps : la formation par accréation, les processus post-accréationnels et la fragmentation et chute sur Terre.

Il y a 4.568 milliards d'années un énorme nuage de gaz et de poussières (la nébuleuse solaire) s'effondre sous sa propre gravité formant ainsi un disque aplati qui se met en rotation, appelé disque d'accréation. Un noyau massif se forme tandis que les poussières et le gaz en rotation dérivent vers le centre. Les chocs de matières vont engendrer une augmentation de chaleur et de masse attirant d'avantage de poussières et augmentant la température formant ainsi le proto-soleil. On estime que la densité du disque protoplanétaire est de l'ordre de 10^{-3} atmosphère. Le refroidissement du disque permet la condensation et l'agglomération formant ainsi des grains de matière. La plupart de ces grains, attirés par l'étoile naissante, vont s'en rapprocher et s'agglomérer d'avantage jusqu'à former des objets de plusieurs kilomètres de diamètre, ce sont les planétésimaux. Les planétésimaux vont s'agglomérer entre eux ce qui formera par la suite des planètes. Les astéroïdes sont certainement des restes de planétésimaux qui ne se sont pas accrétés en planète probablement à cause de l'attraction de Jupiter.

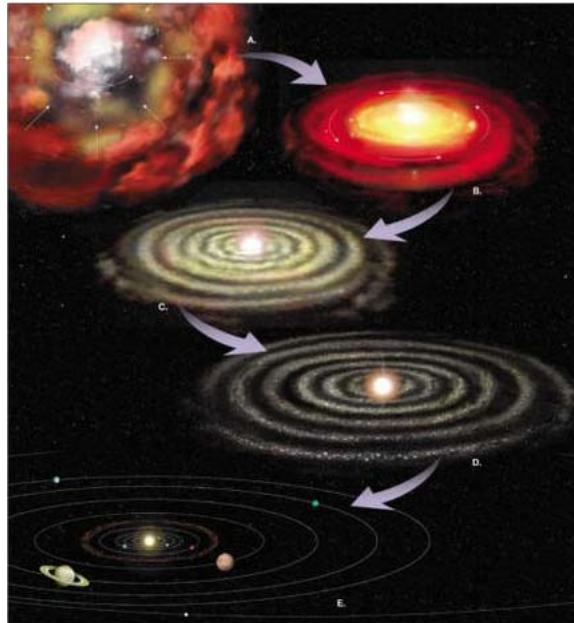


Figure 1.5: Illustration schématique représentant les différentes étapes de la formation de notre système solaire

La pression et la température varient grandement au sein de la nébuleuse au fur et à mesure de l'accrétion, décroissant avec cette dernière (Wood, 2000; Woolum & Cassen, 1999). Les chondrites sont les roches les plus anciennes datées, elles nous donnent ainsi l'âge du système solaire il y a 4.567 milliards d'années. Certaines sont très primitives conservant une composition chimique proche de celle de la nébuleuse solaire. Elles se seraient formées par accrétion de

phases minérales et de organiques (Urey & Craig, 1953; Patterson, 1956, 1955). La plupart des processus chimiques se sont produits tôt résultant en 1) la formation d'inclusions réfractaires et de chondres, 2) la séparation du métal, des sulfures et des phases silicatées, 3) l'épuisement d'éléments volatiles dans la partie interne de la nébuleuse solaire.

Les composants des chondrites ont été formés à différents endroits dans la nébuleuse solaire sur quelques millions d'années. Les inclusions réfractaires se sont formées surement plus proches du soleil au moment où le disque était le plus actif (Wood, 2000). Les chondres se sont formés plusieurs millions d'années après les inclusions réfractaires durant des événements de chauffage près de leur emplacement d'accrétion (Kita *et al.*, 2005; Krot *et al.*, 2009). La composition chimique de la matrices et des chondres est différente, ce qui peut suggérer que les chondres se sont formés à des endroits différents.

Les premiers condensats sont l'aluminium et le calcium aux alentours de 1800-1450 K en formant les CAIs. Ils ont été formés dans un environnement riche en oxygène qui pourrait être jusqu'à 100 fois le ratio O/H primordial et sont enrichis en oxygène 16.

Par la suite, ce fut la condensation du silicium, de l'oxygène, du fer et du nickel. Le silicium, l'oxygène et le fer vont former la forstérite, tandis que le fer et le nickel vont former le métal vers 1400 K (Campbell *et al.*, 2005).

Le soufre va cristalliser avec le fer et former la troïlite soit à partir d'un épisode de chauffage (Rubin *et al.*, 1999) soit par une condensation directe de la nébuleuse (Lauretta *et al.*, 1998). Par la suite, les grains de métal et de troïlite se sont probablement échappés des chondres à l'état liquide, leurs tailles étant corrélées à la taille des chondres (Skinner & Leenhouts, 1993; Kuebler *et al.*, 1999). La concentration de nickel dans le métal dépend de la température de condensation. Dans les chondrites de types 2 à 3,3 le métal contient également d'avantage de chrome (jusqu'à 1%) indiquant un processus à haute température avant l'accrétion.

Par la suite, ce sont les éléments moyennement volatiles jusqu'à ceux fortement volatiles qui se sont condensés en dessous de 650 K (Scott & Krot, 2005). Seulement 3 phases condensent directement depuis le gaz, Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 et Fe-Ni, les autres phases se sont formées par réaction entre le gaz et les phases solides (Scott & Krot, 2005).

Il existe plusieurs mécanismes proposés pour expliquer le chauffage à l'origine des chondres qui ont été reviewés par différents auteurs (e.g. Grossman, 1988; Sears, 2004; Hewins, 1997). Parmi les plus populaires, on peut citer des ondes de choc dans la nébuleuse solaire, des projections près du proto-soleil, des impacts sur les plantésimaux ou même des court-circuits dans le gaz entraînant des décharges électriques.

Les tailles moyennes des composants chondritiques semblent être corrélées entre elles pour les différentes familles de chondrites. Cette sélection s'est probablement produite après la formation des phases, pendant une accrétion turbulente produite par la formation des chondres (Cuzzi *et al.*, 2001), par un tri aérodynamique accrétant les grains de métal et de chondre de

taille similaire entre eux (Kuebler *et al.*, 1999) ou durant un dégazage dans le régolite astéroïdal (Akridge & Sears, 1999). Les chondres semblent s'être formés par des processus nébulaires (système fermé, évaporation) ou par des processus astéroïdaux (comme les impacts). Cela implique des procédés brefs à haute température impliquant des échanges gaz-solide ou gaz-liquide suivis d'un refroidissement rapide. Les silicates de la matrice riche en fer semblent eux s'être formés principalement par processus astéroïdaux (Scott & Krot, 2005). Les chondres de type II ont probablement été formés dans un système fermé avec une cristallisation fractionnée, cela expliquerait la conservation des éléments moyennement volatiles (Jones *et al.*, 1990; Wasson, 2008). Les types I présentent des évidences d'interaction entre les matériaux fondus et condensés, évaporant d'avantage d'éléments volatiles. Hewins (1997) présente une corrélation inverse entre la taille du grain et l'abondance d'éléments moyennement volatiles pour les chondres de type I proposant ainsi un système ouvert qui volatiliserait ces éléments (figure 1.6).

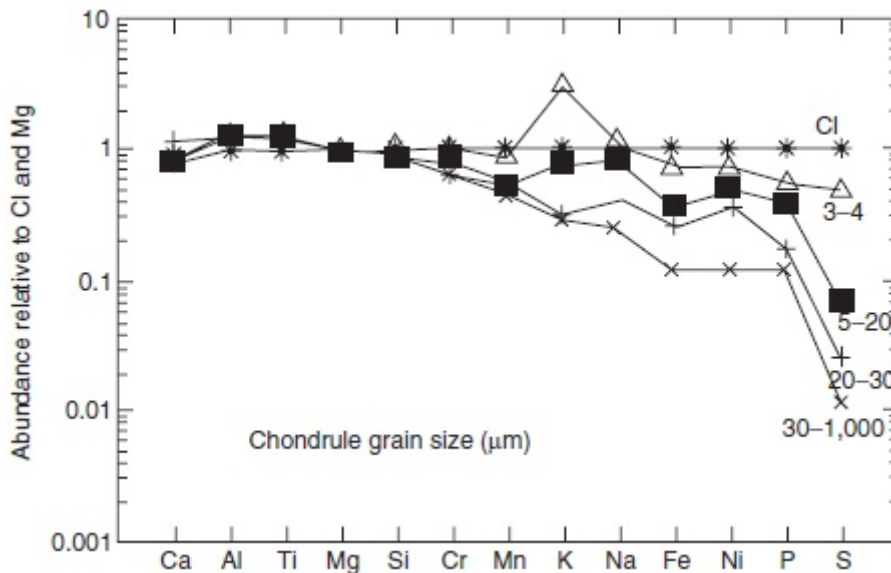


Figure 1.6: Corrélation entre les abondances élémentaires des chondres de type I de Semarkona et la taille des grains (Hewins, 1997)

1.1.2 Composition et classification

Les chondrites carbonées sont classées en différentes familles. Cette classification est basée sur la chimie, la composition isotopique de l'oxygène, la pétrographie, la minéralogie, la proportion et la taille des composants chondritiques.

Parmi toutes les familles de chondrites carbonées, nous allons nous concentrer sur les CMs (McSween Jr, 1979), les CIs (McSween, 1979), les CRs (Bischoff *et al.*, 1993; Weisberg *et al.*, 1993) et les CVs (Van Schmus & Hayes, 1974; Mcsween, 1977) et voir plus en détails leurs compositions. La seconde lettre associée à chaque famille désigne une chondrite type de cette famille qui est

généralement une chute (CI : Ivuna ; CM : Mighei ; CR : Renazzo ; CV : Vigarano).



CI : Elles sont principalement composées d'une matrice (pratiquement sans chondres et sans CAIs), fine et fortement hydratée dû à une altération aqueuse importante sur le corps parent (McSween, 1979; Brearley, 2006; Endress & Bischoff, 1993; Endress & Bischoff, 1996; Fredriksson & Kerridge, 1988). Elles sont très riches en carbone et possèdent la composition élémentaire la plus proche de celle du soleil Lodders (2003). Elles sont très riches en phyllosilicates avec de la magnetite, des sulfures, sulfates, carbonates et avec quelques grains de silicate

(McSween & Richardson, 1977; Endress & Bischoff, 1993; Endress & Bischoff, 1996). Certains sulfates pourraient être d'origine terrestre (Gounelle & Zolensky, 2001). Bland *et al.* (2004) estiment par diffraction X et spectroscopie Mössbauer les proportions suivantes : 65% de serpentinesaponite ($Ca_{0.25}(Mg, Fe)_3((Si, Al)_4O_{10})(OH)_2 \bullet n(H_2O)$), 10% de magnétite ($Fe_2^{3+}Fe^{2+}O_4$), 5% pyrrhotite ($Fe_{(1-x)}S$), 5% ferrihydrite ($Fe_2^{3+}O_3 \bullet 0.5(H_2O)$) ainsi que de la pentlandite ($(Fe, Ni)_9S_8$) et d'autres phases mineures.



CM : Elles possèdent une matrice abondante, des inclusions réfractaires (de type CAI et AOA), des chondres de petites tailles et quasiment pas de métal à la suite d'un événement important d'altération aqueuse. La matrice est riche en phyllosilicates, principalement de la serpentine de taille nanométrique (Barber, 1981; Zolensky *et al.*, 1993) de type cronstedtite ($Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$) qui est riche en Fe^{3+} , et qui est souvent associée à la tochilinite

($Fe_6^{2+}(Mg, Fe^{2+})_5S_6(OH)_{10}$). Elle contient également des grains d'olivines principalement de type forstérite (Barber, 1981), avec très rarement quelques pyroxènes ($(Ca, Mg, Fe, Al)_2Si_2O_6$), certaines phases silicatées pouvant également être mal cristallisées. Les chondres, eux, sont principalement composés de silicates et parfois altérés en phyllosilicates riches en magnésium proche de la chrysotile ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Plusieurs hypothèses persistent sur le moment de l'altération que ce soit pré-accrétionnelle (Metzler *et al.*, 1992; Bischoff, 1998; Lauretta *et al.*, 2000) ou in-situ sur le corps parent (Hanowski & Brearley, 2000, 2001; Trigo-Rodríguez & Rubin, 2006). Certaines CMs ont également chauffé, se traduisant par une déshydratation des phases hydratées en phases anhydres, une décomposition des sulfures ainsi qu'une modification chimique et structurale.

Renazzo



CR : Elles sont riches en métal et possèdent une proportion de matrice plus faible que les CMs et CIs. Elles sont également bien moins hydratées dont l'altération aqueuse est principalement concentrée dans la matrice sous forme de matériaux amorphes. De ce fait, quasiment toutes les CRs sont de type pétrologique 2. Elles contiennent des olivines et pyroxènes ferreux et sont plus riches en chromes que toutes les autres chondrites carbonées. La matrice des

CRs est principalement composée d'olivine de taille submicrométrique mélangée à de la serpentine, de la saponite, de la magnétite et quelques sulfures (Zolensky *et al.*, 1993; Endress *et al.*, 1994). Les chondres sont principalement de type I, sont enrichis en métal et appauvris en éléments moyennement volatiles (Connolly *et al.*, 2001). Les grains métalliques peuvent avoir une concentration massique de nickel jusqu'à 15% (Weisberg *et al.*, 1993). Deux scénarii sont évoqués pour la formation de ces grains : une condensation lors de la formation des chondres (Grossman & Olsen, 1974) ou un équilibre silicate-métal et une réduction pendant la formation des chondres (Zanda *et al.*, 1994).

Allende



CV : Elles possèdent une importante proportion de matrice qui peut être anhydre ou hydratée avec des chondres de taille millimétrique ainsi que de gros grains de CAIs et AOAs. Toutes les CVs sont de type 3, la minéralogie de la matrice est souvent dominée par de la fayalite Fa_{30-60} et contient des petites inclusions métalliques, de sulfures et de la magnétite (Tomeoka & Buseck, 1990; Keller *et al.*, 1994; Brearley, 1999). Elles ont une composition

très variable et sont généralement divisées en deux groupes : oxydées et réduites avec deux sous groupes pour le groupe des oxydées. Cette oxydation augmente les rapports matrice/chondres et métal/magnétite (Mcsween, 1977; Weisberg *et al.*, 1997). Les CV oxydées contiennent généralement des phyllosilicates, un pôle fayalite proche du pur, des pyroxènes riches en calcium, de la magnétite et de la pentlandite tandis que les CVs de type réduites contiennent plus de pyroxène de fer, de métal et ne contiennent ni phyllosilicates ni pentlandite (Krot *et al.*, 1995; Krot *et al.*, 1997; Brearley, 1999). Un seul des sous groupes des CVs oxydées est considéré comme hydraté avec la présence de phyllosilicates, l'autre étant généralement anhydre (Tomeoka & Buseck, 1990; Keller & Buseck, 1991; Zolensky *et al.*, 1993; Brearley, 2006).

Il y a des sulfures de fer dans toutes les chondrites, la troïlite (FeS) étant le sulfure dominant. Les CIs et les CMs sont très riches en carbones de l'ordre de 1,5-6 wt.% alors que les autres chondrites le sont beaucoup moins. Pour les CMs, CIs, CVs, CRs quasiment tous les chondres sont prophyritiques c'est à dire qu'ils sont constitués de plusieurs cristaux (Kallemeyn *et al.*, 1994; Scott *et al.*, 1988). On pense que les chondrites carbonées proviennent de différents

astéroïdes probablement formés à différents endroits dans le système solaire.

1.1.2.1 Analyse chimique

La composition chimique est généralement mesurée par microsonde électronique, sonde ionique ou par activation neutronique (Gooding *et al.*, 1980; Hinton *et al.*, 1988; Alexander, 1995). La composition chimique des chondrites carbonées est proche de celle de la photosphère solaire à l'exception des éléments très volatiles tels que l'hydrogène, le carbone, l'azote ou l'hélium. Les CIs sont les chondrites référentes du système solaire, les autres chondrites carbonées sont généralement appauvries en éléments volatiles et enrichies en éléments lithophiles réfractaires. Cependant la composition chimique varie également fortement au sein des chondrites, cela est souvent associé à la variation proportionnelle de 5 composants principaux : éléments réfractaires, silicates de magnésium, métal Fe-Ni, éléments moyennement volatiles et éléments fortement volatiles (Kerridge & Matthews, 1988; Palme, 2000; Zanda *et al.*, 2006).

1.1.2.2 Analyse isotopique

L'oxygène est un élément chimique important dans l'étude des météorites. Il est très abondant, présent dans la plupart des minéraux, ainsi que dans les différents environnements du système solaire. Il possède 3 isotopes stables ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O permettant une classification des types de chondrites à l'aide d'un diagramme combinant ces 3 isotopes (e.g. Clayton & McCrea, 1981; Clayton & Mayeda, 1984; Gooding *et al.*, 1982; McSween, 1985; Clayton & Mayeda, 1999). Généralement les objets planétaires sont uniformes isotopiquement (Palme, 2001) à l'exception de l'oxygène. Cela est particulièrement visible dans les CAIs qui peuvent présenter une uniformité isotopique dans une même inclusion (Clayton, 1993; Scott & Krot, 2001). Cette anomalie (appelée fractionnement isotopique) est associée aux condensats nébulaires et aux résidus évaporatoires (Scott & Krot, 2001) et peut être interprétée comme le résultat d'un mélange de différentes parties du disque d'accrétion (Ciesla, 2009). Ainsi l'oxygène est un traceur clé pour comprendre les processus chimiques et physiques ayant eu lieu lors de la formation du système solaire. Pour l'étudier, on mesure les proportions relatives de ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O on les comparent avec la référence isotopique de l'eau des océans terrestres en utilisant la formule suivante :

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{météorite}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{référence}}} - 1 \right] * 1000 \quad (1.1)$$

Ceci permet de tracer des lignes isotopiques, séparant ainsi les familles de chondrites (figure 1.7). Cette séparation met en évidence une formation dans des réservoirs différents, de même que la variabilité pour une même famille met en évidence l'hétérogénéité isotopique du réservoir. Il n'est pas toujours facile de bien séparer les différentes familles de météorites, d'autres analyses isotopiques peuvent compléter ce diagramme. Une analyse du carbone et de

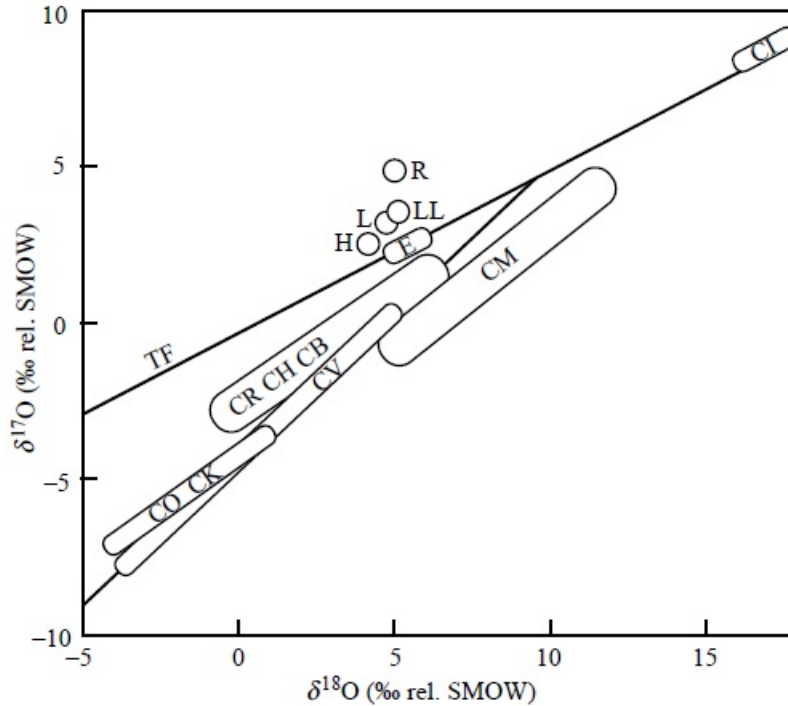


Figure 1.7: Isotopie de l'oxygène des différentes familles de chondrites (Clayton, 2003)

l'azote permet ainsi d'apporter un complément et de différencier les groupes de chondrites (Kung & Clayton, 1978; Alexander *et al.*, 2007; Kerridge, 1985).

1.1.2.3 état d'oxydation

L'état d'oxydation du fer est un paramètre très pertinent dans l'étude des chondrites carbonées, il apporte des informations supplémentaires sur les processus d'altération secondaires. Cette oxydation résulte probablement d'une combinaison d'altérations sur l'astéroïde et dans la nébuleuse solaire. Il existe 3 états d'oxydation du fer : Fe^0 dans le métal, Fe^{2+} dans les silicates et Fe^{3+} dans les oxydes et certains phyllosilicates. L'état d'oxydation est notamment fortement lié à la proportion de fer et de magnésium dans les silicates, qui varie également avec les familles de chondrites. L'oxydation augmente dans cette ordre au sein des chondrites carbonées $\text{CB} < \text{CH} < \text{CR} < \text{CO} < \text{CV} < \text{CK} < \text{CM} < \text{CI}$ (Krot *et al.*, 2007). L'oxydation des météorites peut également être provoquée par l'altération Terrestre, une échelle est donc établie en fonction de la proportion de rouille observée sur les météorites récoltées en Antarctique allant de A pour les moins altérées à D pour les plus altérées (e.g. Grossman, 1994). Cette échelle a pour objectif de limiter le biais d'interprétation fait sur les processus d'altération qui se sont produits dans le système solaire.

1.1.3 Processus Secondaire

La majorité des chondrites ont subi des transformations physico-chimiques dues à des processus d'altération. Afin de connaître la composition originelle de la nébuleuse solaire, la formation des astéroïdes et l'évolution du système solaire, il est indispensable de connaître les processus d'altérations secondaires qu'ont subi les météorites et les astéroïdes. On en distingue deux : l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique.

1.1.3.1 type pétrologique

Afin de classer les météorites en fonction de l'intensité des processus d'altération secondaires, Van Schmus & Wood (1967) proposèrent une échelle d'altération. Ils définissent un type pétrologique allant de 1 à 6 qui représente le type et l'intensité du processus secondaire. Cette échelle fut ensuite reprise et modifiée par Sears & Dodd (1988).

Les types 1 et 2 représentent l'altération aqueuse, le type 1 impliquant une altération plus importante. Les météorites de type 3.0 sont considérées comme les chondrites les plus proches minéralogiquement de l'accrétion initiale de l'astéroïde (McSween, 1979). Les types 4 à 6 représentent le métamorphisme thermique, le type 6 impliquant une température et un métamorphisme plus importants (souvent présenté comme l'équilibre thermodynamique). Les chondrites carbonées sont généralement plus marquées par l'altération aqueuse que les autres chondrites mais certaines présentent également les traces d'un métamorphisme thermique. Ces altérations ont de nombreux effets tels que la transformation des minéraux initiaux, l'effacement de la texture, des modifications chimiques et structurales. L'altération des chondrites carbonées est très vaste et complexe, certaines présentent seulement des traces d'altération aqueuse ou de métamorphisme thermique mais il est possible également que les deux soient présentes ; de nombreuses études témoignent de ces altérations (Kerridge & Bunch, 1979; Tomeoka *et al.*, 1989; Tomeoka & Buseck, 1985; Zolensky *et al.*, 1997; Zolensky & McSween, 1988; Krot *et al.*, 1998). La figure 1.8 synthétise les critères pétrographiques utilisés pour la classification pétrologique des chondrites.

1.1.3.2 Altération aqueuse

L'altération aqueuse témoigne de l'accrétion de H_2O . Son étude peut apporter des renseignements sur les réservoirs d'eau qui étaient présents dans notre système solaire. Cette altération va modifier les minéraux primaires en phases secondaires. Ainsi, les CAIs, chondres et matrices sont altérés par l'eau transformant les silicates anhydres en phyllosilicates, formant des hydroxydes, de la magnétite, des sulfates, de carbonates et des sulfures secondaires comme la pyrrhotite ou la pentlandite à partir de la troïlite (Bullock *et al.*, 2005). Quelques années avant l'échelle de Van Schmus & Wood (1967), Fisher (1962) proposa une classification de ce

Table 3 Summary of criteria for petrologic types.

Criterion	Petrologic type					
	1	2	3	4	5	6
Homogeneity of olivine and low-Ca pyroxene compositions		>5% mean deviations		<5%	Homogeneous	
Structural state of low-Ca pyroxene		Predominantly monoclinic		>20% monoclinic	<20% monoclinic	Orthorhombic
Feldspar		Minor primary grains only		Secondary, <2 μm grains	Secondary, 2–50 μm grains	Secondary, >0.50 μm grains
Chondrule glass		Altered, mostly absent*	Clear, isotropic, variable abundance	Devitirified, absent		
Maximum Ni in metal		<20 wt.%; taenite minor or absent	>20 wt.% kamacite and taenite in exsolution relationship			
Mean Ni in sulfides		>0.5 wt.%		<0.5 wt.%		
Matrix	All fine grained, opaque	Mostly fine, opaque	Clastic, minor opaque	Transparent, recrystallized coarsening from 4 to 6		
Chondrule–matrix intergration	No chondrules	Chondrules very sharply defined		Chondrules well-defined	Chondrules readily delineated	Chondrules poorly defined
Carbon (wt.%)	3–5	0.8–2.6		<1.5		
Water (wt.%)	18–22	2–16	0.3–3	<1.5		

After Van Schmus and Wood (1967) with modifications from Sears and Dodd (1988) and Brearley and Jones (1998).
 *Chondrule glass is rare in CM2 chondrites, but is preserved in many CR2 chondrites.

Figure 1.8: Récapitulatif des caractéristiques pétrologiques

phénomène en fonction de la minéralogie.

type 1 : Principalement des phases amorphes hydratées de type phyllosilicates, des sulfate de magnésium et de la magnétite.

type 2 : Principalement des serpentines mélangées à de l’olivine et des pyroxènes.

type 3 : Principalement de l’olivine avec un peu de pyroxène, des feldspaths, de la magnétite et de la troïlite.

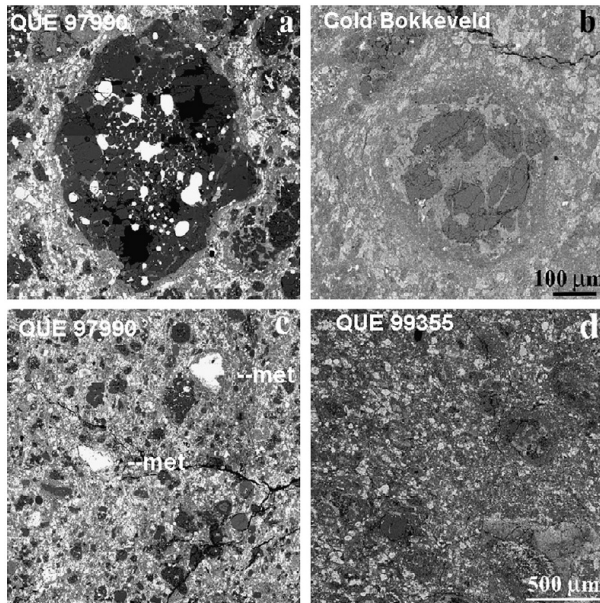


Figure 1.9: Image d’altération de chondre et matrice par microscopie électronique à balayage (Rubin *et al.*, 2007)

sée sur une observation pétrographique des minéraux par microsonde électronique, proposant ainsi un degré d’altération allant de 2.0 à 2.6. Ils émettent l’hypothèse d’une bréchification

Les chondrites qui sont de type 1 et 2 sont les CMs, CIs et CRs. Cependant il y a beaucoup d’ambiguïtés dans la classification des types 1 et 2 principalement due aux différentes familles appartenant au même type pétrologique. Par exemple un type 1 peut signifier une minéralogie proche des CIs 1 ou bien une altération complète des chondres. Les CRs sont quasiment tous de type 2 mais sont beaucoup moins altérées et contiennent d’avantage de métal que les CMs. GRO 95577 est la CR la plus altérée, elle est de type 1 mais contient une proportion de phases minérales hydratées plus proche des CM 2 que des CI 1 (Garenne *et al.*, 2014). Une classification plus précise a été proposée par Rubin *et al.* (2007), basée sur une observation pétrographique des minéraux par microsonde électronique, proposant ainsi un degré d’altération allant de 2.0 à 2.6. Ils émettent l’hypothèse d’une bréchification

initiale suivie d'un épisode d'altération aqueuse. Cette hypothèse est suivie par Howard et al. (2009,2011) qui a étudié la composition minéralogique des CMs par diffraction, proposant que la quantité de phyllosilicates soit indicatrice de l'altération aqueuse. Cette échelle fut reprise par Alexander *et al.* (2013) qui proposent une nouvelle échelle d'altération aqueuse allant de 1.0 à 2.9 basée sur la quantité d'hydrogène contenu dans les phyllosilicates.

La période de l'altération aqueuse est fortement débattue, elle aurait pu se produire directement dans la nébuleuse solaire (Prinn & Fegley, 1989), lors de la condensation et du refroidissement des gaz dans la nébuleuse solaire (Lewis, 1972; Grossman & Larimer, 1974; Barshay & Lewis, 1976; Toppani *et al.*, 2005), avant la brèchification (Bischoff, 1998), ou in-situ sur le corps parent par la fonte de glace d'eau (la plus souvent considérée)(Hanowski & Brearley, 2000, 2001; Trigo-Rodriguez *et al.*, 2006; McSween Jr, 1979; Bunch & Chang, 1980a; Tomeoka & Buseck, 1985; Browning *et al.*, 2000, 1996; Zolensky *et al.*, 1993). Cette différence qui favorise l'altération pré ou post accréctionnelle est parfois due à une ambiguïté d'interprétation pétrographique. L'étude des carbonates par datation $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Cr}$ permet d'estimer la durée de l'altération aqueuse, elle serait de quelques millions d'années pour les CMs et un peu plus longue pour les CI (Macdougall *et al.*, 1984; de Leuw *et al.*, 2009; Fujiya *et al.*, 2013, 2010). La température du fluide semble également varier, elle est estimée aux alentours de 20-35°C pour les CMS et 100-150°C pour les CI (Guo & Eiler, 2007; Zolensky *et al.*, 1989). On estime également le rapport eau/roche entre 0,1 et 1 avec un pH compris entre 7 et 10 (Zolensky *et al.*, 1989).

Pour les CIs, les carbonates ont révélé une forte brèchification avec probablement plusieurs épisodes d'altération qui se sont passés en système fermé (Morlok *et al.*, 2006). Elles sont très oxydées en comparaison des CMs et CRs. Les CMs présentent une absence de magnétite, de sulfates et de minéraux argileux; ceci témoigne d'une altération plus faible. Les sulfures sont principalement concentrés dans la matrice. Cette dernière étant composée de grains fins, elle est la première à s'altérer. Les CMs sont également toutes des brèches et possèdent la plus grande variabilité du degré d'altération aqueuse au sein de la même famille (Metzler *et al.*, 1992). Les CRs en revanche, sont généralement considérées comme peu altérées et possèdent des phases secondaires qui sont concentrées dans la matrice telles que des carbonates, des sulfures et des phyllosilicates souvent mal cristallisés (Weisberg *et al.*, 1993; Abreu & Brearley, 2010; Bonal *et al.*, 2013).

1.1.3.3 Métamorphisme Thermique

De façon générale, le métamorphisme thermique apporte un rééquilibrage minéralogique ainsi qu'une homogénéisation des silicates et un effacement de la texture (disparition des chondres qui se mélangent à la matrice). La source principale de chauffage provient de la désintégration radioactive de l'aluminium 26, ainsi qu'une probable contribution du fer 60 (McSween *et al.*, 1988) mais d'autres sources de chaleur peuvent également entrer en compte comme

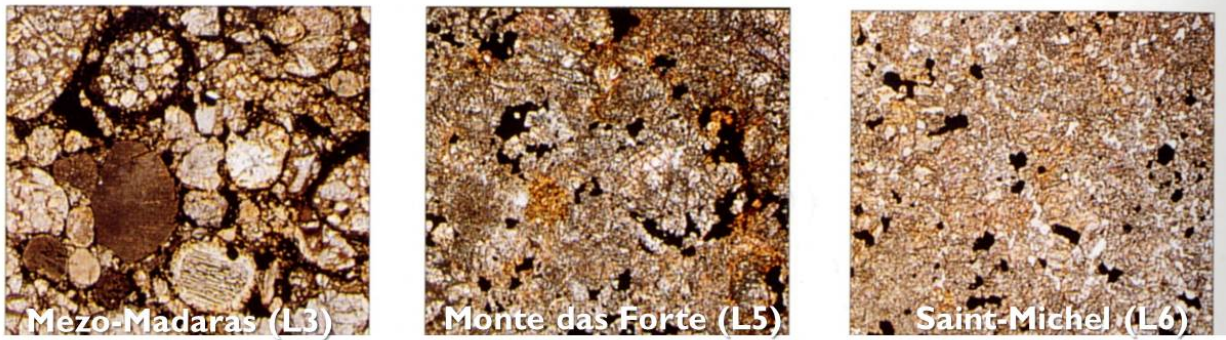


Figure 1.10: Le métamorphisme thermique efface les textures

par exemple les chocs (Rubin, 1995). La figure 1.10 montre l'effacement progressif de la texture en fonction de l'intensité du métamorphisme thermique.

Il est possible d'estimer les températures du métamorphisme en étudiant le métal et les sulfures qui forment certaines phases secondaires, ne se formant qu'au delà d'une température palier, ou fondent à très haute température. Cela reste cependant approximatif. D'autres méthodes existent comme le partitionnement du fer et du magnésium dans les orthopyroxènes et diopsides ou le calcium dans les pyroxènes (Saxena, 1976; Olsen & Bunch, 1984). On utilise également les isotopes de l'oxygène pour déterminer les températures d'équilibre, ce qui a permis de créer une échelle pétrographique : Type 3 <600°C ; type 4 600-700°C, type 5 700-750°C, type 6 750-950°C (McSween *et al.*, 1988). Wlotzka (2005) suggère que ces températures correspondent aux pics de température subis par l'astéroïde. Cette échelle est réalisée pour les chondrites ordinaires et ne convient pas aux autres types de chondrites. Cependant il existe une classification intermédiaire et plus fine, notamment pour les chondrites carbonées entre 3.0 et 3.9. Il est également possible de classer ces météorites en étudiant la matière organique par spectroscopie Raman, renseignant ainsi sur les températures de chauffage (Quirico *et al.*, 2013; Bonal *et al.*, 2006).

Pour les chondrites carbonées riches en éléments volatiles comme les CMs et les CIs, l'histoire thermique peut également être donnée par l'âge des carbonates et par les isotopes de l'oxygène. Il en résulte que l'altération aurait suivi assez rapidement (quelques millions d'années) la formation des CAIs (Endress & Bischoff, 1996; Brearley *et al.*, 2001). McSween *et al.* (2002a) suggèrent que la glace sur le corps parent des chondrites carbonées limite les hautes températures à cause de l'énergie consommée par la chaleur latente élevée de la glace lors de sa fusion, empêchant ainsi un métamorphisme thermique important. La concentration de FeO dans les olivines et pyroxènes peut aussi être utilisée comme traceur, elle augmente avec le type pétrologique. McSween & Labotka (1993) proposent ainsi une oxydation du métal suite aux traces de vapeur d'eau durant le métamorphisme.

Certaines météorites sont aussi des brèches qui ont subi un métamorphisme avant une recombinaison. Ces brèches peuvent être réalisées par des chocs, fragmentant la roche initiale avant de se recombinaison présentant ainsi une nouvelle pétrologie. Ainsi La plupart des type 5 et 6 ont été choqués avant d'avoir chauffé (Rubin, 2002, 2004). Cependant ces impacts entraînant des chocs ne produisent pas toujours assez d'énergie pour entraîner un métamorphisme en particulier pour les petits astéroïdes (Keil *et al.*, 1997). Le degré de métamorphisme par choc est déterminé à partir des minéraux et de leurs textures, ce qui nécessite une classification spécifique (Stöffler *et al.*, 1991, 1992; Scott *et al.*, 1992).

1.2 Les astéroïdes

L'étude des astéroïdes débuta principalement à partir de 1950 avec l'arrivée des instruments de photométrie. La première composition astéroïdal étudiée fut l'astéroïde 4 Vesta par McCord *et al.* (1970). L'étude de la composition des astéroïdes et des processus d'altérations secondaires vont permettre de remonter à leurs formations et aux conditions initiale de notre système solaire. Le but principal aujourd'hui est de mieux comprendre les conditions et processus principaux de la nébuleuse solaire. L'étude des astéroïdes permet également de les identifier à travers les météorites que l'on estime de la même famille. Les mesures en laboratoire sur les météorites offrent d'avantage d'informations et de précisions que les mesure astéroïdales et permettent indirectement de nous renseigner sur les astéroïdes. Les échantillons de météorites ne sont cependant pas représentatifs de la diversité des astéroïdes. Actuellement nous dénombrons plus de 500 000 astéroïdes détectés alors qu'on estime qu'il pourrait en avoir jusqu'à 1 700 000 de taille kilométrique. La majorité des astéroïdes est située dans la ceinture principale d'astéroïdes qui se situe entre Mars et Jupiter, le plus gros étant Cérès avec une circonférence proche de 1000 km. Les figures 1.11 et 1.12 sont des photos prises de l'astéroïde Vesta par la sonde spatiale DAWN actuellement en voyage vers Cérès.

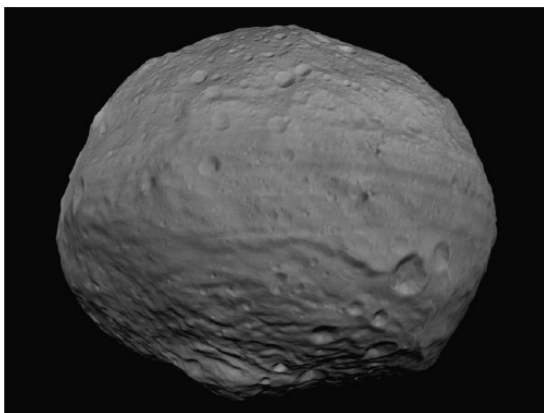


Figure 1.11: Image de l'astéroïde Vesta développé par le JPL,UCLA,DLR,MPS, IDA et l'Institut de Science Planétaire

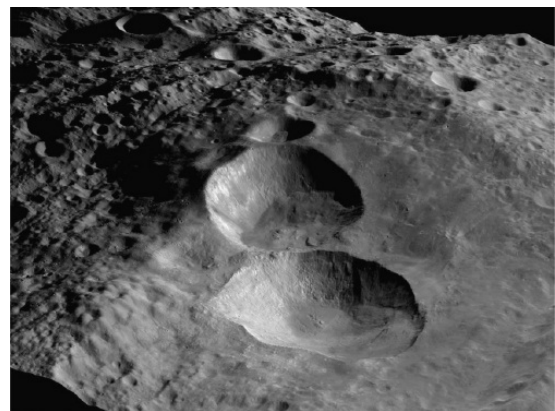


Figure 1.12: Image des 3 cratères de Vesta appelés "the snowman" développé par le JPL,UCLA,DLR,MPS, IDA et l'Institut de Science Planétaire

Une question délicate qui reste en suspens concerne leur lien avec les comètes. Il semblerait que génétiquement les astéroïdes soient plus proches des comètes qu'on ne le pensait, il se pourrait même qu'ils se soient formés dans la même zone, dans les régions trans-Neptunienne (Walsh *et al.*, 2011). Certains astéroïdes auraient également de la glace d'eau en surface et seraient, comme les comètes, actifs (Hsieh, 2006).

Le moyen le plus puissant pour comprendre ces objets reste l'analyse directe d'échantillons. C'est pour cela que les missions avec retour d'échantillons sont particulièrement importantes, comme c'est le cas d'Hayabusa lancé en 2003 qui a ramené un échantillon de l'astéroïde Itokawa ou de la mission Stardust, lancé en 1999 qui a ramené de la poussière de la queue de la comète 81P/Wild. Dans le futur, d'autres missions ont pour objectif le retour d'échantillons, c'est le cas notamment de Hayabusa-2 qui sera lancé cette année et OSIRIS-REx dans deux ans.

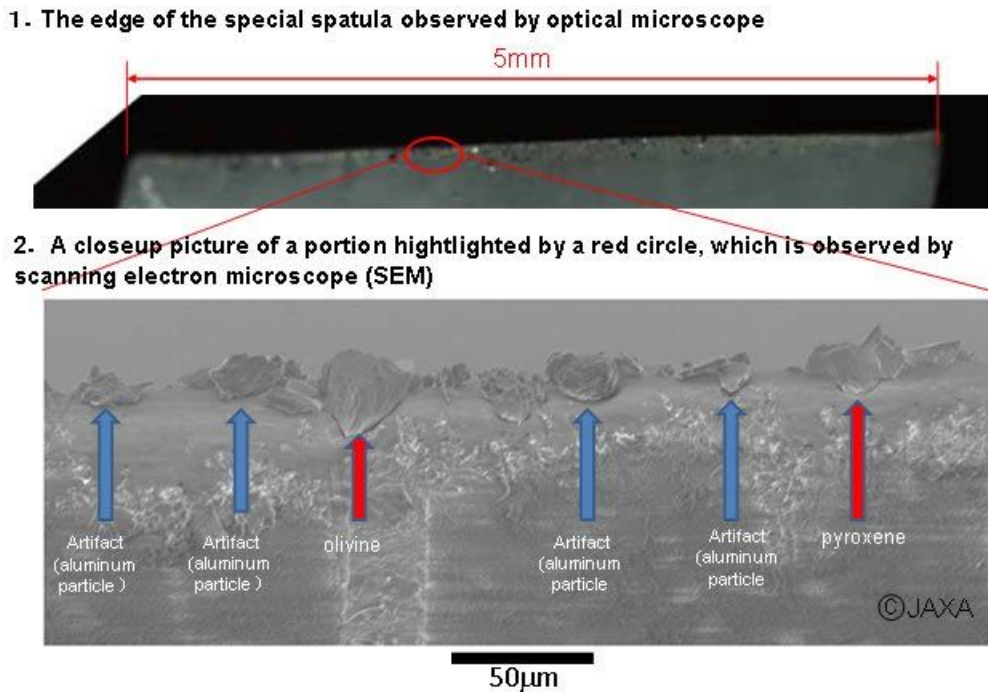


Figure 1.13: L'analyse de grains par microscopie optique et électronique provenant de l'astéroïde Itokawa a révélé de l'olivine et des pyroxènes

1.2.1 Formation

L'étape de formation des planétésimaux a été décrite dans la partie 1.1.1.2 *Formation* dans la partie Météorites.

L'hypothèse sur la formation des astéroïdes propose une mixture de glaces d'eau et de silicates anhydres. Par la suite des épisodes de hautes températures auraient permis de créer des objets différenciés (comme 4 Vesta) et/ou de faire fondre la glace provoquant ainsi un processus

hydrothermal sur d'autres (comme 1 Ceres et 2 Pallas). Le chauffage par induction électrique dû au vent solaire, et la désintégration radioactive de l'aluminium 26 peuvent produire les températures nécessaires pour différencier les astéroïdes (Herbert & Sonett, 1979). Tandis que pour les astéroïdes de la famille des chondrites carbonées, le chauffage a fait fondre la glace hydratant ainsi les minéraux. Cependant la minéralogie de surface est difficilement contrainte et plusieurs scénarii de formation des astéroïdes sont possibles pouvant ainsi former des corps non différenciés, partiellement différenciés ou complètement différenciés. On considère que les familles d'astéroïdes proviennent d'un corps parent ayant subi une collision d'astéroïdes formant ainsi différents fragments d'un corps parent décomposé. Cette facturation qui se serait suivi d'une recombinaison permettrait entre autres d'expliquer la faible densité des astéroïdes (Michel *et al.*, 2003).

La ceinture d'astéroïdes présente des zones de vide appelées lacunes de Kirkwood. Ce sont des zones provoquées par des résonances orbitales avec Jupiter à cause de sa taille imposante. Cette dernière aurait expulsée les astéroïdes de cette zone, changeant ainsi leurs trajectoires et périodes de révolution. Les lacunes principales de la ceintures se produisent 3 :1 (2,5 UA), 5 :2 (2,82 UA), 7 :3 (2,95 UA) et 2 :1 (3,27 UA) avec Jupiter mais il existe également d'autres résonances plus faibles. La figure 1.14 illustre la distribution des astéroïdes dans la ceinture principale avec les zones de résonance. Il est également possible de trouver quelques astéroïdes stables dans les zones de résonance.

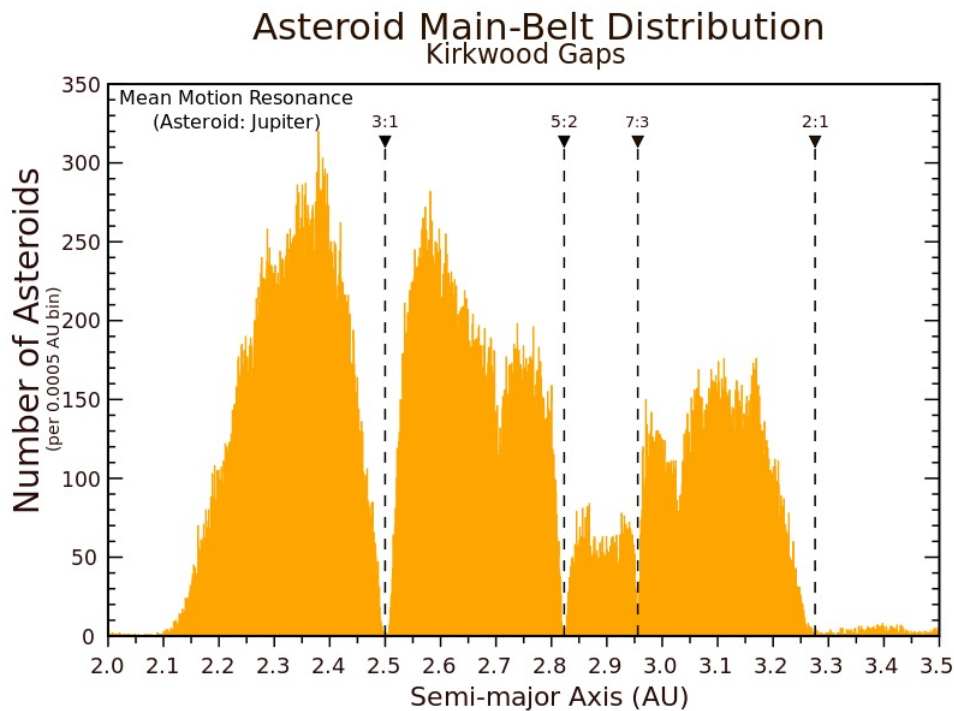


Figure 1.14: Diagramme représentant la distribution des astéroïdes et les lacunes de Kirkwood (crédit : Alan Chamberlain, NASA/JPL/Caltech)

La distance du soleil, en dessous de laquelle la température permet à la glace d'eau de se condenser, est appelée la ligne des glaces. Elle semble être située dans la ceinture d'astéroïdes principale (Lunine, 2006; Cyr, 1998). Il n'est pas simple d'en déterminer la position exacte lors de la formation des planétésimaux car les modèles cinétiques évoquent une évolution de la ligne des glaces avec la nébuleuse solaire (Dodson-Robinson *et al.*, 2009). Une fois la glace condensée, les grains auraient pu alors se rapprocher ou s'éloigner du soleil et contribuer à l'accrétion de planétésimaux offrant ainsi des corps hydratés (Cyr, 1998). Il serait également possible que ces matériaux glacés se soient formés dans les régions trans-Neptunienne et soient parvenus par la suite jusqu'à la ceinture d'astéroïdes (Walsh *et al.*, 2011). Ces études sur la formation des corps glacés ont une implication directe sur la formation de phases hydratées et de la matière organique des météorites tombées sur Terre et donc, par conséquent, sur l'origine de la vie.

1.2.2 La spectroscopie en réflectance

Une technique importante pour l'analyse de la composition des astéroïdes est la spectroscopie en réflectance. Elle consiste à analyser un flux qui s'est réfléchi sur le corps étudié (le flux en question étant principalement le flux solaire). En comparant ainsi directement le rapport entre le flux initial et réfléchi, on en déduit des informations sur le corps étudié. La réflectance peut se décrire comme ceci :

$$R\acute{e}flectance_{\lambda}(ast\acute{e}ro\acute{i}de) = \frac{flux_{\lambda}(ast\acute{e}ro\acute{i}de)}{flux_{\lambda}(soleil)} \quad (1.2)$$

Dans le cas plus complexe d'une observation depuis la Terre, il faut corriger le signal afin de palier à la perturbation atmosphérique. Il est également possible d'étudier les astéroïdes avec les télescopes en orbite ce qui offre l'avantage de s'affranchir des absorptions et des turbulences atmosphériques. Le premier satellite à avoir étudié les astéroïdes dans l'infrarouge fut IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) en 1983 offrant ainsi une vision sur des centaines d'astéroïdes (Tedesco, 1992).

Les analyses en laboratoire telles que les études des météorites, des minéraux ou des particules métalliques sont extrêmement importantes et permettent d'apporter des contraintes supplémentaires pour l'interprétation des spectres d'astéroïdes. La figure 1.15 de Pieters & McFadden (1994) présente un exemple de spectres en réflectance mesurés en laboratoire sur des minéraux terrestres servant de standards à l'interprétation des spectres d'astéroïdes. Cependant le mélange des minéraux est souvent non linéaires rendant l'interprétation des spectres difficile. De plus, de nombreux paramètres vont modifier le spectre, la taille des particules, la densité ou l'agglomération (Logan *et al.*, 1975) pouvant ainsi compliquer l'interprétation. Pour palier cet effet, tous ces paramètres pouvant influencer les valeurs spectrales doivent également être étudiés.

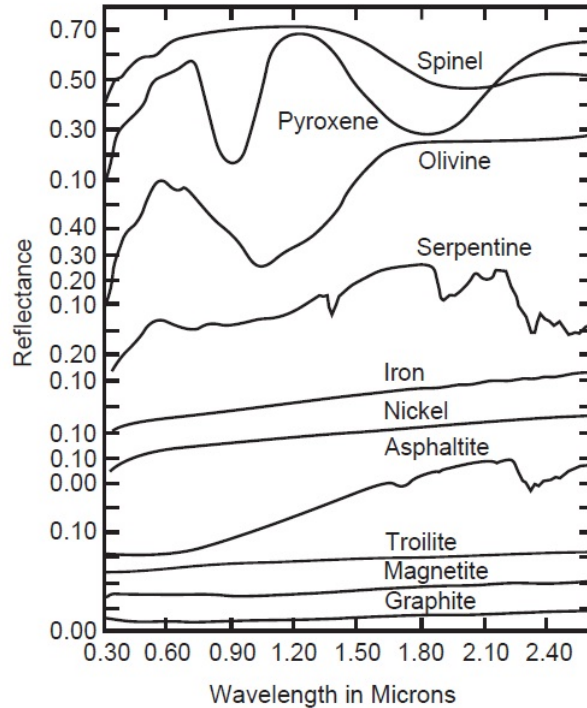


Figure 1.15: Réflectance de différents matériaux illustrant les variabilités observées sur les astéroïdes (Pieters & McFadden, 1994)

Une autre difficulté importante pour interpréter les spectres d'astéroïdes est le "space weathering" qui modifie les caractéristiques spectrales de l'astéroïde (Gaffey *et al.*, 1993; Chapman, 1996; Wasson & Chapman, 1996). Il a pour effet d'augmenter le niveau de réflectance avec la longueur d'onde et de diminuer les bandes d'absorption dues à des nanoparticules métalliques (Chapman, 2004). Ces nanoparticules peuvent provenir de différentes sources : déposées par le vent solaire ou produites par condensation des minéraux évaporés lors d'impacts. Ce changement peut introduire des divergences d'observation comme par exemple la majorité des météorites tombées sur terres sont principalement des chondrites ordinaires, or on observe très peu de spectres similaires sur les astéroïdes. Cela peut venir d'une modification des signatures spectrales de ces dernières due à certains effets tels que le space weathering. Cela peut aussi venir d'un échantillonnage de météorites non représentatif de la ceinture d'astéroïdes. Cependant le space weathering ne semble pas avoir d'impact sur l'interprétation de la minéralogie, c'est pour cela que l'étude de la composition des astéroïdes tient une place importante dans l'interprétation et la classification de ces derniers. La figure 1.16 présente quelques spectres en réflectance d'astéroïdes, illustrant ainsi la diversité observée dans la ceinture principale.

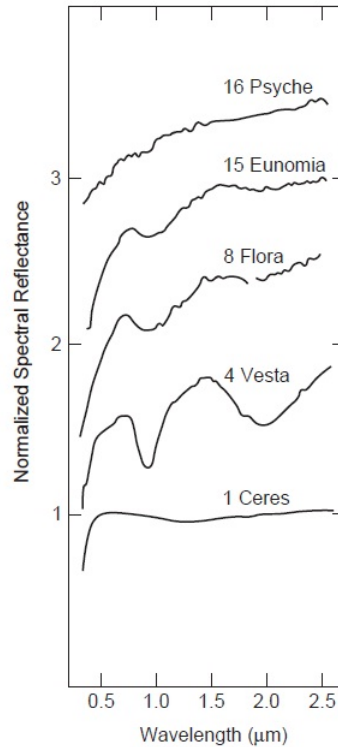


Figure 1.16: Spectre en réflectance de différents astéroïdes (Gaffey *et al.*, 1989)

1.2.3 Classifications

Une première taxonomie vu le jour en classant les astéroïdes en fonction de différents critères spectraux tels que l'albédo, la couleur ou la pente spectral, mais rarement en fonction de leur composition.

Actuellement les astéroïdes sont classés principalement selon leur albédo et leurs spectres en réflectance. Le premier système de classification fut inventé par Chapman (1975) qui classa les astéroïdes dans trois grandes groupes :

- C** : Principalement composé de matériaux à base de silicate avec également beaucoup de carbone. Ils sont très sombres et reflètent quelque % de la lumière du soleil.
- S** : Principalement composé de matériaux à base de silicate sans carbone. Ils sont plus brillants et reflètent jusqu'à 20% de la lumière du soleil.
- M** : Ce sont les objets les plus brillants, il est possible qu'ils soit différenciés et contiennent une quantité importante de métal.

La diversité des astéroïdes étant bien supérieure à celle des météorites (nos échantillons de météorites n'étant pas représentatifs la ceinture d'astéroïdes), cette classification s'est élargie, faisant apparaître différents types. Actuellement principalement 2 classifications sont couramment utilisées, celle de Tholen (1984) qui propose une classification de 14 types et celle de Bus

& Binzel (2002) qui proposent une classification incluant des types et sous-types d'astéroïdes correspondant, proposant ainsi 26 catégories (figure 1.17). Plus récemment DeMeo *et al.* (2009) ont mis à jours la classification des astéroïdes en reprenant les anciennes taxonomies existantes avec 25 types d'astéroïdes. Pour cela ils ont étudié les caractéristiques spectrales combinées du visible et du proche infrarouge de 371 astéroïdes entre 0,45 et 2,45 μm .

Classification de Tholen		Classification de Bus et Binzel	
GROUPE	Type	GROUPE	Type
C	B,F,G,C	C	B, C, Cg, Ch, Cgh, Cb
S		S	A,Q, R, K, , L, S, Sa, Sq, Sr, Sk, Si
X	M,E,P	X	Xe,Xc, Xk
autres types	A,D,T,Q,R,V	autres types	T,D,Ld,O,V

Figure 1.17: Récapitulatif des groupes et types d'astéroïdes suivant les classifications de Tholen (1984) et Bus & Binzel (2002). Le type B de Bus & Binzel (2002) regroupe les types B et F de Tholen (1984), de même que les groupes Cg,Ch,Cgh sont liées au groupe G et le type X aux types M,E,P.

Les zones les plus internes ainsi que le milieu de la ceinture d'astéroïdes sont principalement composées d'astéroïdes brillants et probablement différenciés (M-, E-, V-, S-) qui ont subi des températures élevées. La partie externe est composée d'astéroïdes plus sombres et primitifs (B-, D-, P- et C-) qui se sont formés dans des environnements plus froids. L'albédo varie ainsi de 0,03 pour les objets sombres (comme B-,C-,D-) à 0,5 pour les objets les plus brillants (comme le type E-). La figure 1.18 présente la distribution relative de l'albédo de différentes classes d'astéroïdes (DeMeo & Carry, 2013) tandis que la figure 1.19 présente la distribution des types d'astéroïdes dans la ceinture principale (DeMeo & Carry, 2013).

La plupart des chondrites carbonées proviennent d'astéroïdes très sombres de type C qui seraient principalement situés entre 2,7 et 3,4 U.A. d'après McSween *et al.* (2002b) ; entre 2,6 et 3,5 U.A. d'après Vilas (1994) ou entre 2,3 et 3,1 U.A. d'après Fornasier *et al.* (2014). Burbine (1998) propose un lien de parenté entre les astéroïdes de type G et les chondrites de type CMs. En effet, les spectres en réflectance de ces astéroïdes exposent une bande à 3 μm profonde, qui est associée à l'hydratation. La proportion d'eau est estimée entre 6.5% et 12%, ce qui est en accord avec les CMs (Rivkin & Davies, 2002; Jarosewich, 1990). Généralement on ne pense pas que le "space weathering" soit important sur les astéroïdes de type C (Pieters *et al.*, 2000) ce qui permet une meilleure comparaison entre les astéroïdes et les météorites. 10-Hygiea est le quatrième plus gros astéroïde de la ceinture principale avec un diamètre de 407 Km, il fait partie des astéroïdes de type C- comme Cérés. Comme pour la plupart de ces astéroïdes, il possède un albedo très sombre ainsi que des traces d'altération aqueuses détectées via les bandes à 3 μm et 0.7 μm (Tedesco, 1992; Jones *et al.*, 1990). Cependant, malgré ces ressemblances, la surface de cet astéroïde est hétérogène, présentant des variations de composition minéralogique avec des zones anhydres (Fornasier *et al.*, 1999).

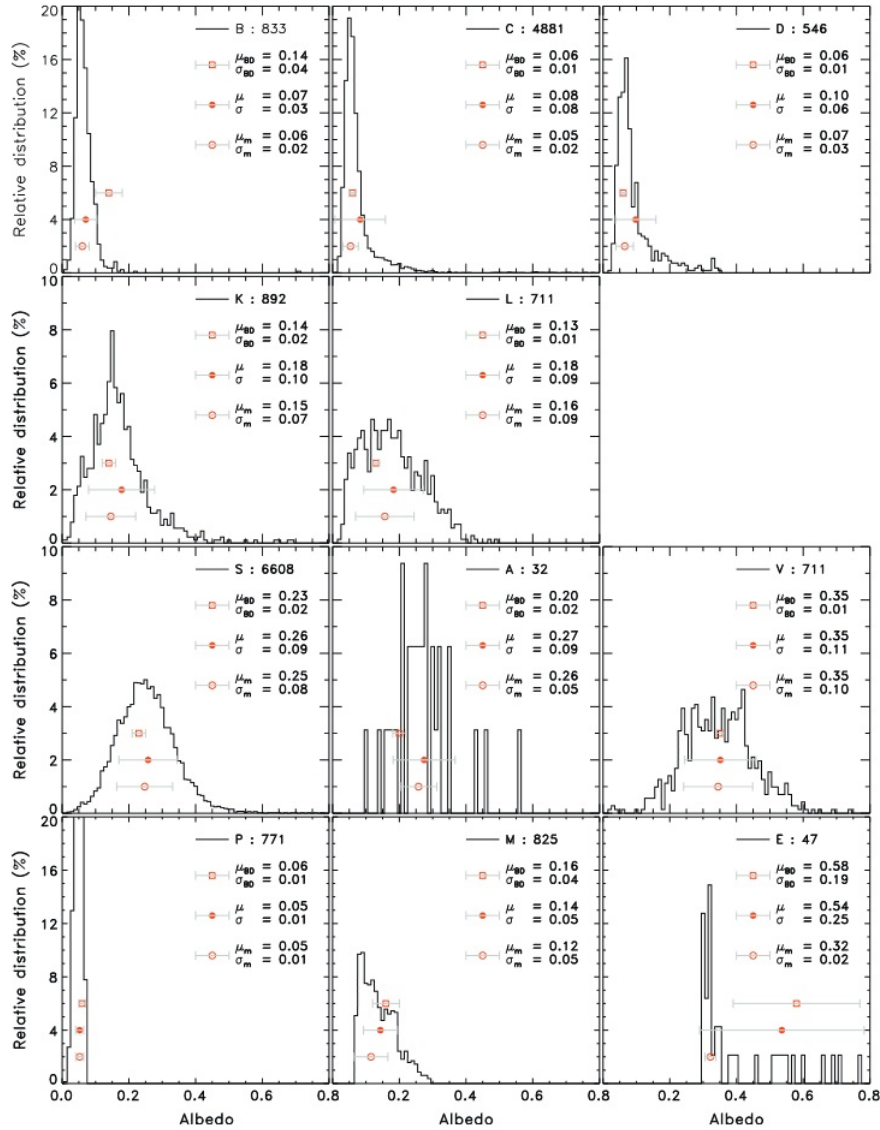


Figure 1.18: Distribution relative de l'albédo des classes d'astéroïdes (DeMeo & Carry, 2013)

Parmi les quatre plus grands astéroïdes, Pallas appartient également au groupe C et est de type B-, présentant une affinité avec les chondrites carbonées. Des quatre Vesta est le seul à appartenir au type V- et partage certainement des liens de parentés avec les météorites HED (Howardite, Eucrite et Diogenite). Il est situé à 2.5 AU à la limite de la résonance 3 :1 (Binzel & Xu, 1993).

La classe S est une classe vaste et complexe. Cette classe est constituée d'astéroïdes à la lithologie très différentes comportant à la fois des objets primitifs et différenciés. De ce fait elle est divisée en 7 sous-types minéralogiques (Gaffey *et al.*, 1993). La plupart de ces astéroïdes semblent non différenciés et proches des chondrites ordinaires (Wetherill & Chapman, 1988) mais certains sont probablement liés aux achondrites de fer.

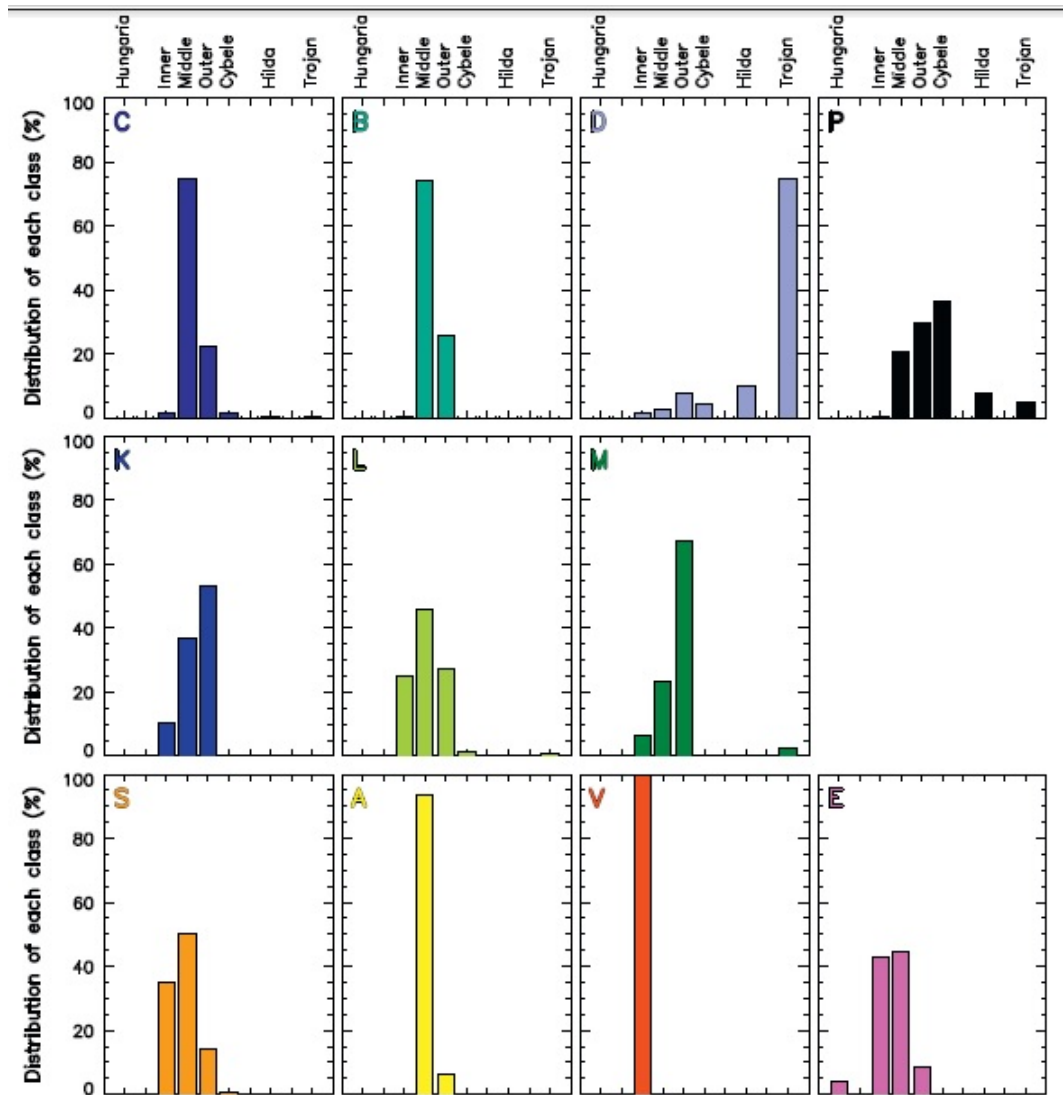


Figure 1.19: Distribution des astéroïdes dans le système solaire en fonction de leurs types (DeMeo & Carry, 2013)

1.2.4 Compositions

La ceinture d'astéroïdes est un environnement dynamique. Les astéroïdes sont un assemblage d'objets complexes incorporant différents matériaux. Se servir d'analogues de météorites pour mieux les comprendre, est un outil extrêmement puissant (Chapman & Salisbury, 1973), cela permet d'avoir des informations beaucoup plus précises mais a également de nombreuses limitations (Adams & Filice, 1967; Singer & Roush, 1985) :

1. Il ne donne pas un bon aperçu des astéroïdes qui n'ont pas d'analogues météoriques.
2. Les météorites sont généralement altérées par l'atmosphère terrestre.
3. Il y a des variations spectrales dues à de nombreux paramètres tels que la taille des grains, la géométrie d'observation, la température...

4. Le space weathering modifie la surface des astéroïdes.

Cependant les mesures ont révélé une composition similaire entre les astéroïdes et les météorites laissant apparaître cette analogie. La plupart des astéroïdes sont composés d'olivine et de pyroxène, certains possèdent également du métal et des spinels (Nelson *et al.*, 1993). Les astéroïdes sombres ont révélé une minéralogie complexe proche des météorites de type CI et CM. C'est pour cela que je vais m'attarder sur ce type et plus particulièrement sur leur l'hydratation.

Beaucoup d'astéroïdes exhibent une bande à $3\text{-}\mu\text{m}$ (Rivkin *et al.*, 2000). Cette bande, que j'ai étudié durant ma thèse, est liée à l'hydratation de ces corps, que ce soit de l'eau moléculaire, des minéraux hydratés ou des hydroxydes (McMillan & Remmele, 1986; Clark *et al.*, 1990). Elle est présente sur beaucoup d'astéroïdes sombres tels que les classes C-,B- ou G- ou 1 Ceres et 2 Pallas faisant ainsi le lien avec les chondrites carbonées de type 1 et 2. Cependant cette bande fut également observée sur des astéroïdes qui ont des analogues anhydres. Plusieurs explications sont possibles, cela peut être du à des OH structuraux, des inclusions de fluides, des météorites hydratées ou de la troilite (e.g. Vaughan, 1978; Ingrin *et al.*, 1989; Wilkening, 1977; Miller *et al.*, 1987; Binns, 1969. Les bandes d'eau à $1.4\ \mu\text{m}$ et $1.9\ \mu\text{m}$ quand à elles peuvent facilement être masquées par des minéraux opaques, de même qu'elles décroissent en présence d'une faible atmosphère, de ce fait elles peuvent ne pas être visible sur certains astéroïdes (Bishop & Pieters, 1995; Clark, 1981).

Beaucoup de spectre des types C- et G- montrent une absorption aux alentours de $0.7\ \mu\text{m}$. Cette bande est attribuée au transfert de charge $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ par oxydation du fer dans les phyllosilicates (Vilas & Gaffey, 1989; Vilas & Gaffey, 1989; Fornasier *et al.*, 1999). Cette absorption renforce le lien entre les chondrites de type CM et les astéroïdes du groupe C. D'autres absorptions peuvent être dues au Fe^{3+} , aux alentours de la bande à $0.7\text{-}\mu\text{m}$, c'est le cas notamment d'oxydes comme la goethite et l'hématite.

1.2.4.1 Hydratation des astéroïdes

L'étude des minéraux hydratés renforce le lien qui existe entre les météorites et les astéroïdes de même que leurs distributions donne des informations sur l'homogénéité de la nébuleuse solaire et la source de chaleur qui était présente. Les informations principales sont tirées des bandes d'absorption en réflectance, notamment de deux régions; la région $0.4\text{-}0.9\ \mu\text{m}$ dans le visible et $2.4\text{-}3.6\ \mu\text{m}$ dans le proche infrarouge. La première est liée à l'oxydation du fer dans les silicates et la seconde aux molécules d'eau et groupes hydroxyles.

L'astéroïde le plus gros est Ceres et fut observé par Lebofsky (1978). Il présente une bande d'absorption à $3.07\text{-}\mu\text{m}$ témoignant d'une forte hydratation. La bande à $3\text{-}\mu\text{m}$ observée sur les astéroïdes est généralement moins intense que celle observée sur les météorites analogues.

Il y a plusieurs explications possible à cela : il peut s'agir d'un évènement thermique ayant eu lieu sur l'astéroïde, d'une modification spectrale due au "space weathering" ou même que notre collection de météorites ne soit pas représentative des astéroïdes de type C (Hiroi *et al.*, 1996; Clark *et al.*, 2002). Cependant, une bande à $3-\mu m$ ne signifie pas forcément une hydratation, elle peut résulter d'un association d'hydrogène provenant du vent solaire avec de l'oxygène (Starukhina, 2002). De ce fait, elle est souvent étudiée avec la bande à $0.7 \mu m$. Vilas (1994) trouve une très forte corrélation entre la bande à $3-\mu m$ et celle à $0.7 \mu m$. Il en résulte que ces deux bandes deviennent un critère important pour justifier de l'hydratation de l'astéroïde (c'est notamment le cas pour les astéroïdes de type G-). Très souvent si la bande à $3-\mu m$ est présente alors il y a la bande à $0.7-\mu m$, mais la réciproque est fausse. La bande à $3-\mu m$ étant très intense, elle est facilement détectable, ce qui n'est pas le cas de la bande à $0.7-\mu m$ qui peut être masquée.

En observant les astéroïdes du groupe C, Jones et al. (1990) proposent une altération des minéraux anhydres sur le corps parent plutôt que dans la nébuleuse. Les astéroïdes du groupe C sont les plus hydratés, c'est le cas pour les type C-, B-, G- et F- (Bell *et al.*, 1989), les astéroïdes de type G- étant très fortement hydratés et ceux de type F- presque anhydres. La non-hydratation des astéroïdes de type F- est toujours une question ouverte. Il se peut que cela soit dû à un évènement thermique intense comme à une altération hydrothermale inexistante (Sawyer, 1991; Bell *et al.*, 1989). Ainsi presque 45% des astéroïdes du groupe C (dont tous les astéroïdes de type G-) exposeraient des traces de minéraux hydratés (Fornasier et al., 2014). Dans cette étude ils présentent un jeu de données de 600 astéroïdes primitifs, rassemblant de nombreuses données concernant leurs albédos, tailles, positions, bandes d'absorptions, paramètres spectraux, taxonomie. Ils ont classé les types d'astéroïdes des plus primitifs aux plus altérés par l'eau comme suit : $P \rightarrow F \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow G$.

Il semble y avoir une corrélation entre la taille d'un astéroïde et le pourcentage d'astéroïdes altérés pour les astéroïdes primitifs ayant un diamètre entre 50 et 240 km ; plus ceux ci sont gros, plus le nombre d'astéroïdes altérés est important (Jones *et al.*, 1990; Vilas, 1996). Cette corrélation pourrai s'expliquer par une recombinaison après une collision due à une attraction gravitationnelle plus intense (Fornasier et al., 2014).

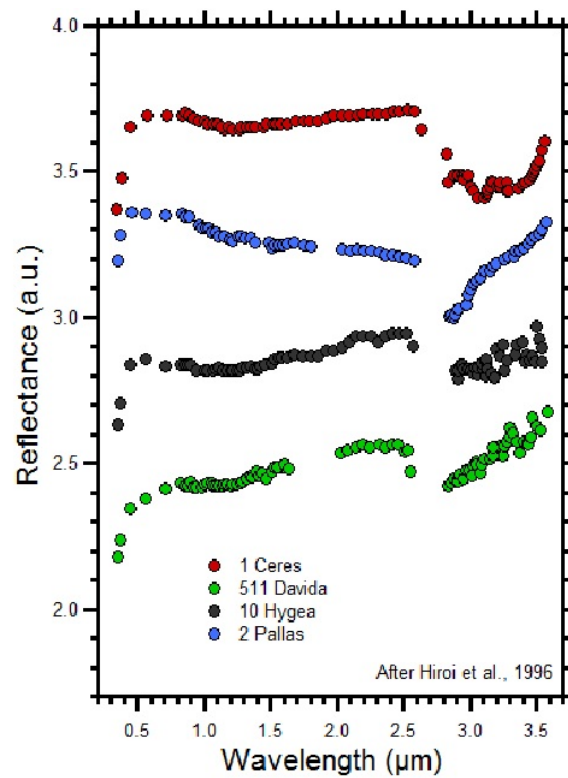


Figure 1.20: Spectre en réflectance d'astéroïdes hydratés d'après (Hiroi *et al.*, 1996)

Chapitre Deux

Analyses thermogravimétriques

Sommaire

2.1	L'analyse thermogravimétrique	42
2.1.1	The abundance and stability of "water" in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR)	42
2.1.2	La décomposition des phyllosilicates	66
2.2	Le fractionnement isotopique	67

Dans ce chapitre je me suis intéressé à la caractérisation des phases hydratées des chondrites de types CR,CM et CI par analyses thermogravimétriques. Cette étude a été couplée à la spectroscopie infrarouge en transmission pour obtenir une caractérisation plus fine des phases minérales mais également, afin de comparer ces deux méthodes pour la quantification de l'eau dans les météorites. La minéralogie hydratée de ces météorites est le résultat du processus d'altération aqueuse, témoignant de la présence d'eau dans le passé. Cette altération permet de retracer l'origine de l'eau par l'identification des réservoirs initiaux ainsi que son évolution dans le temps. Ces phases hydratées sont très importantes pour certains traceurs géochimiques tels que les isotopes de l'oxygène (Clayton, 2003) qui peuvent nous renseigner sur le lien entre l'eau terrestre et l'eau astéroïdale. Outre cela, la caractérisation de ces phases hydratées est une première étape qui va nous servir à apporter des contraintes qualitatives et quantitatives aux spectres en réflectance mesurés par la suite.

Nous avons employé deux méthodes d'analyses thermiques complémentaires sur les météorites : l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure une variation de masse au cours d'un chauffage sous atmosphère contrôlée et l'analyse thermique différentielle (SDTA) qui enregistre des variations de structures et d'états qui n'entraînent pas de changement de masse. La SDTA n'a rien détecté cela signifie que durant le chauffage il n'y a pas eu de transformation de phases ou de changement de structure des différents matériaux des météorites, à l'exception de l'évaporation d'éléments volatiles.

Cette étude sur l'ATG a donné suite à une publication parue dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*, qui fait office de ce chapitre. Après l'article je discuterai de deux points additionnels traitant de la minéralogie des phyllosilicates et du lien avec la géochimie de l'oxygène.

2.1 L'analyse thermogravimétrique

2.1.1 The abundance and stability of “water” in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR)

Différentes études ont révélé que l'intensité de l'altération aqueuse des chondrites carbonées était liée à la quantité d'eau (Alexander *et al.*, 2013), ou à la proportion des phyllosilicates (Howard *et al.*, 2009, 2011). Ces résultats quantitatifs semblent s'accorder avec l'échelle pétrologique proposée par Rubin *et al.* (2007). Généralement la quantification minéralogique ainsi que la teneur en eau sont mesurées par des méthodes différentes, sur des échantillons différents. Ceci peut impliquer des différences notables liées aux hétérogénéités des échantillons de météorites. L'analyse thermogravimétrique est généralement utilisée pour détecter la proportion de phases volatiles (principalement H_2O et CO_2) dans un échantillon. Elle est couramment utilisée en science de la Terre ce qui n'est pas le cas en science planétaire. L'objectif ici est d'appliquer cette méthode atypique dans le domaine planétaire à l'étude des phases hydratées des météorites. Cette méthode permet de combiner à la fois la quantification de l'eau et l'identification des phases porteuses. Ceci a pour objectif d'identifier directement la teneur en eau des phyllosilicates pour permettre une meilleure comparaison avec des données géochimiques ou d'autres méthodes d'analyses telle que la spectroscopie en réflectance.

Cette étude a été réalisée sur une série de 26 CMs présentant une variation du type pétrologique allant de 2.0 à 2.6 sur l'échelle de Rubin *et al.* (2007) ainsi que certaines météorites métamorphisées. Sept CRs ont également été étudiées en roche totale, et une analyse de la matrice a été réalisée sur trois d'entre elles dans le but d'obtenir une plus grande précision sur leurs hydratations. Ces météorites ont également été comparées à la CI Orgueil.

Les mesures thermogravimétriques ont été réalisées à Lyon au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) par les ingénieurs Rodica Chiriac et François Toche. Une des premières étapes fut la mesure de séries de standards, spécialement choisis pour être représentatifs de la minéralogie de ces météorites. Nous avons alors spécialement choisi des phases hydratées, pouvant être présentes dans nos séries de météorites telles que des hydroxides, des phyllosilicates, ou des phases anhydres se décomposant comme les sulfures. Ces standards nous ont permis de connaître les températures de déshydratation et de déshydroxylation des minéraux représentatifs de nos météorites. La perte de masse mesurée par TGA donne une indication

précise du % massique de volatiles contenus dans chaque échantillon. La première dérivée de la courbe thermogravimétrique (DTG) permet d'identifier les températures d'évaporation ou de déshydroxylation. La figure 2.1 présente cette série de standards, tandis que la figure 2.2 montre les courbes DTG de différents sulfures.

Dans un premier temps nous voulions identifier de façon la plus précise possible les phases minérales. Nous nous sommes rapidement rendus compte par la suite que cela était assez délicat pour les météorites. Les phases minérales des météorites sont mixées et complexes, nos standards ne sont pas les plus représentatifs de ce mélange. Pour certaines météorites, les pics DTG ne sont pas bien définis, laissant apparaître une gamme de déshydroxylation de 150°C de large. De plus nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de standards pour permettre une identification correcte des pics DTG.

Nous avons alors décidé de séparer en différentes zones les pertes de masse, en fonction des gammes de température exposées par les échantillons de standards, choisissant ainsi 4 catégories, comme indiqué sur la figure 2.3, et décrit ci dessous :

- Eau absorbée et dans les micro/nanopores (0-200°C)
- déshydratation des (oxy)hydroxides (200-400°C)
- déshydroxylation des phyllosilicates (400-770°C)
- perte de masse à haute température, principalement due aux carbonates calcique (770-900°C)

Cette décomposition basé sur nos standards nous permet d'estimer le budget volatile de chaque météorites et d'en quantifier les phases porteuses. Cependant, cette décomposition représente les pertes de masses dominantes. En effet il est probable d'avoir des décompositions supplémentaires telles que les sulfures et la matière organique. Les standards mesurés sur les sulfures révèlent que leurs décompositions se superposent avec la déshydroxylation des phyllosilicates entre 400 et 770°C. De même nous pensons qu'une partie des organiques puisse se décomposer également en dessous de 770°C. Malheureusement nous n'avons pas de mesures précises de ces derniers. Les budgets en eau calculés par cette méthode sont donc probablement surestimés par rapport aux valeurs réelles dû à ces contributions supplémentaires.

Les résultats obtenus pour notre série de météorites sont décrit dans un article paru cette année dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

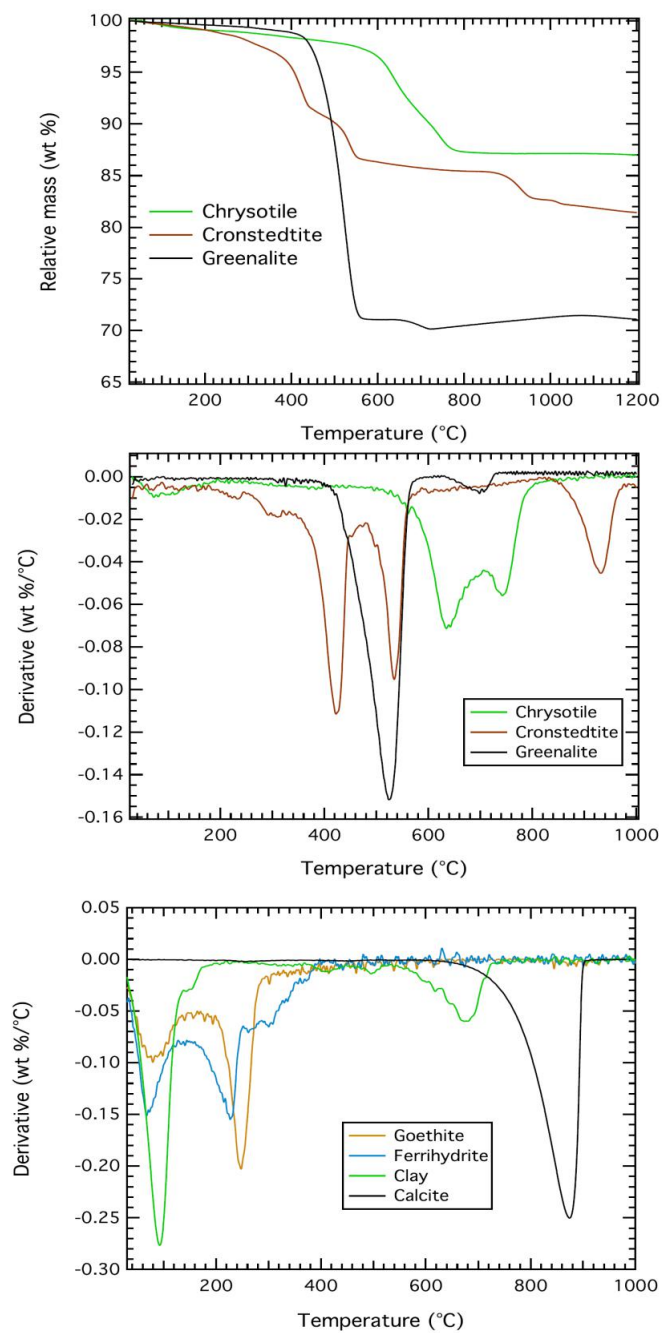


Figure 2.1: Série de standards mesurée par ATG

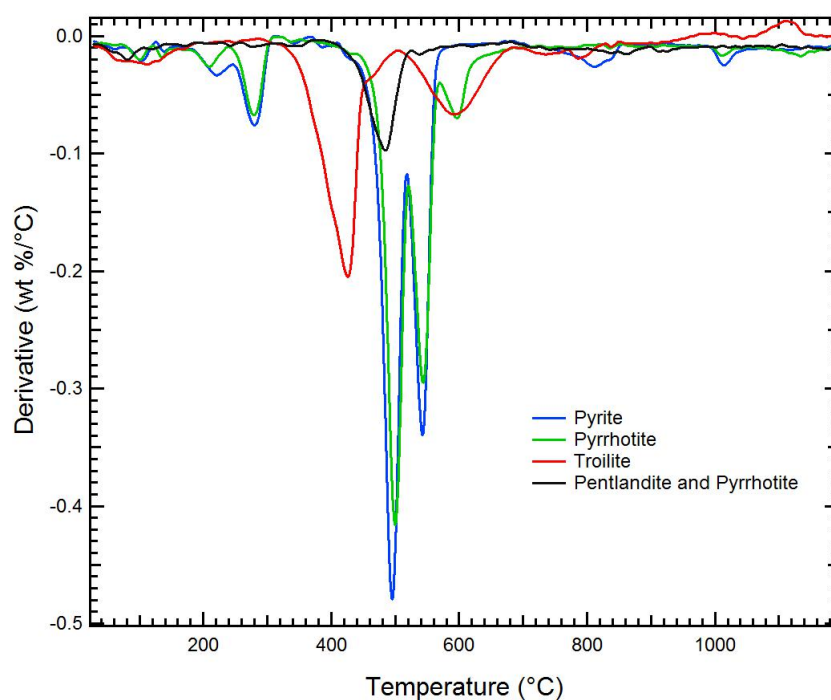


Figure 2.2: Courbes DTG de standards de sulfures mesurées par ATG

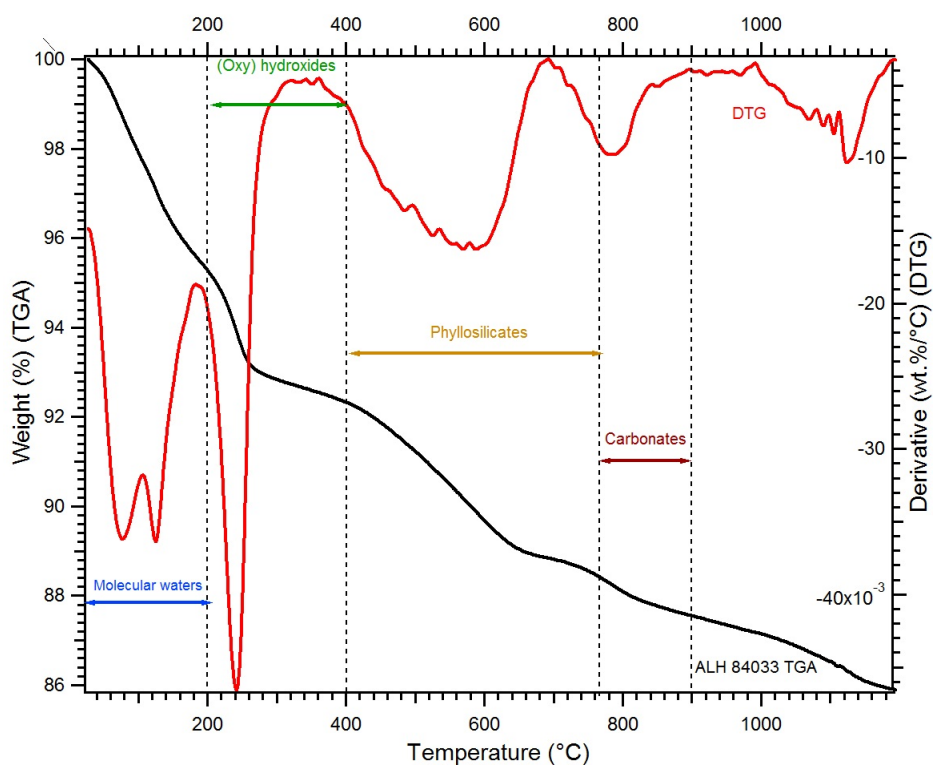


Figure 2.3: Principe de décomposition de l'analyse thermogravimétrique



The abundance and stability of “water” in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR)

A. Garenne^{a,*}, P. Beck^a, G. Montes-Hernandez^b, R. Chiriac^c, F. Toche^c,
E. Quirico^a, L. Bonal^a, B. Schmitt^a

^a Univ. Grenoble Alpes, IPAG, F-38000 Grenoble, France. CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, ISTERre, F-38000 Grenoble, France. CNRS, ISTERre, F-38000 Grenoble, France.
IRD, ISTERre, F-38000 Grenoble, France. IFSTTAR, ISTERre, F-38000 Grenoble, France

^c Université de Lyon, Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 22 Avenue Gaston Berger,
69622 Villeurbanne Cedex, France

Received 30 August 2013; accepted in revised form 25 March 2014; available online 13 April 2014

Abstract

Carbonaceous chondrites record processes of aqueous alteration in the presence of hydrated and hydroxylated minerals, which could have provided a source of water in the inner solar system (Alexander et al., 2012, 2013). In this study, thermogravimetric analysis (TGA) was performed on 26 CM chondrites, which cover a range of degree of aqueous alteration from 2.0, such as Meteorite Hills (MET) 01070, to 2.6, such as Queen Alexandra Range (QUE) 97990, in order to quantify their water content. In addition, by measuring the release of volatile elements as a function of temperature, we obtained information on the mineralogy of water-bearing phases and provide indicators of aqueous alteration based on water released by phyllosilicates. These analyses are combined with infrared spectroscopy (IR) made on meteorite pellets heated up to 300 °C. The infrared features (–OH band at 3- μ m and SiO₄ around 10- μ m) revealed a correlation with TGA. The two techniques are in agreement with the scheme of aqueous alteration proposed by Rubin et al. (2007) and Alexander et al. (2013) based on phyllosilicate abundance.

The low temperature (200–400 °C) mass loss observed in TGA is attributed to Fe-oxy-hydroxydes (ferrihydrite, goethite). However, the proportion of these minerals formed by terrestrial alteration remains unknown. TGA also revealed two anomalous CM chondrites, Pecora Escarpment (PCA) 02012 and PCA 02010. Their TGA curves are significantly different from those of “regular” CMs with little mass loss, which can be related to the dehydration history of these meteorites in response to a heating event (Raman measurements also point toward a thermal event, Quirico et al., 2013). In the case of more mildly heated chondrites, such as with Wisconsin Range (WIS) 91600, the TGA curve presents similar mass loss to the other CMs.

Seven bulk measurements of CR chondrites and 3 measurements of matrix-enriched parts of CR meteorites were also studied by TGA, and confirm the low hydration level of chondrules and a significant alteration of the matrix. The water content of the matrix of the CM 2.6 QUE 97990 was estimated and compared to TGA of the matrix enriched portion of the CR2 EET 92159 and that of Orgueil.

Results suggest a similar aqueous alteration degree between Orgueil and the matrix of CMs (around 25 wt.%) and a lower alteration of the CR2 matrix (11 wt.% of H₂O).

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)4 76 63 52 67.

E-mail address: alexandre.garenne@obs.ujf-grenoble.fr (A. Garenne).

1. INTRODUCTION

The earliest record of liquid water activity in the Solar System is founded in carbonaceous chondrites (de Leuw et al., 2009; Fujiya et al., 2012, 2013). In these rocks, low temperature mineral assemblages are commonly encountered, including anhydrous phases (carbonates, sulphides, iron-oxides and salts) as well as hydrated and hydroxylated minerals (phyllosilicates and hydroxides) (Brearley and Jones, 1998). These minerals were produced by interaction of metals and anhydrous silicates with a H₂O-rich fluid, and the subsequent precipitation of secondary phases. These phases can preserve some of the original fluid in their crystal structure in the form of water molecules or –OH groups. Through this process, carbonaceous chondrites were enriched in hydrogen, and could therefore have contributed an important source of water on Earth (e.g. Morbidelli et al., 2000; Dauphas, 2000; Albarède, 2009; Trigo-Rodríguez and Martín-Toress, 2012).

However, not all meteorite groups experienced aqueous alteration, with the most hydrated samples belonging to the CI (type 1), CM and CR (type 2) carbonaceous chondrite groups (respectively around 20 wt.%, 9 wt.% and a smaller amount in the case of CR) (e.g. Zolensky and McSween, 1988; Brearley and Jones, 1998; Brearley, 2006; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009; Trigo-Rodríguez and Blum, 2009). Many carbonaceous chondrites are regolith breccias (Endress and Bischoff, 1996; Bischoff et al., 2006) indicating impact fragmentation.

The location and timing of the aqueous alteration process has remained controversial. In the literature the first hypothesis was that hydrated minerals were formed by condensation of gases cooling in the solar nebula (Lewis, 1972; Grossman and Larimer, 1974; Barshay and Lewis, 1976; Toppani et al., 2005). Another hypothesis, based on kinetic models, proposes a possible alteration at low temperature in the solar nebula (Prinn and Fegley, 1989). The most accepted model of aqueous alteration nowadays is a process occurring on the asteroidal parent body, from the melting of accreted H₂O ice (McSween, 1979; Bunch and Chang, 1980; Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky and McSween, 1988; Zolensky et al., 1993; Browning et al., 1996, 2000; Hanowski and Brearley, 2001; Trigo-Rodríguez et al., 2006). According to Mn–Cr dating of carbonates, this process occurred 4–5 million years after the formation of calcium aluminum inclusions (CAIs) (de Leuw et al., 2009; Fujiya et al., 2012, 2013).

Our objective here is to characterize the variability of the water content within carbonaceous chondrites and to understand the geological processes responsible for it (progressive hydration, thermal event). We also aim to understand the stability of water within the various chondrites studied by measuring their thermal stability. To do this, we use thermogravimetric analysis (TGA) to determine the water content (adsorbed water, pore water, structural water and hydroxyl groups –OH) in a series of carbonaceous chondrites (CI, CM, CR). The number of hydroxyl groups present within the phyllosilicates is used as a tracer of the intensity of aqueous alteration (Howard et al., 2009). A relationship between the TGA data and infrared

spectroscopy (IR) is drawn to validate the method. In addition, in order to further understand hydration of the CR chondrite matrix, TGA was performed on matrix-enriched portions, leading to a better insight into the alteration of this meteorite group.

2. METHODOLOGY, SAMPLES AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Methodology

Two different methods were used to study the alteration of chondrites: TGA and IR spectroscopy. TGA was used to quantify the amount of hydrogen in the samples by measuring the mass loss upon heating. The first derivative (DTG) of the TGA curve enables us to determine the maximum peak temperature of each mass loss and gives an indication of the host mineral of volatile elements. Previous studies (Guggenheim and Van Gross, 2001; Che et al., 2011; Lafay et al., 2012) as well as our own measurements (Appendix B.1) on phyllosilicate standards show that dehydroxylation occurs between 400 and 770 °C.

IR spectroscopy was performed on CM chondrites heated to 300 °C in order to remove terrestrial water as well as H₂O from (oxy)hydroxides. The relative intensity of silicate bands was used as an indicator of aqueous alteration, in particular, those of olivine SiO₄ modes (11.2 and 19.5 μm) with regards to serpentine SiO₄ modes (around 10 and 22 μm).

2.2. Samples studied

CI, CM and CR chondrites have distinct petrographical properties. The typical matrix volume proportion is 100% for CI, 70% for CM chondrites, compared to 30–50% for CR chondrites, and the chondrule volume proportion is 20–30% and 50–60%, respectively for CM and CR (Brearley and Jones, 1998). Another difference between these chondrite groups is the abundance of opaque phases, with CR chondrites containing more Fe–Ni metal than CM and CI chondrites (Weisberg and Huber, 2007). For the CM chondrites, the bulk mineralogy is dominated by serpentine, a hydrous magnesium–iron phyllosilicate (Howard et al., 2009, 2011) formed by the hydration of anhydrous Fe–Mg silicates (Bunch and Chang, 1980; Zolensky and McSween, 1988; Tomeoka et al., 1989; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007). These phyllosilicates can contain a significant quantity of water, up to 9–10 wt.%, in hydroxyl groups bonded on minerals (Barber, 1981; Tomeoka and Buseck, 1985).

The CI Orgueil, 26 CM chondrites and 7 CRs were studied (see Table 1 for the full sample list). Herein, we present the TGA data for a selected set of 8 CM chondrites (that were found to be representative of the CM diversity) and the 7 CR chondrites in order to ease the reading of the paper. All data obtained on the other meteorites are shown in the Supplementary online material (Appendix A.1, A.2 and A.3). The CMs were selected to cover the subtype range from 2.0 to 2.6 (Rubin et al., 2007). The CR chondrites studied are all classified as CR2 except for Grosvenor

Table 1

Summary of chondrites studied with their type, weathering grade, petrological grade, and weight loss as a function of temperature by TGA. Samples designed as heated CM chondrites were recognized as so by [Alexander et al. \(2012\)](#) and [Quirico et al. \(2013\)](#).

	Type /subtype	Fall/ <i>find</i>	Weathering grade	Petrologic grade	Mass loss 0–200 °C (wt.%)	Mass loss 200–400 °C (wt.%)	Mass loss 400–770 °C (wt.%)	Mass loss 770–900 °C (wt.%)	Total mass loss (wt.%)
CI									
*Orgueil	CI	Fall	–	1	7.4	5.2	12.2	2.7	27.5
CR									
GRO 03116	CR	Find	B/C	2	3	1.2	x	x	x
GRA 06100	CR	Find	B	2	1.7	x	x	x	x
GRO 95777	CR	Find	B or B/C	1	5.9	3	9.3	0.9	19.1
RBT 04133	CR	Find	B/C	2	2.7	1.5	x	x	x
EET 92159	CR	Find	B/C	2	2.7	1.5	x	x	x
QUE 99177	CR	Find	BE	2	2.8	1.5	0.3	x	x
MET 00426	CR	Find	B	2	2.4	1.1	0.3	x	x
EET 92159 ME	CR	Find	B/C	2	3.7	2.9	4.1	0.5	11.2
QUE 99177 ME	CR	Find	BE	2	3.8	3.6	2.7	0.3	10.4
MET 00426 ME	CR	Find	B	2	3.1	2.2	1.2	x	x
CM									
ALH 83100	CM	Find	Be	1/2	2.3	1	12.9	0.7	16.9
ALH 84029	CM	Find	Ae	2	2.2	1	12.3	0	15.5
ALH84044	CM	Find	Ae	2	2.5	1.2	11.7	0.3	15.7
DOM 08003	CM	Find	B	2	5.4	3.3	11.6	1.1	16
LAP 02333	C2/CM	Find	A/Be	2	3.6	3	6.3	1.3	14.2
LAP 02336	CM	Find	B	2	5	3.6	5.3	2	15.9
LAP 03718	CM	Find	BE	2	3.3	3.6	6.2	1.6	14.7
LEW 85311	C2/CM	Find	Be	2	3.6	4.1	5.8	1.7	15.2
LEW 85312	C2/CM	Find	B	2	3.7	2.7	5.5	0	11.9
LEW 87022	CM	Find	B	2	3.3	4.3	8.1	0.4	16.1
LEW 90500	C2/CM	Find	B	2	2.1	2.3	8.1	1.4	13.9
LON 94101	C2/CM	Find	Be	2	2.3	3.5	7.1	0	12.9
MCY 05230	CM	Find	B	2	2.6	3.7	7.3	1.9	15.5
MET 01070	CM	Find	Be	1/2,0	2	1.4	9.7	1.2	14.3
QUE 97990	CM	Find	Be	2/2,6	4	2.6	6.1	2.3	15
Murchison	CM	Fall	W1-2	2/2,5	2.7	3.5	7.3	1.9	15.4
Heated CM?									
DOM 03183	CM	Find	B	2	2.8	0.7	8.9	0.2	12.6
MAC 88100	CM	Find	Be	2	4	1.3	10.5	0	15.8
Heated CM									
ALH 84033	CM	Find	Ae	2	4.8	2.9	4	0.8	12.5
EET 87522	CM	Find	Be	2	4.4	0.9	4.6	0.6	10.5
EET 96029	C2/CM	Find	A/B	2	5.1	3.7	4.5	0.7	14
MIL 07700	CM	Find	A	2	6.3	0.7	4.8	0	11.8
PCA 02010	CM	Find	B	2	1.9	1.1	x	x	x
PCA 02012	CM	Find	B	2	3.1	1.7	x	0.7	x
WIS 91600	C2/CM	Find	A/Be	2	5	0.5	7.4	2	14.9
Ungrouped C2									
EET83355	C2	Find	A/B	2	3.8	0.9	2.7	0.3	7.7

ALH, Allan Hills; DOM, Dominion Range; EET, Elephant Moraine; GRA, Graves Nunataks; GRO, Grosvenor Mountains; LAP, LaPaz Ice Field; LEW, Lewis Cliff; LON, Lonewolf Nunataks; MAC, MacAlpine Hills; MCY, MacKay Glacier; MET, Meteorite Hills; MIL, Miller Range; PCA, Pecora Escarpment; QUE, Queen Alexandra Range; RBT, Roberts Massif; WIS, Wisconsin Range.

x: no quantification of mass loss available due to an overlap of mass gain.

ME: matrix-enhanced.

* [Appendix A.3, \(E\)](#).

Mountains (GRO) 95577, which is a CR1. Two kinds of samples were characterized by TGA: (1) bulk meteorite fragments; (2) matrix-enhanced fractions that were prepared for 3 CRs (EET 92159, QUE 99177, MET 00426). These CRs have been chosen for their primitive mineralogy

([Abreu and Brearley, 2010](#)). Samples were crushed in a mortar into small grains (<100 µm), and the matrix was extracted manually under a binocular microscope by micro-manipulation grain by grain in order to obtain a total mass of 10–15 mg.

2.3. Tga

TGA was performed with a TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo. A fragment of the bulk meteorite was ground manually (around 50 mg) in a mortar. 10 mg of this powder was extracted for TGA analysis and put inside a 150 μ l alumina crucible, with a pierced cover, under a 50 mL/min inert N₂ atmosphere. The sample was heated from 25 °C to 1200 °C with a heating rate of 10 °C/min. The TGA mass resolution is 1 μ g, which corresponds to an absolute error of 0.1% for a mass loss fraction of 10%. The sample was weighed with a precision of 0.01 mg, which is equivalent to 0.1% error on a sample of 10 mg. Hence, the global absolute error on the mass loss fraction is 0.2%. The error on the temperature measurement is around 0.25 °C.

2.4. Decomposition of the TGA curves

TGA curves were used to quantify the hydrogen budget of meteorites and were decomposed over different temperature ranges (Fig. 1). The first part of the mass loss curve, from 25 to 200 °C, corresponds to the release of molecular water. There are different types of molecular water which could coexist, as shown by the DTG curves with two peaks between 25 and 200 °C, which are likely to be due to the release of adsorbed H₂O molecules for the first peak and mesopore water for the second. The second part of mass loss between 200 and 400 °C was attributed, at first-order, to the release of H₂O from (oxy)-hydroxide minerals, which is the temperature range we found for the decomposition of ferrihydrite and goethite (Appendix B.1). The third part, from 400 to 770 °C, was assigned to the release of hydroxyl groups (-OH) from phyllosilicates and the last part, between 770 and 900 °C, was attributed to CO₂ released from calcium carbonates (Appendix B.1), with possible

contributions from sulfates. The DTG curve can be used as an indicator of the mineralogy by identification of peak position as a function of temperature. The Appendix B.1 presents the DTG curves of different standards (chrysotile, cronstedtite, greenalite, goethite, ferrihydrite, clay and calcite), with peaks indicating the release temperature of the volatile element associated to each mineral. The Appendix B.2 is an example of the decomposition of Orgueil to identify the volatile elements and mineral host based on DTG curves. It is possible to identify specific minerals and differentiate phyllosilicates minerals. Due to the absence of standards with the exact same chemistry as carbonaceous chondrites phyllosilicates, in our study we did not use the DTG curves to identify precisely the mineral host, but we rather use temperature ranges. The Appendix B.3 presents DTG curves of iron sulfides (pyrite, pyrrhotite, troilite and a mixing of pentlandite and pyrrhotite). The main decomposition occurs between 400 and 650 °C and could overlap with phyllosilicate dehydroxylation.

2.5. Reproducibility test for TGA

A series of 6 experiments on the same meteorite, LAP 02336 (CM2), was performed to determine the deviation of the values due to the heterogeneity of the meteorite. The results are given in Table 2 and Fig. 2. The total mass loss in the range 200–900 °C varies from 12.4 to 9.7 wt.% (standard deviation: $\sigma = 0.93$ wt.%, $n = 6$). The abundance of (oxy)hydroxides is very similar in the 6 experiments with values comprised between 3.1 and 3.7 wt.% ($\sigma = 0.23$ wt.%, $n = 6$). The variation in the phyllosilicate temperature range (400–770 °C) is greater with values between 4.0 and 6.4 wt.% ($\sigma = 0.95$ wt.%, $n = 6$), while those of carbonates (770–900 °C) range from 1.1 to 2.8 wt.% ($\sigma = 0.54$ wt.%, $n = 6$). As explained previously, the mass loss fraction error

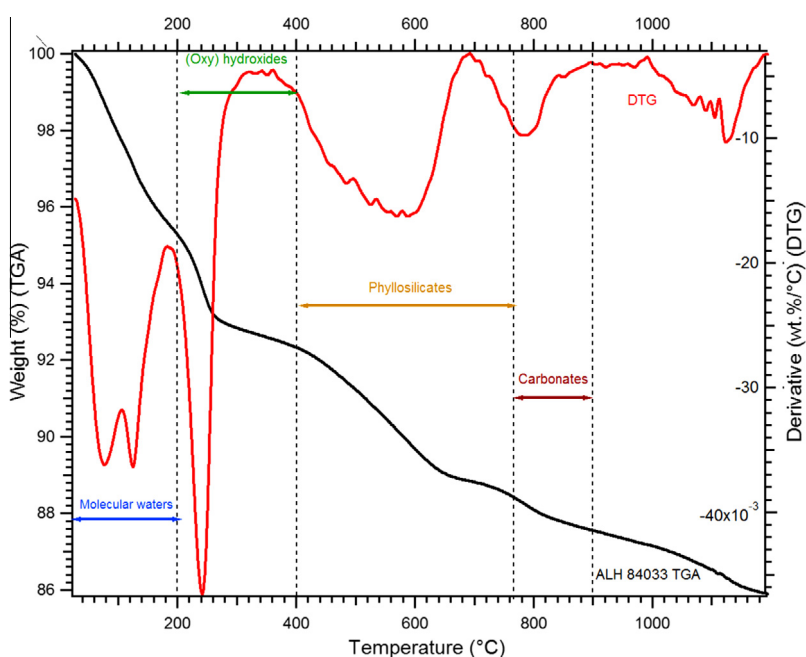


Fig. 1. TGA and DTG curves on ALH 84033. Decomposition in different types of mineralogy as a function of temperature.

Table 2

Weight loss of LAP 02336 (CM2) as a function of temperature by TGA repeated 6 times to study the variability.

	Weight loss between 0 and 200 °C	Weight loss between 200 and 400 °C	Weight loss between 400 and 770 °C	Weight loss between 770 and 900 °C	Total weight loss	Weight loss between 200 and 900 °C
LAP 02336 (1)	3.9	3.1	4.0	2.8	13.8	9.9
LAP 02336 (2)	5.0	3.6	5.3	2.0	15.9	10.9
LAP 02336 (3)	4.5	3.1	4.0	2.6	14.2	9.7
LAP 02336 (4)	4.3	3.4	5.9	1.1	14.7	10.4
LAP 02336 (5)	4.8	3.7	6.4	2.3	17.2	12.4
LAP 02336 (6)	4.0	3.4	6.0	2.1	15.5	11.5
Average	4.4	3.4	5.3	2.2	15.2	10.8
Standard deviation	0.39	0.23	0.95	0.54	1.1	0.93

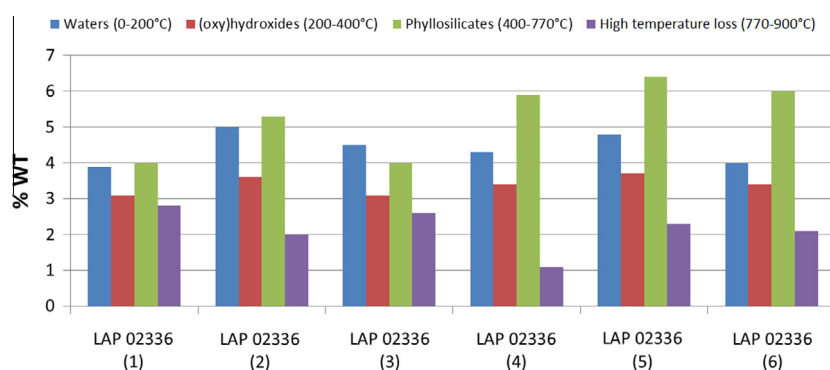


Fig. 2. Histogram of six TGA measurements on LAP 02336. Each measurement was decomposed in four parts as a function of temperature and shows the mass loss (wt.%) of the sample.

in our experimental conditions is typically 0.2%, and, therefore, this dispersion clearly shows the heterogeneity of the meteorite on a small scale.

Most carbonaceous chondrites and particularly CM chondrites are breccias, where materials with different thermal or aqueous alteration histories can be mixed (Trigo-Rodriguez et al., 2006; Herd et al., 2011; Jenniskens et al., 2012). This involves a mixing of diverse alteration or metamorphic history. The reproducibility test also reveals that the most significant relative variation occurs for the high-T mass loss (carbonates) where a nugget effect might occur (strong local spatial heterogeneity). For this reason, the mass loss in this temperature range will not be discussed in this manuscript.

Although the reproducibility test reveals that a variation of $\sigma = 0.95$ wt.% in the phyllosilicate range might occur for a given sample, this is below the variations observed across our sample suite. In addition, in order to have a good idea of the variability of the average aqueous alteration of a given meteorite, a second criterion is to combined IR spectroscopy with TGA.

2.6. IR spectroscopy

Small meteorite chips (around 30–50 mg) were crushed in a mortar before being mixed with KBr powder. The proportion was typically 1 mg of meteorite for 300 mg of KBr. This was mixed during 8 min at 30 Hz, and then pressed at 340 bar to obtain a compact pellet of the sample.

The typical size is 13 mm diameter with a mass of 300–320 mg. This was subsequently heated at 100 °C during 2 h and then heated at 300 °C for a further 3 h in order to release molecular water from the meteorite minerals and KBr and keep –OH groups in the phyllosilicates. These pellets were placed in a vacuum chamber to perform IR measurements. An IR microscope (BRUKER HYPERION 3000) was used to obtain spectra in transmission mode. The spectral resolution is 2 cm^{-1} and the spectra were recorded between 4000 and 400 cm^{-1} with a spot size of 3 mm diameter. 20 CMs were measured by IR from the same original meteorite fragment that was used for TGA analyses. More details about these measurements are in Bonal et al. (2013) and Beck et al. (2014).

3. RESULTS

3.1. Quantification of water in CMs by TGA

The 8 selected CMs are shown together in Fig. 3: the TGA curve (black) and DTG curve (grey) of Allan Hills (ALH) 83100 (a), ALH 84044 (b), Lewis Cliff (LEW) 85311 (c), LEW 87022 (d), Lonewolf Nunataks (LON) 94101 (e), Meteorite Hills (MET) 01070 (f), Murchison (g) and Queen Alexandra Range (QUE) 97990 (h). These meteorites have a significant total mass loss ranging from 12.9 wt.%, for the least, up to 16.9 wt.% for the most (Table 3, Fig. 4a). The mass loss curves are decomposed

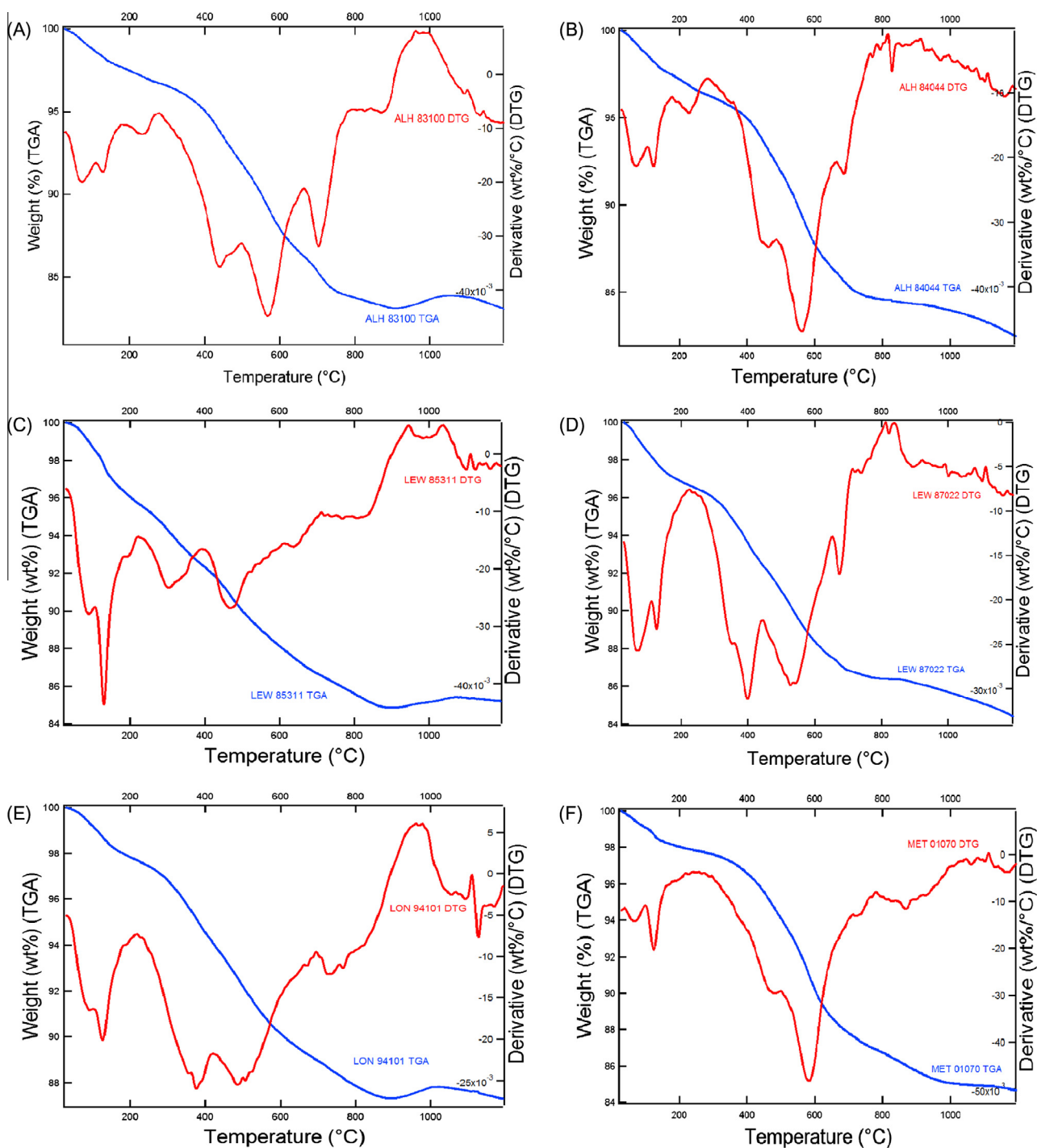


Fig. 3. TGA and DTG curves from 25 to 1200 °C for CM chondrites: (A) ALH 83100; (B) ALH 84044; (C) LEW 85311; (D) LEW 87022; (E) LON 94101; (F) MET 01070; (G) Murchison; and (H) QUE 97990.

into four temperature ranges following the pattern explained in Section 2.4. The first range between 25 and 200 °C corresponds to weakly-bonded H₂O (adsorbed and in mesopores). This part is not significant because it is likely to be sensitive to terrestrial contamination. The release of volatile elements in the second temperature range (200–400 °C) varies between 1.0 and 4.3 wt.% within our sample suite and is expected to be due to the dehydroxylation of

iron (oxy)hydroxides. It is possible that some of these mineral phases have been formed by terrestrial alteration, as will be discussed later. The part that retains most of our attention is the temperature range between 400 and 770 °C, which is assumed to correspond to the release of hydroxyl groups bound in phyllosilicates. Mass loss in this range is directly correlated to the abundance of phyllosilicates and to the degree of aqueous alteration of CM chondrites

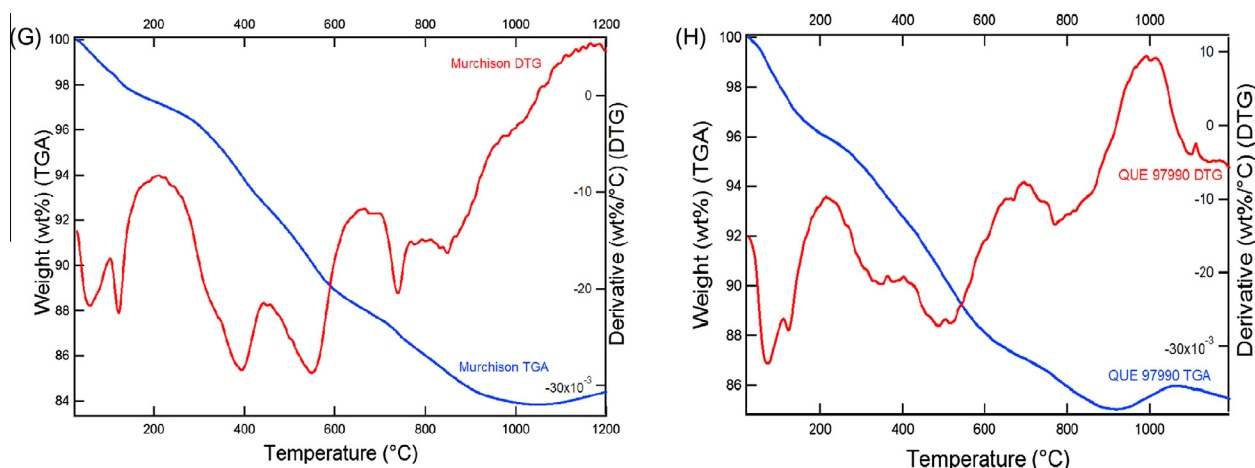


Fig. 3. (continued)

Table 3
Weight loss of CMs as a function of temperature by TGA.

	Weight loss between 0 and 200 °C	Weight loss between 200 and 400 °C	Weight loss between 400 and 770 °C	Weight loss between 770 and 900 °C	Total weight loss	Weight loss between 200 and 900 °C
ALH 83100 (2.1)	2.3	1.0	12.9	0.7	16.9	14.6
ALH 84044 (2.1)	2.5	1.2	11.7	0.3	15.7	13.2
MET 01070 (2.0)	2.0	1.4	9.7	1.2	14.3	12.3
LEW 87022 (2.3)	3.3	4.3	8.1	0.4	16.1	12.8
MURCHISON (2.5)	2.7	3.5	7.3	1.9	15.4	12.7
LON 94101	2.3	3.5	7.1	0.0	12.9	10.6
QUE 97990 (2.6)	4.0	2.6	6.1	2.3	15.0	11.0
LEW 85311	3.6	4.1	5.8	1.7	15.2	11.6

(Howard et al., 2009, 2011). Table 3 highlights significant variations of mass loss in this range from 12.9 wt.% (ALH 83100) to 5.8 wt.% (LEW 85311). Mass loss between 770 and 900 °C is attributed to the release of CO₂, associated in particular with the calcium carbonates. The range of values obtained was comprised between 0 wt.% (LON 94101) and 2.3 wt.% (QUE 97990). Carbonates have not been detected in LON 94101 as shown in the study by Lindgren et al. (2011). As explained earlier, the TGA results are affected by the heterogeneity of the grains and a possible nugget effect for the less abundant phases. This effect could result from brecciation, different thermal histories or alteration process, and produces small scale spatial heterogeneity in the mineralogy. This difference in terms of quantity of secondary mineral will directly cause some errors in meteorites measurement and the quantification of mineral phases.

3.2. Characterization of the hydrated mineralogy of CMs by IR

The IR spectra of the CMs are shown in Fig. 5. In this figure, the meteorites are shown in the same order as in Fig. 4a which follows the amount of mass loss between 400 and 770 °C (phyllosilicates). The spectral regions of the silicate stretching (around 10 μm) and bending modes (from 15 to 25 μm) are of special interest. They can be used

to discriminate phyllosilicates and mafic silicates. Olivine typically shows absorption peaks with maxima at 11.2 and 19.5 μm, while phyllosilicates typically show an absorption maximum for SiO₄ stretching at a lower wavelength (around 10 μm) and bands at 15.8 and 22 μm due to bending vibration of the hydroxyl group (Beck et al., 2014).

Fig. 5, from the bottom to the top, we observe a modification of the olivine band intensity at 11.2 and 19.5 μm. Conversely, a decrease of the phyllosilicate bands at 10, 15.8 and 22 μm is observed. This is directly linked to the mafic silicate/phyllosilicate ratio in the meteorites, and seems in good agreement with the TGA results. More quantitatively, a linear correlation is observed between the ratio of the integrated band of serpentine (between 20.6 and 23.2 μm) and the integrated band of olivine (between 19 and 20 μm) with the quantity of volatile element released in the temperature range 400–770 °C corresponding to the phyllosilicates (Fig. 6).

3.3. CR chondrites by TGA

TGA and DTG curves of the studied CR chondrites are given in Fig. 7. The TGA curve (black) and DTG curve (grey) of Elephant Moraine EET 92159 (a), Graves Nunataks (GRA) 06100 (b), GRO 03116 (c), Robert Massif (RBT) 04133 (d), MET 00426 (e), QUE 99177 (f) and a CR1 GRO

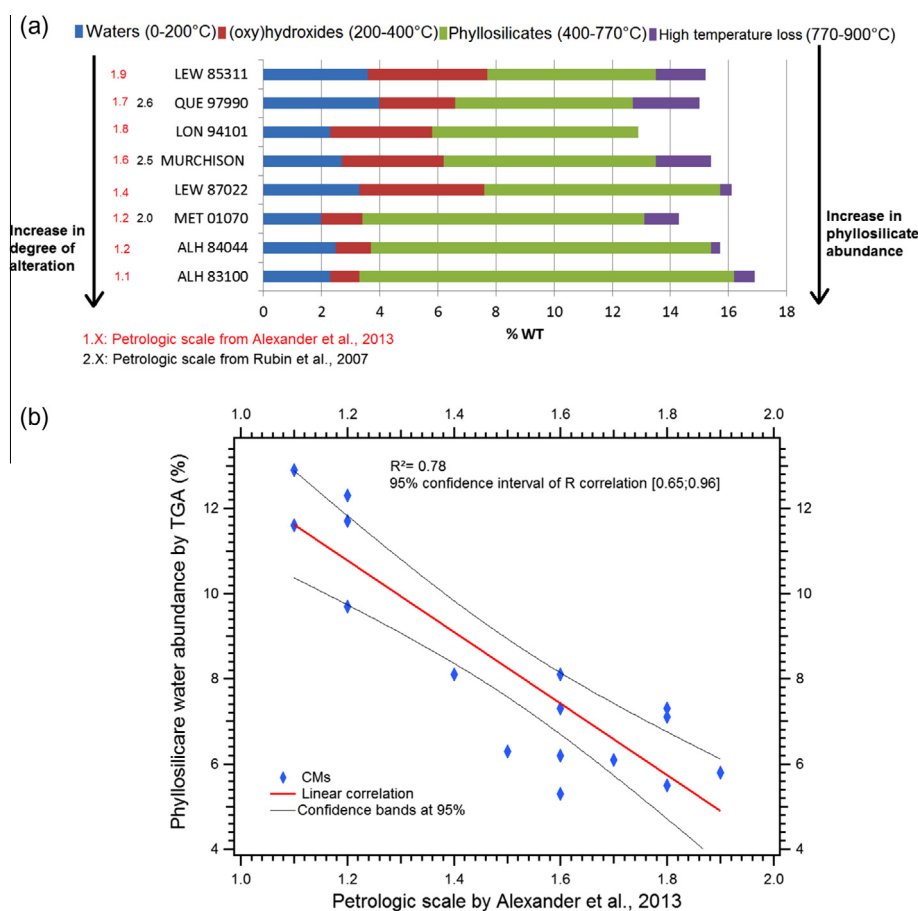


Fig. 4. (a) Horizontal stacked histogram showing the total weight loss of 8 CM meteorites during heating and divided in different temperature ranges, where each range is associated with a mineralogy and type of released water. The meteorites are organised from the one with the least weight loss between 400 and 770 °C to the most (in green). (b) Linear regression between the petrologic scale of Alexander et al. (2013) with the mass loss measured by TGA in the temperature range of 400–770 °C (phyllosilicate) for 16 unheated CM chondrites. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

95577(g) are shown. In comparison with CMs, the mass loss of CR2 is low (<5 wt.%) but not meaningful as explained below. The exception is CR1 GRO 95577 which seems to present a more extensive aqueous alteration in comparison to the other CRs studied, with a total mass loss of 19.1 wt.%. With CR2s, it is difficult to study the evolution of volatiles during the decomposition over different temperature ranges due to an increase in the mass during heating. This increase typically starts at 400–600 °C and the TGA curves result from a combined effect of mass loss due to released volatiles and mass gain. The origin of the latter will be discussed later. In fact, at the end of the experiments, some meteorites were heavier than at the start; for example, MET 00426 was around 2 wt.% heavier after the experiments. In the case of GRO 95577, the behavior is distinct and seems closer to the TG curves of CM chondrites.

As the matrix of carbonaceous chondrites is more sensitive to aqueous alteration than the chondrules (e.g. Zolensky and McSween, 1988; Tomeoka et al., 1989; Trigo-Rodríguez et al., 2006; Brearley, 2006) and considering the low water content of CRs, the matrix of CR2 chondrites was manually extracted and analyzed using TGA for the

CR2s; EET 92159, QUE 99177 and MET 00426. The TGA and DTG curves obtained are given in Fig. 8. The results show a significant difference in the total fraction of mass loss between the meteorite bulk and the matrix-enriched fraction. The total mass losses of volatile elements during heating of the matrix fractions are 11.2, 10.4 and 6.5 wt.%, respectively, while the mass losses for the bulk are 4.2, 4.6 and 3.8 wt.%, respectively. These results confirm that hydrous alteration products are mainly present in the matrix of CR chondrites. However, the chondrules are only slightly altered. Fig. 8 shows that in the case of a matrix-enriched fraction, the mass increase occurs at higher temperature than for the meteorite bulk, and the mass gain is also much lower.

4. DISCUSSION

4.1. CM chondrites, the hydration trend

The CM chondrite group shows variable degrees of aqueous alteration (e.g. McSween, 1979; Tomeoka et al., 1989; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007). An aqueous alteration scheme has been discussed by Rubin et al.

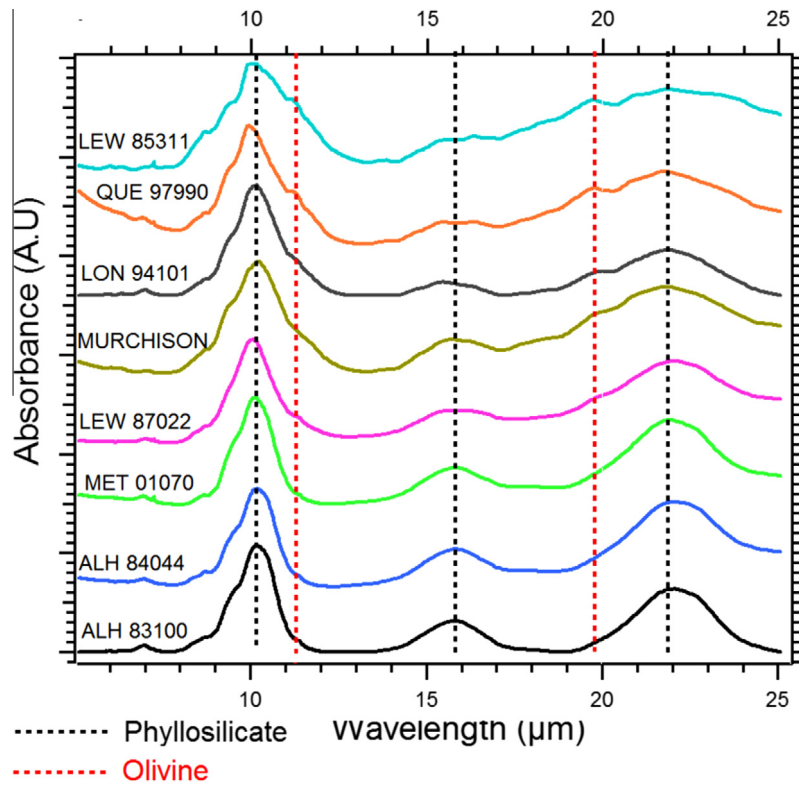


Fig. 5. IR spectra in transmission mode of the meteorites presented in the same order as in Fig. 4.

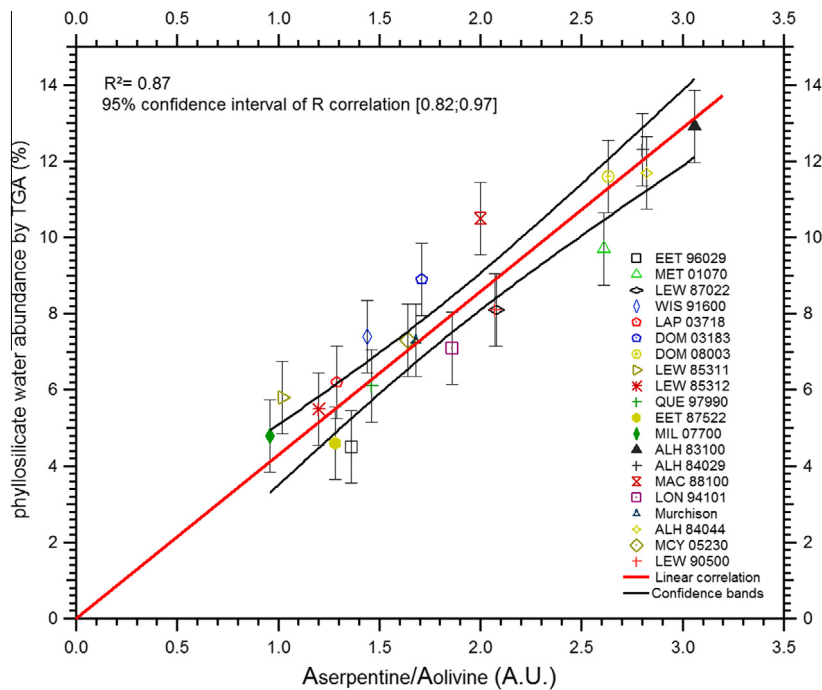


Fig. 6. Linear correlation between the surface ratio of the band of serpentine (22 μm) and olivine (19.5 μm) with the mass loss, by TGA, in the temperature range of 400–770 °C for 20CM chondrites.

(2007) and is based on a combination of petrographic evidence of chondrule corrosion, the presence of secondary minerals in the matrix and the measurement of the crystal

chemistry of selected alteration products. Although aqueous alteration has been identified as an isochemical process within the CM suite (McSween, 1979; Rubin

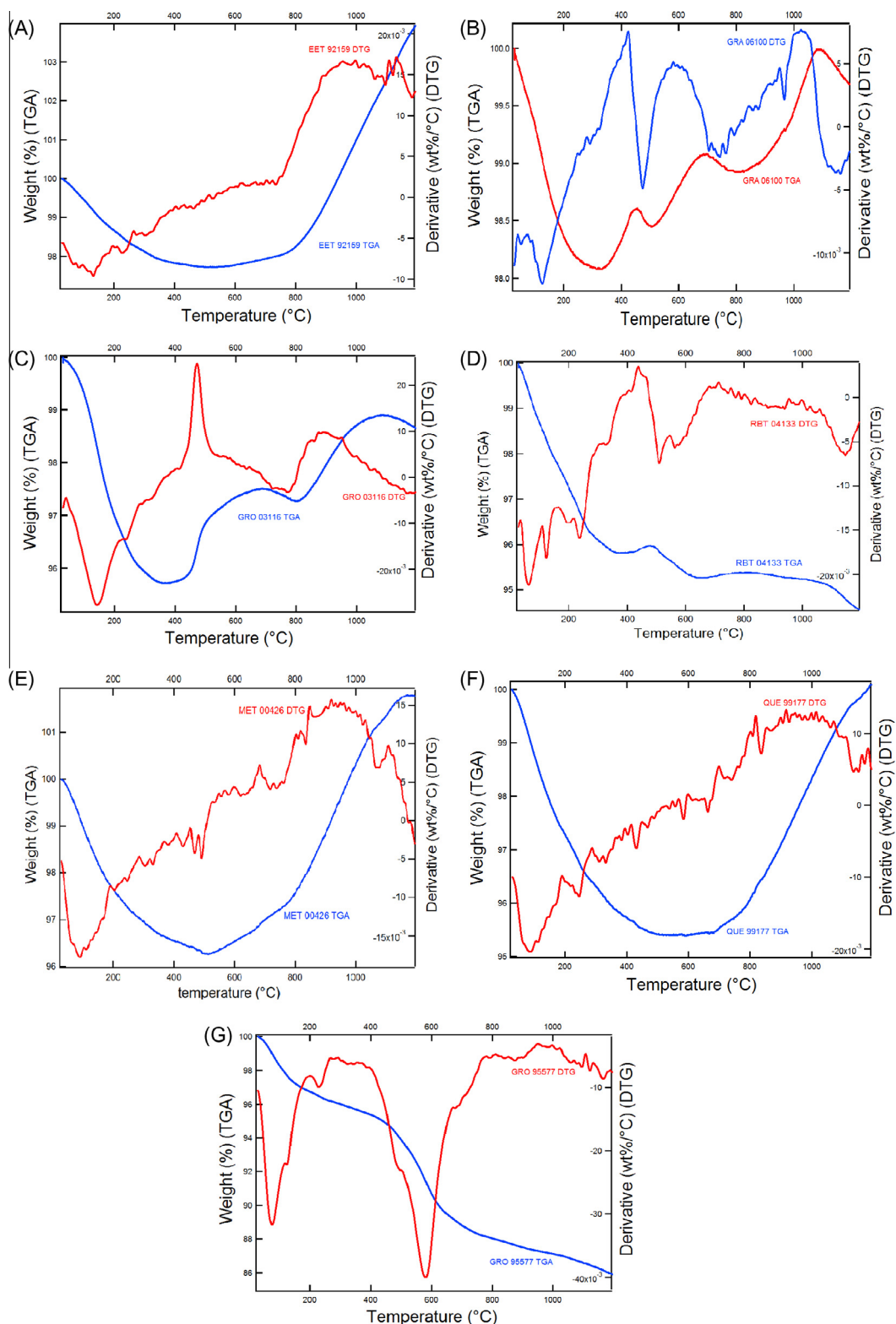


Fig. 7. TGA and DTG curves from 25 to 1200 °C for CR chondrites: (A) EET 92159; (B) GRA 06100; (C) GRO 03116; (D) RBT 04133; (E) MET 00426; (F) QUE 99177; and (G) GRO 95577.

et al., 2007), significant mineralogical differences appear between meteorites, and the construction of a scale for

aqueous alteration (absolute or relative) is fundamental to interpret cosmochemical data.

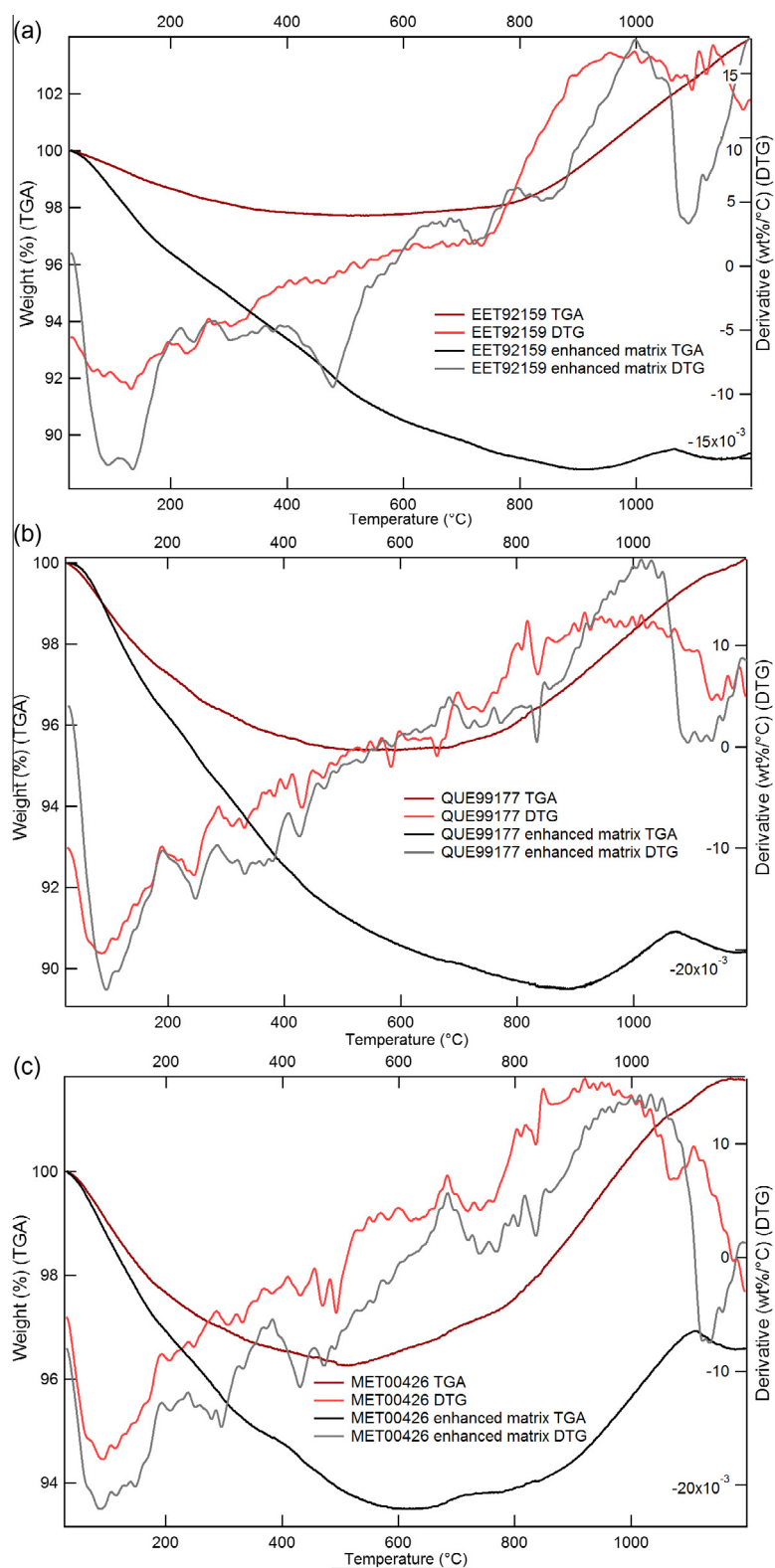


Fig. 8. TGA and DTG curves from 25 to 1200 °C. In black, the enhanced matrix part and in red the bulk part for CR chondrites: (a) EET 92159; (b) QUE 99177; and (c) MET 00426. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

As a criterion for the extent of aqueous alteration in carbonaceous chondrites, Howard et al. (2009) and Alexander et al. (2012, 2013) proposed the abundance of phyllosilicates, which correlates with the Rubin et al. (2007) classification. TGA is a simple method to characterize aqueous alteration by the amount of water contained in phyllosilicates. When chondrites are ordered according to the alteration scale defined by Rubin et al. (2007) and Alexander et al. (2013), the evolution of the phyllosilicate-contained water appears to increase with decreasing petrological types (see Fig. 4a,b and Table 1). The water abundance contained in phyllosilicate for this set of CM chondrite follows the Howard et al. (2009) classification.

Fig. 9 presents a comparison between the hydrogen budget in bulk CM2 chondrites measured by TGA and that measured by MS and elemental analyzer from Alexander et al. (2013). A reasonable correlation is found between the two methods, though TGA results still appear to be generally 10–15% higher than the Alexander et al. (2013) estimates of H abundance. All mass losses between 200 and 770 °C are considered as H₂O, but some sulfides could also be decomposed in this range. Mass losses from iron sulphides (e.g. troilite, pyrrhotite or pentlandite) that overlap with phyllosilicate dehydroxylation (see Section 4.5, Appendix B.3) could explain this difference.

The variability of phyllosilicate-contained water in our CM series (excluding the samples described as heated CM) is about a factor of 2 from LEW 85311 (5.8 wt.%) to ALH 83100 (12.9 wt.%). The volume proportion of matrix in CM is typically 60–70% (Krot et al., 2007) knowing that chondrule density is typically 1.7 times higher than matrix density, typically 3.4 g/cm³ compared to 2.0 g/cm³, respectively. Therefore, the mass proportion of matrix in CM is typically 45–55%. The factor of two difference between water content in slightly altered to greatly altered CM is therefore in rough agreement with the variation in the hydration degree of chondrules, from almost unaltered to fully transformed into phyllosilicates (Rubin et al., 2007).

As the matrix is fine-grained, it is more sensitive to aqueous alteration than chondrules. But several other reasons could explain why the degree of chondrule aqueous alteration more strongly varies across the CM group, as observed previously (Rubin et al., 2007; Howard et al., 2011) and confirmed with TGA results. Firstly, the duration of the process could have been different; secondly, the chemistry of the fluid might have changed; thirdly, the temperature of the fluid might have been different within the CM parent body; fourthly, the grain size of the original silicate might also have had an impact on the aqueous alteration (Lafay et al., 2012). Finally, although little fluid flow is expected due to the isochemical nature of aqueous alteration and the expected low permeability (Clayton and Mayeda, 1999; Hanowski and Brearley, 2000; Bland et al., 2009), the fluid availability and fluid/rock ratio might have differed.

Information on the timing of aqueous alteration can be gained from Mn–Cr dating (assuming ⁵³Mn was distributed homogeneously within the early solar system (Hutcheon and Phinney, 1996; Gounelle and Russell, 2005; Hoppe et al., 2007; Fujiya et al., 2013)). De Leuw et al. (2009) have

shown that: (1) carbonate precipitation occurred several million years after CAI formation; (2) a rough correlation between carbonate age and extent of aqueous alteration has been established. A study of carbonates in CI chondrites by Endreß and Bischoff (1996) shows that these minerals were probably formed at low temperature in an aqueous solution with localized compositional variation at the micrometer scale. At the same time, information on the duration of aqueous alteration can be obtained from kinetic experiments of olivine serpentinization. Unfortunately, there are only a few studies and even less data at the low temperature (0–30 °C) at which CM alteration is expected to have occurred (Guo and Eiler, 2007). Kinetic extrapolation by Velbel et al. (2012) based on Martin and Fyfe (1970) suggests that the timescale for 100 µm size olivine serpentinization at 25 °C is of the order of days to years. Recent experiments performed on Fe-bearing olivine (Malvoisin et al., 2012) showed that the reaction rate can be an order of magnitude lower than that of synthetic forsterite (Martin and Fyfe, 1970). Furthermore, these extrapolations would suggest that the duration of the process is of the order of years rather than a million years. In this case, it might suggest that the fluid availability was the limiting factor in explaining the different extents of aqueous alteration in CM chondrites.

4.2. Oxy-hydroxide, a possible marker of terrestrial weathering

In the case of meteorite finds, the residence time in cold or hot desert can have a significant impact on the mineralogy of the sample. Characterizing the level of terrestrial weathering is fundamental to understand the primitive nature of samples, and in particular, the possible oxidation of iron whose redox state controls the optical properties of meteorites (reflectance spectra, Burns (1993)) that are typically used to make the connection with asteroid observations. Terrestrial residence time can be determined by measuring ¹⁴C with terrestrial ages less than 40 k years (Jull et al., 1989) but systematic measurements in finds are absent from the literature.

It is probable that iron in fresh meteorites exists as Fe⁰ in Fe–Ni metal, Fe²⁺ in silicates and sulfides and Fe³⁺ in phyllosilicates and magnetite. High amount of ferric iron may be interpreted as the product of terrestrial alteration (Burns et al., 1995; Cloutis et al., 2011a,b) and its abundance might be used to estimate the degree of weathering (Bland et al., 1998). During terrestrial alteration, an initial rapid weathering phase is usually followed by a slow step due to a passivation mechanism by porosity reduction when metal oxidizes (Bland, 2006). However is still difficult to find a relationship between weathering grade and Fe oxyhydroxides, due to a possible pre-terrestrial alteration (Cloutis et al., 2011a,b). Goethite, limonite and ferrihydrite are iron oxy-hydroxides that are typical terrestrial weathering products (Noguchi, 1994). Ferrihydrite is found in meteorites, and was suggested as being a pre-terrestrial alteration phase (Tomeoka and Buseck, 1988). However an alternative formation mechanism, through terrestrial alteration, was proposed by Burns et al. (1995). They suggest that the

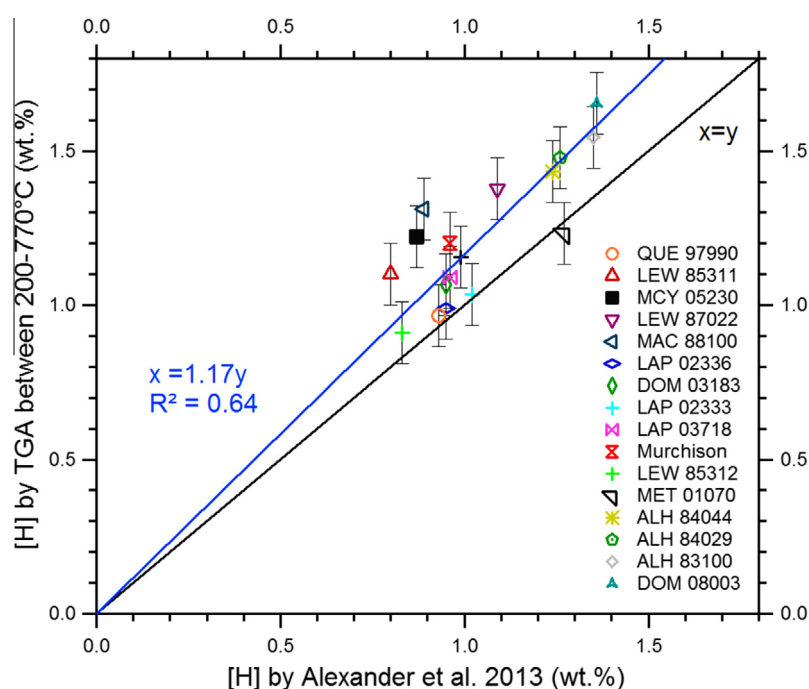


Fig. 9. CM chondrites: correlation between the hydrogen budget measured by Alexander et al. (2013) by mass spectrometer and elemental analyzer and that measured in this study.

ferrihydrate could result from oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} after dissolution of magnetite, Fe-rich sulfide or Fe-rich saponite (Zolensky et al., 1993; Brearley, 1997). In our work, TGA analyses of standard phases show that the dehydroxylation of ferrihydrate occurs around 225 °C and goethite around 250 °C (Appendix B.1). The DTG curves of CM chondrites clearly show mass losses in the 200–400 °C range with a DTG peak centered at 235 °C, for instance in the case of the CM ALH 83100 (see Fig. 3). This could clearly be the result of dehydroxylation of ferrihydrate and/or goethite. The mass loss variations are between 1.0 and 4.3 wt.% in this temperature range (200–400 °C) for CM and between 1.1 and 1.5 wt.% for CR. In the case of CM, a negative relationship exists between the amount of H_2O in phyllosilicates and hydroxides (Table 3). Among the samples studied, the most hydrated (ALH 83100, ALH 84044 and MET 01070) contains the smallest amounts of hydroxides. This observation is in agreement with the scenario by Zolensky et al. (1993) where ferrihydrate is formed at the expense of Fe^{3+} -bearing phyllosilicates.

In Fig. 10(a), it appears that the meteorites studied can be divided in two groups: the first one with a high abundance of phyllosilicates (between 9 and 13 wt.%) and little (oxy)hydroxide (between 0.5 and 1.5 wt.%); and the second one with a low abundance of phyllosilicates (between 4 and 7 wt.%) and a high abundance of (oxy)hydroxides (between 2.5 and 4 wt.%). Exceptions include WIS 91600 and EET 83355, which were subjected to a thermal event as reveal by Raman spectroscopy (Quirico et al., 2013). This event could contribute to decrease the phyllosilicate abundance of these chondrites. Other samples fall outside of these

groups. Fig. 10(b) shows the weathering grade, as evaluated by the Johnson Space Center (JSC) on hand samples based on the degree of rustiness. No clear relation between weathering degree and the quantity of phyllosilicates and/or (oxy)hydroxides is observed here. The proportion of terrestrial and extraterrestrial (oxy)hydroxides is still unknown.

4.3. CM chondrites, the dehydration trend

The recognition of so-called heated CI and CM meteorites from the Japanese Antarctic meteorite collection program has shown that aqueous alteration and heating events are not exclusive processes (Akai, 1992). These meteorites have petrographical characteristics of CM or CI chondrites. However some thermal events are clearly recorded in mineralogical changes such as the transformation of phyllosilicates to anhydrous phases. Although dehydrated, fingerprints of the aqueous alteration process are preserved in these chondrites, for example the presence of a significant amount of Fe^{3+} (Beck et al., 2012). This type of chondrite might constitute a significant portion of main-belt asteroid surface material (Hiroi et al., 1993, 1996).

Our CM sample suite includes a few meteorites described as heated CM: WIS 91600, PCA 02012 and PCA 02010 (Quirico et al., 2013). WIS 91600 is described as a stage II heated carbonaceous chondrite according to the scale of Nakamura (2005). This stage is described as the beginning of mineralogical changes in the form of decomposition of serpentine to amorphous phases. The TGA curve of WIS 91600 does not reveal an unusual behavior with regard to “unheated” CM chondrites and the amount of phyllosilicates is comparable to that

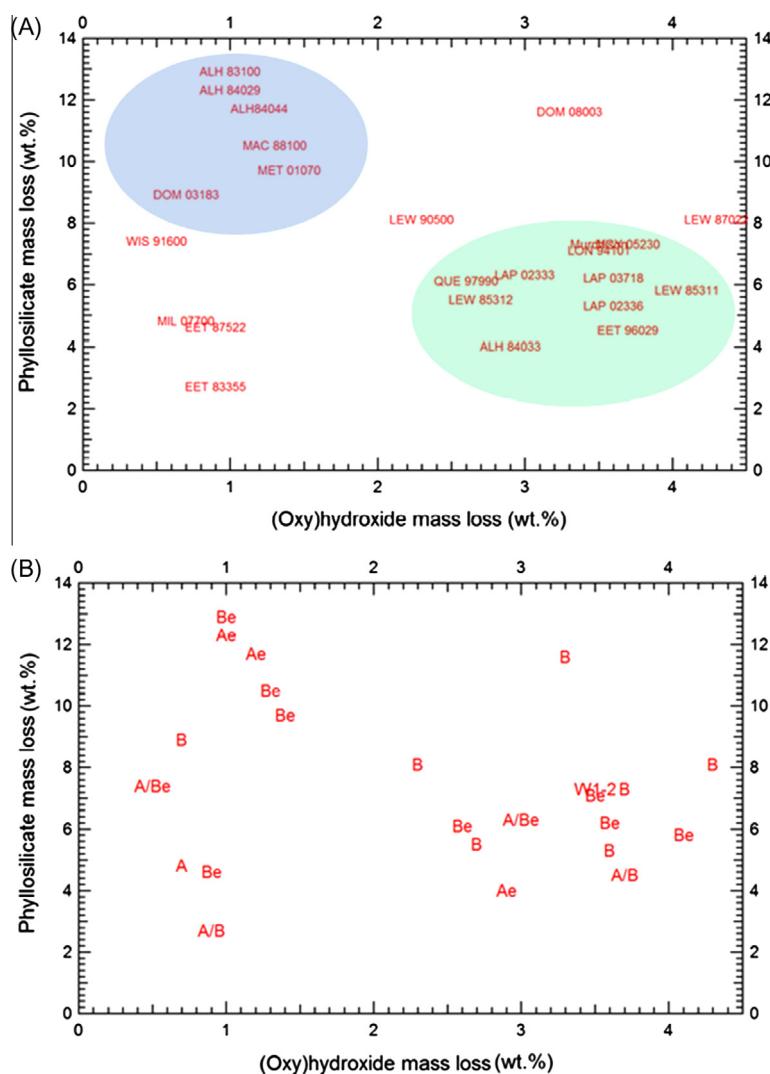


Fig. 10. CM chondrites: (A) From TGA, the relation between mass loss due to (oxy)hydroxide and mass loss due to phyllosilicates. (B) From TGA and degree of weathering, the relation between mass loss due to (oxy)hydroxide and mass loss due to phyllosilicates.

measured for CM 2.4 to 2.6 (See [Appendix, Fig. A3\(D\)](#)). From the TGA itself, it is not possible to classify this sample as a heated CM.

In the case of PCA 02010 and PCA 02012, unusual behaviors are observed when compared to other CM chondrites ([Fig. 11](#)) as both samples show very low mass losses below 400 °C and an intermediate phase of mass gain in the 400–800 °C range, rather than a continuous mass loss in their TGA curves. These measurements are consistent with IR spectra of the bulk rock powder that are dominated by olivine signatures ([Beck et al., 2014](#)), and show a lesser intensity of their 3- μm band (related to $-\text{OH}$ and H_2O). The combination of these results suggests that these samples lost almost all their water. There are three possible origins of the heat source that induced the dehydration observed in PCA 02010 and PCA 02012: first, the radioactive heating during transport; second, long duration heating by radioactive decay; and finally, short duration heating during impact. In the case of PCA 02012, [Nakato et al. \(2013\)](#) propose a very short heating event of the order of

several 10s of seconds to a 100 h up to 900 °C, based on organic maturity and Fe–Mg interdiffusion between chondrule olivine and matrix. Almost all CM chondrites are breccias ([Bischoff et al., 2006](#)) and typically have a high porosity ([Britt and Consolmagno, 2000](#)). Due to their high porosity, a shock wave going through a CM-chondrite-like material would probably dissipate significant heat through pore collapse and compaction. Porosity is a first-order parameter controlling post-shock heating. For example, the peak temperature, reached for a non-porous basaltic rock at 10 GPa shock pressure, will be of a magnitude of 100 °C ([Malavergne et al., 2001](#)). In the case of basalt with a porosity of 30%, a peak temperature of 2000 °C will be reached for a 10 GPa peak shock pressure ([Beck et al., 2007](#)). Shock experiments on Murchison have indeed shown that dehydration and partial melting can be achieved for relatively low shock pressures (20–30 GPa, [Tomeoka et al., 1999](#)). It means, in the case of CMs, a low degree of shock could have induced a significant short duration heating. If shock waves appear to be a valuable heat source

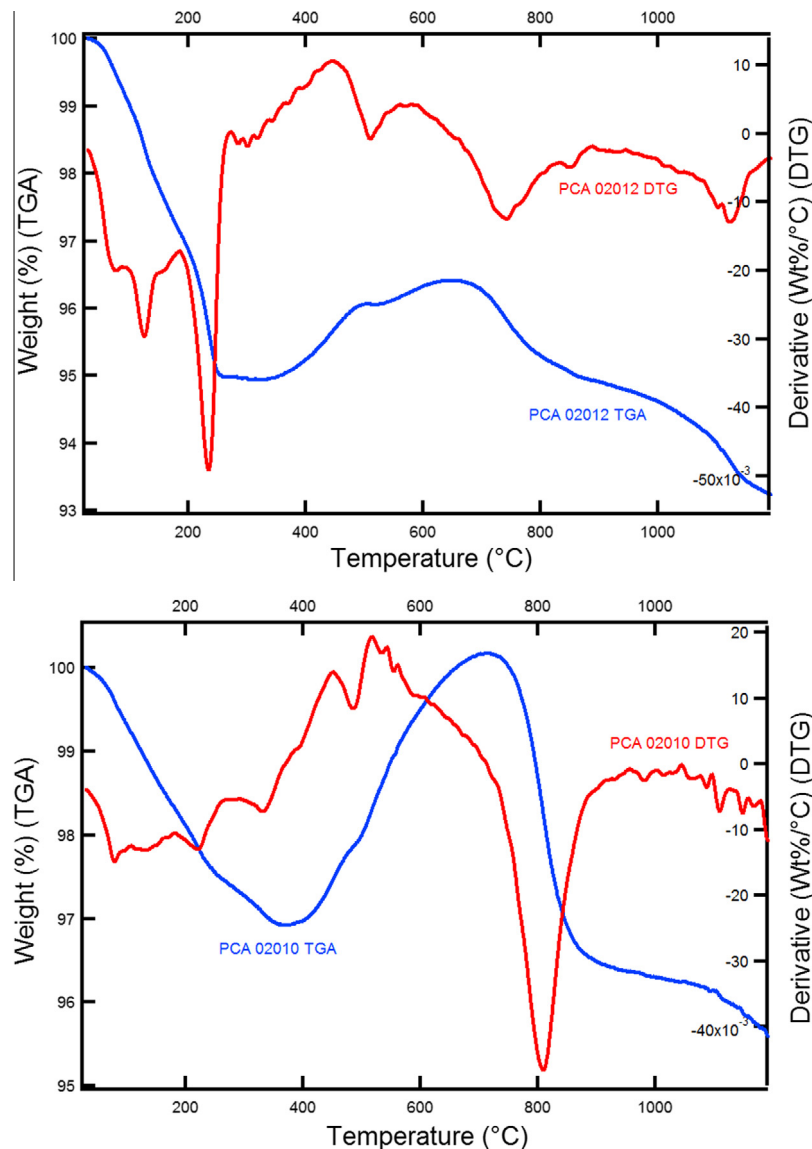


Fig. 11. TGA and DTG curves from 25 to 1200 °C for PCA 02012 and PCA 02010 (heated CMs).

to explain thermal metamorphism of type carbonaceous chondrites type 1 or 2, the radioactive heating hypothesis was until recently overlooked. From coupled dynamic and thermal simulation of meteor orbital evolution, Chaumard et al. (2012) showed that some Near Earth Objects (NEOs) might have been significantly heated (up to >1000 K) during their lifetime. These models were applied to explain the texture of the CK matrix and their relation to CV chondrites. The models might well be applied to explain the peculiar nature of heated CM chondrites, but to date there is no clear argument to favor such a mechanism with regard to shock-wave heating.

4.4. Aqueous alteration of CR chondrites

CR chondrites are petrographically distinct from CI and CM, with typically larger chondrules (Weisberg and Huber, 2007) and their unaltered chondrules have specific oxygen isotopes (Clayton and Mayeda, 1999). The “typical” CR

with usually unaltered glassy mesostasis is less altered than “typical” CM. They also contain a relatively high amount of Fe–Ni metal (around 7–9 vol.% compared to 0.1 vol.% for CM chondrite; Krot et al., 2007). This metal is generally present (up to 45 vol.% of the metal inside the chondrules and 15 vol.% at chondrule margins in chondrules) dominated by Mg-rich phases (Weisberg et al., 1993; Brearley and Jones, 1998; Krot et al., 2007; Schrader et al., 2010). Aqueous alteration has modified CR chondrite mineralogy, and variability is a consequence of fluid circulation (Trigo-Rodríguez et al., 2013). GRO 95577 has been described as CR1 (or equivalent to a CM2.0 in Rubin et al., 2007); on the other hand, MET 00426 and QUE 99177 are considered the least altered CR chondrites where matrix mineralogy shows abundant amorphous silicates, and an elevated concentration of presolar grains (Abreu and Brearley, 2007; Floss and Stadermann, 2009). However, some hydrated phase signatures were identified by IR spectroscopy in the latter samples (Bonal et al., 2013). Indeed, TGA curves

obtained from the 7 CRs studied reveal small mass losses on bulk samples (even mass gain) except for CR1 GRO 95577. This meteorite presents a very different composition and alteration with regards to the CR2 chondrites. The chondrules of GRO 95577 are completely hydrated (Weisberg and Huber, 2007) and are clearly visible on the TGA curves (see Fig. 7). In fact, the TGA and DTG curves of GRO 95577 are similar to those obtained for altered CM chondrites, with a total mass loss (200–900 °C) of around 13 wt.%. This meteorite shares petrographical characteristics with CR chondrites, in particular, Renazzo (Perronnet et al., 2007; Weisberg and Huber, 2007). However, its water content is comparable to that measured typically in CM chondrites. As the latter contain a much higher volume proportion of chondrules (60 vol.% chondrule compared to 30 vol.% in the case of CM chondrites (Krot et al., 2007)), in order to achieve such a high value of water content, a significant proportion of chondrules from GRO 95577 has to be altered.

For the other studied CRs, the mass loss from the bulk rock is below 5 wt.% and together with mass gain, this prevents analysis of water content. For this reason, a matrix-enriched portion of the meteorites was manually prepared by micro-manipulation and analyzed by TGA. For EET 92159 bulk sample, the TGA measured around 2 wt.% mass loss up to 800 °C, whereas there was around 11 wt.% mass loss up to 800 °C for the enhanced matrix sample. For QUE 99177 bulk sample, the mass loss is around 4.5 wt.% up to 700 °C and around 10 wt.% up to 700 °C for the enhanced matrix sample. For MET 00426 bulk sample, the mass loss measured is around 3.8 wt.% up to 500 °C and around 6 wt.% up to 500 °C for the enhanced matrix sample (see Fig. 8). In the three cases, a mass gain is still observed. However, the temperature necessary to produce the mass gain changes for the matrix enhanced sample. Indeed, it occurs at a higher temperature, and almost no mass gain is observed in the case of EET 92159 up to 1000 °C. This suggests that this effect of mass gain is probably related to chondrule mineralogy.

Although it is difficult to estimate how pure the matrix-enriched portion is, it still provides valuable information on the alteration history of CR chondrites. Indeed, the amount of mass loss from 200 to 770 °C from the enriched portion of QUE 99177 (8 wt.%) reveals that a mineral host for water has to be present in the matrix of this sample. IR spectroscopy previously revealed hydration features in QUE 99177 and MET 00426 (Bonafant et al., 2013). Furthermore, measurement of hydration on the matrix-enriched portion by TGA is in reasonable agreement with the estimated value of 5 wt.% by Abreu and Brearley (2010). If the presence of amorphous silicates is confirmed as a major component of the bulk matrix mineralogy in CR chondrites, then these silicates have to be hydrated. Hydrated and amorphous silicates can be produced during the alteration of mafic silicates (e.g. Brearley and Jones, 2002), but as partially altered olivine was not observed, this tends to rule out this scenario. Abreu and Brearley (2010) rather favor a scenario in which pre-existing amorphous silicates are partially hydrated (a gel-like material), and

recrystallisation into phyllosilicates is precluded by a low temperature or the composition of material. After discussing in detail the possible mechanism for the formation of the amorphous silicates found in CR chondrites, Abreu and Brearley (2010) favored a solar nebula context, where disequilibrium condensation precluded the formation of highly crystalline phases. The identification of significant hydration of these amorphous silicates raises the question of the origin of the water incorporated in these phases.

4.5. A comparison of aqueous alteration of the CR, CM and CI matrices

As the chondritic matrix is extremely fine-grained, highly porous and permeable, it reacts readily with water. It will be the first component used to indicate aqueous alteration. Based on the TGA results, it is possible to compare aqueous alteration of the matrix of the various meteorite groups. Fig. 12 presents a comparison of the hydrogen mass balance in the matrix of CR, CM and CI chondrites (EET 92159, QUE 97990, and Orgueil, respectively). For the CI chondrite, as this meteorite group is almost entirely devoid of chondrule-like material, bulk meteorite measurements can therefore be seen as representative of the matrix. Orgueil is also a breccia and show some fine-scale heterogeneity (Morlok et al., 2006; Barrat et al., 2012). CM chondrite, QUE 97990 was selected for the present comparison because the chondrules are reported to be almost anhydrous and hydrations mainly occur in the matrix (Rubin et al., 2007). To obtain an estimate of matrix hydration from bulk meteorite measurement, a 70 vol.% proportion of the matrix is used as well as a chondrule/matrix density ratio of 1.7 (*i.e.* the matrix represents 55 wt.% of the CM chondrites). For CR chondrites, enhanced matrix measurement is used. In the case of EET 92159, 2.3 wt.% of volatile elements have been measured in the bulk and 11.2 wt.% in the matrix-enriched part. There is therefore a factor of 5 in the mass loss between bulk CR and the matrix. Using the hypothesis of 35 vol.% matrix (density typically around 2), 60 vol.% chondrule (density typically 3.4) and 5 vol.% metal (density typically around 8) (Krot et al., 2007), the proportion of matrix is thus around 22 wt.%. As a consequence, the factor of five differences between the TGA measurement of the matrix-enriched portion and bulk rock measurement is in good agreement with the matrix being the major host of aqueous alteration products.

Comparison between Orgueil and the present estimate for the matrix of the CM chondrite QUE 97990 reveals a first-order mass loss similarity. However, small differences are found, of about 1.1 wt.% in the case of phyllosilicate content. These differences are within the uncertainties due to matrix mass proportion estimates and possible minor contributions to mass loss from other components (*i.e.* sulfides). The modal mineralogy of Orgueil reveals that serpentines constitute around 71 wt.% of the matrix (Bland et al., 2004). Based on a typical mass loss of 13 wt.% attributed to the phyllosilicate standards (Appendix B.1) we can deduce from TGA analysis that phyllosilicates constitute around 90 wt.% of Orgueil. Orgueil is highly brecciated, with abundant clastic matrix around fragments (Endreß and Bischoff, 1993;

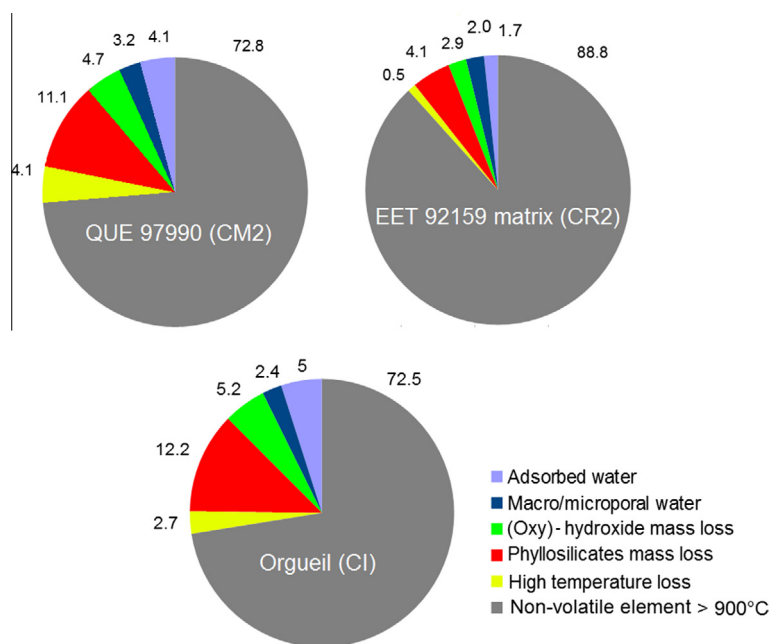


Fig. 12. Pie charts of volatile and non-volatile elements of the matrix of 3 groups of meteorites (CM, CR and CI). Values are in wt.%. The CM values were normalised and the CR values were measured by TGA.

Morlok et al., 2006). Orgueil contains some fine grain phyllosilicates with clear evidence of alteration rim around pyrrhotite as a result of the brecciation degree (Endreß and Bischoff, 1996). Endreß and Bischoff (1996) propose a link between the degree of aqueous alteration and degree of brecciation.

Concerning the CM QUE 97990 and the TGA data of Mg-rich chrysotile, it was found that phyllosilicates constitute around 85 wt.% of the matrix. The similarity in the amount of phyllosilicates of the “least” altered CM QUE 97990 and Orgueil confirms that the petrologic subtype and qualification of aqueous alteration in CMs are only correlated with the alteration of chondrules, and that matrix hydration occurred early in the hydration sequence.

If CI and CM chondrites show similarity in their mass losses when comparing TGA data from their matrices, the calculation for the CR EET 92159 reveals a much lower mass loss. In fact, about 4.1 wt.% mass loss is attributed to phyllosilicates, which is much lower than 11.1 and 12.2 wt.% for QUE 97990 and Orgueil, respectively. If the mass loss between 400–770 °C is due to OH bonded in a phyllosilicate, so a typical proportion of 32 wt.% is found (using a mass loss of 13 wt.% for serpentine). Abreu and Brearley (2010) suggest that this mass loss could be due to the presence of partially-hydrated amorphous silicates in the CR matrix. The lower amount of water in the CR chondrite matrix with regards to the CI and CM matrices cannot be related to a heating event since amorphous silicates are likely to recrystallize upon moderate heating (Roskosz et al., 2011). More recently Trigo-Rodríguez et al. (2013) showed that EET 92159 contains many unequilibrated components and that this CR chondrite experienced aqueous alteration on the parent body. They propose an alteration by water of pyrrhotite and metal

grains, mobilizing Fe and S elements to produce some sulfide rich rims and magnetite. Based on these results, the petrologic subtype of CR2 EET 92159 could be between 2.6 and 3.0, and the intensity of aqueous alteration of the matrix of CM 2 QUE 97990 and CI 1 Orgueil is very similar. Therefore, strictly speaking, the petrologic type of the matrix could be the same. This petrologic type for aqueous alteration is based on the meteorite bulk. However, CI, CR and CM chondrites have different compositions and matrix/chondrule proportions and brecciation effects could produce heterogeneities in the alteration degrees of the same chondrites. Due to the efficiency of matrix alteration, the petrologic type for aqueous alteration is strongly dependent on the proportion of the chondrules. If the petrologic type represents the aqueous alteration experienced in terms of temperature, quantity of water on the parent body or time, comparing the CI, CM and CR could be difficult due to this difference in matrix/chondrule ratio.

5. CONCLUSION

In the present study, TGA and IR spectroscopy were performed on 26 CMs and 7 CRs in order to quantify the extent of aqueous alteration experienced by these groups of chondrites. Several conclusions have been drawn.

Firstly, the hydrogen quantity in carbonaceous chondrites can be inferred from TGA as different hosts: (i) weakly-bonded H₂O (loss between 25 and 200 °C), (ii) H₂O in hydroxides (200–400 °C), (iii) -OH from phyllosilicates (400–770 °C) and (iv) a high T loss (calcium carbonates and sulfates, 770–900 °C).

Secondly, the amount of -OH within phyllosilicates correlates with the -OH related IR absorptions measured in transmission mode. It also correlates with the scale of aque-

ous alteration as established by Rubin et al. (2007) and with the modal phyllosilicate abundance found by Howard et al. (2009, 2011).

Thirdly, the phyllosilicate –OH budget within “regular” CM (not described as heated) varies between 6.1 and 12.9 wt.% for QUE 97990 and ALH 83100, respectively. Simple calculation based on matrix/chondrule proportions in CM chondrites confirms that these variations are due to the progressive hydration of chondrules.

Fourthly, PCA 02010 and PCA 02012 are unusual CM chondrites characterized by a much lower estimated amount of H₂O. This can be interpreted as resulting from a dehydration event. These samples are likely heated CM chondrites, having experienced a short duration high-temperature event.

Fifthly, the abundance of dehydroxylation of an oxyhydroxide (e.g. ferrihydrite, goethite) was measured by TGA, its variation being comprised between 1 wt.% for ALH 83100 and 4.3 wt.% for LEW 85311. The origin of these phases is not yet well understood. They could come from the parent body or from terrestrial weathering processes.

Finally, CR1 and CM2 chondrites are altered to a similar extent with a total mass loss around 19 wt.%. In the case of the studied CR2, even for samples described as very pristine (i.e. MET 00426 and QUE 99177), significant hydration of the matrix was observed. This suggests that the silicates that constitute the matrices of these samples are hydrated. The origin of these phases, however, remains enigmatic but some evidences points toward a parent body hydration process.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Meteorite Working Group and the Antarctic Meteorite Research Program are acknowledged for providing the samples. Funding and support from CNES, the Programme National de Planétologie as well as Grant ANR-10-JCJC-0505-01 from the Agence Nationale de la Recherche are acknowledged. We are very grateful to Ashley King, Alan Rubin, an anonymous reviewer and Sara Russell, the associate editor for their extensive work that greatly benefited to this manuscript.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.034>.

REFERENCES

- Abreu N. M. and Brearley A. J. (2007) Unique graphite and amphibole-rich clast in QUE 99177: an extensively metamorphosed xenolith in a pristine CR3 chondrite. *Lunar Planet. Sci.* **38**, #2419 (abstr.).
- Abreu N. M. and Brearley A. J. (2010) Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1146–1171.
- Akai J. (1992) T–T–T diagram of serpentine and saponite and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites. In: *Proc. NIPR Symp. Antarct Meteorit.* vol. **5**, pp. 120–135.
- Albarède F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* **461**, 1227–1233.
- Alexander C. M. O., Bowden R., Fogel M. L., Howard K. T., Herd C. D. K. and Nittler L. R. (2012) The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science* **337**, 721–723.
- Alexander C. M. O., Howard K. T., Bowden R. and Fogel M. L. (2013) The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 244–260.
- Barber D. (1981) Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 945–970.
- Barrat J. A., Zanda B., Moynier F., Bollinger C., Liorzou C. and Bayon G. (2012) Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **83**, 79–92.
- Barshay S. S. and Lewis J. S. (1976) Chemistry of primitive solar material. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **14**, 81–94.
- Beck P., Ferroir T. and Gillet P. (2007) Shock-induced compaction, melting, and entrapment of atmospheric gases in Martian meteorites. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L01203.
- Beck P., De Andrade V., Orthous-Daunay F.-R., Veronesi G., Cotte M., Quirico E. and Schmitt B. (2012) The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 305–316.
- Beck P., Garenne A., Quirico E., Bonal L., Montes-Hernandez G., Moynier F. and Schmitt B. (2014) Transmission infrared spectra (2–25µm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV-CK, CR, C2 ungrouped): mineralogy, water, and asteroidal processes. *Icarus* **229**, 263–277.
- Bischoff A., Scott E. R. D., Metzler K. and Goodrich C. A. (2006) Nature and Origins of Meteoritic Breccias. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.). University of Arizona Press, Tucson, pp. 679–712.
- Bland P. A. (2006) Terrestrial weathering rates defined by extraterrestrial materials. *Ext. Abstr. Present. 7th Symp Geochem. Earths Surf. GES-7 7th Symp Geochem. Earths Surf.* **88**, 257–261.
- Bland P. A., Sexton A. S., Jull A. J. T., Bevan A. W. R., Berry F. J., Thornley D. M., Astin T. R., Britt D. T. and Pillinger C. T. (1998) Climate and rock weathering: a study of terrestrial age dated ordinary chondritic meteorites from hot desert regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3169–3184.
- Bland P. A., Cressey G. and Menzies O. N. (2004) Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 3–16.
- Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J. B. W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S., McComb D. W. and Benedix G. K. (2009) Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: high porosity ≠ high permeability. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 559–568.
- Bonal L., Alexander C. M. O., Huss G. R., Nagashima K., Quirico E. and Beck P. (2013) Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 111–133.
- Brearley A. J. (1997) Disordered biopyriboles, amphibole, and talc in the Allende meteorite: products of nebular or parent body aqueous alteration? *Science* **276**, 1103–1105.
- Brearley A. J. (2006) The action of water. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. R. P. Binzel, D. S. Lauretta and J. H. Y. McSween). The University of Arizona Press, Tucson, pp. 587–623.
- Brearley A. J. and Jones R. H. (1998) Chondritic meteorites in planetary materials. In *Reviews in Mineralogy*, vol. 36 (ed. J. J. Papike). Mineralogical Society of America, Washington, DC.

- Brearely A. J. and Jones C. L. (2002) Aqueous alteration of FeO-rich olivine: insights from experimental alteration of Allende. In *65 Th Annu. Meet. Meteorit.-Soc.*, #5188 (abstr.).
- Britt D. T. and Consolmagno G. J. (2000) The porosity of dark meteorites and the structure of low-albedo asteroids. *Icarus* **146**, 213–219.
- Browning L. B., McSween, Jr., H. Y. and Zolensky M. E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621–2633.
- Browning L., McSween H. Y. and Zolensky M. E. (2000) On the origin of rim textures surrounding anhydrous silicate grains in CM carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1015–1023.
- Bunch T. E. and Chang S. (1980) Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1543–1577.
- Burns R. G. (1993) Rates and mechanisms of chemical weathering of ferromagnesian silicate minerals on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4555–4574.
- Burns R. G., Burbine T. H., Fisher D. S. and Binzel R. P. (1995) Weathering in Antarctic H and CR chondrites: quantitative analysis through Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics* **30**, 625–633.
- Chaumard N., Devouard B., Delbo M., Provost A. and Zanda B. (2012) Radiative heating of carbonaceous near-Earth objects as a cause of thermal metamorphism for CK chondrites. *Icarus* **220**, 65–73.
- Che C., Glotch T. D., Bish D. L., Michalski J. R. and Xu W. (2011) Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals. *J. Geophys. Res.* **116**, E5.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Cloutis E. A., Hiroi T., Gaffey M. J., Alexander C. M. O' D. and Mann P. (2011a) Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 1. CI chondrites. *Icarus* **212**, 180–209.
- Cloutis E. A., Hudon P., Hiroi T., Gaffey M. J. and Mann P. (2011b) Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 2. CM chondrites. *Icarus* **216**, 309–346.
- Dauphas N. (2000) The late asteroidal and cometary bombardment of earth as recorded in water deuterium to protium ratio. *Icarus* **148**, 508–512.
- de Leuw S., Rubin A. E., Schmitt A. K. and Wasson J. T. (2009) ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of carbonates in CM chondrites: implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7433–7442.
- Endreß M. and Bischoff A. (1993) Mineralogy, degree of brecciation, and aqueous alteration of CI chondrites Orgueil, Ivuna, and Alais. *Meteoritics* **28**, 345–346.
- Endreß M. and Bischoff A. (1996) Carbonates in CI chondrites: clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 489–507.
- Floss C. and Stadermann F. (2009) Auger Nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2415–2440.
- Fujiya W., Sugiura N., Hotta H., Ichimura K. and Sano Y. (2012) Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates. *Nat. Commun.* **3**, 627.
- Fujiya W., Sugiura N., Sano Y. and Hiyagon H. (2013) Mn–Cr ages of dolomites in CI chondrites and the Tagish Lake ungrouped carbonaceous chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 130–142.
- Gounelle M. and Russell S. S. (2005) On early solar system chronology: implications of an heterogeneous spatial distribution of ^{26}Al and ^{53}Mn . *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3129–3144.
- Grossman L. and Larimer J. W. (1974) Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys.* **12**, 71.
- Guggenheim S. and Van Gross A. F. K. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clay Clay Mineral.* **45**, 433–443.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Hanowski N. P. and Brearely A. J. (2000) Iron-rich aureoles in the CM carbonaceous chondrites, Murray, Murchison and Allan Hills 81002: evidence for in situ aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1291–1308.
- Hanowski N. P. and Brearely A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518.
- Herd C. D. K., Blinova A., Simkus D. N., Huang Y., Tarozo R., Alexander C. M. O., Gyngard F., Nittler L. R., Cody G. D., Fogel M. L., Kebukawa Y., Kilcoyne A. L. D., Hilts R. W., Slater G. F., Glavin D. P., Dworkin J. P., Callahan M. P., Elsila J. E., De Gregorio B. T. and Stroud R. M. (2011) Origin and evolution of prebiotic organic matter as inferred from the Tagish lake meteorite. *Science* **332**, 1304–1307.
- Hiroi T., Pieters C. M., Zolensky M. E. and Lipschutz M. E. (1993) Evidence of thermal metamorphism on the C, G, B, and F asteroids. *Science* **261**, 1016–1018.
- Hiroi T., Zolensky M. E., Pieters C. M. and Lipschutz M. E. (1996) Thermal metamorphism of the C, G, B, and F asteroids seen from the 0.7 μm , 3 μm , and UV absorption strengths in comparison with carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 321–327.
- Hoppe P., MacDougall D. and Lugmair G. W. (2007) High spatial resolution ion microprobe measurements refine chronology of carbonate formation in Orgueil. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 1309–1320.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2009) Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576–4589.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2011) Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2735–2751.
- Hutcheon I. D. and Phinney D. L. (1996) Radiogenic $^{53}\text{Cr}^*$ in Orgueil carbonates: chronology of aqueous activity on the CI parent body. *Lunar Planet. Sci.* **27**, #1289 (abstr.).
- Jenniskens P., Fries M. D., Yin Q. Z., Zolensky M., Krot A. N., Sandford S. A., Sears D., Beauford R., Ebel D. S., Friedrich J. M., Nagashima K., Wimpenny J., Yamakawa A., Nishiizumi K., Hamajima Y., Caffee M. W., Welten K. C., Laubenstein M., Davis A. M., Simon S. B., Heck P. R., Young E. D., Kohl I. E., Thiemens M. H., Nunn M. H., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Cahill T. A., Lawton J. A., Barnes D., Steele A., Rochette P., Verosub K. L., Gattacceca J., Cooper G., Glavin D. P., Burton A. S., Dworkin J. P., Elsila J. E., Pizzarello S., Oglione R., Schmitt-Kopplin P., Harir M., Hertkorn N., Verchovsky A., Grady M., Nagao K., Okazaki R., Takechi H., Hiroi T., Smith K., Silber E. A., Brown P. G., Albers J., Klotz D., Hankey M., Matson R., Fries J. A., Walker R. J., Puchtel I., Lee C. T. A., Erdman M. E., Eppich G. R., Roeske S., Gabelica Z., Lerche M., Nuevo M., Girten B. and Worden S. P. (2012) Radar-enabled recovery of the Sutter's Mill meteorite, a carbonaceous chondrite regolith breccia. *Science* **338**, 1583–1587.

- Jull A. J., Donahue D. and Linick T. (1989) Carbon-14 activities in recently fallen meteorites and Antarctic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2095–2100.
- Krot A. N., Keil K., Scott E. R. D., Goodrich C. A. and Weisberg M. K. (2007) Classification of meteorites. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
- Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriac R., Findling N. and Toche F. (2012) Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth* **347**, 62–72.
- Lewis J. S. (1972) Low temperature condensation from the solar nebula. *Icarus* **16**, 241–252.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofo M. and Burchell M. J. (2011) Microstructure of calcite in the CM2 carbonaceous chondrite LON 94101: Implications for deformation history during and/or after aqueous alteration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**, 289–298.
- Malavergne V., Guyot F., Benzerara K. and Martinez I. (2001) Description of new shock-induced phases in the Shergotty, Zagami, Nakhla and Chassigny meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 1297–1305.
- Malvoisin B., Austrheim H., Malthe-Sørenssen A. and Glodny J. (2012) Deformation-related alteration of basaltic clasts during deep burial in sedimentary basins. *Chem. Geol.* **322–323**, 47–67.
- Martin B. and Fyfe W. S. (1970) Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem. Geol.* **6**, 185–202.
- McSween, Jr, H. Y. (1979) Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1761–1770.
- Morbideilli A., Chambers J., Lunine J. I., Petit J. M., Robert F., Valsecchi G. B. and Cyr K. E. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1309–1320.
- Morlok A., Bischoff A., Stephan T., Floss C., Zinner E. and Jessberger E. K. (2006) Brecciation and chemical heterogeneities of CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5371–5394.
- Nakamura T. (2005) Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **100**, 260–272.
- Nakato A., Brearley A. J., Nakamura T., Noguchi T., Ahn I., Lee J. I., Matsuoka M. and Sasaki S. (2013) PCA 02012: a unique thermally metamorphosed carbonaceous chondrite. *Lunar Planet. Sci.* **44**, #2708 (abstr.).
- Noguchi T. (1994) Petrology and mineralogy of the Coolidge meteorite (CV4). In *Proc. NIPR Symp. Antarctic Meteorit.*, vol. **7**, pp. 42–72.
- Perronnet M., Berger G., Zolensky M. E., Toplis M. J., Kolb V. M. and Bajadic M. (2007) The aqueous alteration of CR chondrites: experiments and geochemical modeling. *Lunar Planet. Sci.* **57**, #1338 (abstr.).
- Prinn R. G. and Fegley B. J. (1989) Solar nebula chemistry: origin of planetary, satellite, and cometary volatile. In *Planetary and Satellite Atmospheres: Origin and Evolution* (eds. S. K. Atreya, J. B. Pollack and M. S. Mathews). The University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 78–136.
- Quirico E., Garenne A., Beck P., Flandinet L., Bonal L. and Montagnac G. (2013) Collisions-induced thermal metamorphism in CM chondrites as revealed by organic matter. In *76th Annu. Meet. Meteorit.-Soc.*, #5132 (abstr.).
- Roskosz M., Gillot J., Capet F., Roussel P. and Leroux H. (2011) A sharp change in the mineralogy of annealed protoplanetary dust at the glass transition temperature. *Astron. Astrophys.* **529**, A111.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.
- Schrader D. L., Connolly H. C. and Lauretta D. S. (2010) On the nebular and aqueous signatures in the CR chondrites. *Lunar Planet. Sci.* **41**, #1262 (abstr.).
- Tomeoka K. and Buseck P. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1988) Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1627–1640.
- Tomeoka K., McSween H. Y. and Buseck P. R. (1989) Mineralogical alteration of CM carbonaceous chondrites: a review. *Antarct. Meteor. Res.* **2**, 221.
- Tomeoka K., Yamahana Y. and Sekine T. (1999) Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3683–3703.
- Toppani A., Robert F., Libourel G., de Donato P., Barres O., d' Hendecourt L. and Ghanbaja J. (2005) A “dry” condensation origin for circumstellar carbonates. *Nature* **437**, 1121–1124.
- Trigo-Rodríguez J. M. and Blum J. (2009) The effect of aqueous alteration and metamorphism in the survival of presolar silicate grains in chondrite. *Publ. Astron. Soc. Austr.* **26**, 289–296.
- Trigo-Rodríguez J. M. and Martin-Toress F. J. (2012) Clues on the importance of comets in the origin and evolution of the atmospheres of titan and earth. *Planet. Space Sci.* **60**, 3–9.
- Trigo-Rodríguez J. M., Rubin A. E. and Wasson J. T. (2006) Non-nebular origin of dark mantles around chondrules and inclusions in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1271–1290.
- Trigo-Rodríguez J. M., Moyano-Camero C. E., Mestres N., Fraxedas J., Zolensky M. E., Nakamura T. and Martins Z. (2013) Evidence for extended aqueous alteration in CR carbonaceous chondrites. *Lunar Planet. Sci.* **44**, #1929 (abstr.).
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2012) Replacement of olivine by serpentine in the carbonaceous chondrite Nogoya (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 117–135.
- Weisberg M. K. and Huber H. (2007) The GRO 95577 CR1 chondrite and hydration of the CR parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 1495–1503.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1993) The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1567–1586.
- Zolensky M. and McSween Jr. H. Y. (1988) Aqueous alteration. In *Meteorites and the early solar system* (eds. Kerridge, J.F. and Matthews M.S.). The University of Arizona Press, Tucson, AZ, pp. 114–143.
- Zolensky M., Barrett R. and Browning L. (1993) Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3123–3148.

2.1.2 La décomposition des phyllosilicates

Nous avons observé que les phyllosilicates riches en magnésium se décomposent à plus haute température. C'est le cas pour l'antigorite $((Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4)$ qui se décompose vers 750 °C ou la chrysotile $((Mg)_3Si_2O_5(OH)_4)$ qui se décompose vers 640°C et 740°C. A l'inverse les phyllosilicates riches en fer se décomposent à plus basse température. La greenalite $((Fe)_{2-3}Si_2O_5(OH)_4)$ se décompose vers 520°C et la cronstedtite $(Fe_2^{2+}Fe_3^{3+}(SiFe^{3+}O_5)(OH)_4)$ vers 420 et 530°C. Posant le postulat que la matrice est la première partie d'une chondrite à s'altérer, qu'elle est principalement constituée de phyllosilicates riches en fer, que les chondres, eux, sont riches en magnésium et que, pour les CMs faiblement altérées (type 2.6), les chondres sont anhydres, on peut s'attendre à ce que pratiquement toute la déshydroxylation des CMs de type 2.6 se fasse en dessous de 600 °C. De même on peut s'attendre à ce que l'altération progressive des chondres s'observe sur les courbes thermogravimétriques par une augmentation de la température de déshydroxylation au dessus de 600 °C. Nous avons alors décomposé la perte due aux phyllosilicates en deux parties, une perte entre 400 et 600 °C interprétée comme une déshydroxylation de phyllosilicates riches en fer et une perte entre 600 et 770 °C interprétée comme une déshydroxylation de phyllosilicates riches en magnésium. La figure 2.4 présente la proportion massique de déshydroxylation qui serait due aux phyllosilicates riches en magnésium par rapport à la perte de masse totale associée aux phyllosilicates.

Météorite	% OH	% OH magnésien	Météorite	% OH	% OH magnésien
ALH 83100	12,9	35.9	LEW 85311	5,8	34.3
ALH 84029	12,3	31.8	LEW 85312	5,5	30.8
ALH 84033	4	33.1	LEW 87022	8,1	26.7
ALH 84044	11,7	30.1	LEW 90500	8,1	25.0
DOM 03183	8,9	27.1	LON 94 101	7,1	30.9
DOM08033	11,6	32.5	MAC 88100	10,5	35.3
EET83355	2,7	70.1	MCY 05230	7,3	33.5
EET 87522	4,6	37.7	MET 01070	9,7	33.6
EET 96029	4,5	36.4	MIL 07700	4,8	40.3
LAP 02333	6,3	30.3	QUE 97990	6,1	27.6
LAP 02336	5,3	29.6	WIS 91600	7,4	44.7
LAP 03718	6,2	29.4			

Figure 2.4: Quantité massique relative des -OH dans les phyllosilicates et leur proportion de phase hydratée magnésienne.

Il n'apparaît aucune relation entre la quantité d'eau et la proportion associée aux phyllosilicates magnésiens. Cela peut s'expliquer par un mélange des phases magnésiennes et ferreuses, la matrice ne contient pas exclusivement des phyllosilicates de fer et inversement. Même si aucune corrélation n'est observée, il apparaît cependant une évidence : on observe une plus grande perte de masse entre 600 et 770°C pour les météorites qui ont chauffé. C'est le cas notamment pour EET 83355, WIS 91600, MIL 07700, EET 87522 et EET 96029. Ces cinq météorites possèdent

la plus grosse proportion de pertes de masse entre 600 et 770°C variant de 36% à 70% et sont également considérées comme des météorites ayant chauffées (Alexander et al., 2013, Quirico et al., 2013). Le maximum, très éloigné des autres, étant de 70% pour EET 83355 qui présente de loin le plus gros métamorphisme thermique observé par spectroscopie Raman pour notre série de CM (Quirico *et al.*, 2013). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le métamorphisme thermique altère plus facilement la matrice que les chondres, la proportion de phyllosilicates dans la matrice diminuant plus fortement, cela augmente la proportion relative de phyllosilicates de magnésium contenus dans les chondres.

A l'inverse il est également observé qu'aucune météorite fortement hydratée ne possède une perte de masse relative entre 600 et 770 °C inférieure à 30%. La réciproque n'est cependant pas vraie, certaines météorites faiblement hydratées possèdent une perte de masse relative variant de 25 à 35% (en excluant les 5 présentées ci dessus). Cette importante variation pour les météorites faiblement hydratées pourrait s'expliquer par les deux scénarii qui entraînent une quantité d'eau faible : 1) un faible épisode d'altération aqueuse entraînant peu de formation de phases secondaires, 2) un évènement thermique effaçant les phases secondaires produites suite à l'altération aqueuse. On peut supposer que les météorites avec une très faible teneur en eau mais relativement forte teneur en -OH magnésien appartiennent au cas 2 alors que les météorites faibles dans les deux catégories appartiennent au cas 1.

Ceci peut expliquer également la non corrélation observée entre la quantité d'eau et la proportion de phyllosilicates magnésiens. Une autre explication résulte dans le mélange de phyllosilicates de fer et de magnésium. Lors d'un enrichissement en magnésium de la matrice (Howard *et al.*, 2011), cela augmente sa stabilité thermique et inversement avec un enrichissement en fer dans les phyllosilicates magnésiens. Il devient alors plus délicat de séparer les différentes proportions. Cela nécessiterai un étude plus approfondie des courbes thermogravimétriques avec une décomposition des phases minéralogiques plus précise.

2.2 Le fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique consiste en un partitionnement inégal des isotopes d'un élément chimique entre plusieurs phases durant un processus physico-chimique. Les isotopes d'un même élément possèdent des propriétés physiques différentes dues à leurs masses et structures différentes. Les isotopes sont des traceurs de la formation initiale ainsi que des processus secondaires de notre système solaire. Les isotopes de l'oxygène sont particulièrement étudiés dans les sciences planétaires car l'oxygène est un élément majeur des composés solides et gazeux de la nébuleuse solaire. De plus, il est associé à la molécule d'eau ce qui offre une forte contribution pour comprendre l'origine de l'eau sur Terre.

Les variations de la proportion des isotopes d'oxygène sont très importantes pour com-

prendre les processus de formation du système solaire (Clayton, 1993). Pratiquement tous les matériaux terrestres suivent une ligne de fractionnement isotopique dépendant de la masse, ce qui n'est pas le cas des matériaux météoritiques. Ceci est un indicateur de formation et d'évolution très différente. Le principal isotope de l'oxygène est ^{16}O qui aurait été produit dans une étoile massive supérieure à 10 masses solaires, tandis que ^{17}O aurait été produit dans une étoile beaucoup plus petite et ^{18}O dans une étoile bien plus grosse (Prantzos *et al.*, 1996). On pense que 25% de l'oxygène se trouvait sous forme de minéraux solides anhydres et 75% sous forme de molécule gazeuse CO et H₂O (Clayton, 2007). La question majeure qui se pose actuellement est de savoir si le réservoir d'oxygène était hétérogène de base ou si il s'est fractionné. Cette question a des impacts direct sur les processus secondaires ainsi que sur l'origine de l'eau. L'interrogation porte également sur la similarité ou la différence isotopique des phases gazeuses et solides. Il se peut aussi que cette variation isotopique soit d'origine extra-système solaire, qu'il y ai de multiples réservoirs d'oxygène ou que l'isotopie des réservoirs varie avec le temps (Manian *et al.*, 1934; Wasson, 2000). Dans le cas de la répartition initiale primaire, les modèles présentent deux cas :

- Une répartition différente des isotopes entre le gaz et la poussière, la poussière étant enrichie en ^{16}O (Clayton *et al.*, 1977).
- Le gaz fut appauvri en ^{16}O par photodissociation mais pas la poussière (Yurimoto & Kuramoto, 2002). La photodissociation UV de la molécule CO met en évidence les réactivités chimiques différentes dues à ces isotopes (Van Dishoeck & Black, 1988). Le taux de dissociation varie avec l'isotopie et pourrait donc entraîner cette différence isotopique entre le gaz et la poussière (Yurimoto & Kuramoto, 2002).

Les isotopes des CAIs montrent une importante variation sur la ligne de fractionnement (figure 2.5) en fonction des minéraux. Les plus réfractaires, les spinels, sont enrichis en ^{16}O . Il se pourrait que ce soit la proportion isotopique primaire du gaz nébulaire (Clayton *et al.*, 1977).

Dans le cas des CMs, les phases minéralogiques résultent de différents processus chimiques mélangeant des phases à haute température et des phases hydratées à basse température. Ces phases minéralogiques hydratées sont généralement enrichies en isotopes lourds. La figure 2.6 indique que la matrice des CMs est enrichie en isotopes lourds comparée à la roche totale. Les CMs sont composées d'un mélange hétérogène de silicates anhydres riches en ^{16}O et de minéraux pauvres en ^{16}O (Clayton & Mayeda, 1984). Le réservoir aqueux qui aurait altéré les CMs serait donc enrichi en isotopes lourds.

Les isotopes de l'oxygènes des CIs semblent moins fractionnés et plus proches de la ligne de fractionnement terrestre. Ces météorites semblent cependant ne pas avoir atteint l'équilibre isotopique : certains matériaux comme la magnétite sont très riches en ^{17}O (Clayton & Mayeda, 1999). Le fractionnement des CRs est proche des CMs : un mélange hétérogène de silicates anhydres riches en ^{16}O et de minéraux pauvres en ^{16}O dans la matrice. Leur ligne de fractionne-

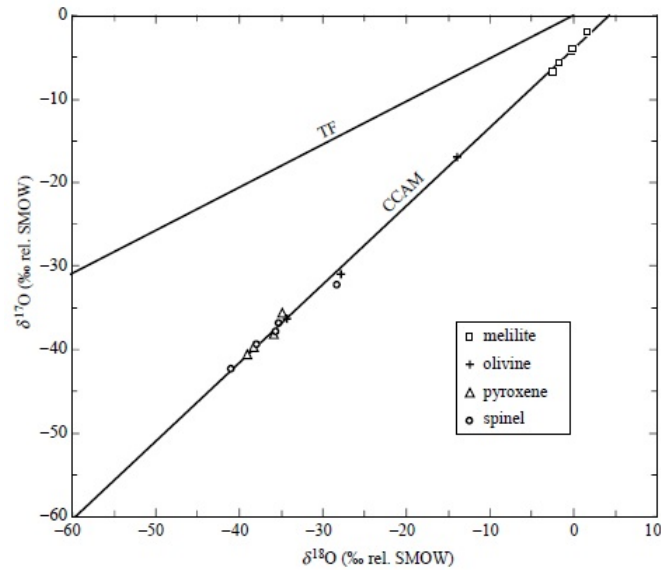


Figure 2.5: Composition isotopique de l'oxygène des minéraux de CAIs d'Allende (Clayton *et al.*, 1977)

ment se situe entre la ligne de fractionnement terrestre et la ligne de fractionnement des CMs.

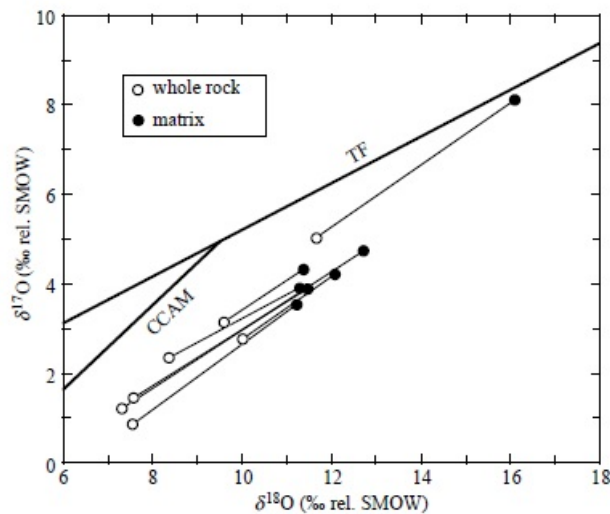


Figure 2.6: La matrice des CMs est enrichie en isotopes lourds comparée à la roche totale (Clayton and Mayeda, 1999)

Sur cette base, le modèle de Clayton & Mayeda (1999) indique que l'altération aqueuse s'est produite dans un système fermé à une température d'environ 0-25°C avec un ratio eau/roche aux alentours de 0,4-0,6. Ce modèle permet aussi de calculer la composition isotopique du réservoir et donc d'estimer celle du gaz nébulaire. Ils émettent également l'hypothèse d'un réservoir commun pour les CMs et CRs. Ils proposent également que la variation isotopique des météorites est due à la variation de l'intensité de l'altération aqueuse, les météorites s'enrichissent en ^{17}O et ^{18}O avec la progression de l'altération. Cette relation est principalement basée sur le fait que

la matrice et les minéraux secondaires sont plus riches en isotopes lourds (Clayton & Mayeda, 1999; Choi *et al.*, 2000; Rowe *et al.*, 1994).

Cependant ce modèle approxime les CMs et CRs comme un mélange de deux composants : des olivines et pyroxènes primaires et des phyllosilicates dans la matrice. Or les CMs présentent justement une forte diversité d'altération qui peut difficilement être approximée comme ceci. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre les phyllosilicates ou la quantité d'eau et les isotopes de l'oxygène Alexander *et al.* (2013). Une explication possible résulterait d'un biais dû à la formation de phases anhydres lors de l'altération aqueuse (e.g. oxydes). Ces phases anhydres participeraient donc au bilan isotopique et non au bilan de la quantité d'eau. Sur cette idée Sutton *et al.* (2013) appliquent une correction sur la quantité d'eau mesurée afin de refléter la quantité initiale qui aurait servi à former des phases anhydres. Dans notre cas, nous avons également comparé notre quantification d'eau dans les phyllosilicates mesurée par analyse thermogravimétrique avec les isotopes de l'oxygène et n'avons pas observé de lien direct. Les figures 2.7 et 2.8 présentent la relation entre ^{17}O et l'abondance d'eau/phyllosilicates des chondrites CMs.

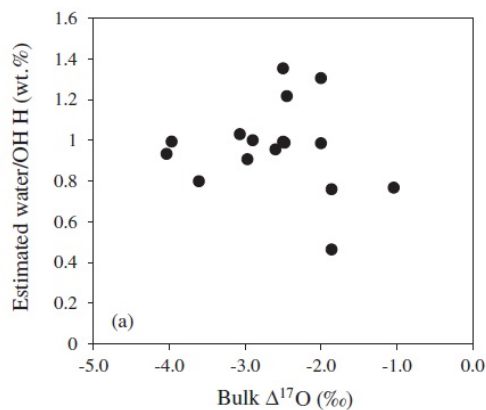


Figure 2.7: Relation entre l'isotope ^{17}O et la teneur en eau des CMs (Alexander *et al.*, 2013)

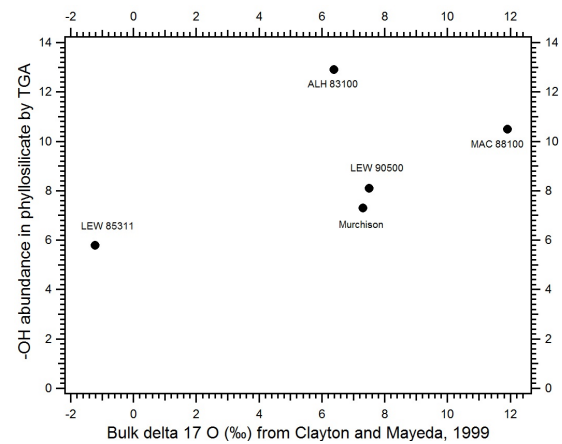


Figure 2.8: Relation entre l'isotope ^{17}O et l'abondance -OH des phyllosilicates des CMs mesurée par ATG

Le métamorphisme thermique va également jouer un rôle important dans le fractionnement isotopique. Il provoque un fractionnement isotopique dans le même sens que l'altération aqueuse, augmentant la proportion d'isotopes lourds par une redistribution et recristallisation des isotopes dans les phases minéralogiques. Ce fractionnement dépendant de la masse, serait dû à la perte d'eau la plus légère, c'est à dire H_2^{16}O Valley (1986).

Chapitre Trois

La spectroscopie XANES des chondrites carbonnées

Sommaire

3.1	La spéciation du fer dans les chondrites	72
3.1.1	Équilibre rédox du fer	72
3.1.2	La diversité entre les familles de chondrites	74
3.2	La spectroscopie d'absorption par rayon X	81
3.2.1	L'absorption	82
3.2.2	Les couches électroniques	82
3.2.3	L'effet photoélectrique	84
3.3	La ligne synchrotron	85
3.3.1	Le Faisceau	85
3.3.2	La ligne de mesure	85
3.4	L'analyse des spectres	87
3.4.1	Les variations spectrales	87
3.4.2	Les échantillons	88
3.4.3	La combinaison linéaire	90
3.4.4	Le XANES au pré-seuil K	92
3.4.5	Le saut	100
3.4.6	La raie blanche	102
3.4.7	Comparaison des méthodes utilisées	104
3.5	L'état rédox du fer dans les chondrites	106
3.6	L'état rédox du fer dans les chondrites de types 1 et 2	109
3.6.1	L'état rédox du fer des CMs	109
3.6.2	L'effet du métamorphisme de choc sur le degré rédox	117
3.6.3	L'état rédox du fer des CIs	119
3.6.4	L'état rédox du fer des CRs	120
3.7	L'état rédox du fer dans les chondrites de types 3	123
3.7.1	L'état rédox du fer des CVs	123
3.7.2	L'état rédox du fer des LLs	125
3.8	Conclusion	127

Dans ce chapitre je me suis intéressé à l'état d'oxydation du fer pour différentes familles de chondrites. Le fer est un élément important dans l'étude des météorites car il est un traceur des processus d'altérations physico-chimiques. Que ce soit une altération aqueuse, un métamorphisme thermique ou même une altération terrestre, il enregistre les différents processus à travers la modification de sa valence. Les phases minéralogiques oxydées sont importantes lors de l'étude d'astéroïdes et de météorites car elles produisent de bandes d'absorptions correspondant au transfert de charges $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ mais aussi à des transitions énergétiques dans le champ cristallin (Burns, 2005). La caractérisation de la valence du fer dans les météorites offre donc un double intérêt : 1) aider l'interprétation des spectres en réflectance avec la bande à $0,7\mu\text{m}$; 2) fournir des compléments d'informations sur les processus d'altération des astéroïdes. Pour les chondrites de type 1 et 2, l'altération aqueuse va transformer les phases primaires des silicates et du métal pour former des phases secondaires telles que les phyllosilicates et les oxydes (Bunch & Chang, 1980b; Tomeoka *et al.*, 1989; Howard *et al.*, 2009). Ces phases secondaires sont différentes en fonction des familles de météorites : les CM sont principalement constituées de cronstedtites et de phyllosilicates riches en magnésium tandis que les CIs sont principalement constituées d'argiles de type saponite.

Ce chapitre présente d'abord un état de l'art sur l'état d'oxydation du fer des chondrites carbonées et son lien avec les processus d'altération secondaires sur la valence du fer. Par la suite je présenterai nos données XANES mesurées pour différentes familles de chondrites au seuil K du fer sur la ligne FAME de l'ESRF (Grenoble). Une étude détaillée y est présentée concernant les méthodes d'analyses possibles. Enfin je présente l'interprétation des résultats obtenus décrivant les deux processus d'altération principaux des astéroïdes, l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique.

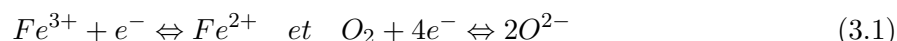
3.1 La spéciation du fer dans les chondrites

3.1.1 Équilibre rédox du fer

Afin de mieux comprendre l'évolution de la valence du fer dans les météorites, il apparaît normale en premier lieu de regarder ce qui régit les équilibres rédox. Dans les silicates, le fer peut coexister avec différents états rédox, Fe^{2+} et Fe^{3+} .

L'oxydation et la réduction consiste en la modification des couches externes des orbitales électroniques. Ces électrons externes sont responsables des liaisons moléculaires formant la cohésion au sein de la molécule. L'oxydation d'un atome (perte d'électron) entraîne forcément

la réduction d'un autre atome (gain d'électron). Dans les silicates ferreux, les équilibres rédox proviennent du couple Fe et O, tel que :



La possibilité de la réaction d'oxydo/réduction et l'énergie nécessaire à cette réaction, dépendent avant tout de l'atome, et plus particulièrement de son arrangement électronique. Le degré ou l'intensité de l'oxydation va dépendre d'un potentiel électrique défini par la loi de Nerst :



$$Eh = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \quad (3.3)$$

Avec Eh le potentiel rédox du couple, E^0 le potentiel standard du couple rédox, R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, a l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur, T la température et n le nombre d'électrons transférés. Pour le fer, le potentiel électrique standard à 25°C sous 1 bar est de -0.444 V pour Fe^{2+} pour gagner 2 électrons et de 0.771 V pour Fe^{3+} pour gagner 1 électron (en utilisant comme référence l'atome d'hydrogène, (Latimer, 1952)).

Dans le cas d'une réaction avec un mélange gazeux, l'activité chimique est liée à une pression partielle et à un coefficient d'activité (valeur sans dimension comprise entre 0 et 1) qui est définie par la fugacité. Dans notre cas la fugacité de l'oxygène va avoir un rôle important sur l'état rédox du fer, car elle favorise la stabilité des formes oxydées des éléments multivalents. Le rapport rédox varie linéairement avec la fugacité de l'oxygène à la puissance $n/4$ (Johnston, 1965; Schreiber *et al.*, 1986). La température va également favoriser un état rédox du fer, dans le sens où l'augmentation de la température va décaler les équilibres rédox vers les états réduits du fer (Schreiber *et al.*, 1986).

Dans le cas de l'altération hydrothermale, cela implique d'inclure l'activité des ions d'hydrogènes dans l'équation de Nerst. L'activité des ions hydrogènes (pH) est donc une composante indispensable dans le calcul de la valence du fer en solution aqueuse. En se basant sur ces deux variables, l'énergie potentiel et le pH, il est alors possible de réaliser des diagrammes de Pourbaix indiquant les prédominances d'un état rédox du fer ainsi que la formation de certaines phases. Bien sur cela implique de contraindre les autres paramètres de l'équation de Nerst, à savoir la température, la concentration et l'activité chimique. La figure 3.1 présente un diagramme de Pourbaix entre l'eau et le métal à température et pression ambiante pour des concentrations et des activités chimiques identiques.

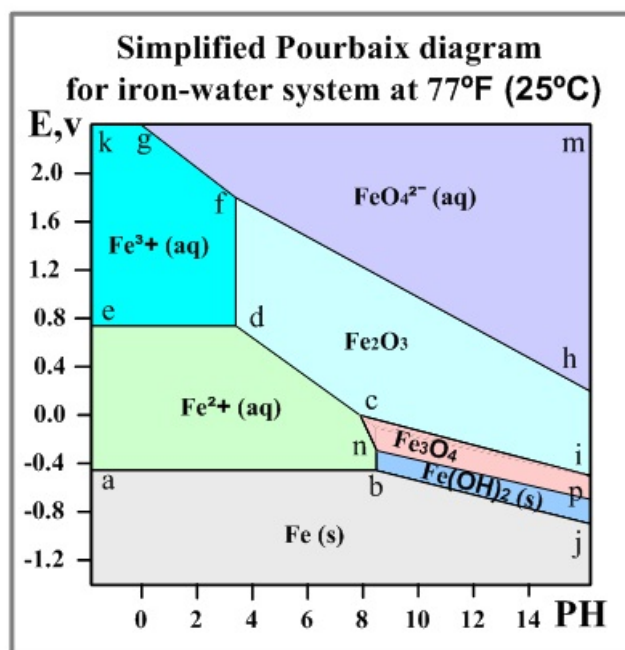


Figure 3.1: Oxydation du métal en fonction de l'énergie potentielle et du pH de la solution aqueuse [www.substech.com]

Contraindre la chimie du fluide lors de l'altération aqueuse des astéroïdes est extrêmement difficile. Dans la plupart des cas, on pense que la limite haute de température pour l'altération était de 300°C (Brearley, 2006) avec des températures bien inférieures pour certaines familles de météorites. Les paramètres physiques tels que la fugacité de l'oxygène, le pH, le ratio roche/fluide sont très difficiles à déterminer. Le fer est un élément complexe, à la fois sidérophile, lithophile et chalcophile, cela complique la compréhension de la formation des phases minéralogiques mais offre également des contraintes sur les conditions physiques. Pour les CIs, on estime la température entre 20 et 150°C, l'énergie potentielle E_h entre -0.2 et -0.8 V, le pH entre 7 et 10, le ratio eau/roche entre 1,1 et 1,2 et la fugacité du dioxygène entre 10^{-70} et 10^{-35} bars (Dufresne & Anders, 1962; Zolensky *et al.*, 1989; Clayton & Mayeda, 1999; Bourcier & Zolensky, 1992). Pour les CMs, on estime la température entre 0 et 80°C, l'énergie potentiel E_h entre 0,5 et -0,75V, le pH entre 6 et 12, le ratio eau/roche entre 0,3 et 0,6 et la fugacité du dioxygène entre 10^{-70} et 10^{-35} bars (Dufresne & Anders, 1962; Zolensky *et al.*, 1989; Clayton & Mayeda, 1999; Baker *et al.*, 2002). Certaines contraintes de pression et de température sont en partie imposées par la tochilinite contenu dans les chondrites afin qu'elle reste dans un état stable (Browning & Bourcier, 1996).

3.1.2 La diversité entre les familles de chondrites

L'état d'oxydation du fer des chondrites apporte de nombreuses informations sur les processus d'altérations secondaires. Des trois types de chondrites, ce sont les chondrites carbonnées qui sont les plus oxydées. Il existe 3 valences du fer : Fe^0 dans le métal, Fe^{2+} dans les silicates

anhydres, les sulfures et les phyllosilicates et Fe^{3+} dans les oxydes, les silicates et les phyllosilicates. L'état d'oxydation est fortement lié à la proportion de fer et de magnésium présent dans les silicates. L'oxydation augmente dans cette ordre au sein des chondrites carbonées $\text{CB} < \text{CH} < \text{CR} < \text{CO} < \text{CV} < \text{CK} < \text{CM} < \text{CI}$ (Krot *et al.*, 2007). Cette classification est basée sur la minéralogie moyenne des chondrites de chaque famille et ne tiens pas compte de l'évolution de l'oxydation en fonction du degré d'altération. L'oxydation des familles de chondrites est référencée dans le diagramme d'Urey-Craig représentant le fer dans le métal et les sulfures par rapport au fer dans les silicates et les oxydes (figure 3.2). Cependant, cette classification ne distingue pas le Fe^{2+} du Fe^{3+} .

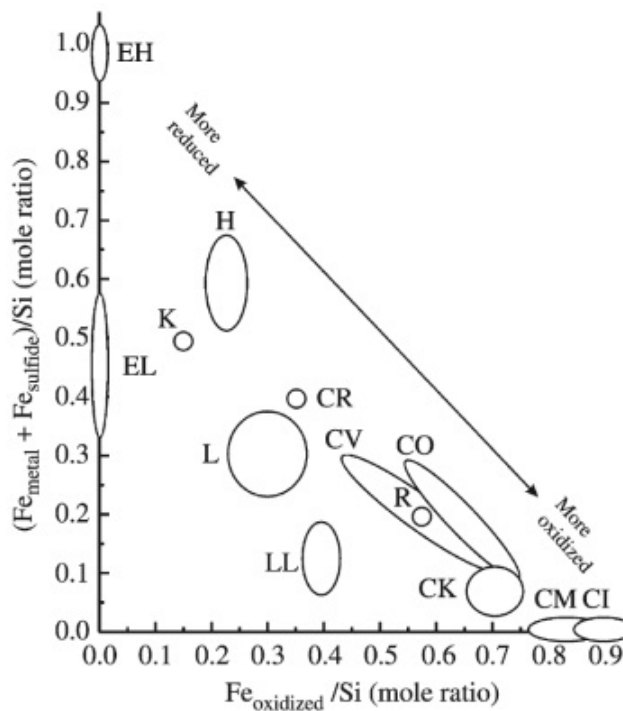


Figure 3.2: Diagramme Urey-Craig représentant les proportions relatives de l'oxydation du fer (Brearley & Jones, 1998)

Pour les météorites possédant une valence du fer réduite (e.g.les CBs), on retrouve une importante quantité de métal, sous forme d'un mélange Fe-Ni. La proportion de métal décroît avec l'altération aqueuse (Tomeoka & Buseck, 1985), ainsi les météorites les plus oxydées comme les CIs, sont composées d'un mélange d'oxydes et de phyllosilicates enrichis en Fe^{3+} , le métal initial s'étant altéré. La plupart des CMs ont perdu leur métal initial, celui ci s'est oxydé formant des phases minéralogiques riches en FeO et NiO (Hanowski & Brearley, 2000). Il peut néanmoins persister encore du fer métallique si l'altération hydrothermale a été moins intense comme cela a été estimé à 0,1 vol% dans Murchison (type 2,5), à 1 vol% pour QUE 97990 (type 2,6) et 2,7 wt.% dans Paris, l'une des CMs les moins altérées (e.g. Hewins *et al.*, 2014; Rubin *et al.*, 2007). La quantité de métal semblant décroître avec l'intensité de l'altération aqueuse (Rubin *et al.*,

2007). Ces phases peuvent sembler mineures et négligeables par rapport aux phases minéralogiques majeures comme les silicates et les phyllosilicates, mais peuvent contribuer fortement au budget en fer de la météorite. Il en va de même pour les sulfures tels que la pentlandite ou la troïlite qui peuvent être des phases mineures mais peuvent avoir une signature spectrales influant grandement lors de la réduction de données XANES au seuil K du fer. Il est à noter que toutes les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} qui sont présentées dans ce chapitre résultant de l'analyse XANES sont des proportions relatives atomiques, ces valeurs peuvent donc être très différentes des proportions massiques ou volumiques des phases minéralogiques. La figure 3.3 présente la distribution du fer au sein des minéraux des différentes familles de météorites (Campbell *et al.*, 2005). On distingue donc différentes phases majeures pour chaque groupes de météorites, qui sont pour les CIs des silicates, des oxydes de fer et des sulfures, pour les CMs des silicates et des sulfures, pour les CRs des oxydes de fer, des sulfures, des silicates et du métal et pour les CVs des silicates des sulfures et du métal.

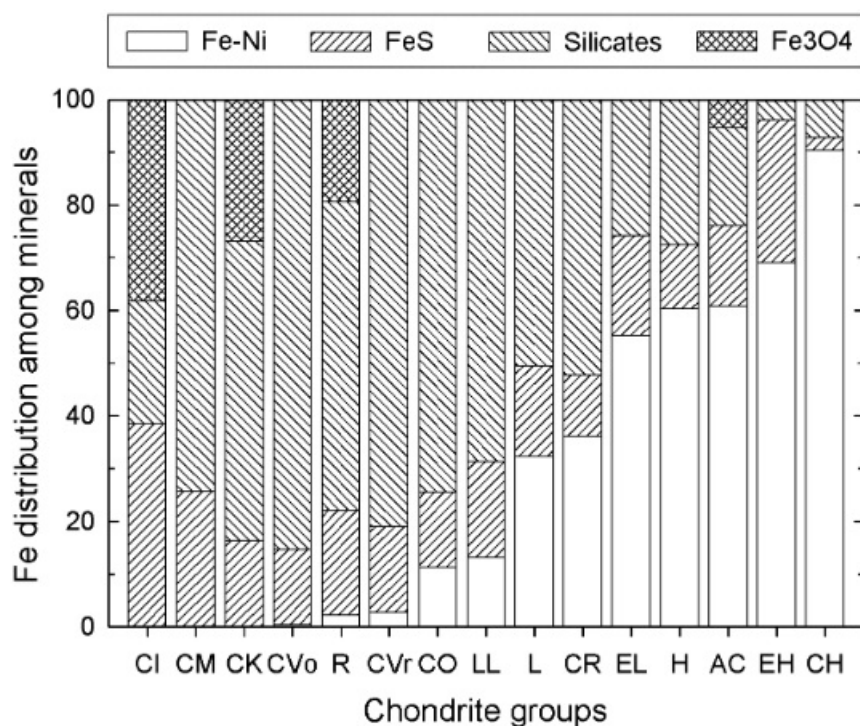


Figure 3.3: Distribution du fer dans la minéralogie des météorites présenté par Campbell *et al.* (2005). Ces valeurs correspondent aux moyennes des différents groupes de météorites de Koblitz (2003)

3.1.2.1 La valence du fer dans les CMs

Les CMs possèdent des phyllosilicates riches en Fe^{2+} et Fe^{3+} , parfois mélangés au sein de la même phase minérale. Les phyllosilicates de ces météorites présentent une importante variation du rapport Fe/Mg, Rubin *et al.* (2007) ont observé une corrélation linéaire positive entre

FeO/SiO_2 dans les phases pauvrement caractérisées (PCP) et le type pétrologique. Ils proposent alors que le fer de ces phases s'oxyde avec l'altération aqueuse. Cette variation Fe/Mg dans les phyllosilicates permet de les séparer principalement en deux catégories : Cronstedtite magnésienne et serpentine de fer (Tomeoka *et al.*, 1989). La cronstedtite ($Fe_2^{2+}Fe^{3+}(Si, Fe^{3+}O_5)(OH)_4$) possède du Fe^{3+} en site tétraédrique [4] et octaédrique [6] tandis que le Fe^{2+} se trouve uniquement en site octaédrique. La cronstedtite des météorites n'est pas idéale, elle est appauvrie en Fe^{3+} et enrichie en magnésium. La cronstedtite posséderait un ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} variant entre 0,45 et 0,54 (Zega & Buseck, 2003). La serpentine de fer est plus riche en magnésium se rapprochant de la chrysotile ($(Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$). En étudiant différentes chutes, Howard *et al.* (2009) proposent une corrélation inverse entre l'abondance de cronstedtite et de serpentine riche en magnésium témoignant d'une transformation de la serpentine ferreuse vers une serpentine magnésienne lors de l'altération hydrothermale. En étudiant des trouvailles, Howard *et al.* (2011), proposent que les proportions relatives de cronstedtites et de serpentines riches en magnésium seraient dues au ratio initial chondre/matrice. La matrice étant plus riche en fer et les chondres plus riche en magnésium. La progression de l'altération augmentant le taux de serpentine magnésienne dans la matrice a été décrite par Browning *et al.* (1996), ils présentent le changement suivant :

$$2(Fe^{3+}, Al^{3+})_{cronstedtite} = Si^{4+} + (Mg^{2+}, Fe^{2+})_{serpentine} \quad (3.4)$$

Burns & Fisher (1991) ont montré une décroissance de la proportion de cronstedtite et du ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} dans l'ordre de Cold Bokkeveld > Murchison > Murray > ALH 83100. Ceci pourrait impliquer une corrélation inverse entre l'état d'oxydation du fer et le type pétrologique (Murchison étant moins altérée que Murray qui est moins altérée que ALH 83100). La cronstedtite est associée à la tochilinite (Tomeoka & Buseck, 1985), et représentent des phases majeures des CMs, entre 10,2 et 23,4% du fer se trouve dans la cronstedtite et entre 5.8 et 19.2% provient de la tochilinite (Burns & Fisher, 1994). Tomeoka *et al.* (1989) montrent que dans la cronstedtite magnésienne, du Fe^{3+} s'insère en substitution d'un atome de silicium dans les sites tétraédriques. Cependant la cronstedtite est instable dû à la taille des atomes de fer dans les sites [6] et [4] pour une structure plate, provoquant alors une recristallisation en présence de fluide (Howard *et al.*, 2011). Browning *et al.* (1996) ont montré que le ratio Fe^{2+}/Fe_{tot} varie entre 28% et 66% pour les CMs. Beck *et al.* (2012) ont étudié la matrice de CMs par spectroscopie XANES et ont observé une augmentation de l'état d'oxydation du fer de la matrice avec l'altération aqueuse et proposent une production d'oxydes de fer riches en Fe^{3+} durant l'altération. Une corrélation inverse entre l'altération aqueuse et l'oxydation du fer a été observé dans la roche totale par Sutton *et al.* (2013), qui proposent que cela pourrait refléter un changement de fugacité de l'oxygène, de température et/ou de pH. Il est important de rappeler que le degré d'altération aqueuse peut être estimé par la quantité d'eau et de phyllosilicates, hors lors de certaines phases d'oxydation du métal, il peut y avoir production de phases incorporant du fer oxydé anhydre comme l'implique ce type de réaction :



Ceci montre qu'une partie de l'eau servant à l'oxydation du métal ne sera plus détectable dans la roche finale. Cela peut signifier également, que le rapport isotopique H initial de l'eau était différent de celui que l'on mesure aujourd'hui (Sutton et al., 2013). Malysheva (1994) a étudié par spectroscopie Mössbauer, l'évolution de l'état rédox du fer des chondrites carbonnées avec la température. Il présente, que dans le cas des CMs, nous avons une augmentation de l'état d'oxydation du fer contenu dans les phyllosilicates durant un chauffage. Cela est due à la déshydroxylation des premiers phyllosilicates aux alentours de 450°C. Cette phase est suivie d'une forte réduction l'état rédox du fer à plus haute température aux delà de 700°C due à la décomposition des organiques qui vont avoir un effet réducteur sur la valence du fer.

3.1.2.2 La valence du fer dans les CIs

Les CIs sont principalement constituées de serpentines, de saponites, de magnétites et de ferrihydrites (McSween, 1987; Tomeoka, 1990). Affranchies de chondres, elles ont subi une très forte altération aqueuse, certainement facilité par la susceptibilité à l'hydratation de la matrice et donc, pour les CIs, de la roche totale. Nous avons étudié deux CIs, Orgueil et Ivuna qui seront décrites ici. Une analyse Mössbauer du fer d'Orgueil a révélé de la magnétite, de la ferrihydrite, des serpentines contenant du Fe^{3+} et du Fe^{2+} ainsi que de minéraux de type smectite $Fe^{2+/3+}$ (Burns & Fisher, 1991). Bland *et al.* (2008) montrent que le fer est présent à hauteur de 5% dans les silicates, 45% dans la magnétite et 50% dans des composants paramagnétiques (en grande partie sous forme Fe^{3+}). D'après Herr & Skerra (1969), environ 20% massique du fer d'Orgueil se trouvent dans les phyllosilicates. Ces phyllosilicates contiendraient deux états rédox du fer en proportion similaire 10 wt.% de Fe^{2+} et 11 wt.% de Fe^{3+} (Kerridge & MacDougall, 1976). Cela implique que le fort degré d'oxydation du fer d'orgueil est principalement concentré dans la magnétite et la ferrihydrite. Ceci est en accord avec l'étude de Beck et al. (2012) qui montrent que le fer dans Orgueil est majoritairement contenu dans les oxydes et estiment le ratio $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+})$ à 80%. Les phyllosilicates ont un ratio $Fe/(Fe+Mg)$ plus faible que celui de la roche totale estimait à 0,15 pour les phyllosilicates et 0,39 pour la roche totale (Zolensky *et al.*, 1993; Tonui *et al.*, 2003). Pour Ivuna, les phyllosilicates possèdent un ratio $Fe/(Fe+Mg)$ variant de 0.11 à 0.6 (Zolensky et al., 1993, Tomeoka, 1990; Tonui et al., 2003). Elle posséderait une grande proportion de magnétite jusqu'à 11.1 wt.% (Hyman & Rowe, 1983) et contrairement à Orgueil, ne contiendrait pas de ferrihydrite (Brearley, 1992).

3.1.2.3 La valence du fer dans les CRs

Le métal est très présent dans les CRs, entre 5 et 9% vol. (Krot *et al.*, 2002), avec une forte proportion de magnétite entre 1,2 et 8,1% vol. (Brearley & Jones, 1998) variant visible-

ment avec le degré d'altération aqueuse (Harju *et al.*, 2014). Cette quantité importante de métal complique l'interprétation de nos spectres XANES limitant les méthodes possibles. Les CRs contiennent également des phyllosilicates, parfois sous forme amorphe, témoignant d'un processus d'altération aqueuse (Beck *et al.*, 2014; Bonal *et al.*, 2013; Brearley, 2006). La composition de ces phyllosilicates est encore mal contrainte aujourd'hui, elle semble hétérogène au sein de la famille des CRs (Prinz *et al.*, 1992). Ils auraient une composition globale équivalente à la serpentine, avec un peu de smectite (Krot *et al.*, 2002) avec environ 20-30% de FeO (Weisberg and Prinz, 1991). Les sulfures sont moins abondants que dans les CMs et les CIs, jusqu'à 1,3 wt.% (Brearley & Jones, 1998). Les proportions de Fe^{3+}/Fe^{2+} sont mal connues, la littérature sur la valence du fer dans les CRs est manquante. On a tendance à associer les CRs à une minéralogie comportant un état réduit de l'atome de fer (Kallemeyn *et al.*, 1994). Cloutis *et al.* (2012a) proposent que les phyllosilicates soit relativement pauvres en Fe^{3+} dû à l'absence de bande d'absorption entre 0,65 et 07 μm sur leurs spectres en réflectance.

3.1.2.4 La valence du fer dans les CVs

Les CVs sont divisées en deux groupes principaux : les CVs oxydées et les CVs réduites. Cette dichotomie repose sur la proportion de magnétite et de métal (Mcsween, 1977) et donc sur la valence du fer. Les CVs de type oxydées possèdent un rapport magnétite/(magnétite+métal) compris entre 0,8 et 1 alors que les CVs de type réduite entre 0 et 0,4 (Krot *et al.*, 1995). Ces deux composants possèdent donc les états Fe^{3+} et Fe^0 tandis que l'olivine contient la proportion de Fe^{2+} , on s'attend donc tout particulièrement à une nette distinction entre ces groupes lors de nos analyses. Les CVs de type oxydées étant eux-mêmes divisées en deux sous groupes basés sur le degré d'altération aqueuse et la température (Weisberg *et al.*, 1997; Krot *et al.*, 1998). Malheureusement, la division oxydées/réduites ne tient pas compte de l'altération thermique. L'abondance de magnétite semble augmenter dans le sens $CV_{OxA} < CV_{OxB} < CV_R$ (Bland *et al.*, 1999). Une étude de la minéralogie des CVs par Howard *et al.* (2010), montre une superposition des sous groupes réduites et oxydées en regardant la proportion des phases minéralogiques telles que la fayalite et la magnétite. De même, ils ne trouvent aucun lien avec le type pétrologique. Le type pétrographique est déterminé par thermoluminescence en utilisant des critères initialement utilisés pour les chondrites ordinaires (Guimon *et al.*, 1995). Cependant ce type pétrologique est en désaccord avec les analyses des grains pré-solaires (Huss *et al.*, 1996) ou avec le grade de maturation de la matière organique (Quirico *et al.*, 2003). Bonal *et al.* (2006) montrent que la thermoluminescence sous estime le type pétrologique pour les CVs et proposent une nouvelle échelle basée sur l'étude de la matière organique par spectroscopie Raman et sur des critères pétrographiques.

Krot *et al.* (1997) ont montré que l'olivine de composition fayalitique dans les CVs 3 pouvait se former suite à l'altération aqueuse des silicates ferro-magnésium avant une déshy-

dratation sur le corps parent. La proportion d'olivine de type fayalite et de magnétite varie de façon inversement proportionnelle avec la proportion de métal (Howard et al., 2010). Les CV_{OxB} contiennent également une faible proportion de phyllosilicates, principalement de type saponite (Krot et al., 1998), ce sous-type de CV semble avoir subi une altération aqueuse plus importante (Keller *et al.*, 1994; Krot *et al.*, 1995). Les grains fins de saponite sont très pauvres en fer avec un ratio $Fe/(Fe+Mg)$ compris entre 0 et 0,2 (Keller & Buseck, 1990) et pourraient être associés à des grains de magnétite (Brearley & Jones, 1998). Tomeoka & Buseck (1990) montrent que la formation d'oxydes et de saponites sont liées et que la faible teneur en fer des olivines va favoriser la formation de saponite.

3.1.2.5 La valence du fer dans les chondrites ordinaires

La valence du fer des chondrites ordinaires va porter majoritairement sur la quantité de métal. L'altération du métal va augmenter la concentration en fer dans les silicates par ré-équilibrage et former également des sulfures. Cependant certaines chondrites ordinaires non équilibrées contiennent également des phyllosilicates ferriques. Le fer ferrique est un indicateur fort d'oxydation dans des environnements aqueux. Le métamorphisme thermique va engendrer un ré-équilibrage chimique modifiant l'état redox du fer contenu dans les phases minéralogiques. Cependant l'évolution de l'oxydation du fer en fonction de l'intensité du métamorphisme semble controversée. Larimer (1968) suggérait que le métamorphisme des chondrites ordinaires implique une réduction de la valence du fer contenu dans les minéraux tandis que Heyse (1978) et Brett (1984) proposaient l'inverse. McSween & Labotka (1993) soutiennent l'idée d'une oxydation progressive du fer dans les minéraux avec l'augmentation du degré de métamorphisme, en se basant sur la concentration en fer dans les olivines et les pyroxènes. Plus récemment Gastineau-Lyons *et al.* (2002) ont montré que le degré d'oxydation du fer augmente avec le métamorphisme dans les chondrites de type L et LL. Cependant Menzies *et al.* (2005) ont montré un appauvrissement en fer des olivines entre les types 3,0 et 3,9 indiquant une réduction de la valence du fer. Ceci se produit suite à un appauvrissement en FeO de la matrice qui va enrichir les chondres (Huss *et al.*, 1981). Krot et al. (1997) ont montré que l'olivine de composition fayalitique dans les CVs peuvent se former suite à l'altération aqueuse des silicates ferro-magnésien avant un épisode de chauffage sur le corps parent. Récemment une étude de Menzies et al. (2005) utilisant la spectroscopie Mössbauer et la diffraction à rayon X suggère le même scénario pour les chondrites ordinaires, ils proposent ainsi une réduction de la valence du fer dans les minéraux des chondrites ordinaires du type 3 au type 4 suivie d'une oxydation du fer des chondrites du type 4 à 6. La figure 3.4 schématise la séquence de l'évolution de l'état redox du fer contenu dans les chondrites ordinaires en fonction de l'intensité du métamorphisme d'après Menzies et al., (2005).

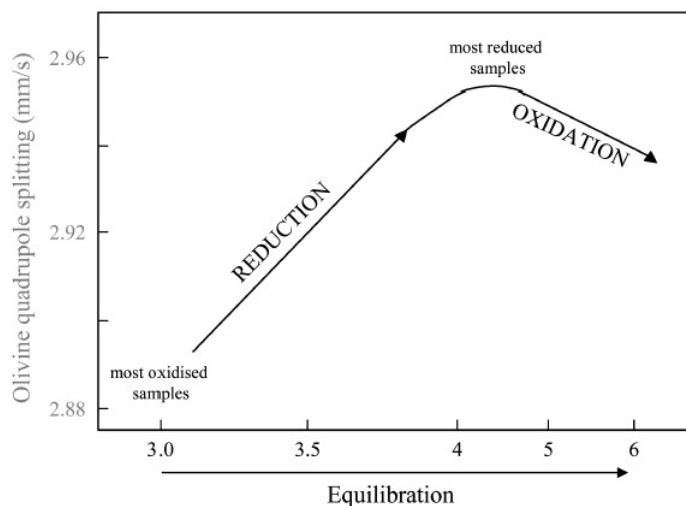


Figure 3.4: Évolution de l'état rédox du fer des chondrites ordinaires d'après Menzies et al. (2005).

3.2 La spectroscopie d'absorption par rayon X

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est une méthode d'analyse qui utilise des longueurs d'onde dans le domaine des rayons X, c'est à dire de l'ordre des distances inter-atomique (angström). Cette spectroscopie permet d'étudier les propriétés physico-chimiques de la matière telles que les distances inter-atomiques, la coordinence ou la densité électronique. Elle est généralement utilisée pour une gamme énergétique restreinte afin de sonder un élément chimique particulier. Le spectre d'absorption X est composé de deux parties XANES et EXAFS (figure 3.5).

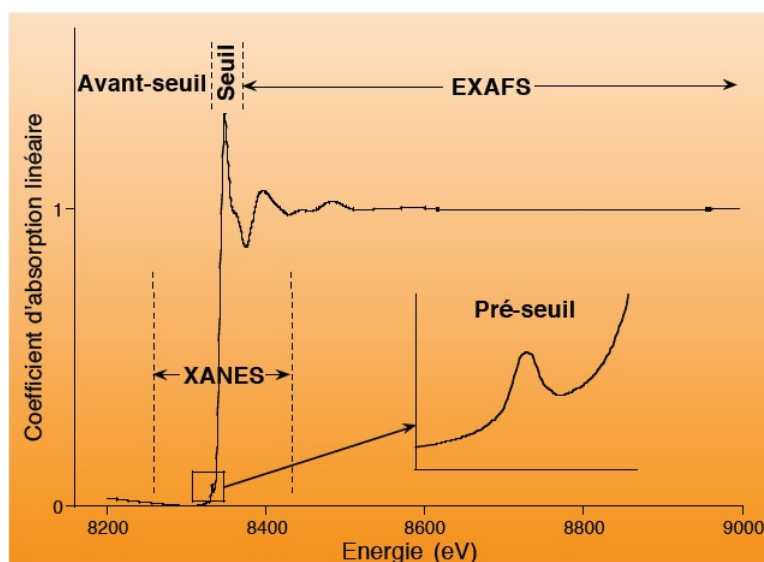


Figure 3.5: Absorption par rayon X d'un élément chimique

XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) : Cette partie correspond à la

zone énergétique proche du seuil d'absorption de l'atome et permet d'étudier les propriétés électroniques locales ainsi que l'arrangement structural. Le seuil d'absorption engendre un maximum intense et parfois étroit sous la forme d'un "pic principal", c'est la raie blanche. Cette raie représente la forte densité d'états vides au dessus du niveau de Fermi.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) : Cette partie correspond à la structure fine autour de l'atome mesuré et s'étend bien au delà du seuil. Elle permet d'étudier la nature, la distance et le nombre des atomes voisins de l'atome sondé.

Ces techniques sont détaillées dans de nombreux travaux (Briois, 2000; Hazemann *et al.*, 2009; Joly, 2001), dans notre étude nous nous focaliserons uniquement sur la partie XANES du spectre d'absorption X.

3.2.1 L'absorption

Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement électromagnétique correspondant au seuil d'absorption X, il a une probabilité non nulle d'absorber un photon. Cette probabilité correspond à la densité des transitions énergétiques au voisinage de cette énergie et est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$\frac{dI}{dx} + \mu(E, C)I = 0 \quad (3.6)$$

Avec x la longueur du chemin optique, μ le coefficient d'absorption qui dépend de l'énergie (E) et de la concentration (C) de l'atome sondé et I est l'intensité du rayonnement. Le spectre d'absorption représente la variation du coefficient d'absorption linéaire μ en fonction de l'énergie E , à partir de la loi de Beer Lambert, il est donné par :

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)e} \quad \text{soit} \quad \mu(E)e = \ln[I_0/I_t] \quad (3.7)$$

Avec μ le coefficient d'absorption de l'élément, e l'épaisseur de l'échantillon, I_0 l'intensité du rayonnement initial et I_t l'intensité du rayonnement transmis.

L'interaction du photon et de l'atome provoque en réalité plusieurs processus d'absorption et de diffusion, tel que l'effet photoélectrique, la diffusion élastique (Rayleigh) ou la diffusion inélastique (Compton). Ici je vais uniquement présenter l'effet photoélectrique car c'est celui qui nous intéresse.

3.2.2 Les couches électroniques

Un atome est constitué d'une configuration électronique spécifique répartie en différentes couches. Ces couches définissent les niveaux d'énergies des transitions électroniques des états

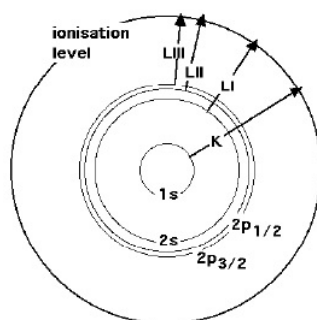


Figure 3.6: Représentation schématique des couches électroniques d'un atome et des transitions vers l'ionisation

fondamentaux vers des niveaux excités. Les électrons transitent alors d'une couche interne (en fonction de l'énergie) vers un continuum représenté sur la figure 3.6 par le niveau de ionisation.

L'état fondamental est associé à la couche K. L'absorption nécessaire à la transition de l'électron de cette couche pour le fer est de plusieurs milliers d'électron volts et se nomme "énergie de seuil K". Elle dépend de l'atome et augmente avec avec le numéro atomique, c'est la configuration électronique qui détermine les énergies orbitales d'un atome (Bianconi *et al.*, 1983). La figure 3.7 indique l'énergie au seuil K pour différents atomes. Les seuils K , L_I , L_{II} et L_{III} correspondent aux transitions d'un niveau de cœur $1s$, $2s$ et $2p$ vers un état vide situé au dessus du niveau de Fermi. Cette énergie décroît rapidement pour les couches supérieures, par exemple les énergies des orbitales L_I , L_{II} et L_{III} pour l'atome de fer sont respectivement 846, 721 et 708 eV tandis que l'énergie de la couche K est de 7112 eV. Le fer possède 26 électrons et a la configuration électronique suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ répartie sur les couches K, L, M et N.

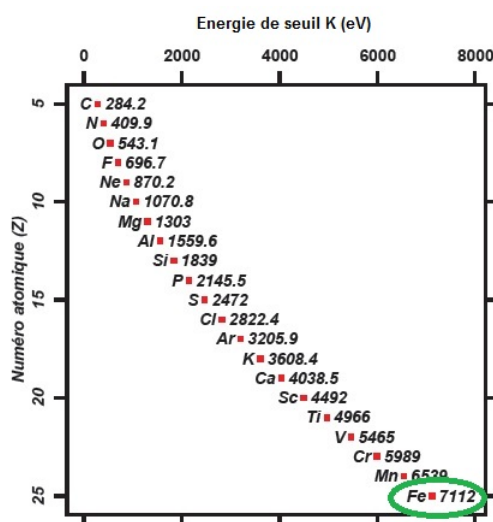


Figure 3.7: Énergie du seuil K pour différents éléments chimiques

En-dessous des énergies de seuil E_0 (XANES), la transition électronique n'est pas possible

et le coefficient d'absorption μ décroît. A des énergies légèrement en dessous de E_0 , μ augmente légèrement autorisant des transitions vers des niveaux inoccupés. Cette transition se situe juste avant le seuil et est appelée "préseuil" ou "prépic". Cette région nous intéresse particulièrement car étant liés aux états inoccupés, elle nous renseigne sur l'orbitale 3d du fer et donc sur sa valence. Lorsque l'énergie se rapproche de E_0 , on observe une forte augmentation du coefficient d'absorption, il s'agit du saut. Au delà de l'énergie E_0 (EXAFS), l'électron est éjecté vers le continuum et le coefficient d'absorption décrit des oscillations sur une courbe décroissante jusqu'à plusieurs centaines voir milliers d'eV après le seuil.

3.2.3 L'effet photoélectrique

Le principe de la spectroscopie XANES repose sur l'effet photoélectrique. Lorsque qu'un photon X est absorbé, l'atome éjecte un électron des couches internes (K, L...) dont l'énergie est fonction de la liaison initiale entre l'électron et le noyau de l'atome, vers un continuum. Ceci crée une instabilité électronique qui va engendrer le déplacement d'un électron de couche externe pour combler le vide permettant de désexciter l'atome. Cela provoque un dégagement d'énergie qui peut causer l'émission d'un photon X (c'est la fluorescence X) ou l'éjection d'un autre électron appelé alors électron d'Auger. La figure 3.8 représente l'effet photoélectrique. Le temps nécessaire à l'excitation électronique est lié au temps nécessaire au photon pour traverser l'épaisseur de la couche électronique. Cette transition électronique est de l'ordre de 10^{-20} secondes (Joly, 2001). La durée de vie du trou électronique sur la couche K est de l'ordre de 10^{-15} secondes.

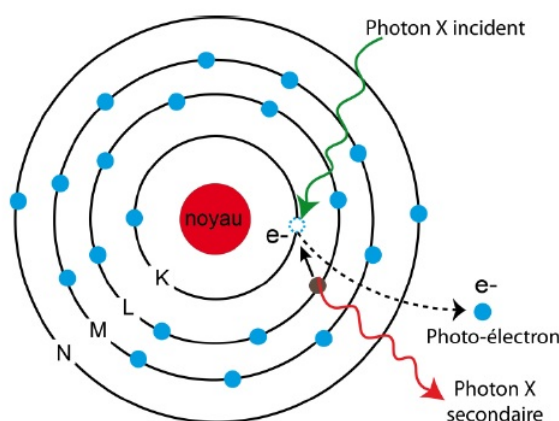


Figure 3.8: Représentation schématique de l'effet photoélectrique par l'absorption d'un photon

3.3 La ligne synchrotron

3.3.1 Le Faisceau

Le rayonnement synchrotron est une source de rayonnement extrêmement intense allant de l'infrarouge aux rayons X. Il est caractérisé par une très forte brillance, pouvant être focalisé sur une petite surface (jusqu'à 500 nm^2).

Le faisceau d'électrons est généré et accéléré dans un pré-injecteur à l'aide d'un tube cathodique avec une énergie de 200 MeV. Par la suite, il est envoyé dans un premier anneau appelé "booster" dans le but de l'accélérer jusqu'à atteindre l'énergie maximale du synchrotron de 6 GeV pour une intensité de 200 mA. Le faisceau est ensuite envoyé dans l'anneau principal appelé "anneau de stockage". Les électrons vont alors tourner dans cet anneau pendant plusieurs heures. Des aimants de courbure et des dispositifs d'insertion contrôlent la direction, la déviation et le freinage du faisceau d'électrons dans l'anneau. Lors du freinage cela engendre une perte d'énergie produisant un rayonnement X qui va être dévié vers les lignes de lumière servant ainsi pour les différentes analyses. Ces lignes de lumière canalisent et filtrent une énergie particulière du faisceau pour correspondre au besoin de l'expérience. La figure 3.9 représente les différents éléments nécessaires à la création du faisceau.

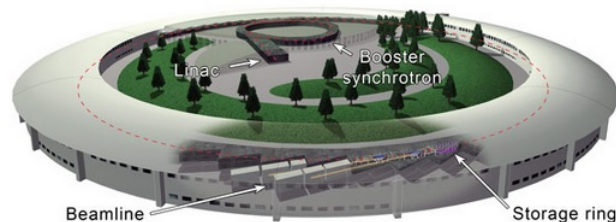


Figure 3.9: Représentation CAO du synchrotron de Grenoble [<http://www.esrf.eu/Accelerators/Accelerators>]

3.3.2 La ligne de mesure

La ligne de lumière a pour objectif de canaliser le faisceau et de détecter le signal post-échantillon. Elle est constituée d'un détecteur, de plusieurs fentes, de miroirs et d'un monochromateur (Figure 3.10) (Proux *et al.*, 2005). Deux miroirs permettent la focalisation du faisceau et l'élimination des fréquences harmoniques. Les deux miroirs sont des miroirs monocristallin de silicium avec une très fine couche de rhodium située de part et d'autre du monochromateur. Ils ont pour but de corriger la divergence verticale du faisceau. Le miroir 1 transforme le faisceau divergent en faisceau parallèle sur le plan vertical tandis que le miroir 2 le focalise verticalement. De plus, une série de fentes entre chaque enceintes permet de renforcer la focalisation du faisceau.

Le monochromateur a pour objectif de filtrer la gamme de longueur d'onde pertinente du faisceau en suivant la loi de Bragg. Il est composé de deux cristaux monochromateurs qui sont soit, une paire de cristaux de silicium parallèles taillés dans le plan réticulaire Si (111), soit dans le plan (220) en fonction de l'énergie, la résolution et l'intensité du flux. Le premier cristal sert à dissiper l'énergie non désirée du faisceau pour sélectionner l'énergie nécessaire tandis que le second cristal sert à focaliser le faisceau de rayons X dans le plan horizontal. Le signal traversant l'échantillon est alors mesuré par un détecteur Canberra.

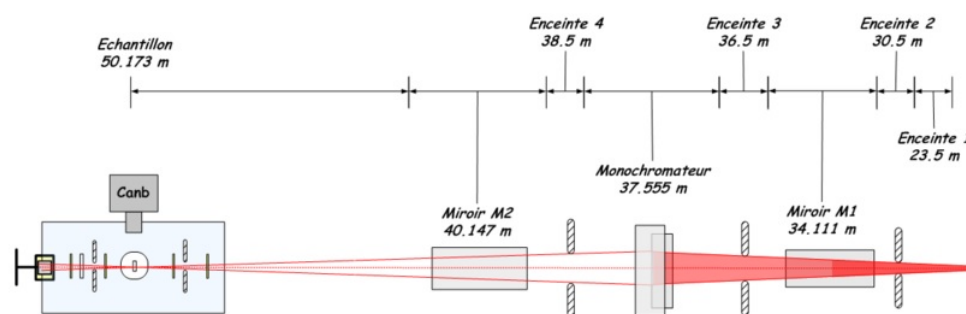


Figure 3.10: Représentation schématique de l'optique de la ligne FAME [<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/DetailsTechniques.html>]

Les spectres XANES ont été mesurés à l'ESRF (European Synchrotron Radiation facility) sur la ligne de lumière BM30b (CRG-FAME [the French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science]) au seuil K du fer à 7112eV calibré sur le maximum de la dérivée d'un spectre d'une feuille de référence de Fe^0 . Les spectres ont été mesurés de 7004 eV à 7385 eV avec une résolution de 0.2 eV près du seuil et de 0.35 eV dans les parties plus éloignées. Le porte échantillon mobile fut incliné à 45° par rapport au faisceau incident afin de permettre l'acquisition simultanée de données en transmission et en fluorescence. La figure 3.11 illustre le faisceau incident sur l'échantillon. L'interaction de l'onde avec la matière engendre différents processus physiques comme expliqué plus haut, mais pour cette analyse nous avons mesuré uniquement la transmission et la fluorescence X. La taille du faisceau était d'environ $300 * 100 \mu m^2$.

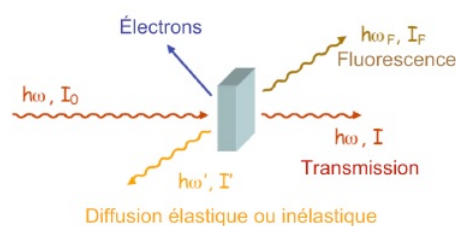


Figure 3.11: Représentation de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon sondé

3.4 L'analyse des spectres

3.4.1 Les variations spectrales

La spectroscopie XANES renseigne sur l'ordre 3D, la symétrie locale, la structure électrique de l'atome absorbeur. L'absorption au seuil K du fer est généralement considérée de façon simplifiée comme des transitions électroniques vers un continuum, le pré-seuil impliquant la transition $1s \rightarrow 3d$; le saut, la transition $1s \rightarrow 4s$; et la raie blanche, la transition $1s \rightarrow 4p$ (Shulman & Blumberg, 1976; Waychunas *et al.*, 1983). D'après les règles de transitions électroniques, la première transition électronique autorisée est normalement $1s \rightarrow 4s$. Les transitions dipolaires $1s \rightarrow 3d$ sont interdites en théorie dans l'atome isolé mais les liaisons chimiques entre les atomes de fer et les atomes d'oxygène autorisent l'hybridation des orbitales atomiques qui permet cette transition.

La résolution spectrale reste en majeure partie liée à la durée de vie du trou créé dans la couche de cœur lors de la transition électronique. L'augmentation du degré d'oxydation provoque un déplacement de toutes les transitions électroniques (pré-seuil et seuil d'absorption) vers les plus hautes énergies dû à la diminution de l'effet d'écran qui augmente ainsi la charge effective (Briois, 2000). Toutes ces transitions sont déplacées vers les plus hautes énergies comme le présente la figure 3.12.

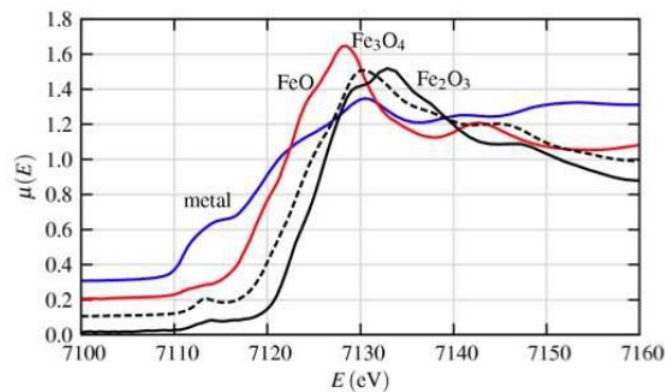


Figure 3.12: Spectres XANES de différents états rédox du fer

La position et la forme des bandes sont liées à la valence du fer, à la distance des atomes, à leur nature et à la coordinence, la partie aux alentours de E_0 est liée à des phénomènes de diffusions multiples avec les atomes environnants. En raison de la complexité du spectre XANES, les études pour mesurer l'état d'oxydation du fer sont majoritairement concentrées sur le pré-seuil. La position du pré-seuil est un indicateur relativement fiable de la valence de l'atome absorbeur que ce soit pour différents éléments tels que le fer, le soufre ou le chrome par exemple (Wilke

et al., 2008; Eeckhout *et al.*, 2007; Fleet *et al.*, 2005). Les barycentres des pré-seuils associés aux états rédox Fe^{3+} et Fe^{2+} sont normalement situés à des énergies constantes quelque soient la nature et la coordinence des cations environnants (Berry *et al.*, 2003; Wilke *et al.*, 2001) et sont respectivement situés aux alentours de 7114 eV et 7112,5 eV. Ces deux pré-seuils se chevauchent et dans le cas d'un mélange de l'état rédox du fer, on a une combinaison de deux pics dont l'intensité varie en fonction de leur proportion respective (Bonnin-Mosbah *et al.*, 2001). L'intensité du pré-seuil varie également en fonction de la géométrie de l'atome absorbeur. Lorsque l'atome est centrosymétrique le pré-seuil est peu intense, lorsqu'il est non centrosymétrique le pré-seuil est très intense (Briois, 2000; Wilke *et al.*, 2001; Berry *et al.*, 2003). Cela complique l'analyse de l'état d'oxydation du fer lorsque la géométrie est inconnue. Cependant à géométrie identique la position du pré-seuil est la seule indication fiable du degrés d'oxydation du fer.

Il est également possible d'utiliser une combinaison linéaire de pôles purs de minéraux standards représentatifs (Beck *et al.*, 2012; De Andrade *et al.*, 2011) ou d'appliquer des rapports d'aire de bande avec des pôles Fe^{3+} et Fe^{2+} purs. Wilke *et al.* (2001) ont établi un modèle utilisant l'intensité et la position du pré-seuil afin de déterminer de façon combiné la valence et la coordinence du fer dans des mélanges. Berry *et al.* (2003) présentent une méthode pour calculer l'état rédox du fer sur la position du seuil et du pré-seuil dans le but de s'affranchir de l'intensité offrant ainsi une meilleure précision sur la quantification.

3.4.2 Les échantillons

Nous avons réalisé près de 100 mesures d'échantillons afin d'avoir un jeux de données important couvrant différentes familles de chondrites avec différentes altérations. L'objectif étant de mieux comprendre les processus d'altérations à travers l'état d'oxydation du fer. Nous avons utilisé des chondrites carbonnées et ordinaires couvrant l'échelle pétrologique allant de 1 à 3,6. Nous avons également utilisé différents standards représentatifs de la minéralogie de nos météorites pour calibrer nos états Fe^{2+} et Fe^{3+} . La liste complète est détaillée dans la figure 3.13. Chaque échantillons ont été longuement broyés et mélangés avec du nitrure de bore pour former des pastilles compactes de 5 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Le nitrure de bore a été choisi afin de diluer la proportion en fer des météorites dans les pastilles et pour sa transparence aux énergies utilisées. Les pastilles ont été sondées par le faisceau X avant acquisition afin de s'assurer de l'homogénéité de la répartition en fer dans la pastille. Trois mesures ont été réalisées sur chaque pastilles à différents endroits pour une meilleur représentation de la variabilité de l'état rédox du fer de nos échantillons. Dans la plupart des cas les trois spectres furent quasiment identiques et donc moyennés. Dans les rares cas ou de nettes différences apparurent, des pastilles furent refaites et mesurées à nouveau. Tous les échantillons ont été mesurés en transmission et en fluorescence, les spectres en transmission étant de bonne qualité, nous utiliserons uniquement ceux-ci car ils sont moins sensibles à l'auto-absorption.

CMs	Type	CVs	Type	Standards
ALH 83100	1/2	Allende	Ox; 3,6	ferrhydrite
ALH 84029	2	Bali	Ox> 3,6	++ melanges
ALH 84033	2	Leoville	red; 3,1	greenalite
ALH 84044	2	Axtell	Ox>3,6	troilite
DOM 03183	2	Grosnaja	Ox; 3,6	pyrite
DOM 08003	2	Efremovka	3,4	olivine
EET 83355	2	Vigarano	red; 3,1	SWY2
EET 87522	2	Kaba	Ox; 3,1	cronstedtite
EET 96029	2	Mokoia	Ox; 3,6	magnetite
LAP 02333	2			fayalite
LAP 02336	2			cronstedtite
LAP 03718	2	CRs		magnetite
LEW 85311	2	EET 92159	2	fayalite
LEW 85312	2	GRA 06100	2	°magnetite2
LEW 87022	2	GRO 03116	2	°FePO4_Fe3+_octa
LEW 90500	2	GRO 95577	1	°FePO4_Fe3+_tetra
LON 94101	2	LAP 04516	2	°hematite
MAC 88100	2	MET 00426	2	°goethite
MCY 05230	2	RBT 04133	2	°ferrhydrite_6L
MET 01070	1	EET 92042	2	chrysotile
MIL 07700	2	GRA 95229	2	
PCA 02010	2	Renazzo	2	
PCA 02012	2			
QUE 97990	2			
WIS 91600	2	CI s		
Murchison	2	Ivuna	1	
Murray	2	Orgueil	1	
Boriskino	2			
Mighei	2			
Banten	2	LL s		
Nogoya	2	Parnalle	3,6	
Niger	2	Chainpur	3,4	
PCA 91008	2	Krymka	3,2	
QUE 93005	2	Met00452	3,05	
Essebi	2	Bishunpur	3,1	
Cold bokkeveld	2	Y791324	3,15	
*Murch_5GPa		Y791558	3,15	
*Murch_10GPa				
*Murch_20GPa				
*Murch_40GPa				

Figure 3.13: Liste des météorites mesurées en spectroscopie XANES. * échantillon de murchison choqué à différentes pressions. ° Standards mesurés par Olivier Proux sur la même ligne dans des conditions similaires lors d'autres études préalables. ++ série de différents mélanges à base de pôles purs.

Tous les spectres ont été vérifiés sous le logiciel ATHENA du paquet logiciel IFEFFIT (Ravel & Newville, 2005), les spectres fortement bruités ont été écartés tandis que les autres ont

été moyennés pour chaque météorite. Ils ont également été normalisés en utilisant deux droites afin de "redresser" le spectre et de fixer le coefficient d'absorption moyen après seuil à 1 comme le montre la figure 3.14.

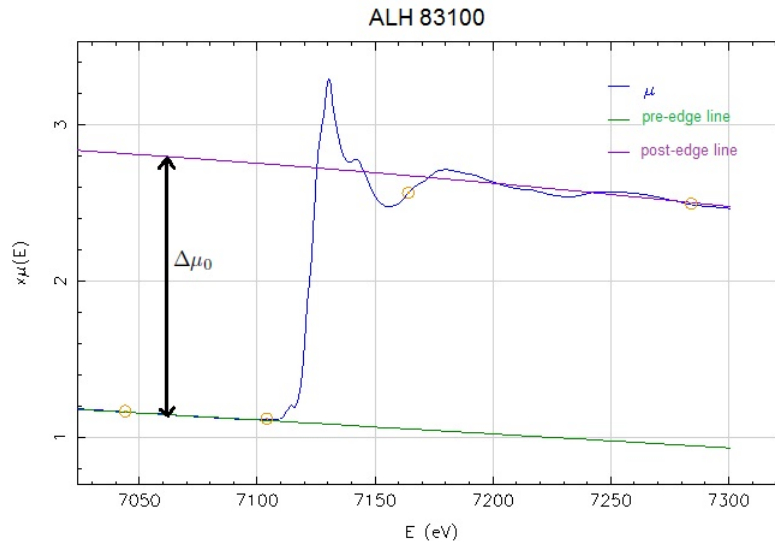


Figure 3.14: Normalisation d'un spectre XANES

L'analyse des données XANES est réalisée principalement par deux méthodes : 1) une combinaison linéaire de spectres de standards représentatifs de la composition des pôles purs de l'échantillon. 2) l'analyse du spectre complet ou des différentes parties (pré-seuil, seuil, raie blanche) par une combinaison de fonctions de saut et de raie blanche. Afin d'optimiser la réduction de données, j'ai testé ces différentes méthodes. Différents types d'analyses (combinaison linéaire, position du pré-seuil, position du seuil, position de la raie blanche, déconvolution en Pseudo-Voigt) ont été réalisées sur une série de plus de 25 CMs afin de vérifier la limite et les erreurs de chaque analyses. Par la suite, elles ont été comparées entre elles dans le but de choisir la méthode d'analyse la plus adéquate pour analyser notre série de données.

3.4.3 La combinaison linéaire

Cette méthode utilise généralement une série de standards connus afin d'ajuster le spectre de l'échantillon par une combinaison linéaire de ces standards (De Andrade et al., 2011 ; Beck et al., 2012). J'ai réalisé une combinaison linéaire de nos spectres à l'aide du logiciel ATHENA en utilisant notre série de standards. Cette méthode nécessite une bonne connaissance de la composition et de la valence du fer des standards utilisés. L'état d'oxydation du fer de la météorite est alors calculé en fonction de la somme des proportions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de chaque standards utilisés pour l'ajustement. La convergence de l'ajustement est dépendante du nombre de standard et des conditions initiales. Au vu de la complexité minéralogique des météorites, les combinaisons linéaires impliquent une quantité relativement importante de standards afin de

couvrir les différents cas possibles. De plus certains minéraux utilisés approximent la minéralogie réelle de la météorite comme par exemple notre standard de greenalite, dont la chimie cristalline est différente.

La combinaison linéaire peut être utilisée sur la majeure partie du spectre (entre -20 et 30 eV par rapport à E_0) ou sur la zone du pré-seuil uniquement afin d'en tirer l'information sur l'état rédox du fer de la météorite (entre -15 et -5 eV par rapport à E_0). La figure 3.15 montre le type d'ajustement obtenu dans ces deux cas.

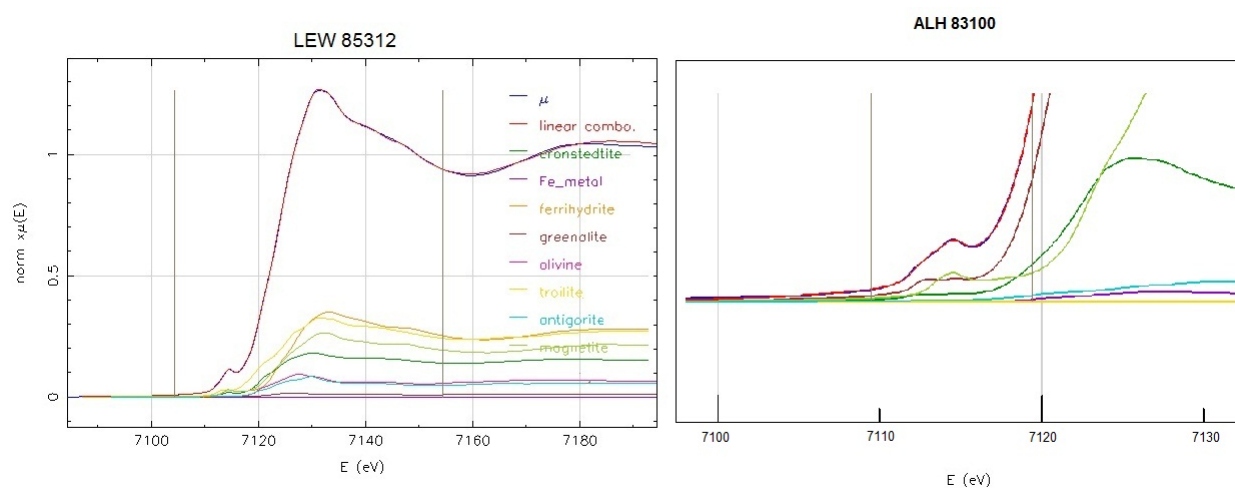


Figure 3.15: Exemple de combinaisons linéaires obtenues pour deux spectres de météorites, sur une partie étendue du spectre et autour du pré-seuil.

Les standards utilisés furent la ferrihydrite, la magnétite, la cronstedtite, la greenalite, l'olivine, la pyrite, la troilite, la fayalite, le métal et l'antigorite. J'ai réalisé différents tests sur une série de 25 CMs, en utilisant différentes combinaisons de standards de la liste présentée ci-dessus (entre 6 et 8 pour chaque test). Il s'est avéré que cette méthode est extrêmement sensible aux choix des standards utilisés et aux conditions initiales. Parfois en remplaçant un sulfure par un autre, cela pouvait faire varier la proportion en Fe^{2+} de l'ordre de 10 %.

La différence entre l'ajustement du pré-seuil et du spectre étendu a été mesurée sur une série de mélanges de deux à trois standards incluant du Fe^{2+} , du Fe^{3+} et du métal. Ces mélanges simples ont permis de comparer les proportions relatives de Fe^{2+} par les deux méthodes (figure 3.16). Il apparaît une très bonne corrélation entre ces deux méthodes, visiblement l'ajustement du pré-seuil indique légèrement plus de Fe^{2+} que l'ajustement du spectre étendu, qui lui présente d'avantage de Fe^0 et Fe^{3+} .

Lors de l'étude d'une minéralogie plus complexe, il s'est avéré d'avantage de différence entre les deux ajustements, bien souvent les meilleurs ajustements du pré-seuil ne correspon-

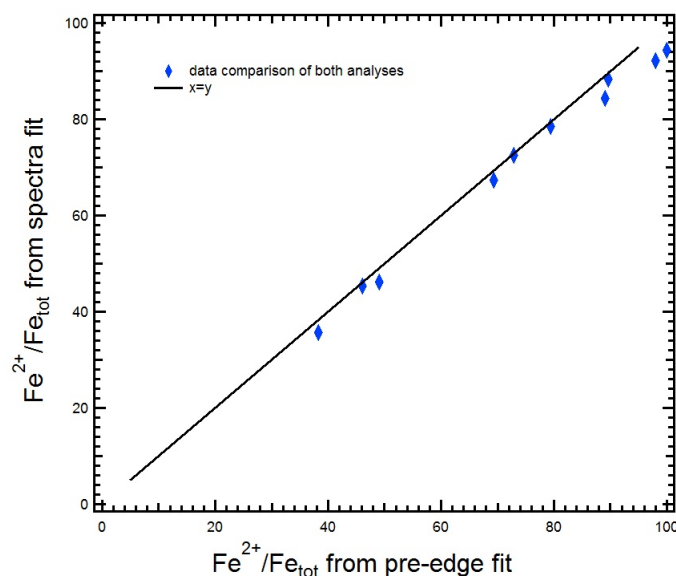


Figure 3.16: Comparaison de la proportion de Fe^{2+} entre l’ajustement du spectre étendu et du le pré-seuil.

daient pas au spectre étendu et inversement. Il est important de préciser que la méthode de combinaison linéaire n’est pas forcément indicatrice de la composition minéralogique effective mais implique que le fer de la météorite est proche de l’ordre local (structure, configuration électronique) du fer des standards utilisés. Il est rapidement apparu une difficulté plus importante sur la qualité des ajustements des spectres étendus, car cela impose d’avantage de contraintes sur l’utilisation de standards proches de la composition météorique. Le pré-seuil, lui, semble moins sensible à cet effet, et est en majeure partie contrôlé par la densité des couches électroniques externes. En revanche, il sera d’avantage sensible aux effets de coordinence de nos standards. Étant donné que nous nous intéressons à l’état d’oxydation du fer, j’ai choisi d’utiliser l’ajustement du pré-seuil plutôt que le spectre étendu.

3.4.4 Le XANES au pré-seuil K

Cette région est de loin la plus étudiée pour quantifier la valence du fer contenue dans les minéraux. En effet la physique résultant de sa formation est d’avantage comprise que pour le reste de la partie XANES. De plus ce phénomène est principalement lié aux espaces vacants de la dernière couche électronique, il est de ce fait un bon indicateur de la valence du fer (Eeckhout *et al.*, 2007; Wilke *et al.*, 2004; Bajt *et al.*, 1994; Galois *et al.*, 2001).

3.4.4.1 l’extraction du pré-seuil

La première étape consiste à extraire le pré-seuil du spectre XANES en soustrayant une ligne de base. Cette ligne de base est de première importance pour la qualité de l’analyse des données, car elle va fortement influencer sur la structure du pré-seuil (barycentre et aire).

Différentes méthodes sont proposées dans la littérature, une spline cubique (Wilke et al., 2001), une fonction arc tangente (Galoisy et al., 2001), un polynôme de second ordre (Bajt et al., 1994) ou encore une fonction de deux lorentziennes (Farges *et al.*, 2004). Ici j'ai choisi d'utiliser deux méthodes différentes afin d'étudier les variations possibles de la structure du pré-seuil en fonction de la ligne de base utilisée. La première purement mathématique et relativement simple fut une interpolation du pré-seuil par spline cubique de façon similaire à Wilke et al. (2001) et Berry et al. (2003), dans le but de comparer et placer les résultats obtenus dans un diagramme de Wilke et al. (2001). La seconde fonction est choisie en se basant sur la physique qui provoque le pré-seuil. Parratt (1959) montre que le continuum du saut est basé sur le temps de vie du trou électronique dans la couche de cœur, et implique une modélisation avec l'intégrale d'une Lorentzienne, c'est à dire une fonction arc-tangente.

$$I_{saut} = \frac{Arctan\left(\frac{E-E_{seuil}}{W_{seuil}}\right)}{\pi} \quad (3.8)$$

Avec E_{seuil} la position du point d'inflexion du seuil, W_{seuil} la largeur du saut et E la variable indépendante en énergie. Cependant il n'est pas facile d'ajuster les spectres avec seulement une arc tangente car habituellement le continuum n'est pas constant mais décroît à cause de la diminution de la superposition des états initiaux et finaux lors de transitions électroniques multiples. Afin de corriger cette décroissance, on utilise une fonction décroissante exponentielle (Stöhr, 1992). A cela on peut ajouter une constante pour corriger un éventuel décalage du spectre. J'ai donc également utilisé la fonction suivante pour extraire le pré-pic.

$$I_{saut} = \frac{Arctan\left(\frac{E-E_{seuil}}{W_{seuil}}\right)}{\pi} * exp^{-c(E-E_{seuil}-W_{seuil})} + b \quad (3.9)$$

Avec c le coefficient de la décroissance exponentielle et b l'ordonnée à l'origine. La figure 3.17 montre le type de ligne de base obtenue pour les deux fonctions mathématiques (1-spline cubique ; 2-arc tangente+exponentielle décroissante).

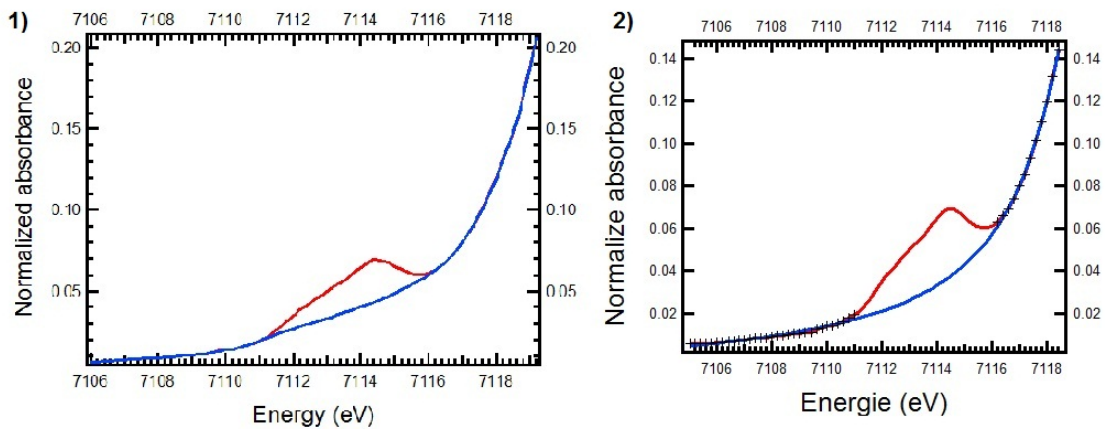


Figure 3.17: Lignes de base utilisées pour extraire les pré-pics ; 1-spline cubique ; 2-arc tangente+exponentielle décroissante

La figure 3.18 présente les variations que l'on peut observer sur les pré-seuils avant et après extraction par la fonction 1 (spline cubique) pour différentes météorites.

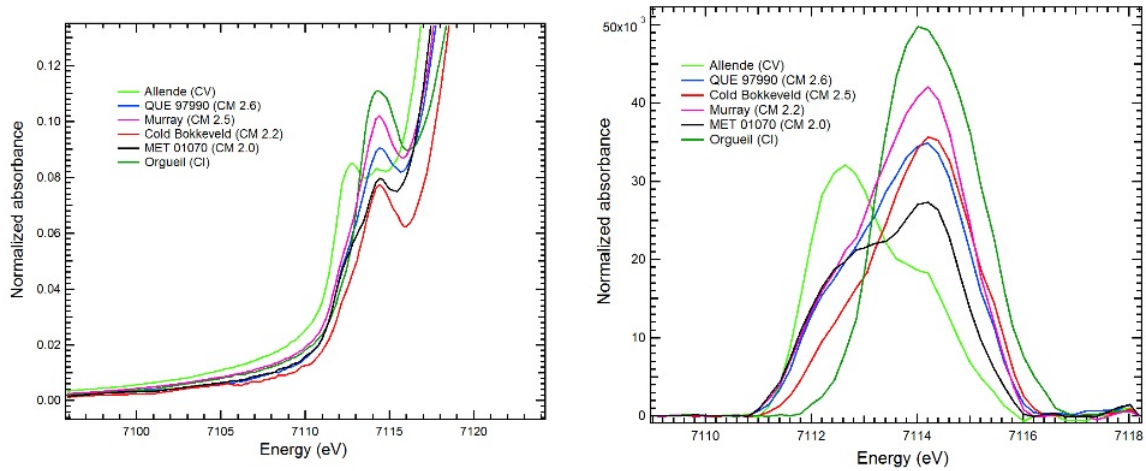


Figure 3.18: Pré-seuils obtenus avant et après leurs extractions des spectres par une fonction de type spline cubique

La fonction 2 est d'avantage "dynamique" que la spline cubique, en effet celle ci intègre des paramètres utilisant l'énergie du seuil et la largeur du saut. Étant donné que la position et la forme du saut varient avec l'état d'oxydation du fer (la raie blanche est plus proche du pré-seuil pour un état réduit), cette fonction prend en compte la variation d'énergie du seuil en fonction de l'état d'oxydation du fer (Cochain, 2010).

3.4.4.2 La déconvolution du pré-seuil

Les positions des bandes d'absorption correspondent aux énergies de transitions entre les différents niveaux électroniques quantifiés. Ces raies sont généralement modélisées par trois types de fonction, des gaussiennes, des lorentziennes, ou des pseudo-Voigts (mélange de gaussienne et lorentzienne). La forme de la raie dépend de la résolution en énergie : lorsque la résolution instrumentale est limitante, la raie est généralement de type gaussienne, lorsque la résolution spectrale est imposée par la transition électronique, on utilise une fonction lorentzienne et lorsque les deux résolutions influencent la raie, on utilise une pseudo-Voigt. Lorsque l'on ignore la résolution dominante, la pseudo-Voigt offre un bon compromis en laissant ajustable le paramètre définissant la proportion de lorentzienne et de gaussienne. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (3.10)$$

Avec η le paramètre ajustable qui définit la proportion de fonction lorentzienne ($L(x)$) et de fonction gaussienne ($G(x)$). La figure 3.19 présente un exemple de déconvolution pseudo-Voigt sur un pré-seuil extrait par spline cubique.

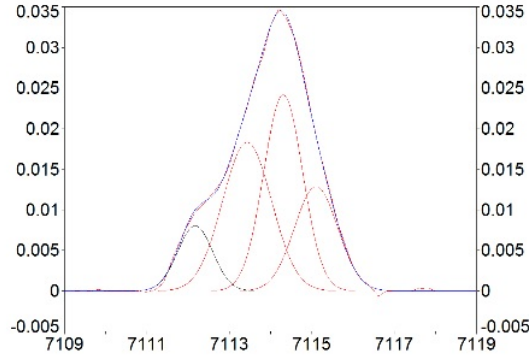


Figure 3.19: Exemple de déconvolution pseudo-Voigt réalisée sur un pré-seuil extrait par spline cubique.

Dans notre cas la déconvolution a pour objectif de calculer le barycentre et l'intensité du pré-seuil. De façon plus simple et plus rapide, il est également possible de calculer l'intensité grâce à l'aire intégrée du pré-seuil et le barycentre par une fonction comme celle décrite ci dessous.

$$B = \frac{\Sigma(x_i y_i)}{\Sigma(y_i)} \quad (3.11)$$

Mes calculs du barycentre utilisant la formule ci dessus ou la déconvolution pseudo-Voigt ont donné des résultats identiques. Pour des raisons de simplicités j'ai donc choisi de calculer le barycentre par la formule indiquée ci dessus. La déconvolution en pseudo-Voigt peut également apporter certaines informations supplémentaires, il est possible d'identifier des phases de transitions supplémentaires qui ne correspondent pas à la transition $1s \rightarrow 3d$ et donc de les exclure (Wilke et al., 2001). Cependant, ceci ne peut être réalisé que sur des standards bien connus et caractérisés, ce qui n'est pas le cas pour notre comparaison avec nos météorites.

En comparant notre déconvolution sur la série de CMs, nos standard et les standards étudiés par Wilke et al. (2001), il apparait une composante d'un pré-pic pour les pôles Fe^{2+} aux alentours de 7113,2 eV, cette raie n'apparait jamais lors de pôle pur Fe^{3+} . Son intensité semble directement liée à la coordinence et la proportion du Fe^{2+} de l'échantillon étudié. En faisant l'hypothèse que Fe^{2+} n'existe pas en site [4] dans nos météorites, cela impliquera que l'intensité du pré-seuil à 7113,2 eV peut, en première approximation, être utilisé pour quantifier la proportion relative de Fe^{2+} dans nos météorites. Cette quantification simple et rapide sera comparée plus bas à la quantification obtenue sur le pré-seuil complet.

3.4.4.3 La quantification de l'état rédox du fer

L'intensité des bandes est liée aux probabilités de transitions. Pour la transition $1s \rightarrow 3d$, elle est normalement interdite mais sa probabilité est non nulle suite à la formation de quadrupoles électriques due à une hybridation des orbitales atomiques (Hahn *et al.*, 1982; Bair & Goddard, 1980; Brouder, 1990). L'intensité du pré-seuil est dû au couplage du dipôle électrique

entre les états 3d et 4p (Randall *et al.*, 1995; Roe *et al.*, 1984; Westre *et al.*, 1997). Le nombre de mélanges avec 4p est bien plus important pour le Fe^{3+} que le Fe^{2+} à cause de la longueur des liaisons plus courtes pour le Fe^{3+} et donc accentue la déviation de la centrosymétrie (Westre *et al.*, 1997). Les environnants centrosymétriques ($O_h, D_{4h}...$) présentent un pré-seuil peu intense alors que les non centrosymétriques ($T_d, C_{4v}...$) présentent un pré-seuil intense. Pour le fer cela implique que le pré-seuil du fer en site tétraédrique est intense alors que le pré-seuil du fer en site octaédrique est peu intense. Lors d'une combinaison de différentes valences et géométries dans lesquelles se trouve l'atome de fer, il est indispensable de prendre en compte cette variation d'intensité. Le barycentre étant naturellement influencé par l'intensité du pré-seuil, ces deux composantes, position et intensité, doivent être prises en compte pour quantifier correctement l'état rédox du fer.

Dans cette optique Wilke *et al.* (2001) ont réalisé un graphique basé sur une série importante de standards et de mélanges pour différentes géométries et valences du fer (figure 3.20). Ils ont observé une position fixe en énergie du barycentre du pré-seuil pour les pôles Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une variation linéaire de l'intensité avec la géométrie à valence constante et une variation non linéaire lorsque la géométrie et la valence varient simultanément. Son diagramme (figure 3.20, a) est borné par la position et l'intensité de pôle pur en site tétraédrique et octaédrique du Fe^{2+} et Fe^{3+} . Une série de standards et de mélanges offre la possibilité de réaliser des courbes de calibration (figure 3.20, b) qui permettent par la suite d'estimer l'état d'oxydation du fer d'un échantillon inconnu en fonction de la position et de l'intensité du pré-seuil.

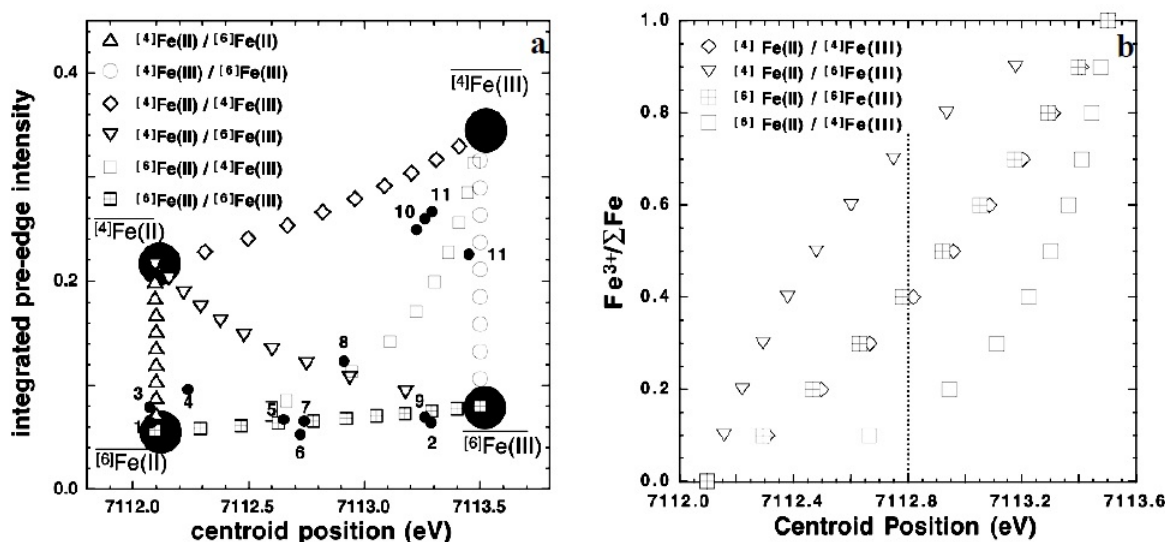


Figure 3.20: a) Diagramme de Wilke *et al.* 2001 présentant la position et l'intensité de pré-seuils de séries de standards et de mélanges. b) Courbe de calibration de Wilke *et al.* (2001) indiquant la valence du fer en fonction de la position du pré-seuil et de la coordénence du fer

Nous avons placé nos résultats obtenus pour nos météorites dans un diagramme simi-

laire. Les positions des pôles purs ont été fixées avec nos standards. La figure 3.21 montre ce diagramme pour les pré-seuils des différentes familles de météorites extraits par la fonction 1 (spline cubique) et la fonction 2 (arc tangente + exponentielle décroissante). Il semble que la méthode 2 présente plus de dispersion de l'intensité ce qui indiquera une plus grosse proportion de Fe^{3+} en site [4]. La variation du barycentre des CMs est décalée d'environ 0,1 eV entre les méthodes 1 et 2, cependant la dispersion au sein de la famille est similaire, échelonnée sur une gamme d'environ 0,5 eV. Ceci implique donc une différence sur la quantification absolue de l'état rédox du fer, mais pas sur la quantification relative. Cela confirme différents tests que j'avais effectués sur la ligne de base de type spline cubique, à savoir que les variations possibles de la ligne de base semblent impacter d'avantage sur l'intensité globale sur sur le barycentre du pré-seuil. Toutefois ces variations importantes d'intensité vont impacter fortement la quantification de l'état rédox du fer. Les CRs n'ont pas été placées ici à cause de leur importante concentration en fer métal.

Wilke et al. (2001) ont utilisé des courbes de calibration pour quantifier les proportions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Dans notre étude, nous manquons de standards et de mélanges pour effectuer ces courbes avec une bonne précision. Cependant, considérant que les pré-seuils sont une combinaison linéaire des trois pôles purs Fe^{2+} en site [6], Fe^{3+} en site [6] et Fe^{3+} en site[4], dans l'hypothèse que le Fe^{2+} n'existe pas en site [4] dans nos météorite, il est alors possible de calculer la proportion de Fe^{2+} et de Fe^{3+} en considérant :

$$I_m = X_{Fe^{2+}} I_{Fe^{2+}} + X_{Fe^{3+}[4]} I_{Fe^{3+}[4]} + X_{Fe^{3+}[6]} I_{Fe^{3+}[6]} \quad (3.12)$$

$$E_m = \frac{X_{Fe^{2+}} I_{Fe^{2+}} E_{Fe^{2+}} + X_{Fe^{3+}[4]} I_{Fe^{3+}[4]} E_{Fe^{3+}[4]} + X_{Fe^{3+}[6]} I_{Fe^{3+}[6]} E_{Fe^{3+}[6]}}{X_{Fe^{2+}} I_{Fe^{2+}} + X_{Fe^{3+}[4]} I_{Fe^{3+}[4]} + X_{Fe^{3+}[6]} I_{Fe^{3+}[6]}} \quad (3.13)$$

$$1 = X_{Fe^{2+}} + X_{Fe^{3+}[4]} + X_{Fe^{3+}[6]} \quad (3.14)$$

Avec X les proportions relatives de Fe^{2+} en site [6], de Fe^{3+} en site [6] et de Fe^{3+} en site[4] de notre échantillon, I les intensités des pôles purs des pré-seuils de Fe^{2+} en site [6], de Fe^{3+} en site [6] et de Fe^{3+} en site[4], E le barycentre des pôles purs des pré-seuils de Fe^{2+} en site [6], de Fe^{3+} en site [6] et de Fe^{3+} en site[4], I_m l'intensité du pré-seuil de notre météorite et E_m le barycentre du pré-seuil de notre météorite. J'ai ainsi calculé les proportions relatives de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de nos météorites. La position et l'intensité des pôles purs ont été mesurées avec les méthodes (1) et (2) et ont été utilisées pour calculer les proportions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de nos météorites. La figure 3.22 montre la comparaison des proportions relatives

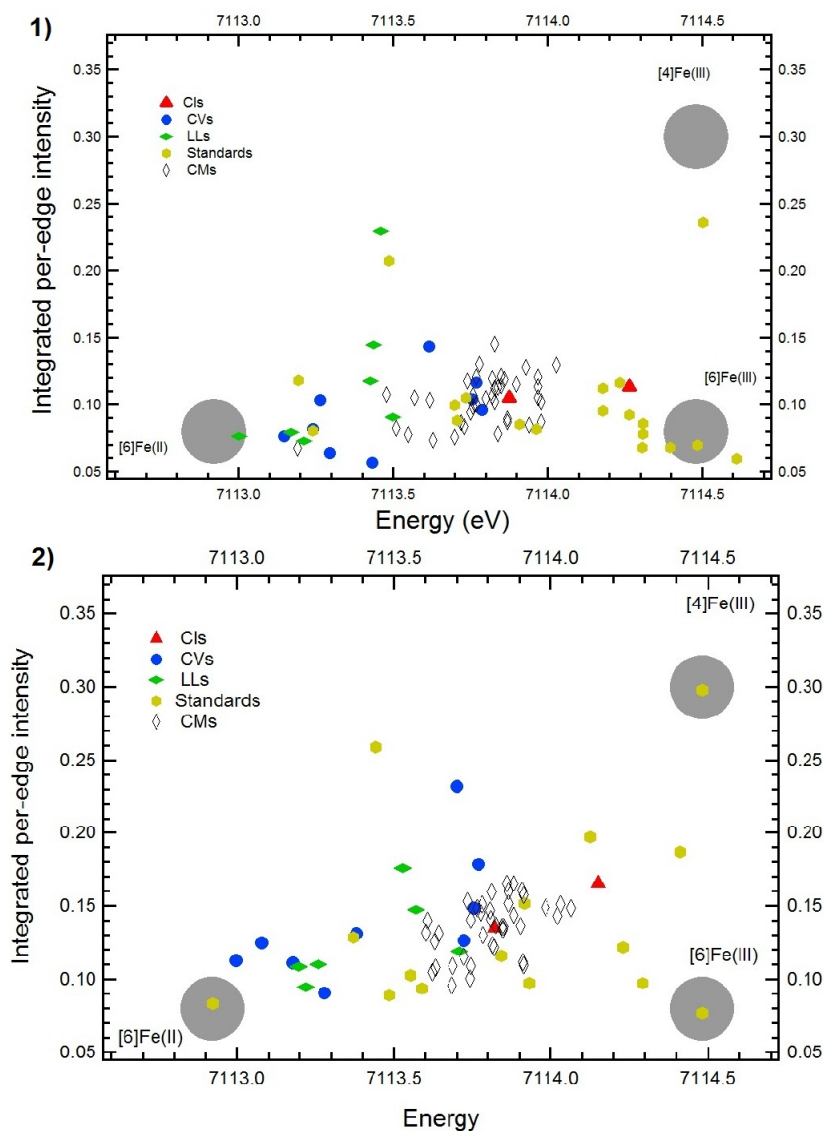


Figure 3.21: Comparaison des caractéristiques des pré-seuils (position et intensité) placés dans un digramme type Wilke et al. (2001) en fonction des méthodes d'extraction par spline cubique (1) et par arc tangente+exponentielle décroissante (2)

de Fe^{2+} en fonction de la ligne de base utilisée par les méthodes (1) et (2). Ce graphique indique clairement l'importance de la ligne de base dans la quantification du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Ces méthodes ne fonctionnent pas dans le cas de l'intégration d'un troisième état rédox, à savoir Fe^0 .

En comparant les proportions relatives de Fe^{2+} des pré-seuils obtenus par la méthode (1) avec l'intensité à 7113,2 eV, on obtient la corrélation présentée dans la figure 3.23. La dispersion est visiblement moins importante que pour la comparaison des deux lignes de bases. Certains points qui sortent de la tendance linéaire ont été identifiés comme étant un échantillon de Murchison choqué en laboratoire, PCA 02012 et Cold bokkeveld. Ces météorites ont distinctement une composition différente (Quirico *et al.*, 2014; Howard *et al.*, 2011), de même que les expériences de chocs ont dû provoquer des changements importants de la minéralogie.

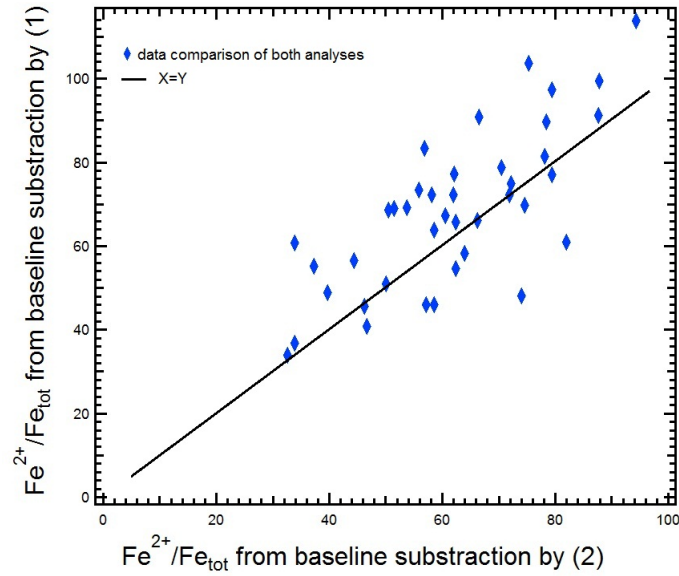


Figure 3.22: Comparaison des proportions de Fe^{2+} calculées pour toute notre série de CMs entre les méthodes d'extraction des pré-seuils par spline cubique (1) et par arc tangente+exponentielle décroissante (2)

Cette méthode basée sur l'intensité d'une raie pseudo-Voigt semble pouvoir apporter de manière simple et rapide une quantification relative de Fe^{2+} dans le cas où de faibles changements minéralogiques apparaissent. Elle offre ainsi la possibilité de s'affranchir de la géométrie du Fe^{3+} , limitant l'influence de la variation d'intensité liée à la coordinence du fer et donc sur la quantification relative. Cependant étant basée uniquement sur l'intensité, elle est d'avantage sensible à la fonction utilisée pour la ligne de base.

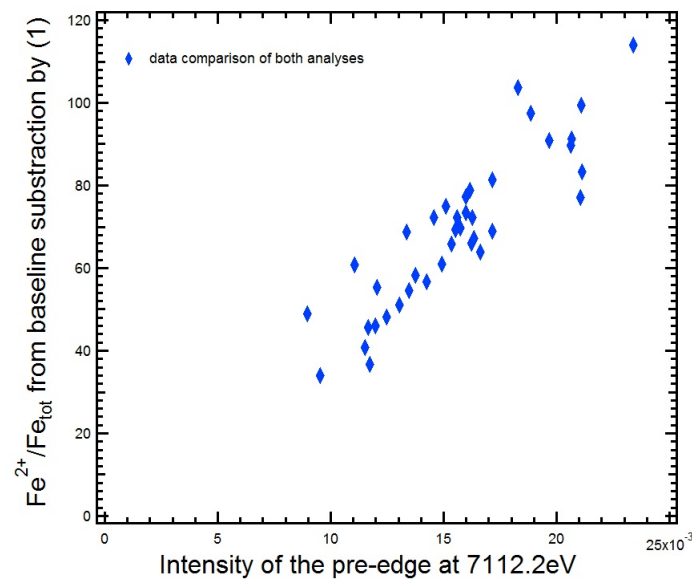


Figure 3.23: Comparaison des proportions de Fe^{2+} calculées pour toute notre série de CMs entre les méthodes d'extraction du pré-seuil par spline cubique (1) et l'intensité du pré-seuil à 7113,2 eV

Les variations du pré-seuil dépendent de la structure de la matière. Des phases amorphes comme des verres de silicates ne peuvent pas être étudiées avec des courbes de calibration de minéraux bien cristallisés (Berry et al., 2003 ; Wilke et al., 2004). Ainsi Berry et al. (2003) ont observé une variation de la position du barycentre des pôles purs, de la largeur en énergie séparant les pôles purs et de la pente des courbes de calibration entre des verres et des silicates cristallisés. Wilke et al. (2004) ont également observé des variations des courbes de calibration sur des verres de silicates de sodium et basaltiques. Cela implique que, dans le verre, la composition chimique a une influence sur la position du barycentre du à des changements de l'état environnant du fer. De même Dyar *et al.* (2000), ont observé des variations de la position des pré-seuils des pôles purs de quelques dixième d'eV en fonction des groupes minéralogiques. Les standards utilisés sont donc très importants et doivent refléter au mieux, les groupes minéralogiques présents dans l'échantillon étudié. Les courbes de calibrations ou, dans notre cas, les pôles purs doivent refléter la minéralogie des échantillons mesurés. Il existe une forte différence des proportions de phases cristallisées et amorphes entre les phyllosilicates de la matrice des CMs et des CRs (Abreu & Brearley, 2010), cela implique qu'ils ne peuvent pas être comparés sur le même diagramme, ni avec les mêmes standards. Dans le cas des CRs, il faut également tenir compte du métal qui empêche de toute façon l'utilisation de cette méthode. Cela concerne également les CVs et LLs qui possèdent également du métal.

3.4.5 Le saut

Le saut résulte de l'excitation d'un électron de cœur vers le continuum ou quasi-continuum. Le seuil d'absorption est associé à la transition $1s \rightarrow 4s$ du fer. La position du seuil se déplace vers les plus faibles énergies pour des échantillons réduits, de même que la forme du saut varie en fonction de l'état d'oxydation du fer. Ceci provient de la différence de l'environnement du Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Définir l'énergie du seuil d'absorption n'est pas toujours simple, elle est quelques fois prise à mi hauteur, parfois plus haut, ou sur le maximum de la dérivé. Le saut n'est pas la partie la plus facile à examiner car il peut être superposé avec d'autres effets spectraux comme les résonances de Rydberg, des sauts supplémentaires dus à des seuils d'excitations d'électrons multiples ou des hybridations des orbitales électroniques comme c'est le cas pour le métal (Joaquim Stöhr, 1992). Ces superpositions avec d'autres transitions sont parfois mal comprises et il peut être difficile de définir une unique énergie de seuil pour certains spectres. Malgré cela son augmentation vers les hautes énergies en fonction de l'état d'oxydation de l'atome absorbeur est admis depuis des années et il peut être utilisé pour quantifier l'état rédox du fer dans des cas simples qui le permettent et lorsque la minéralogie est faiblement variable (Briois, 2000 ; Berry et al., 2003).

Lorsque la minéralogie est très similaire et que les variations de la valence ne font intervenir que deux composantes (par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+}), il peut être possible d'utiliser cette méthode. Dans le cas des CRs, CVs, LLs, le fer pouvant se trouver dans trois états (Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+}), cela rend l'utilisation de cette méthode extrêmement délicate et impose une étude détaillée afin de tenir compte de la forme, de la position, de la pente ou encore de la largeur. Comme le montre la figure 3.24, il y a une variation importante avec la valence du fer mais également avec la géométrie. Ainsi la greenalite et la fayalite qui sont tous deux un pôle Fe^{2+} , possèdent un saut différent (pente et position) du à l'environnement différent de l'atome du fer (comme le nombre d'atome d'oxygène).

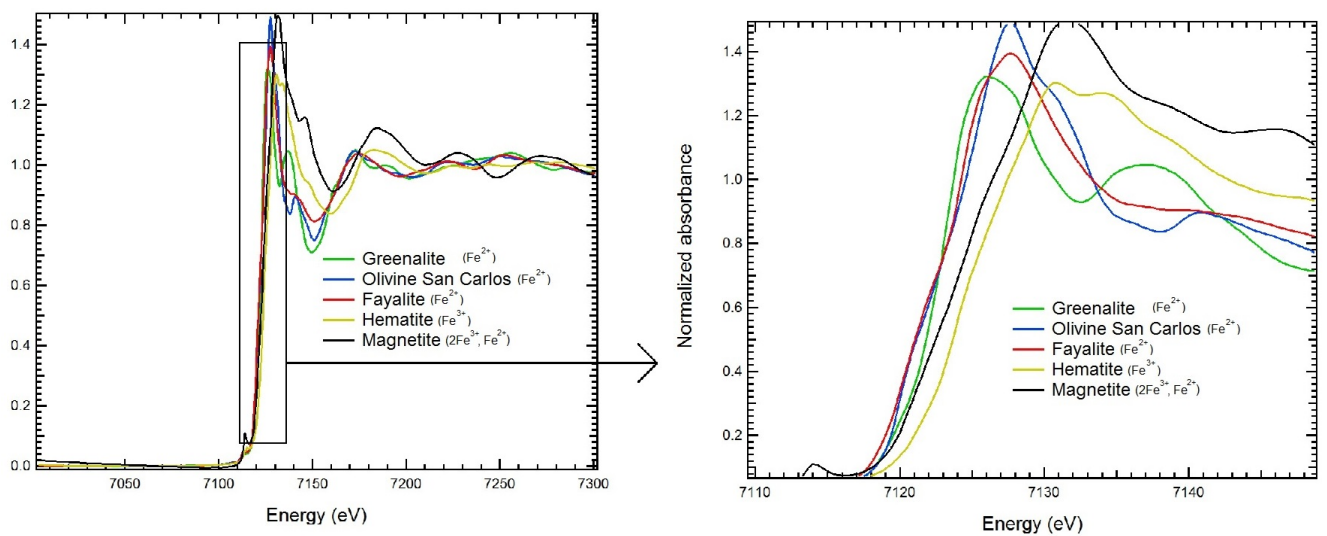


Figure 3.24: Position et forme du saut pour une série de standards

Dans le cas d'une modification relativement simple de la minéralogie, telle que la transformation de silicates en phyllosilicates riches en Fe^{3+} , la position du saut pourrait être utilisée pour quantifier l'état rédox du fer. Si l'on considère que c'est le facteur variable principal pour nos CMs et CIs, nous pouvons utiliser au premier ordre la position du saut pour mesurer l'état rédox. Berry et al. (2003) utilisent la position en énergie à 0,9 d'intensité sur les spectres XANES normalisés. Il est également possible d'utiliser la dérivée associée à cette transition. Ici j'ai choisi d'utiliser de façon similaire l'énergie à 0,9 d'intensité. La figure 3.25 illustre cette méthode.

L'avantage de cette méthode est sa rapidité et simplicité d'utilisation. De plus, contrairement aux autres méthodes présentées ici, elle ne nécessite aucun traitements, calculs, interpolations et donc introduit moins d'erreurs sur l'extraction de l'information que les autres méthodes. Cependant elle ne peut être appliquée que lorsque qu'il y a un changement binaire simple. Dans le cas contraire, cela peut générer de très grosses erreurs, difficilement quantifiables.

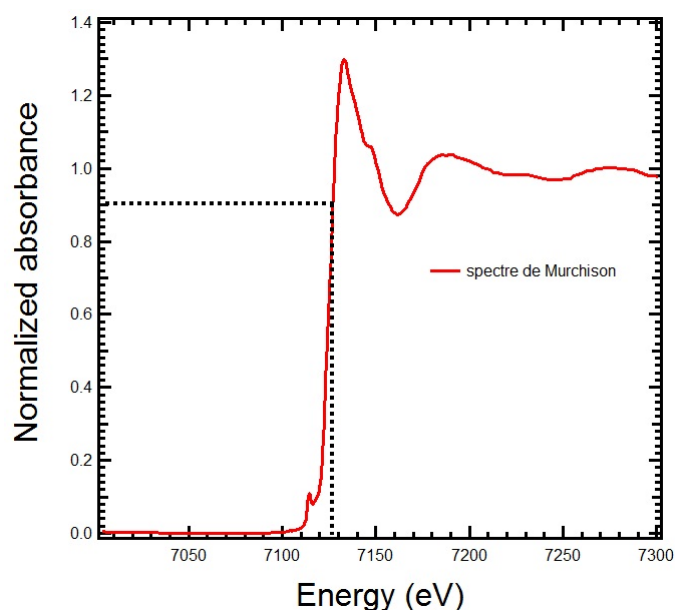


Figure 3.25: Illustration de la méthode sur le spectre XANES de Murchison

3.4.6 La raie blanche

La raie blanche correspond à la transition électronique $1s \rightarrow 4p$, qui est, la première transition électronique autorisée au sein d'un atome et correspond au maximum d'absorption. Sa position et sa structure renferment de nombreuses informations sur les orbitales électroniques, la symétrie locale et la configuration électronique.

Une des premières analyses que j'ai effectuées a été de mesurer la position du maximum d'intensité, cette position étant très dépendante de la valence du fer. Elle permet d'avoir un bon aperçu rapide sur notre série de météorite. La figure 3.26 présente la position du maximum d'intensité pour les différentes familles de météorite. La position a été représentée en fonction de l'intensité du pré-seuil. Cela nous permet de distinguer clairement nos différents processus d'altération à savoir le métamorphisme thermique avec les CVs et LLs dont le maximum d'absorption apparait à plus faible énergie tandis que l'altération aqueuse avec les CIs, CRs et CMs a un maximum d'absorption à plus haute énergie. Cette figure met clairement en évidence certaines météorites qui font exception dans leurs familles par leurs différents états rédox du fer. Ces exceptions seront détaillées par la suite, mais de façon exhaustive on observe Kaba pour les CVs qui est de loin la météorite présentant l'état d'oxydation du fer le plus avancé de sa famille. PCA 02010 et PCA 02012 pour les CMs, toutes les deux ayant subit un métamorphisme intense ainsi que des singularités depuis le début de nos études (TGA, spectroscopie infrarouge en transmission). GRA 06100 et RBT 04133, qui sont des météorites qui se sont également distinguées par leurs anomalies. MET 00452 que je n'ai pas encore étudié mais qui visiblement présente un état d'oxydation du fer bien supérieur aux autres LLs.

De façon simplifiée, les spectres d'absorption peuvent être interprétés comme la combi-

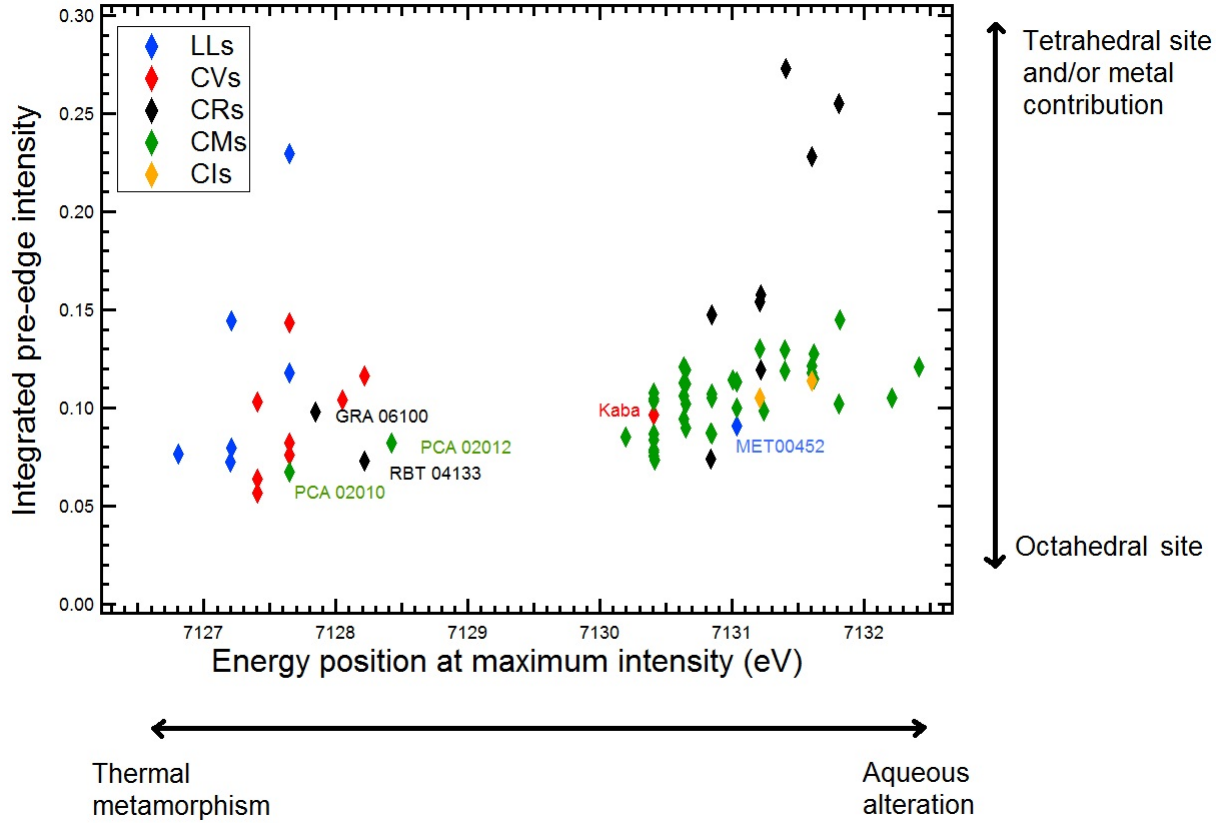


Figure 3.26: Variation de la position en énergie du maximum d'absorption au sein des différentes familles de météorites

raison d'une fonction de saut et d'une raie blanche. Comme expliqué plus haut, le saut peut être modélisé par la fonction arc tangente. La raie blanche, elle, est modélisée par une fonction gaussienne, lorentzienne ou pseudo-voigt. C'est la résolution limitante entre le monochromateur et la largeur de la durée de vie du trou du cœur qui va imposer la forme de la bande. Dans ce cas-ci j'ai utilisé une fonction gaussienne en considérant que la forme était imposée par la résolution du monochromateur.

On utilise donc l'équation suivante pour modéliser le spectre S :

$$S(E) = R(E) + E(E) \quad (3.15)$$

Avec $E(E)$ le saut (edge) et $R(E)$ la raie blanche. Pour des raisons de simplicité de modélisation et de contraintes, la décroissance exponentielle n'a pas été ajoutée à la fonction arc tangente, la fonction de saut est donc définie par :

$$E(E) = \frac{\text{Arctan}\left(\frac{E - E_{\text{seuil}}}{W_{\text{seuil}}}\right)}{\pi} + b \quad (3.16)$$

Tandis que la fonction de la raie blanche est définie par :

$$R(E) = H_r * \exp\left(-\left(\frac{E - E_r}{W_r}\right)^2\right) \quad (3.17)$$

Avec H_r la hauteur de la raie blanche, E_r la position de la raie blanche et W_r la largeur de la raie blanche. La figure 3.27 présente le type d'ajustement obtenu sur les spectres il est alors possible de mesurer l'aire et la position de la raie blanche.

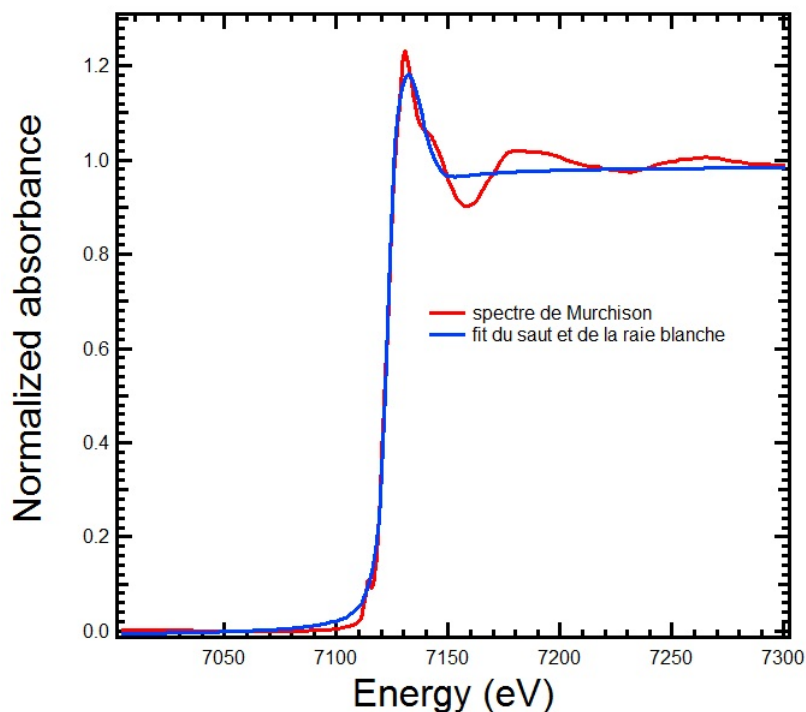


Figure 3.27: Ajustement de la raie blanche par une fonction gaussienne et une arc tangente

De façon similaire à l'étude sur le saut, j'ai choisi d'utiliser la position du barycentre de la raie blanche comme indicateur du degré rédox de l'atome. Cependant la variation de la position de cette raie avec la valence du fer, peut également présenter des phénomènes de diffusions multiples et de résonances (Briois, 2000 ; Joachim Stöhr, 1992). Il est également possible d'utiliser l'aire de la raie blanche comme une indicatrice de l'état rédox, cette dernière augmentant avec la valence du fer (Berry et al., 2003). De même que pour le saut, l'étude seule de la position de la raie blanche ne permettra pas de distinguer la valence dans le cas d'une combinaison Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 .

3.4.7 Comparaison des méthodes utilisées

La plupart des méthodes que j'ai étudiées ne permettent pas de quantifier l'état d'oxydation du fer lorsque nous avons du métal. Le choix se porte donc sur la combinaison linéaire. La figure 3.28 compare les proportions $Fe^{2+}/Fe_{tot}(\%)$ entre la combinaison linéaire du pré-seuil et les autres méthodes présentées pour une série de CMs.

Il apparait nettement une grosse variation sur la quantification de Fe^{2+}/Fe_{tot} entre les différentes méthodes. Ici je ne vais présenter que les comparaisons entre la méthode de décom-

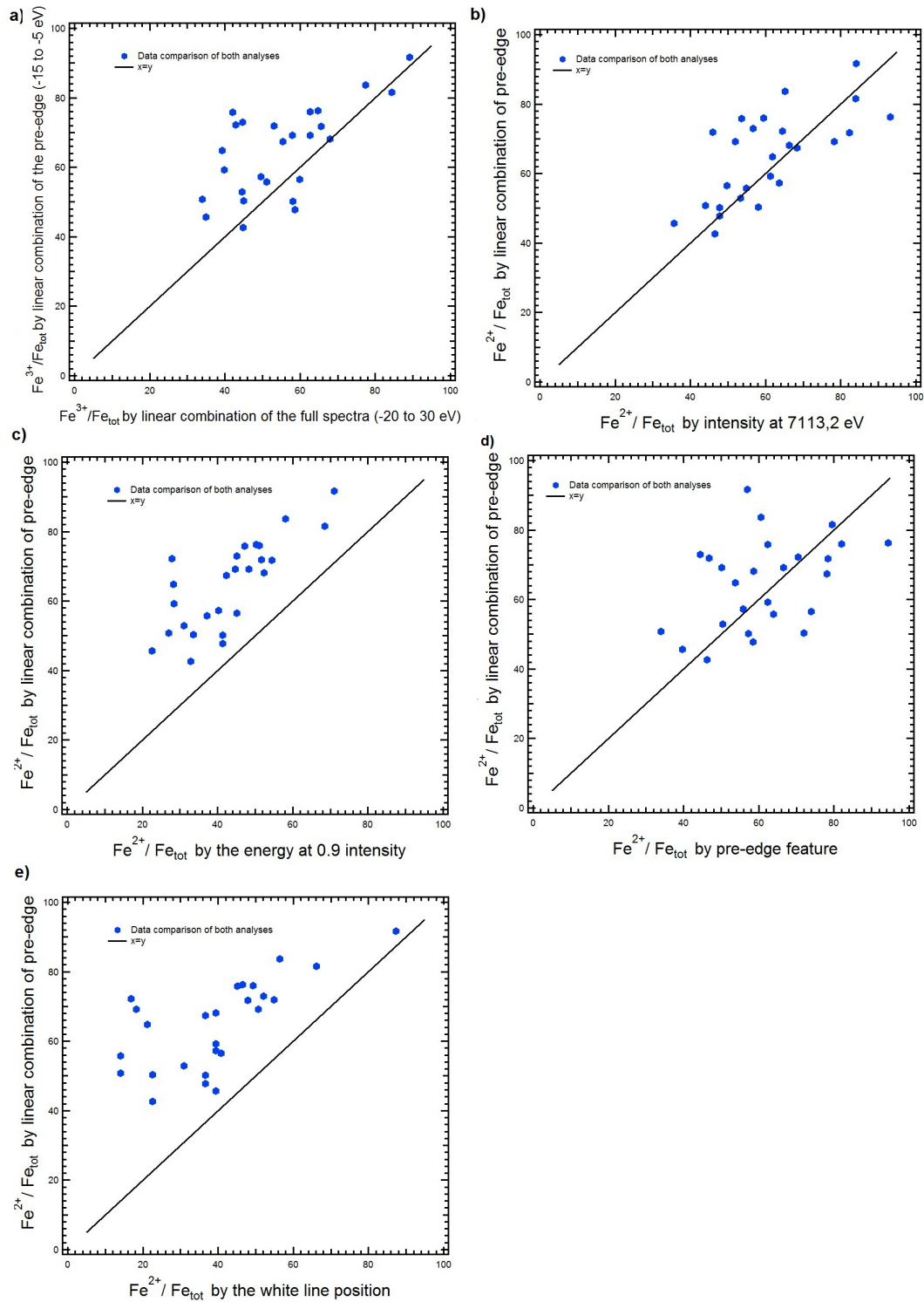


Figure 3.28: Comparaison des différentes méthodes avec l'ajustement du pré-seuil

position linéaire et les autres. Cette variation est due aux approximations, interpolations et simplifications réalisées pour chaque analyse. Chaque figure nous renseigne sur deux éléments : la variation relative et la variation absolue.

De façon inattendue, l'étude réalisée sur le barycentre et l'intensité du pré-seuil est celle qui s'éloigne le plus de toutes les autres. Il est important de rappeler que cette méthode introduit d'avantage de calculs et d'erreurs associées à chaque traitements (la principale étant l'extraction du pré-seuil). Cela s'observe également sur l'analyse basée sur l'intensité à 7113,2 eV qui utilise également le pré-seuil extrait. Ces deux méthodes sont centrées autour de la droite $x = y$ mais montrent que la quantification relative de Fe^{2+} est très différente de celle obtenue par décomposition linéaire. Visiblement ce sont la position du saut et de la raie blanche qui présenteraient la meilleure corrélation avec l'ajustement du pré-seuil. Cependant ces deux analyses présentent un éloignement de la droite $x = y$, indiquant une différence importante sur la quantification absolue. Comme nous l'avons vu dans la partie *La combinaison linéaire*, il est possible que la combinaison linéaire du pré-seuil surestime légèrement la proportion de Fe^{2+} , ceci est mis en évidence par sur les graphiques a), c), e). Il semble aussi que la dispersion relative s'accroisse lorsque la proportion de Fe^{2+} diminue. Pour une minéralogie plus complexe, il apparaît nettement une différence importante entre la décomposition linéaire du spectre étendu et du pré-seuil, comme cela n'avait pas été observé sur la série de 10 mélanges présentée précédemment sur la figure 3.16. En effet, pour ce jeu de données, les différentes contributions de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont majoritairement apportées par des pyroxènes, des olivines, des phyllosilicates, des sulfures, des oxides et des hydroxides. Les combinaisons étant bien plus complexes, elles imposent d'avantage de contraintes sur la représentation de la minéralogie réelle de nos météorites, introduisant plus d'erreurs suite à la différence entre la valence réelle du fer de nos standards et la valence théorique basée sur la formule minéralogique.

3.5 L'état rédox du fer dans les chondrites

Une première approche consiste à comparer les données entre elles afin d'observer les variations entre les différentes familles de chondrites. Les résultats sont placés dans deux diagrammes ternaires présentés sur la figure 3.29 ainsi que sous forme de tableau sur la figure 3.30. Le premier affiche la répartition des états rédox du fer pour les CMs divisées en trois catégories : les trouvailles, les chauffées et les chutes tandis que le second diagramme présente les météorites de type CV, LL, CR et CI. Les CMs chauffées correspondent à celles identifiées par Alexander et al. (2013).

Ces deux graphiques indiquent que l'état rédox dominant du fer des chondrites est le Fe^{2+} . Il est difficile de définir des zones spécifiques à chaque famille de chondrites, cependant on distingue certaines tendances : Les CMs et les CRs présentent une grande variation de la valence du fer témoignant probablement d'épisodes d'altérations complexes, pouvant inclure du métamorphisme thermique et de l'altération aqueuse. Pour les CRs, une météorite se détache du lot, GRO 95577 qui est une CR1 et qui, par conséquent, est la seule à ne pas avoir de métal. Dans le cas des LLs, elles sont très regroupées près du pôle Fe^{2+} , la variation de leurs états

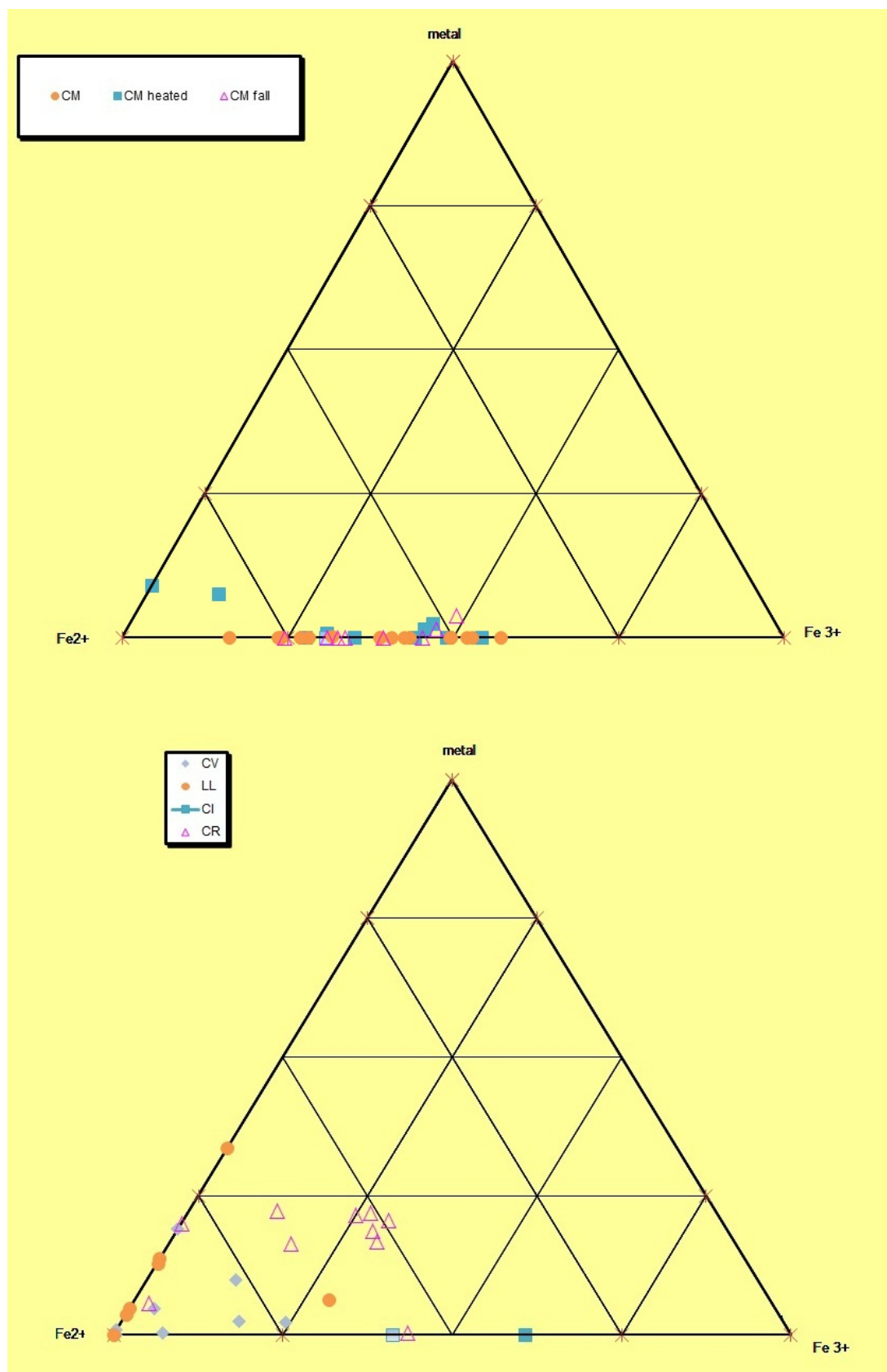


Figure 3.29: Répartition de l'état d'oxydation du fer des différentes familles de météorites dans un diagramme ternaire représentant les trois pôles Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+}

unheated CMs	Fe 0	Fe 2+	Fe 3+	CRs	Fe 0	Fe 2+	Fe 3+
ALH83100		72,0	28,1	EET92159	21,8	51,1	27,0
ALH84029		71,8	28,2	GRA06100	20,1	79,9	0,0
ALH84044		68,2	31,8	GRO03116	16,8	52,7	30,5
DOM08003		73,1	26,9	GRO95577	0,3	56,4	43,3
LAP02333		47,9	52,1	LAP04516	22,4	64,7	12,9
LAP02336		50,3	49,7	MET00426	20,7	49,0	30,3
LAP03718		56,6	43,4	RBT04133	5,6	92,0	2,4
LEW85311		50,4	49,6	EET92042	18,8	52,3	28,9
LEW85312		42,7	57,3	GRA95229	21,6	53,5	24,9
LEW87022		75,9	24,1	Renazzo	16,4	65,5	18,1
LEW90500		76,1	23,9				
LON94101		57,4	42,6	CIs			
MCY05230		76,4	23,6	Orgeuil	0	39,2	60,8
MET01070		83,8	16,2	Ivuna	0	58,87	41,12
QUE97990		59,3	40,7				
Niger		47	53	CVs			
QUE93005		61,1	39,0	Allende	0	0	100
				Bali	4,7	3,7	91,6
heated CMs				Axtell	0,3	7,1	92,6
ALH84033		45,7	54,3	Grosnaja	0	0,3	99,7
DOM03183		69,2	30,8	Efremovka	19,0	0,0	81,0
EET83355	2,4	51,7	45,9	Kaba	2,2	24,4	73,4
EET96029		50,9	49,1	Mokoia	0,8	0,0	99,2
EET87522		55,8	44,2	Leoville	9,9	13,1	77,0
MAC88100		64,9	35,1	Vigarano	2,5	17,2	80,3
MIL07700	0,7	68,8	30,6				
PCA02010	9	91,0	0,0	LLs			
PCA02012	7,5	81,6	10,9	Parnalle	0	100	0
PCA91008	1,5	53,5	45,0	Chainpur	13,6	86,4	0
WIS91600		72,3	27,7	Krymka	12,8	87,0	0,2
				Met00452	6,3	65,0	28,7
Fall CMs				Bishunpur	33,7	66,3	0
Murchison	0	67,4	32,6	Y791324	4,7	95,3	0
Murray	0	60,6	39,4	Y791558	3,5	96,4	0,1
Boriskino	3,9	47,6	48,6				
Mighei	0	75,5	24,5				
Banten	1,4	51,9	46,8				
Nogoya	0	69,1	30,9				
Essebi	0	66,4	33,6				
Cold bokkeveld	0	54,5	45,5				

Figure 3.30: Proportions en pourcentage de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} calculés pour nos météorites

rédox est due à la variation de la proportion de Fe^{2+} et de Fe^0 . Cependant deux météorites se distinguent clairement des autres, Bishunpur qui possède une importante quantité de métal, et

MET 00452 avec une proportion importante de Fe^{3+} , cette météorite avait déjà été identifiée différentes des autres LLs avec la position de la raie blanche. Dans le cas des CVs, la variation de l'état rédox du fer est plus complexe, avec des proportions variables sur les trois pôles. Les CIs étudiées sont au nombre de deux, Ivuna et Orgueil, nous pouvons alors difficilement parler de "tendance familiale" même si la collection des CIs est également très faible. Elles sont exemptées de fer métal, le degré d'oxydation variant uniquement entre le Fe^{2+} et le Fe^{3+} . Orgueil est la météorite présentant la proportion de Fe^{3+} la plus importante des météorites étudiées ici.

3.6 L'état rédox du fer dans les chondrites de types 1 et 2

3.6.1 L'état rédox du fer des CMs

Les ajustements des pré-seuils des CMs sont de très bonnes qualités comme ceux présentés en exemple dans la figure 3.15. Il y a cependant quelques exceptions notables qui sont PCA 02010, PCA 02012 et MET 01070 qui demandèrent un ajustement plus délicat. La figure 3.31 présente les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire de pré-seuil sur la série de CMs.

3.6.1.1 Existe-t-il un effet de l'altération terrestre ?

Le diagramme ternaire (figure 3.29) des CMs montre que l'état d'oxydation du fer ne semble pas différent entre les chutes et les trouvailles. De façon générale le métal est quasiment absent, le degré d'oxydation du fer résulte donc dans les proportions différentes de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . On observe une importante variabilité allant de 16,2% de Fe^{3+} pour MET 01070 à 57,3% de Fe^{3+} pour LEW 85312 (hors CMs chauffées). Même si aucune tendance ne permet de séparer les chutes et les trouvailles, il n'est pas à exclure que cette importante variabilité puisse masquer une oxydation terrestre. De façon similaire, en étudiant les paramètres spectraux associés à la bande à 0,5-0,6 μm en réflectance, Cloutis *et al.* (2011) n'observent pas de différences notables entre les chutes et les trouvailles. Ils proposent alors, que la signature de l'altération terrestre est "noyée" dans la dispersion des CMs. Notre étude sur la spéciation du fer révèle une variation de l'état d'oxydation avec le degré d'altération aqueuse ou avec le chauffage, cela implique que pour étudier correctement les différentes valences du fer entre les chutes et les trouvailles, il serait plus juste de les comparer à type pétrologique équivalent.

Le degré d'altération terrestre est un paramètre qui utilise deux échelles. La première concerne la quantité de rouille visible à l'œil sur la météorite allant de A à D en fonction du degré d'oxydation du métal (Grossman, 1994). Le second concerne la proportion de métal et d'oxyde

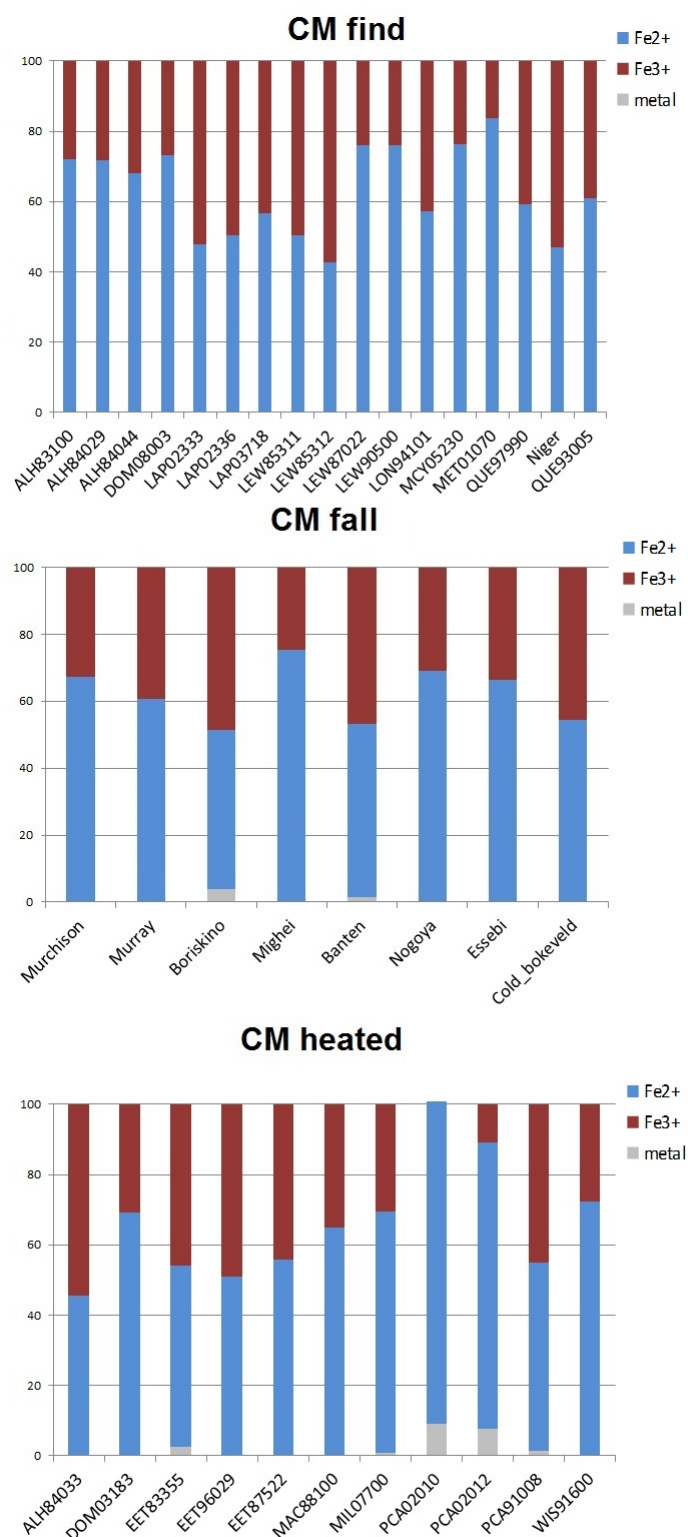


Figure 3.31: Proportion relative des différents états rédox du fer des CMs

ainsi que la transformation de silicates en argiles visibles sur des sections polies (Wlotzka, 1993). On associe généralement l'altération terrestre à la formation d'hydroxides de fer (Bland, 2006) et de phyllosilicates (Gooding, 1986). L'altération terrestre va former des oxy-hydroxides de fer

tels que la goethite et la ferrihydrite (Noguchi, 1994). Cependant la plupart des études concernant l'altération terrestre sont réalisées sur des chondrites ordinaires, qui sont le plus souvent anhydres et qui possèdent une forte proportion de métal. De ce fait il est généralement relativement simple de détecter les traces d'altération terrestre, ceci n'est pas aussi évident pour les CM car le métal est quasi-inexistant (il a déjà été altéré sur le corps parent). Pour cette raison, il est difficile de séparer les phases porteuses de Fe^{3+} qui résulteraient d'une altération terrestre ou pré-terrestre. De plus, Bland et al. (2006) montre qu'il existe une progression du degré d'oxydation du fer avec le temps de résidence terrestre. Ce temps de résidence étant inconnu pour notre série de CMs, il est également possible d'avoir un panel très variable de différents degrés d'altération terrestre (temps de résidence) noyés avec les différents degrés d'altération pré-terrestre (degrés d'altération aqueuse). Notre étude nous renseigne sur la proportion de Fe^{3+} en roche totale mais ne permet nullement de distinguer les phases minéralogiques et donc potentiellement les altérations terrestres ou pré-terrestres. Au vu du diagramme ternaire, le degré d'oxydation du fer qui résulterait de l'altération terrestre des trouvailles semble minime par rapport à celui d'origine pré-terrestre.

Nos échantillons de météorites ont été récoltés en Antarctique lors de missions effectuées par la NASA. Nous avons réalisé des demandes sur le cœur de la météorite car il est habituel de considérer que celui-ci soit protégé de l'altération terrestre. Les résultats obtenus semblent le confirmer, les échantillons que nous avons reçus n'ont visiblement pas été altérés par le temps de résidence terrestre, du moins en ce qui concerne la valence du fer.

3.6.1.2 L'évolution de l'état d'oxydation du fer en fonction de l'altération aqueuse

Comme cela a été expliqué au début de ce chapitre, *La spéciation du fer dans les chondrites*, il apparaît une évolution de la valence du fer avec l'intensité de l'altération aqueuse, cependant son sens d'évolution ne semble pas tranché (Sutton et al., 2013; Malysheva, 1994; Beck et al., 2012; Rubin et al., 2007). La figure 3.32 compare l'état rédox du fer des CMs avec la quantification de l'eau mesurée dans nos météorites par analyses thermogravimétriques (Garenne *et al.*, 2014) et spectroscopie infrarouge en transmission (Beck et al., 2014).

Si il y a une relation entre la quantité d'eau et le degré d'oxydation du fer, elle semble inverse au vu de cette figure (figure 3.32). Les météorites les plus riches en eau sont les plus appauvries en Fe^{3+} . Cela impliquerait une réduction de la valence du fer avec la progression de l'altération aqueuse. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est important d'identifier les différentes phases porteuses du fer dans nos météorites. Dans les CMs, le fer est principalement concentré dans les olivines, les pyroxènes, les oxydes, les phyllosilicates et les sulfures. En analysant les données obtenues en diffraction X présentées par Howard et al. (2009, 2011), et en convertissant les proportions minéralogiques en proportion relative atomique de fer (en utilisant

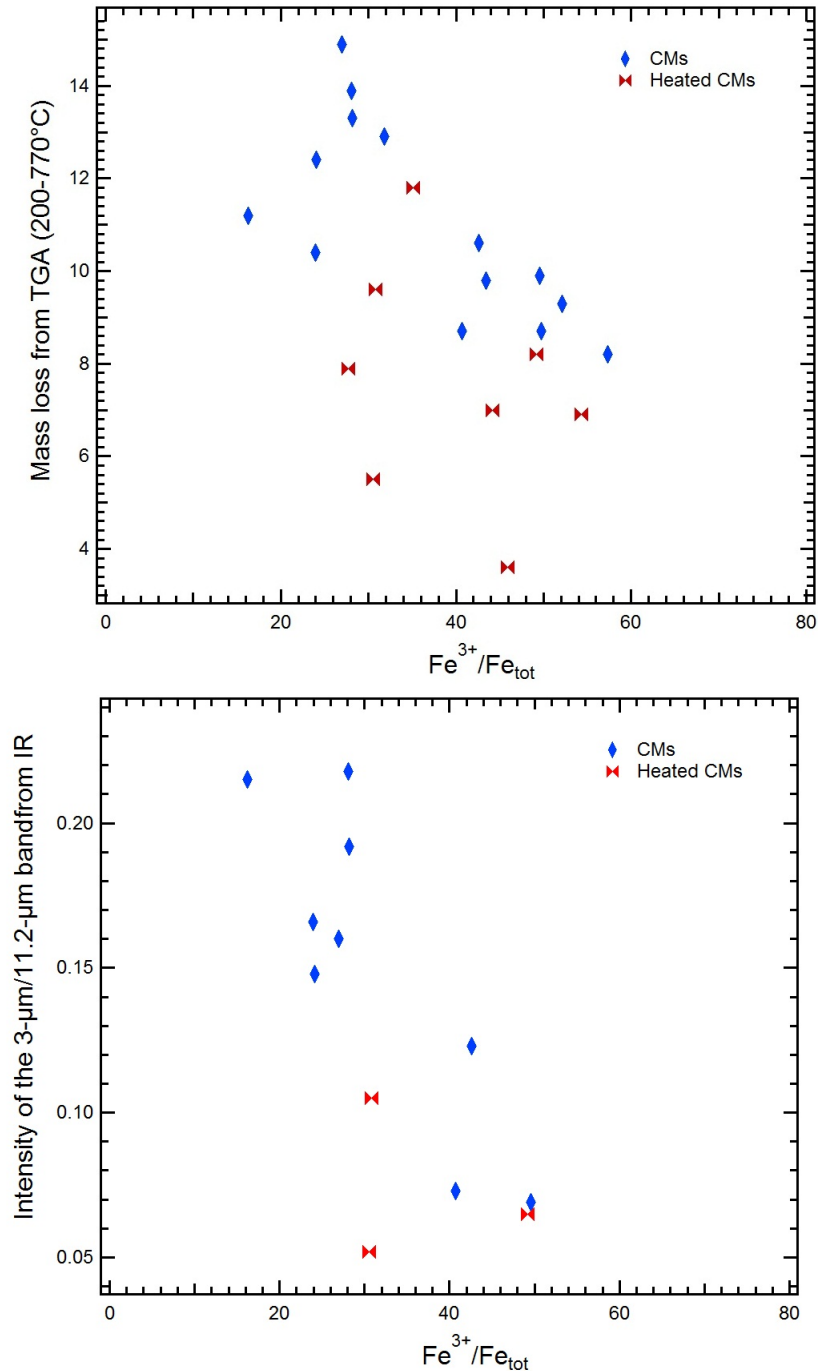


Figure 3.32: corrélation entre la quantité d'eau et la proportion de Fe^{3+}

les compositions minéralogiques théoriques), il semblerait que le fer des CMs soit majoritairement concentré dans les olivines et les phyllosilicates. De plus, l'intensité de l'altération aqueuse peut s'estimer par la proportion de phyllosilicates (Howard *et al.*, 2011; Beck *et al.*, 2010), l'étude de ces phases semble justifiée.

Il est couramment admis que la matrice des CMs soit la première phase à s'altérer, tandis

que les chondres s'altéreront par la suite si l'altération hydrothermale est suffisamment intense (Rubin et al., 2007). Les premiers phyllosilicates à se former sont de type cronstedtite, ils sont enrichis en Fe^{3+} et en Fe^{2+} dont le ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} est proche de 0,5 (Zega & Buseck, 2003). La cronstedtite idéale a la formule minéralogique suivante $(Fe^{2+}_2 Fe^{3+})(SiFe^{3+})O_5H_4$. Le Fe^{2+} et du Fe^{3+} occupent des sites octaédriques tandis que du Fe^{3+} et le silicium occupent des sites tétraédriques. Cependant ce minéral est instable en présence d'eau, ceci est dû à l'occupation du Fe^{3+} dans des sites octaédriques trop petits et du Fe^{3+} dans des sites tétraédriques trop grands (Howard et al., 2011). Howard et al. (2011) proposent alors que ce minéral va recristalliser en présence de fluide, que le Fe^{3+} se dissout dans le milieu aqueux, les couches tétraédriques et octaédriques de la cronstedtite s'incurvent (Lauretta *et al.*, 2000), engendrant un désordre structurale provoquant une recristallisation avec un enrichissement en magnésium. Le milieu aqueux dissout le Fe^{3+} de la cronstedtite, enrichit sa concentration en fer, provoquant ainsi un gradient de la teneur en fer entre le milieux aqueux et les chondres. Ce gradient va permettre un phénomène de diffusion du fer dans les cristaux d'olivine constituant les chondres. L'altération des chondres magnésiens par le milieux aqueux entraine un processus de serpentinisation formant ainsi des phases secondaires enrichies en fer. L'effet inverse se produit lors de la recristallisation de la cronstedtite qui s'enrichit alors en magnésium. Nous pensons que la variation de l'état d'oxydation du fer avec l'altération aqueuse résulte d'une variation de la composition chimique de la cronstedtite telles que :

$(Fe^{2+}_x Fe^{3+}_{2-x})(SiFe^{3+})O_5H_4$ se transformant en $(Fe^{2+}_y Fe^{3+}_{2-y})(SiMg^{2+})O_5H_4$ ceci au détriment de l'olivine qui à la fois s'altère en phyllosilicate et s'enrichit en fer, formant des minéraux tels que $(Mg_2Fe^{2+})Si_2O_5(OH)_4$.

Cette enrichissement en magnésium de la cronstedtite est en accord avec les observations de Tomeoka et al. (1989) qui montrent que la cronstedtite des météorites s'éloigne de la composition idéale et qu'elle est enrichie en magnésium dû à une substitution du Fe^{3+} par le magnésium.

Cependant nous avons présenté en début de chapitre que tout processus de réduction, entraine un processus d'oxydation. Si notre fer se réduit, un autre élément doit s'oxyder. Il est probable que différents éléments contribuent à jouer le rôle de réducteur. Il est difficile de déterminer les candidats réducteurs, cela peut être le soufre des sulfures ou des sulfates, le carbone à l'état élémentaire, dans la matière organique ou dans les carbonates. Le carbone a un potentiel réducteur très fort du à sa tétravalence et est présent en quantité importante dans les chondrites carbonées. Je vais présenter succinctement différentes possibilités.

Les sulfures La réduction par les sulfures impliquerait une production de sulfure due à l'interaction entre le fer et le soufre. Il n'a pas été observé de variation de la quantité de sulfure avec le degré de l'altération aqueuse. Cependant il a été observé une variation du type et de la composition chimique des sulfures, notamment la proportion de nickel qui semble augmenter

avec l'intensité de l'altération (Rubin *et al.*, 2007; Bullock *et al.*, 2007). La quantité de sulfure indépendante de l'altération peut suggérer qu'ils ne sont pas les meilleurs candidats pour la réduction du fer.

La matière organique L'impact de l'altération aqueuse sur la structure de la matière organique est actuellement un processus débattu et mal contraint (Orthous-Daunay *et al.*, 2013; Quirico *et al.*, 2011; Alexander *et al.*, 2007; Cody & Alexander, 2005). Alexander *et al.* (2013) suggèrent qu'une partie de ces interrogations vienne d'un manque de classification. Ils proposent alors un nouveau type pétrologique basé sur la proportion d'hydrogène associée à l'eau et aux phyllosilicates dans les chondrites carbonnées montrant ainsi des évolutions de la composition des IOMs avec l'altération aqueuse. Ils observent une diminution de la quantité d'acides aminés et de deutérium avec la progression de l'altération aqueuse. Cependant la dispersion observée autour de cette corrélation n'exclue pas la possibilité d'un effet qui résulterait d'une composition hétérogène de la matière organique (Orthous-Daunay *et al.*, 2013). Récemment Quirico *et al.* (2014) observent des variations du rapport CH_3/CH_2 des IOMs avec la température. Ce rapport diminuant avec le degré d'altération. Cette diminution peut impliquer deux cas : 1) La température casse les groupements CH_3 situés en bout de chaîne provoquant une diminution de la proportion de H ; 2) La température modifie la structure de la matière organique soit par un ré agencement, soit par insertion d'autres groupements CH_2 provoquant une augmentation de la proportion de H.

Cette différence entre 1) et 2) peut avoir un impact sur la réduction. Une diminution du ratio CH_3/CH_2 implique une réduction du carbone, sauf si il y a un apport extérieur comme du carbone élémentaire apportant des groupements CH_2 . Cette interprétation ne tient pas compte des changements et de l'interaction avec la matière organique soluble, ni des changements n'affectant pas de groupements CH_x . Actuellement il n'est pas possible de trancher, les études sur la matière organique et le degré d'altération sont complexes, leurs liens sont encore mal compris.

Dans l'hypothèse que la diminution d'acide aminé et du rapport CH_3/CH_2 reflète une perte de H et une réduction du carbone dans la matière organique, cela peut impliquer des processus d'oxydo/réduction avec des éléments extérieurs à la météorite suggérant un système ouvert. Ce processus engendrerait une perte importante d'atomes d'hydrogènes au sein de la météorite et conduirait alors à un fractionnement isotopique. Ils serait alors possible d'avoir un lien entre la réduction du fer et le fractionnement isotopique de l'hydrogène. La figure 3.33 montre la tendance entre la proportion de Fe^{2+}/Fe_{tot} et le D/H de la roche totale d'après l'étude de Alexander *et al.* (2012).

Il semble apparaitre une relation entre le Fe^{2+} et le D/H. Il est délicat de dire si les hypothèses présentées ci dessus sont confirmées ou infirmées par cette relation. Il n'est pas à exclure un effet de mélange avec les organiques, les mesures étant en roche totale, il se peut que ce D/H reflète un fractionnement lié à la matière organique comme le suggère Alexander *et al.*

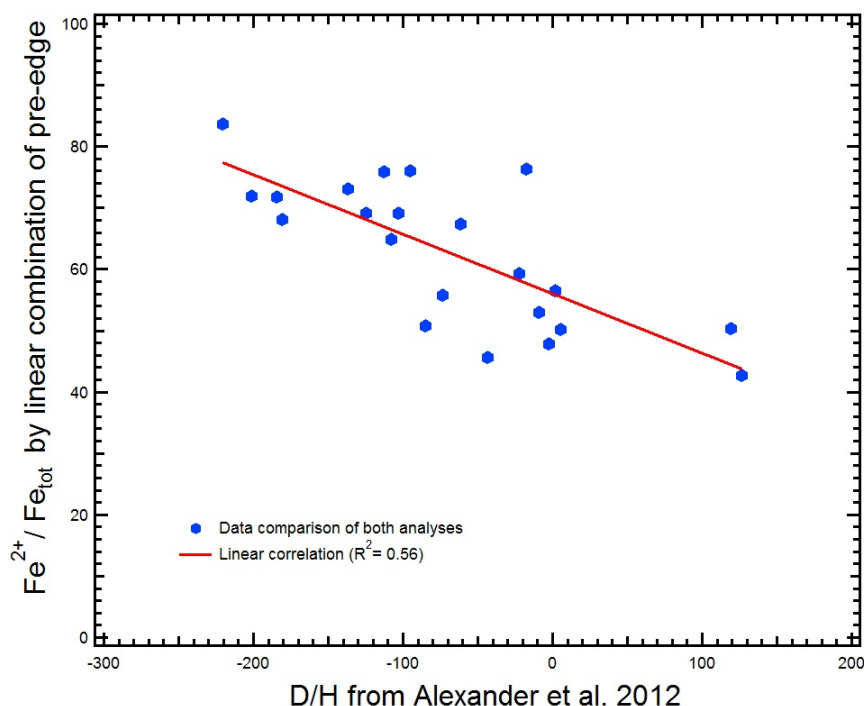


Figure 3.33: Corrélation entre le D/H et la proportion de Fe^{2+}

(2012). Il semble néanmoins possible que les organiques puissent avoir un impact important sur l'état rédox du fer. Peut être que les minéraux et les organiques ont une évolution commune avec le degré d'altération et le fractionnement isotopique? Des études conjointes entre la minéralogie et la matière organique pourraient potentiellement révéler ou réfuter un lien de cause à effet entre eux.

3.6.1.3 L'effet du métamorphisme sur la valence du fer : les CMs chauffées

Des études de chauffage en laboratoire sur des CMs ont montré une première phase d'oxydation du fer vers 450°C suivie d'une phase de réduction de la valence du fer au delà de 700°C (Malysheva, 1994; Cloutis *et al.*, 2012b). Ces températures correspondent approximativement aux phases de déshydroxylation des phyllosilicates (Garenne *et al.*, 2014). Cette déshydroxylation provoquerait ainsi une oxydation du fer contenu dans les minéraux. Une fois celle ci terminée, Malysheva (1994), propose alors que la décomposition de la matière organique puisse avoir un effet réducteur sur le fer.

Les CMs les plus chauffées >700°C : PCA 02012 et PCA 02010 ont présenté des caractéristiques particulières en thermogravimétrie. Ces météorites ont révélé une minéralogie anhydre ainsi qu'une prise de masse avec la température, probablement à cause d'une quantité importante de métal (Garenne *et al.*, 2014). La spectroscopie infrarouge témoigne d'une signature

d'olivine, révélant des silicates anhydres, probablement du à une déshydratation (Beck et al., 2014). La spectroscopie Raman a révélé que ces deux météorites ont fortement chauffé (Quirico *et al.*, 2013). En accord avec ceci, les mesures XANES révèlent une quantité anormale de métal, ainsi qu'une très faible proportion de Fe^{3+} . La réduction importante du fer de ces météorites peut laisser supposer qu'elles ont chauffé au delà de 700°C. Nakato *et al.* (2013) estiment que PCA 02012 a chauffé au delà de 900°C. A en juger par l'état rédox du fer d'avantage réduit de PCA 02010, il est possible que cette dernière ait encore plus chauffé. La réduction du fer, implique une quantité importante d'agents réducteurs. A ces températures, la majeure partie de la matière organique et des carbonates ont été décomposés. De plus il a été observé une très faible quantité de sulfures (Nakato et al., 2013). La plupart des éléments volatiles se sont également volatilisés, il devient alors difficile de déterminer des agents réducteurs au sein de la météorite. Le quantité de carbone y est également très faible en particulier dans PCA 02010 (Alexander et al., 2013), tout ceci suggèrent une évaporation en système ouvert lors d'un chauffage.

Les CMs moyennement chauffées entre 450 et 700°C : Les mesures XANES de ALH 84033, EET 87522, EET 96029 et EET 83355, PCA 91008 révèlent une proportion de Fe^{3+} comprise entre 44 et 54 % ce qui semble être la limite haute des CMs. Nos mesures thermogravimétriques ont révélé que ALH 84033, EET 87522, EET 96029 et EET 83355 sont faiblement hydratées, avec une perte de masse associée à la déshydroxylation aux alentours de 4 wt.% (2 wt.% dans le cas de EET 83355). Ceci semble parfaitement en accord avec les observations réalisées par Cloutis et al.(2012) et Malysheva (1994) qui prévoient une phase initiale oxydant le fer contenu dans les minéraux lors d'un chauffage. Cette phase de chauffage expliquerait donc les proportions de Fe^{3+} plus importantes au sein de ces météorites. De plus, elles contiennent une proportion de phyllosilicates relativement faible (Garenne et al. 2014) ce qui implique qu'elles aient subi un chauffage compris entre 450°C et 700°C (déshydroxylation partielle). Ceci est en accord avec l'étude de Tonui *et al.* (2002) qui ont estimé que PCA 91008 a chauffé aux alentours 500-600°C. EET 83355 se distingue par une hydratation encore plus faible (2wt.%), ainsi qu'une faible proportion de métal, ceci pourrait témoigner d'une température de chauffage supérieure aux autres météorites présentées ici. Cela semble confirmé par la spectroscopie Raman qui indique que cette météorite a subi un chauffage plus intense que les autres (hors PCA 02010 et PCA 02012)(Quirico et al., 2013).

Les CMs faiblement chauffées < 450°C : L'état rédox du fer de WIS 91600 se distingue des autres CMs qui ont chauffé, sa proportion de Fe^{3+} est bien plus faible. Cette proportion suggère deux cas possibles : 1) une température de chauffage moins intense, inférieure à la température de déshydroxylation des phyllosilicates (< 450°C) ; 2) une température de chauffage très intense au delà de la déshydroxylation complète des phyllosilicates, ayant entamé le processus de réduction du fer (> 700°C). Nos mesures thermogravimétriques montrent que WIS 91600 conserve une proportion relativement importante de phyllosilicates avec une perte de masse associée de 7,4

wt.%. Cela implique le scénario 1 évoqué ci dessus, une température inférieure à 450°C n'ayant pas ou peu entamé la déshydroxylation des phyllosilicates. Ceci est en accord avec l'étude de Yabuta *et al.* (2010) qui montrent que WIS 91600 a moyennement chauffé (température inférieure à PCA 91008) et estiment qu'elle a subi un chauffage court inférieur à 500°C.

Les CMs non classables par nos analyses : MIL 07700 possède une proportion de Fe^{3+} similaire à WIS 91600. Cependant sa proportion de phyllosilicates mesurée par analyse thermogravimétrique est bien plus faible. De plus sa signature spectrale infrarouge est très particulière, elle présente une intense bande d'absorption d'olivine, plus intense que d'autres météorites qui ont chauffé telle que EET 96029. Il est alors difficile de classer cette météorite. La signature infrarouge témoigne de phases anhydres plus importantes, tandis que la proportion de phyllosilicates indiquerait des phases hydratées similaire à EET 96029. Il n'est pas à exclure l'impact du ratio matrice/chondre lors de l'altération, une proportion de chondre plus importante avec un degré d'altération aqueuse faible pourrait engendrer ce type d'observation.

Dans toutes nos analyses DOM 03183 ne possède aucune caractéristique supposant un chauffage. Sur la base de nos analyses thermogravimétriques, de la spectroscopie infrarouge, de la spectroscopie en réflectance, de la spectroscopie XANES, cette météorite n'apparaît nullement comme étant différentes des CMs non chauffées. Nous suggérons que cette météorite n'a pas été chauffée et que sa classification par Alexander *et al.* (2012) basée sur l'hydrogène et le deutérium est d'avantage due à une hétérogénéité initiale qu'à un effet thermique.

Nous proposons ainsi que la proportion de Fe^{3+} pour les CMs identifiées comme chauffées puissent être un indicateur de la température de chauffage. Cela nécessite cependant de la coupler avec d'autres méthodes d'analyses afin de déterminer également la teneur en eau et la proportion de phyllosilicates. Des analyses plus approfondies des phyllosilicates (composition chimique) pourraient permettre d'affiner ces températures. La matière organique est souvent utilisée pour établir des échelles de température pour les météorites. En combinant une échelle basée sur les organiques et une échelle basée la valence du fer, cela pourrait apporter des contraintes thermiques supplémentaires et affiner également les estimations des températures de chauffages.

3.6.2 L'effet du métamorphisme de choc sur le degré rédox

J'ai pu étudier par spectroscopie XANES des échantillons de Murchison qui ont été choqués à différentes pressions au Tokyo Institute of Technology . La figure 3.34 présente les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire du pré-seuil pour ces échantillons.

De façon surprenante, il n'apparaît pas de grosses variations de l'état d'oxydation du fer des différents échantillons en fonction de l'intensité du choc. Cependant il semble y avoir une formation de métal pour les pressions à 5 GPa et à 10 GPa, alors que ce métal n'apparaît pas

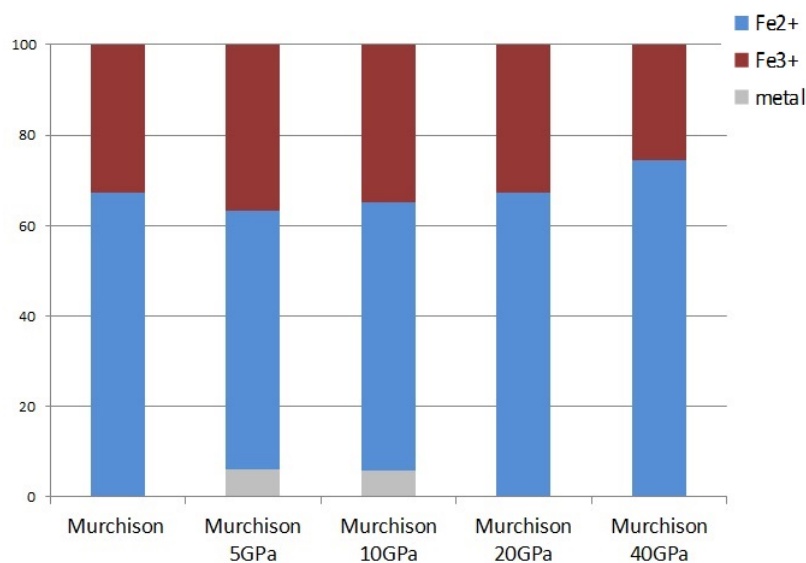


Figure 3.34: Proportion relative des différents états rédox du fer de Murchison pour différentes pressions de choc

à 20 GPa et à 40 GPa. Nos résultats montrent une augmentation de la proportion de Fe^{3+} lors du 1er choc à 5GPa (par rapport à la météorite initiale) puis une diminution de la proportion de Fe^{3+} avec l'augmentation de l'intensité du choc. Les spectres XANES sont très similaires entre eux, cependant le spectre à 40 GPa présente nettement un décalage vers les plus basses énergies impliquant une composition ou/et une valence distincte des autres. La spectroscopie infrarouge en transmission indique également un changement majeur des bandes de silicate à 40 GPa.

Tomeoka *et al.* (1999) et Tomioka *et al.* (2007) ont également réalisé des expériences de choc sur Murchison. Ils ont calculé les températures et observé pour différents chocs :

- A 10 GPa, une décomposition de la tochilinite (200-330°C).
- Entre 10 et 30 GPa, une décomposition des phyllosilicates.
- A 36 GPa, une décomposition complète des phases minérales (1170-1200 °C).

Le changement de composition observé à 40 GPa viendrait d'une fusion et d'un ré-équilibre chimique suivi de la recristallisation des phases minéralogiques lors du refroidissement. Il est à noter que l'on se trouve en système fermé, le choc peut être assimilé à une température pulsée, forte mais brève. D'après nos observations, il semblerait que le métamorphisme thermique provoque une transition du fer vers les olivines et tend vers un pôle pur Fe^{2+} . Visiblement nous sommes loin de ce pôle, conservant une proportion de Fe^{3+} relativement importante. Ceci peut résulter principalement de deux cas :

1. il n'y a pas assez d'agents réducteurs dans la météorite pour atteindre un équilibre chimique dont la minéralogie est enrichie en Fe^{2+} comme cela est observé sur les

chondrites les plus métamorphisées (e.g Allende, PCA 02012). Ceci impliquerai la nécessité de mélange avec des phases extérieures et donc le besoin d'un système ouvert lors du métamorphisme thermique des astéroïdes.

2. Le refroidissement est trop rapide et ne permet pas d'atteindre l'équilibre chimique. Ce type de comportement peut se produire en système fermé et peut avoir des implications dans l'étude du métamorphisme des astéroïdes présentant des contraintes sur les températures et les vitesses de refroidissement pour atteindre l'équilibre. Le refroidissement est plus lent pour les CMs métamorphisées que dans nos expériences.

Pour les astéroïdes, cela impliquerai que le métamorphisme de choc se passe, soit en système ouvert pour permettre d'atteindre un état riche en Fe^{2+} , soit nécessite une vitesse de refroidissement suffisamment lente pour atteindre l'équilibre chimique avant la recristallisation.

3.6.3 L'état rédox du fer des CIs

La figure 3.35 présente les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire des pré-seuils de Ivuna et Orgueil.

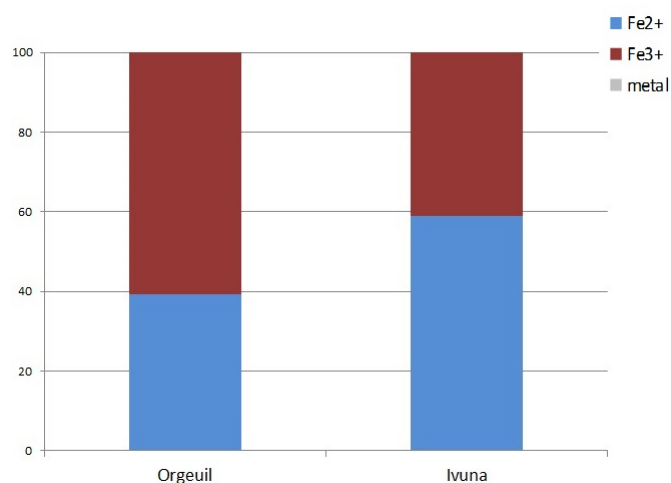


Figure 3.35: Proportion relative des différents états rédox du fer des CIs

Les deux CIs montrent une forte proportion de Fe^{3+} , environ 60% pour Orgueil et 41% pour Ivuna, ce qui représente une importante différence de l'état d'oxydation du fer entre ces deux météorites. Aucune trace de métal n'a été détectée. En regardant uniquement la valence du fer, il n'est pas possible de distinguer les CIs des CMs. La forte proportion de Fe^{3+} détectée dans Orgueil semble en accord avec la spectroscopie Mössbauer réalisée par Bland et al. (2008) qui détectent une très forte proportion de magnétite et de composantes paramagnétiques. Beck et al. (2012) montrent que la proportion de fer dans Orgueil est majoritairement concentrée dans les oxydes cela pourrait contribuer à expliquer la forte différence observée entre Orgueil et

Ivuna, cette dernière étant dépourvue de ferrihydrite (Brearley, 1992). Les spectres infrarouges en transmission de Orgueil et de Ivuna sont également différents. La largeur de la bande d'absorption des phyllosilicates à $9.9 \mu\text{m}$ en spectroscopie infrarouge de Orgueil est plus importante que celle de Ivuna, Beck et al. (2014) proposent ainsi une différence en Fe^{3+} pour l'expliquer. Les proportions de magnétites et de ferrihydrites dans Orgueil sont estimées respectivement à 9,7wt.% et 5 wt.% (Bland *et al.*, 2004) tandis que la proportion de magnétite est estimée à 11,1 wt.% dans Ivuna (Hyman and Rowe, 1983). Les phases porteuses de Fe^{2+} dans Orgueil seraient des sulfures (principalement de type pyrrhotite), quelques silicates, pour moitié des phyllosilicates (Kerridge & MacDougall, 1976) et un tiers de la magnétite (qui représenterai donc, au totale, environ 40% du fer de la météorite).

3.6.4 L'état rédox du fer des CRs

Les CRs sont le troisième groupe majeur à avoir subit de l'altération aqueuse. Elles sont constituées en grande partie de silicates principalement anhydres (Weisberg *et al.*, 1993) mais une fraction hydratées y est également présente qui semble augmenter avec le type pétrologique (Burger & Brearley, 2005). Des traces évidentes d'altérations aqueuses furent observées (Garenne et al. 2014; Beck et al., 2014; Bonal et al., 2013; Brearley, 2006). Les moins altérées possèdent généralement une matrice de silicates mal cristallisés (Floss & Stadermann, 2009). Les silicates dominants sont l'olivine et le pyroxène qui sont généralement pauvres en fer. La matrice peut être composée de serpentines, de saponites, de sulfures, de magnétites et de carbonates (Krot *et al.*, 2002). Le métal et la magnétite ont une place importante dans les CRs, cette magnétite se serait formée suite à l'oxydation du métal (Kallemeyn *et al.*, 1994). Le ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ des CRs est peu connu, généralement on considère qu'il est faible dut à leur nature réduite (Kallemeyn *et al.*, 1994; Brearley, 1997). Cependant une étude Mössbauer de Renazzo par Bland et al. (2008) a montré que environ 25% du fer était sous forme métal, 30% proviendrait des phases silicates et troïlites, 10% de magnétites et 32.7% de composantes paramagnétiques (un mélange de phases riches en Fe^{3+} et en sulfures). Ceci semble témoigner d'un proportion de Fe^{3+} relativement importante. Récemment Le Guillou et al. (2014) ont quantifié le ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ des silicates de la matrice de plusieurs CRs et ont montré une évolution de ce ratio, qui semblerait varier de façon inverse avec l'altération aqueuse. Ce ratio serait également lié à la taille des grains et augmenterait avec ces derniers. Des modèles thermodynamiques montrent que le ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ dépend en majeure partie du ratio eau/roche initial lors de l'altération aqueuse (Klein *et al.*, 2009). La figure 3.36 présente les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire des pré-seuils sur la série des CRs.

Dans cette série, principalement trois CRs se distinguent par une valence du fer différente des autres, GRO 95577, RBT 04133 et GRA 06100. GRO 95577 est une CR 1 qui a subit un degré d'altération aqueuse intense. Ceci a été observé par nos autres analyses telles que la thermogravimétrie, la spectroscopie infrarouge en transmission et en réflectance. Les silicates

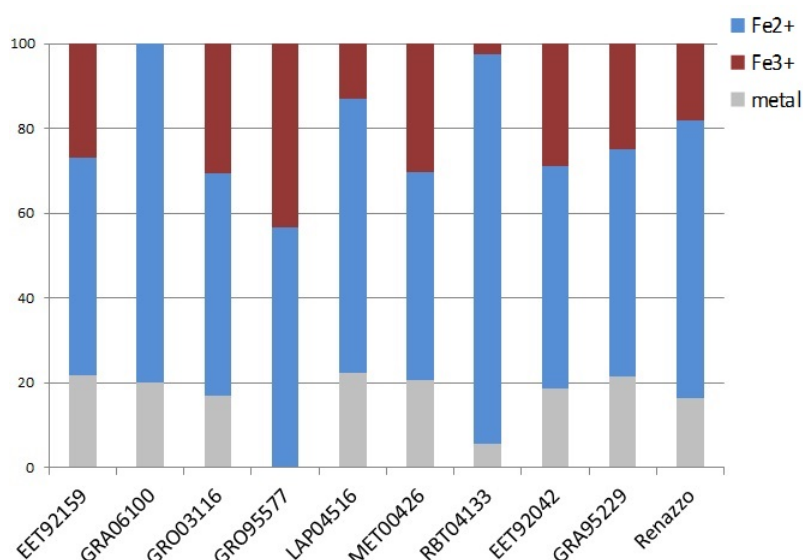


Figure 3.36: Proportion relative des différents états rédox du fer des CRs

de GRO 95577 ont été altérés en phases secondaires qui pourraient être assimilés à des serpentines de type antigorite (Perronnet *et al.*, 2007) ou des phyllosilicates de type saponite (Beck et al., 2014). Cette signature spectrale peut aussi être interprétée par de la serpentine enrichie en Fe^{3+} ou Al^{3+} (Beck et al., 2014). Cet enrichissement s'observe avec la spectroscopie XANES par la proportion importante de Fe^{3+} détectée par spectroscopie XANES. L'analyse de l'état d'oxydation du fer nous montre que tout le métal initial a été oxydé, cette météorite est de loin celle qui présente un état d'oxydation du fer le plus important de la série. Les deux CRs, RBT 04133 et GRA 06100 présentent également une signature spectrale infrarouge très différentes des autres CRs, leurs silicates sont dominés majoritairement par de l'olivine avec une cristallinité plus importante (Beck et al., 2014). Davidson *et al.* (2009) suggèrent que RBT 04133 aurait une affinité avec les CVs, et pourrait être classée comme une CV de type réduite ayant moyennement chauffée. Son affinité avec les CVs serait en accord avec les observations réalisées en spectroscopie infrarouge et avec l'état rédox de son fer. En effet, RBT 04133 possède une proportion relative de Fe^{3+} de l'ordre de 2% ainsi que du métal à hauteur de 5%. Strictement parlant de l'état d'oxydation du fer, ces proportions semblent d'avantage typiques des CVs telle que Bali plutôt que des CRs. GRA 06100 présente des évidences de métamorphismes thermiques (Abreu & Stanek, 2009), l'analyse XANES révèle une quantité de métal similaire aux autres CRs mais est dépourvue de Fe^{3+} ce qui pourrait être expliquée par une température élevée qui efface les traces d'hydroxides et de phyllosilicates. Une proportion faible d'oxydes a également été observée sur nos mesures en réflectance par la présence d'une pente rouge dans le visible pour EET 92159 et GRO 03116.

En étudiant la composition isotopique de l'oxygène, Schrader *et al.* (2011) ont classé les CRs en fonction de leur degré d'altération dans l'ordre suivant GRO 03116 < MET 00426 <

GRA 06100 < Renazzo < GRO 95577. Si on considère MET 00426 parmi les moins altérées, Renazzo parmi les moyennement altérées et GRO 95577 parmi les plus altérées, cela impliquerait une diminution de la proportion de métal ainsi qu'un phénomène complexe engendrant, dans un premier temps, une diminution de la proportion de Fe^{3+} , puis dans un second temps, une augmentation de la proportion de Fe^{3+} . Si l'altération aqueuse a eu lieu sur le corps parent et que la formation d'oxydes résulte uniquement de l'altération aqueuse, cela implique qu'une météorite primitive (3.0) n'ayant pas subi d'altération serait un mélange de métal et de phases minéralogiques contenant du fer sous forme Fe^{2+} .

Au premier stade d'altération des CRs, Harju *et al.* (2014) proposent que les premières phases secondaires formées soit les phyllosilicates. Cette première étape serait alors représentée par MET 00426 qui conserve une importante quantité de Fe^0 et de Fe^{3+} . Cela impliquerait un milieu oxydant, certainement dû à la présence d'eau et formerait ainsi des phases riches en Fe^{3+} .

Lors d'une altération intermédiaire, Harju *et al.* (2014) proposent qu'il y ait altération du métal, formation d'oxydes et de sulfures. Ils ont également observé un appauvrissement en soufre dans la matrice, ce dernier étant dissous puis transporté vers des grains métalliques. Le soufre peut avoir un effet oxydant sur le métal lors de la formation de sulfures. De même, durant cette étape d'altération du métal, il est également possible d'une augmentation de la concentration en fer dans les phyllosilicates sous forme Fe^{2+} . Ceci impliquerait une diminution relative des deux états Fe^{3+} et Fe^0 qui correspondrait à une altération modérée pour une CR comme Renazzo. On serait alors à un stade intermédiaire où la proportion de phyllosilicates est plus importante que celle du premier stade mais où l'état rédox du fer contenu dans ces phases minéralogiques diminue.

Lorsque l'altération aqueuse est très importante, Harju *et al.* (2014) proposent une altération complète des silicates en phyllosilicates, une formation de sulfates et une diminution de la proportion de métal. Dans nos analyses cela se traduit par une proportion importante de Fe^{3+} , certainement concentrées dans les oxydes et les phyllosilicates, ainsi qu'une absence de métal.

La variation de valence du fer dans les CRs est complexe, cela est principalement dû à la forte proportion de métal. Ce métal peut à la fois former des oxydes riches en Fe^{3+} ainsi que des phyllosilicates riches en Fe^{2+} ou en Fe^{3+} . De plus son rôle dans la formation de phyllosilicates est encore mal compris. Des CRs comme Al Rais en témoigne, elle fait partie des CRs les plus altérées avec une proportion importante de phyllosilicates mais conserve également une forte proportion de métal. Il n'est pas à exclure que cette famille puisse avoir une importante hétérogénéité de la proportion de métal initiale, impactant ainsi fortement sur l'évolution de l'état d'oxydation du fer.

3.7 L'état rédox du fer dans les chondrites de types 3

3.7.1 L'état rédox du fer des CVs

La figure 3.37 présente les proportions de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire du pré-seuil sur la série de CVs ainsi que leurs types pétrologiques et leurs sous-types oxydés/réduites. Certaines CVs furent plus difficile à ajuster, c'est notamment le cas pour celles proches d'un pôle Fe^{2+} pur. En particulier Allende, dont la forme du pré-seuil n'était pas reproductible avec nos standards utilisés. Nous pensons que cette difficulté réside dans notre liste de standards moins représentative de la minéralogie des CVs, et plus particulièrement le manque de pyroxène. Dans notre série, Allende semble la moins riche en métal et en Fe^{3+} .

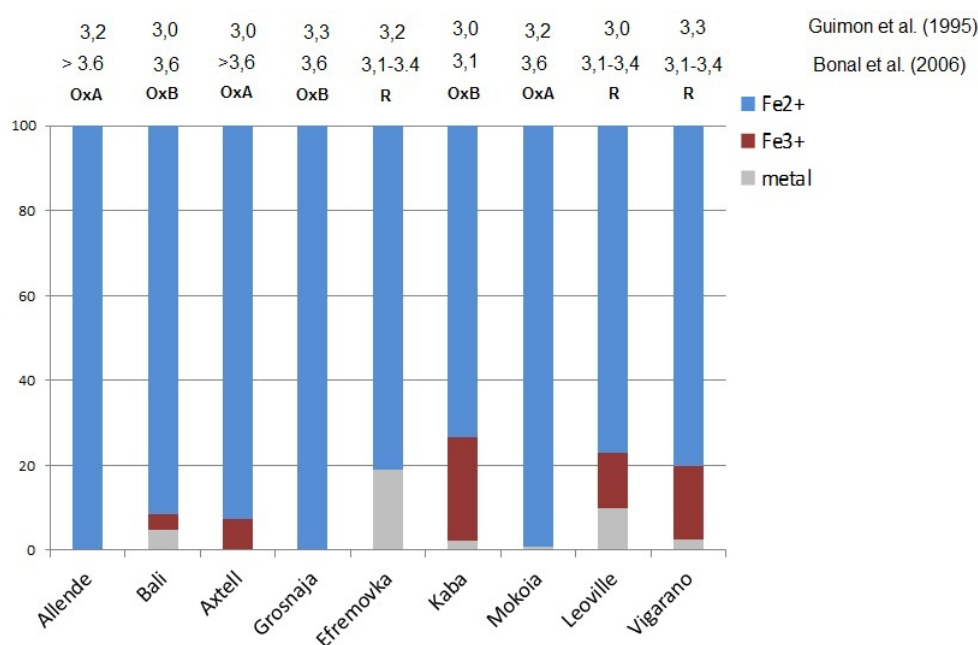
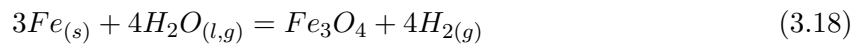


Figure 3.37: Proportion relative des différents états rédox du fer des CVs

Étonnamment, il est difficile de distinguer clairement les CVs de type oxydées et de type réduites. Par exemple en comparant l'état d'oxydation de Bali et de Vigarano, les résultats XANES ne permettent pas de classer Vigarano en type réduite et Bali en type oxydée. Il apparaît plutôt l'inverse, l'état d'oxydation du fer de Vigarano est plus important. Considérant uniquement la classification type oxydées/réduites, nos résultats rejoignent les observations de Cloutis *et al.* (2012c) sur les spectres en réflectance de CVs, et de Howard *et al.* (2010) sur la diffraction par rayon X des CVs, à savoir que les deux sous groupes ne se distinguent pas efficacement par la spectroscopie. Ceci est surprenant car la classification oxydées/réduite est basée principalement sur l'abondance de métal et de magnétite (McSween, 1977).

Trois météorites présentent une proportion de Fe^{3+} plus importante que les autres : Kaba, Leoville et Vigarano, je les placerai dans un même groupe. Malgré la proportion de Fe^{3+} de Bali et Axtell, ces météorites (avec Grosnaja et Mokoia) furent plus difficile à ajuster que les trois premières, les proportions présentées sont plus incertaines, je les classerai dans un même groupe. Allende, est clairement différente pour la raison évoquée plus haut, son fer est majoritairement sous forme Fe^{2+} . Enfin, Efremovka est également différente et présente une quantité plus importante de métal. En reprenant l'hypothèse faite pour les CRs que le fer de la météorite "hypothétique" non altérée type 3,0 soit sous forme Fe^0 et Fe^{2+} , et que Allende est la plus métamorphisée (Krot et al., 1995 ; Bonal et al., 2006), cela signifierait que le métamorphisme augmente la proportion de Fe^{2+} suite à un rééquilibrage thermique. Sur la base de nos analyses XANES, je classerai donc les CVs en quatre groupes principaux (Efremovka) < (Kaba, Leoville, Vigarano) < (Bali, Axtell, Grosnaja, Mokoia) < (Allende). Cette classification est très proche de la classification pétrologique proposée par Bonal et al. (2006) à l'exception de Efremovka et Axtell qui seraient un peu moins altérés.

Nous proposons la séquence d'altération suivante pour expliquer la variation de la valence du fer des CVs avec le métamorphisme. La première étape nécessite de l'altération aqueuse afin de former des phyllosilicates et/ou des oxydes qui seront les phases porteuses de Fe^{3+} (Kaba). Ce scénario est proposé par différents auteurs (Palme & Fegley, 1990; Hua & Buseck, 1995) avec une réaction telle que :



L'élévation de la température va altérer le métal engendrant une transition du fer vers les olivines. Ceci a pour effet d'augmenter la concentration en fer dans les olivines, se rapprochant d'un pôle fayalitique, comme l'ont proposé différents auteurs (e.g. Lauretta *et al.*, 2001). Howard et al. (2010) ont observé une corrélation inverse entre la proportion de magnétite et d'olivine de type fayalite (Fa60) avec la proportion de métal, témoignant de l'enrichissement en fer des olivines et de la formation d'oxydes. En parallèle la température va provoquer la déshydroxylation des phyllosilicates contribuant également à l'oxydation du métal. Pour les CVs nous pensons que le métal puisse être un agent réducteur pour le Fe^{3+} contenu dans les phyllosilicates et les oxydes. L'eau, elle, serait l'agent oxydant pour la formation des phases hydratées et des oxydes. Ce type de schéma ne permet pas de définir un type pétrologique, cependant il peut permettre à titre de comparaison de classer les météorites en fonction de l'altération. Sur la base de ce schéma d'évolution présenté ci dessus et sur les proportions des phases Fe^0 et Fe^{3+} , je classerai alors les CVs dans l'ordre croissant avec le métamorphisme thermique comme suit :

Efremovka < Kaba < (Leoville, Vigarano) < (Bali, Axtell) < (Grosnaja, Mokoia) < Allende

Ceci implique que les proportions de Fe^0 et de Fe^{3+} sont principalement contrôlées par le type pétrologique. Ceci peut expliquer les observations faites par Cloutis et al. (2012), Howard

et al. (2010) ainsi que les nôtres concernant les CVs de types oxydées/réduites. La proportion de métal et de magnétite est avant tout imposée par le type pétrologique.

Actuellement, l'échelle pétrologique des CVs n'est pas bien définie, de même que les températures d'altérations. Notre classement est assez proche de celui proposé par Bonal et al. (2006) basé sur l'histoire thermique de la matière organique. Le fer et les organiques semblent donc s'accorder sur une échelle d'altération similaire, ceci peut être une première approche pour la construction d'une échelle pétrologique. Utiliser deux méthodes différentes basées sur la matière organique et la minéralogie peuvent apporter différentes contraintes thermiques et ainsi déterminer des températures de métamorphismes.

3.7.2 L'état rédox du fer des LLs

L'analyse XANES des LLs fut plus compliquée que les autres familles. Ceci est probablement dû à un manque de standard de pyroxène. La figure 3.38 présente les valeurs de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} obtenues par décomposition linéaire du pré-seuil sur la série de LLs. Les ajustements étant de moins bonne qualité, les valeurs présentées ici, sont principalement à titre comparatif au sein de cette famille.

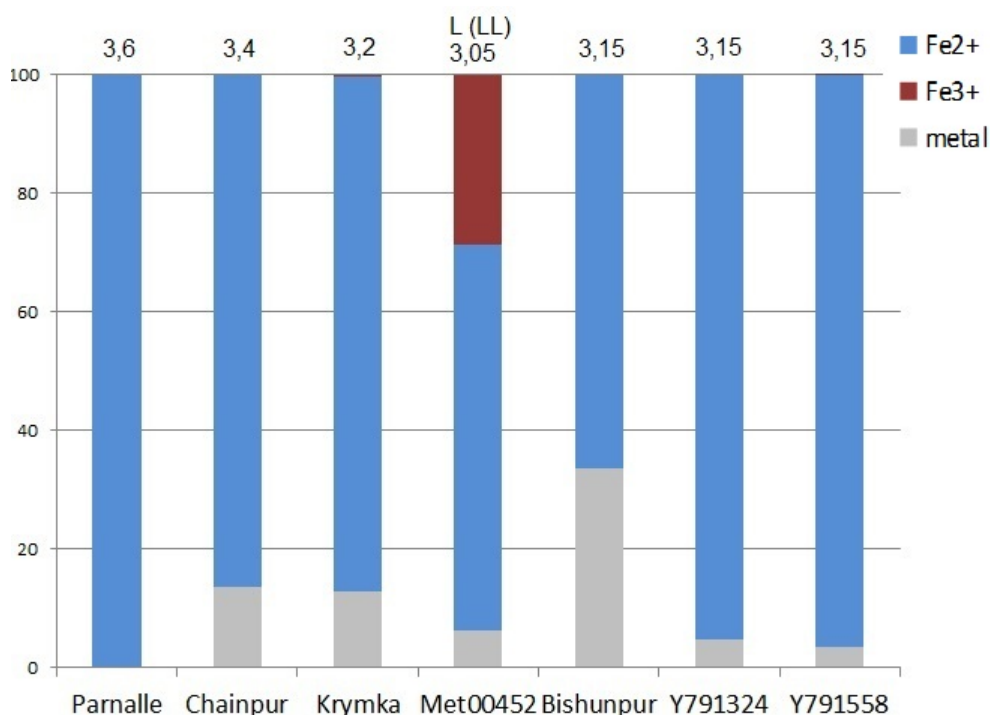


Figure 3.38: Proportion relative des différents états rédox du fer des LLs

De façon globale il apparaît que le fer des LLs se trouve principalement dans les deux états Fe^{2+} et Fe^0 . Cette analyse met en évidence cinq groupes différents :

- Parnalle similaire à un pôle Fe^{2+} , Fe^0 et Fe^{3+} semblent absents.
- Y791324 et Y791558 sont proche d'un pôle Fe^{2+} avec une faible proportion de métal.
- Krymka et Chainpur possèdent une proportion de métal plus importante.
- Bishunpur possède une quantité de métal très importante.
- MET 00452, affiche clairement une différence avec les autres LLs, elle possède une proportion de Fe^{3+} mesurée à 27%.

De cette analyse, rien ne semble se distinguer entre le type pétrologique et l'état rédox du fer et il est difficile de proposer un schéma d'altération similaire aux autres chondrites. L'oxydation ou de la réduction du fer au sein des chondrites ordinaires est toujours en débat. Ce débat porte principalement sur l'enrichissement ou l'appauvrissement en fer dans les olivines et donc sur la variation de la quantité de fer métallique (Huss *et al.*, 1981; McCoy *et al.*, 1991; Menzies *et al.*, 2005). Il n'est pas à exclure la possibilité d'une proportion initiale différente de métal. Une hétérogénéité initiale peut expliquer la variation de la valence du fer observée avec le type pétrologique. Il est également important de rappeler que l'échelle pétrologique est principalement basée sur la thermoluminescence de la matière organique. Il est possible d'avoir un découplage entre l'équilibre thermique de la minéralogie et la dégradation de la matière organique. En se basant uniquement sur nos résultats XANES, il n'apparaît aucun lien entre la quantité de métal et le type pétrologique.

Le métal dans Bishunpur a également été détecté en proportion anormale par Menzies *et al.* (2005) par diffraction X et par spectroscopie Mössbauer. Une proportion importante de phyllosilicates a également été détectée dans Bishunpur (Alexander *et al.*, 1989; Menzies *et al.*, 2005). Notre analyse indiquerait que la majeure partie du fer des phyllosilicates soit sous forme Fe^{2+} . Cependant, dû à la mauvaise qualité de l'ajustement de Bishunpur, nous ne pouvons pas exclure qu'une partie du métal soit une composante de Fe^{3+} . MET 00452 était initialement classée comme une H 3,5 mais fut reclassé en 2010 comme une LL 3,05. Elle présente une importante signature de Fe^{3+} qui avait préalablement été détectée par la position de la raie blanche de son spectre XANES. La présence de phyllosilicates dans certaines chondrites ordinaires a déjà été observée (Alexander *et al.*, 1989, Hutchison *et al.*, 1987, Grossman *et al.*, 2000), même si ces météorites présentant ces traces d'altérations aqueuses sont rares (notamment détectés dans Semarkona et Bishunpur (Alexander *et al.*, 1989; Hutchison *et al.*, 1987)). Grossman *et al.* (2000) proposent que l'altération aqueuse soit corrélée avec le degré d'oxydation du fer. Même une partie de la composante métallique masque une partie du Fe^{3+} pour Bishunpur, il apparaît clairement une très forte différence d'oxydation avec MET 00452. J'en déduis que MET 00452 a subi un degré d'altération aqueuse bien plus importante. Ce type de signature pourrait aussi éventuellement impliquer une altération terrestre, cependant l'aperçu de cette météorite sous une lunette binoculaire et l'acquisition de spectre Raman ne semblent pas en présenter les caractéristiques. Récemment, nous avons pu faire l'acquisition de données XANES supplémentaires sur d'autres chondrites ordinaires de type LL, une rapide comparaison semble indiquer que la

proportion importante de Fe^{3+} de MET 00452 est un cas isolé de notre panel de météorite. Ceci peut suggérer un cas rare de chondrite ordinaire ayant subi une altération hydrothermale importante ou une mauvaise classification.

3.8 Conclusion

La spectroscopie XANES est une méthode d'analyse subtile, mais efficace pour déterminer l'état d'oxydation du fer. Nos analyses de météorites, ont permis de distinguer des tendances de l'état rédox du fer pour chaque familles de météorites. Le diagramme ternaire 3.39 présente ces tendances pour des météorites "normales" dans leur famille associée. Les météorites très différentes de leurs groupes respectives telles que l'unique CR1 GRO 95577, les très métamorphisées PCA 02010 et PCA 02012 ou encore l'anormale LL MET 00452 n'apparaissent pas dans ces tendances. Ce genre de graphique pourrait servir à identifier les cas particuliers, résultant d'une altération différente ou d'une erreur de classification. Cependant, il est important de rappeler que la spectroscopie XANES est une méthode d'analyse très sensible, où les conditions de mesures et d'analyses doivent être strictement identiques pour permettre une comparaison avec d'autres études.

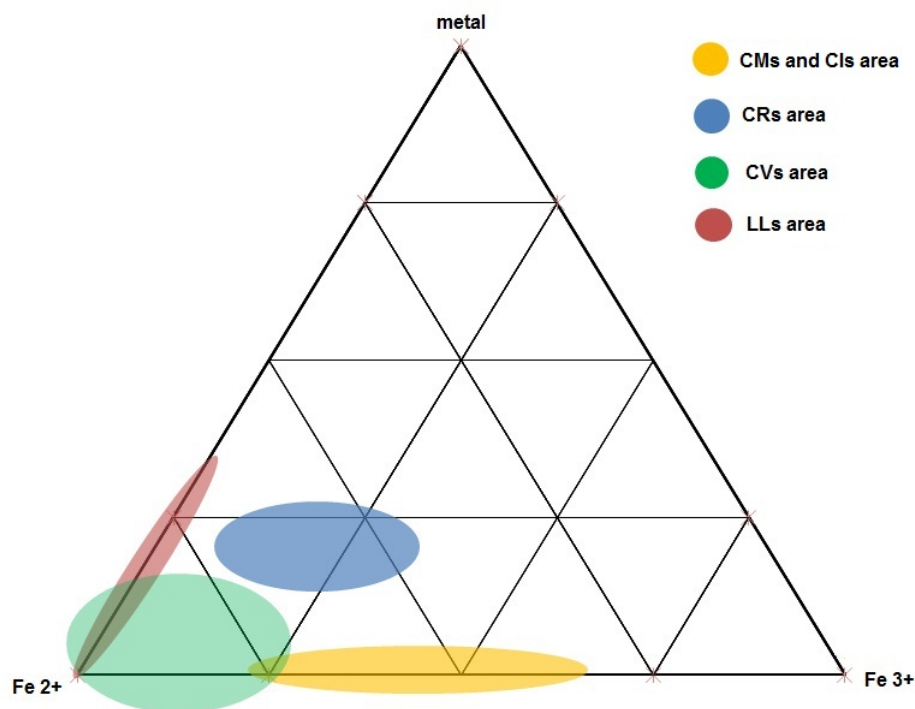


Figure 3.39: Diagramme ternaire représentant les zones associées à chaque familles de météorites en fonction de leurs proportions de Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+}

Seule, la spectroscopie XANES n'est pas suffisante pour apporter des informations sur les processus d'altération des familles de météorites. Cependant, couplée à d'autres méthodes

d'analyses, elle se révèle être une méthode très efficace. Ceci renforce l'intérêt de croiser les données et de multiplier les différents types d'analyses sur une même série de météorites. Dans cette étude, de façon très synthétique, nos résultats ont permis :

- De répartir les différentes familles de chondrites en fonction de l'état rédox du fer.
- De distinguer des météorites anormales à leurs familles (métamorphisme intense, altération aqueuse intense, erreur de classification. . .)
- Pour les CMs, le fer se réduit suite à l'altération aqueuse, de même que pour les météorites qui ont chauffé.
- La proportion de Fe^{3+} dans les météorites qui ont chauffé peut être indicatrice au premier ordre de la température de chauffage.
- Les CRs ont révélé une histoire complexe, l'état d'oxydation du fer est très variable et semble lié à la quantité de métal initial.
- Les CVs ont montré que le type pétrologique domine avant tout sur la classification oxydées/réduites
- Il serait possible d'associer les proportions de Fe^{2+} avec l'intensité du métamorphisme et donc avec le type pétrologique des CVs.
- Les LLs ont dévoilé une météorite présentant un degré d'oxydation du fer anormalement élevé, certainement suite à un épisode d'altération très différents des autres.
- La valence du fer et la matière organique semble s'accorder sur une échelle d'altération thermique.

Cette étude met en évidence la complexité des processus d'altérations et les nombreux cas "spéciaux" des différentes familles. Les schémas d'altérations évoqués dans ce chapitre sont bien entendu des cas hypothétiques, très simplifiés, résultant d'une altération sur le corps parent. Ils ne tiennent pas compte d'une altération lors de la condensation ou dans la nébuleuse solaire.

Il apparait pour toute les météorites étudiées ici, un enrichissement en fer dans les olivines afin d'atteindre un état d'oxydation du fer totale proche du Fe^{2+} et ce, que ce soit de l'altération thermique ou hydrothermale.

Chapitre Quatre

La spectroscopie en réflectance des chondrites carbonées

Sommaire

4.1	Le rayonnement électromagnétique	130
4.1.1	Corps noir et mesure du rayonnement électromagnétique	133
4.1.2	Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière	134
4.1.3	La spectroscopie vibrationnelle	134
4.2	La spectroscopie en réflectance	138
4.2.1	Les propriétés optiques	138
4.2.2	Les paramètres d'observation	139
4.2.3	La réflexion de surface	139
4.2.4	Le spectrogonio-radiomètre	142
4.3	What is controlling the reflectance spectra of carbonaceous chondrites ?	145
4.4	La sublimation de matière organique	181
4.4.1	L'observation visuelle	181
4.4.2	Les analyses spectroscopiques et élémentaires	181
4.4.3	MET 01070; une météorite particulière	184

Dans ce chapitre je me suis intéressé à la spectroscopie en réflectance de différents types de chondrites CR, CM, CV et CI. Nous avons étudié les mêmes échantillons de météorites que ceux utilisés pour nos analyses thermogravimétriques, spectroscopie infrarouge et spectroscopie XANES. De cette façon nous espérons limiter l'impact de l'hétérogénéité de différents échantillons d'une même météorite.

Étant des vestiges de la formation de notre système solaire, les astéroïdes les plus primitifs vont nous renseigner sur les conditions initiales de la nébuleuse solaire. Que ce soit via une

observation depuis la Terre ou lors d'une mission spatiale, la spectroscopie en réflectance est une méthode de caractérisation très courante dans l'étude de ces petits corps. Cette méthode d'analyse permet de déterminer les propriétés optiques et la composition minéralogiques de ces objets. Cependant l'analyse des spectres en réflectance d'astéroïdes peut être mal contrainte et l'interprétation délicate. Notre étude porte sur l'interprétation de spectres en réflectance de météorites dans l'optique d'améliorer la compréhension des spectres astéroïdaux. Nous utilisons nos analyses préalables sur la thermogravimétrie, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie XANES afin d'apporter des contraintes qualitatives et quantitatives à nos interprétations de spectres en réflectance de chondrites carbonées.

Ce chapitre présente quelques bases sur le rayonnement électromagnétique et l'interaction de ces ondes avec la matière. La seconde partie est centrée sur la spectroscopie en réflectance en présentant les différents paramètres de cette méthode ainsi que les types de réflexions possibles. Elle présente également le spectrogonio-radiomètre qui est l'instrument que j'ai utilisé pour mesurer les spectres en réflectance. La troisième partie est sous forme d'article pour une soumission proche et présente les résultats obtenus, les analyses, les hypothèses et les interprétations. Enfin la dernière partie présente de façon très succincte une sublimation de matière organique qui est survenue au cours de nos expériences.

4.1 Le rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique désigne une forme d'énergie et correspond à l'ensemble des radiations émises par une source à température non nulle. Il peut être décrit de manière corpusculaire par la propagation de photons ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique. Cette dualité permet de le modéliser de deux façons :

Par la propagation d'une variation de champs électrique et magnétique : Dans ce cas l'onde électromagnétique se comporte à la fois comme un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale comme représenté sur la figure 4.1. La vitesse de propagation dépend du milieu traversé. Ils peuvent être représentés par deux vecteurs \vec{E} et \vec{B} , qui sont respectivement la composante du champ électrique et du champ magnétique, et sont liés par les équations de Maxwell. Les équations générales de ces ondes s'écrivent :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \exp^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)} \cdot \vec{E}_0 \quad (4.1)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \exp^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)} \cdot \vec{B}_0 \quad (4.2)$$

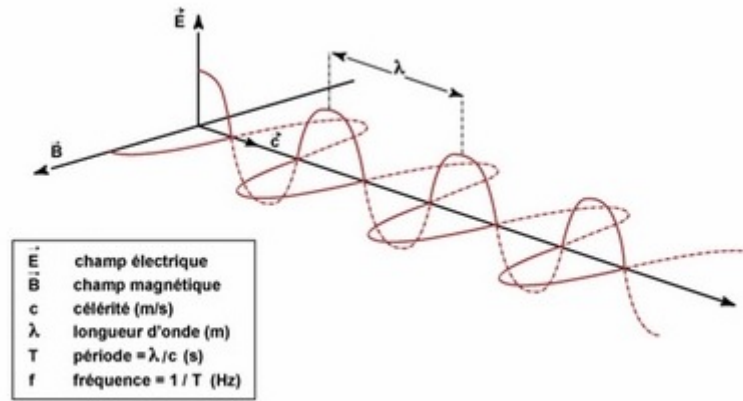


Figure 4.1: Représentation de la propagation de l'onde électromagnétique

où w est la pulsation, t est le temps, \vec{k} est le vecteur d'onde, \vec{r} est le vecteur position et ϕ est la phase à l'origine.

Par un corpuscule appelé photon : L'onde électromagnétique est alors associée à une radiation électromagnétique dont l'énergie est donnée par

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

où E est l'énergie en joules, h la constante de Planck qui vaut $6,626 \cdot 10^{-34} J.s$, ν la fréquence en hertz, c la vitesse de la lumière qui vaut $3,108 m.s^{-1}$ et λ la longueur d'onde en mètres.

Le spectre électromagnétique représente l'ensemble de la gamme des longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique, c'est à dire la quantité d'énergie émise en fonction de la longueur d'onde. Il est ainsi divisé en plusieurs parties allant des rayons gamma pour les plus petites longueurs d'onde au ondes radio pour les plus grandes (figure 4.2).

Nos mesures en réflectance ont été effectuées dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Le domaine visible correspond à la partie du spectre électromagnétique détectable par l'œil humain qui est comprise entre 390 et 780 nm. L'infrarouge est un rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu. Sa gamme est relativement étendue, allant de 0.8 à 100 μm . Ce domaine spectral est assez complexe car il fait intervenir différents processus en fonction de la longueur d'onde, ce qui offre des champs d'applications multiples.

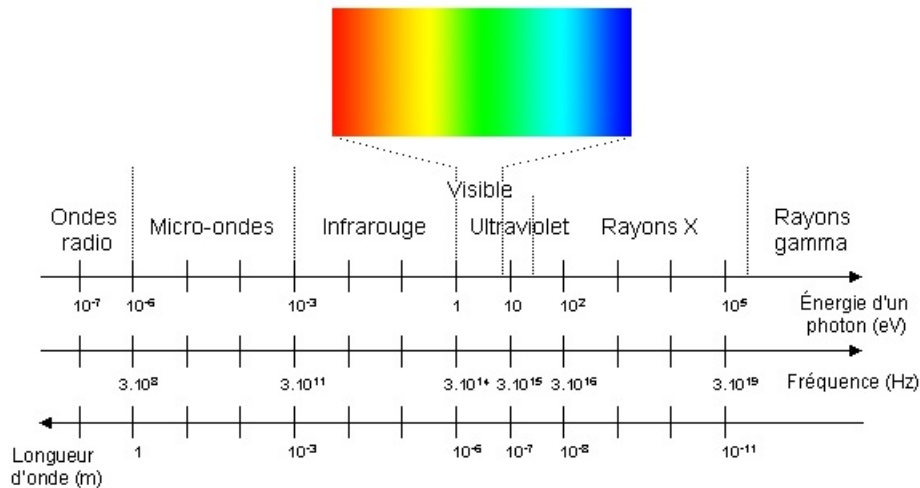


Figure 4.2: Décompositions des différentes gammes du spectre électromagnétique en fonction de l'énergie, de la longueur d'onde et de la fréquence

- Tous corps à une température supérieure à 0 kelvin émet un rayonnement électromagnétique, cela décrit l'énergie d'agitation des atomes. Les caractéristiques du rayonnement émis dépendent de nombreux facteurs liés à l'état physico-chimique de la matière (composition chimique, température, pression...). Cependant dans le cas idéal d'un corps noir, seule la température caractérise le rayonnement. On considère notamment que c'est le cas pour le soleil qui sera la source électromagnétique utilisée pour l'étude en réflectance des astéroïdes (voir section 4.1.1) : **C'est l'émission.**
- Un corps qui reçoit un rayonnement électromagnétique peut en réfléchir une partie et en absorber une autre. Cela permet d'utiliser les méthodes de spectroscopies d'absorption et de réflexion. La spectroscopie en réflectance caractérise ce phénomène à réfléchir et à diffuser une partie du rayonnement électromagnétique reçue (voir section 4.2) : **C'est la réflexion.**
- L'absorption d'énergie peut provoquer des transitions atomiques en excitant une molécule, l'élevant ainsi à un plus haut niveau d'énergie. Ceci est à la base de la spectroscopie vibrationnelle qui nous permet d'identifier les liaisons atomiques sur nos spectres en réflectance (voir section 4.1.3) : **C'est l'absorption.**

Nous allons maintenant discuter de ces 3 processus.

4.1.1 Corps noir et mesure du rayonnement électromagnétique

La puissance totale d'un rayonnement électromagnétique émis par une source est appelée flux énergétique (Φ_e). Elle est exprimée en watt ou en énergie par rapport au temps $J.s^{-1}$. Lorsque l'on mesure le flux énergétique par unité d'angle solide dans une direction spécifique, cela s'appelle l'intensité énergétique (I_e) en $w.sr^{-1}$. Elle est liée au flux énergétique par : $I_e = d\Phi_e/d\Omega$ où $d\Omega$ représente la répartition sur l'angle solide Ω . Lorsque l'on considère cette fois un rayonnement par unité de surface, nous avons la luminance énergétique (L_e) exprimée en $w.m^{-2}.sr^{-1}$. Elle correspond donc à la mesure de la quantité de radiation émise par une unité de surface et d'angle solide. Elle est reliée à l'intensité énergétique par $L_e = \frac{dI_e}{dS.\cos\theta}$ où θ est l'angle entre la normale de la surface émettrice dS et la direction considérée. La luminance est typiquement ce que mesurent les capteurs des instruments, elle donne la quantité de rayonnement que reçoit un corps par unité de surface.

Le soleil correspond à notre source électromagnétique, il est considéré comme un corps noir dû à un équilibre entre sa matière et son rayonnement. Par définition un corps noir est un corps hypothétique capable d'absorber tout le rayonnement qui lui parvient, quelque soit la longueur d'onde, sans jamais la réfléchir. D'après la loi de Planck, l'émission spectrale à une longueur d'onde donnée est uniquement dépendante de la température. On définit sa luminance monochromatique énergétique (en $w.m^{-3}.sr^{-1}$) comme suit :

$$L_\lambda^0 = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (4.4)$$

avec c la vitesse de la lumière ($3.108m.s^{-1}$), h la constante de Planck ($6,625.10^{-34} J.s$), k la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$) et T la température en Kelvins.

Selon la loi de Planck, à une température donnée, l'énergie émise par un corps noir passe par un maximum d'émission. La loi de Wien décrit la relation entre la longueur d'onde du maximum d'émission (λ_{max}) et la température du corps noir. Elle stipule que la longueur d'onde du maximum d'émission est inversement proportionnelle à sa température et se calcule comme suit :

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4,9651.kT} = \frac{2,898.10^{-3}}{T} \quad (4.5)$$

avec λ_{max} : longueur d'onde du maximum d'émission, exprimée en mètre.

Le soleil peut être assimilé à un corps noir dont la température de surface est de l'ordre de 5780 K. Il est la source principale de rayonnement électromagnétique sur Terre ainsi que celui

utilisé par les satellites spatiaux pour l'étude des corps en réflectance. Avec la loi de Wien on peut connaître le maximum d'émission du soleil qui se situe aux alentours de $0,5 \mu m$.

Lorsque l'on intègre la luminance énergétique monochromatique sur la longueur d'onde, on obtient la luminance énergétique totale :

$$L^0 = \frac{2\pi^4 k^4}{15h^3 c^2} T^4 \quad (4.6)$$

Elle correspond donc, dans notre cas, au flux total émis par le soleil par unité d'angle solide et par unité de surface pour une température de 5780 K.

4.1.2 Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière

Quand un rayonnement électromagnétique interagit avec la matière, une partie est absorbée, réfléchi et/ou transmise. Tous les matériaux sont ainsi caractérisés par un coefficient d'absorption (α), un coefficient de réflexion (ρ) et un coefficient de transmission (τ) représentant les parts d'énergie absorbées, réfléchies et transmises. On a donc la relation suivante :

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda + \tau_\lambda = 1 \quad (4.7)$$

Un corps parfaitement transparent ne réfléchit pas ($\rho=0$) et un corps parfaitement opaque ne transmet pas ($\tau=0$).

La réflexion : La réflexion correspond à un changement de direction du rayonnement électromagnétique lors de son interaction avec la surface. Elle dépend de nombreux paramètres comme l'état de surface, la géométrie d'observation ou la taille des grains. Il existe 3 types de réflexion : la réflexion spéculaire, diffuse et de volume.

L'absorption : Lorsque le corps absorbe une partie du rayonnement, cela modifie l'énergie interne de ce dernier, il y a production de chaleur et réémission de l'énergie à une plus grande longueur d'onde.

La transmission : Lorsque le rayonnement passe au travers d'un milieu, on dit que celui-ci est transmis, cela concerne principalement les milieux transparents.

La réfraction : La réfraction correspond à une déviation de la trajectoire du rayonnement lorsqu'il passe d'un milieu à un autre qui ont des indices de réfraction différents. La réfraction se fait dans le plan d'incidence en suivant la loi de Descartes $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ avec $n_{1,2}$ les indices de réfraction des milieux 1 et 2.

4.1.3 La spectroscopie vibrationnelle

4.1.3.1 Les niveaux d'énergie

Les photons transportent un quantum d'énergie permettant des échanges d'énergie directement proportionnels à la longueur d'onde. Un atome ne peut exister que dans des états

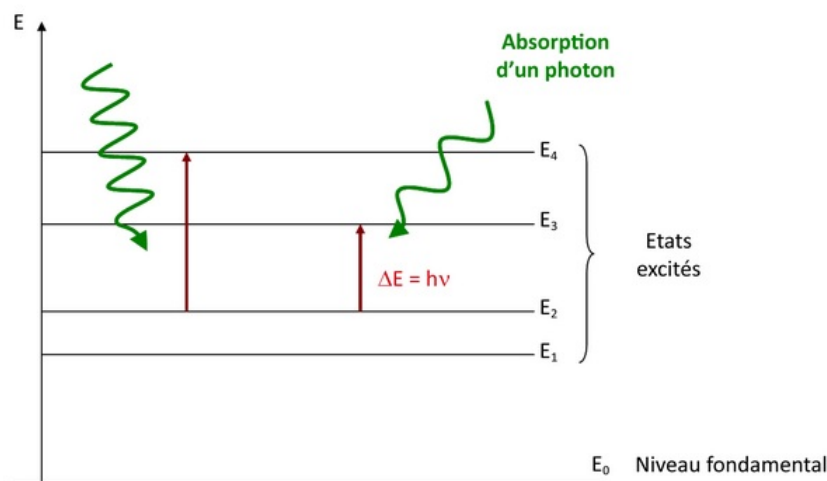


Figure 4.3: Représentation schématique de l'absorption d'un photon et de l'excitation vers les niveaux supérieurs

stationnaires dont l'énergie est définie, on dit que l'énergie est quantifiée. Pour passer d'un état à un autre l'atome gagne (absorption) ou émet (émission) de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique (un photon de fréquence ν). L'état de plus basse énergie est l'état fondamental, il représente l'état le plus stable, les atomes y sont statiques et en position d'équilibre (possible qu'au zéro absolue) contrairement aux autres états qui sont appelés états excités (figure 4.3).

Chaque molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent. Les mouvements d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations (énergie nécessaire à l'atome pour se déplacer)
- les rotations (énergie nécessaire pour tourner autour de son centre de gravité (micro-ondes))
- les vibrations (énergie nécessaire pour faire vibrer les liaisons inter-atomiques (infrarouges))

Les ondes électromagnétiques dans la gamme de l'infrarouge vont interagir avec les molécules de façon à activer les modes de vibrations des liaisons atomiques, c'est une spectroscopie vibrationnelle. L'activation de la vibration de la molécule se fait donc par absorption de photon dont l'énergie correspond à la différence de deux niveaux énergétiques autorisée par la mécanique quantique.

Ces niveaux d'énergie quantifiés suivent des valeurs discrètes que l'on peut calculer de façon simplifiée par l'approximation d'une molécule diatomique en un système de deux masses A et B (les atomes) reliées par un ressort de constante de raideur k (la liaison). L'énergie

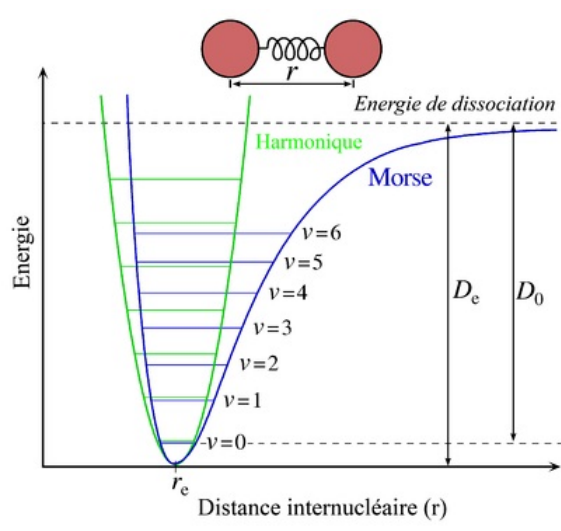


Figure 4.4: Représentation des niveaux d'énergie sur une courbe de Morse et un oscillateur harmonique

potentielle résultante $E = \frac{1}{2}kx^2 + a$ (a : constante d'intégration) présente les différents niveaux d'énergie quantique en suivant une courbe harmonique dont chaque niveau correspond à une fréquence qui entraîne une vibration atomique. Ce modèle reste une bonne approximation pour les basses fréquences, lorsque l'on ne s'éloigne que peu du point d'équilibre. A plus haute énergie, les niveaux sont répartis sur un oscillateur anharmonique et les fréquences de vibration suivent d'avantage une courbe de Morse (Figure 4.4) dont le modèle intègre des effets quantiques tels que les bandes de combinaisons ou les énergies de dissociation des liaisons.

4.1.3.2 Les modes de vibrations

Chaque molécule possède un certain nombre de modes de vibration qui dépend du nombre d'atomes qui la compose ainsi que de sa configuration. Chaque atome possède trois degrés de libertés (dans les trois directions de l'espace), soit $3N$ degrés de liberté (où N représente le nombre d'atomes). Parmi ces degrés de liberté il en existe trois qui correspondent à la translation de la molécule et 3 qui correspondent à la rotation de la molécule autour de son centre de gravité. Il a été montré que ces mouvements sont la combinaison de $3N - 6$ degrés de libertés pour lesquels les atomes vibrent et qui correspondent aux modes de vibration. Si la molécule est linéaire, elle possède un mode de rotation en moins, ce qui donne $3N - 5$ modes de vibrations. Prenons l'exemple de la molécule d'eau, elle possède 3 atomes soit 3 modes de vibrations ($3 \times 3 - 6$) (Figure 4.5). On remarque que les vibrations d'élongation ont des fréquences plus faibles et représentent donc une énergie plus importante que la déformation angulaire.

Ces modes de vibration vont entraîner des bandes d'absorption aux fréquences calculées par le modèle anharmonique ainsi qu'aux multiples de ces fréquences. Prenons le cas des 3 modes de vibrations fondamentaux de l'eau que l'on appellera ν_1, ν_2, ν_3 , cela peut par exemple entraîner

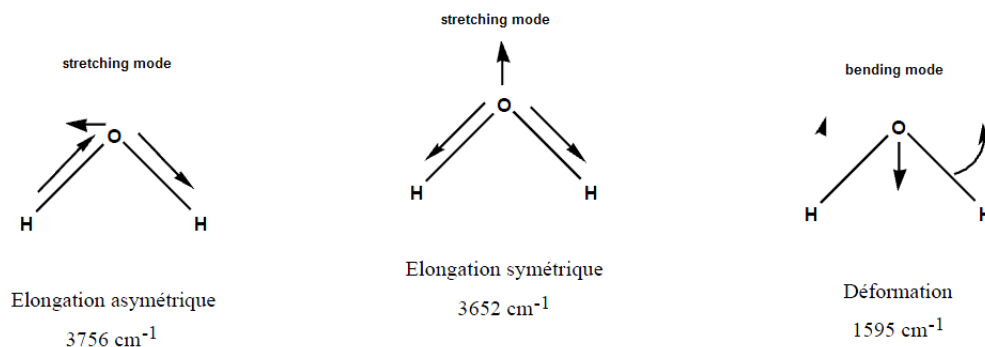


Figure 4.5: Les 3 modes de vibration de l'eau

des absorptions aux fréquences $2\nu_1, 3\nu_1$. Les fréquences ne sont pas aisées à déterminer théoriquement, les interactions intermoléculaires vont influencer la force de liaison k des molécules, de même que les effets des vibrateurs voisins. Il en résulte des variations de la fréquence ainsi que des élargissements des bandes d'absorption d'une molécule dû à leurs associations avec les différentes phases par rapport à la molécule isolée. De même les interactions varient en fonction de l'état physique de la molécule, un état gazeux ayant moins d'interactions se rapproche d'avantage des fréquences calculées par les modèles des oscillateurs anharmoniques et possède des bandes d'absorption plus étroites. Les isotopes vont aussi modifier les bandes d'absorption, deux isotopes vont avoir des bandes d'absorption à des positions différentes.

En plus des différentes vibrations harmoniques, il existe des bandes de combinaison qui résultent de l'interaction de plusieurs modes de vibration entre eux engendrant des absorptions supplémentaires dans l'infrarouge. Cela se produit lorsque l'énergie du photon permet d'exciter simultanément plusieurs vibrations en augmentant le nombre quantique de chaque niveau énergétique. Cette énergie correspond approximativement à la somme des fréquences des ces vibrations combinées. Il est donc possible d'avoir des combinaisons telles que $\nu_1 + \nu_2$. De même il est possible de combiner une harmonique et une fréquence fondamentale lorsque ces derniers sont proches comme c'est le cas du CO_2 avec une absorption $\nu_1 + 2\nu_2$. Ce genre de couplage entraîne une résonance de Fermi qui provoque un déplacement en énergie des deux modes ainsi qu'une variation de l'intensité de leurs bandes d'absorption respectives. Ces combinaisons vont également impacter sur l'intensité des bandes qui sont généralement plus faibles que pour les modes fondamentaux.

Tous les modes de vibration compris dans l'infrarouge ne donnent pas lieu à une absorption, ceci dépend de la géométrie de la molécule et plus particulièrement de la répartition des charges électriques dans le nuage électronique. Lorsque celles-ci sont asymétriques, cela engendre une différence d'électronégativité provoquant ainsi un moment dipolaire. Cette variation du moment dipolaire au cours de la vibration qui va permettre d'observer le mode de vibration

dans l'infrarouge, on dit alors que le mode est actif en IR. Seul les modes antisymétriques avec une variation du moment dipolaire $\mu \neq 0$ seront donc actifs dans l'infrarouge. C'est l'interaction entre le champ électrique et le dipôle qui va permettre la transition d'un niveau d'énergie bas à un niveau plus excité. L'intensité absorbée est liée à la variation du moment dipolaire ainsi qu'à la quantité de molécules vibrantes et croit dans le même sens. Ainsi des molécules telles que le dioxygène, ne possédant pas de variation du moment dipolaire lors de la vibration de la liaison atomique, ne pourront pas être visibles dans l'infrarouge.

4.2 La spectroscopie en réflectance

C'est une méthode d'analyse couramment employée en télédétection dans le domaine spatiale. Des planètes aux plus petits corps tels que les astéroïdes, cette technique permet d'identifier de façon qualitative et parfois quantitative la composition de ces objets. On utilise des capteurs qui mesurent le flux solaire réfléchi sur la surface du corps que l'on souhaite étudier. La réflectance est le rapport entre l'énergie réfléchie par une surface et l'énergie incidente reçue par cette même surface pour une longueur d'onde donnée. C'est une grandeur sans unité comprise entre 0 et 1, ou souvent exprimée en pourcentage. Il y a plusieurs types de réflectance, tel que la réflectance diffuse, la réflectance bidirectionnelle (notre cas) ou la réflectance directionnelle hémisphérique, de façon générale est simplifiée, la réflectance est décrite par :

$$\text{Réflectance}_\lambda(\text{surface}) = \frac{\text{flux}_\lambda(\text{réfléchi})}{\text{flux}_\lambda(\text{émis})} \quad (4.8)$$

Cette spectroscopie permet d'étudier les propriétés d'un matériau à travers son interaction avec le rayonnement électromagnétique. Elle est basée sur l'absorption et l'émission d'énergie des molécules correspondant aux différents états énergétiques quantiques. Dans nos longueurs d'ondes étudiées la valeur énergétique correspond aux énergies vibrationnelles et rotationnelles présentées ci dessus. Lorsque l'énergie est suffisante pour faire vibrer la molécule, il y a alors une transition énergétique absorbant ainsi une partie du rayonnement à une longueur d'onde spécifique faisant apparaître des bandes d'absorption. L'absorption d'un matériau est fonction de la partie imaginaire de l'indice optique de ce dernier, elle est cependant également dépendante de nombreux paramètres qui ne sont pas intrinsèques aux matériaux tels que les propriétés physiques de la surface ou encore la géométrie d'observation. La température va également impacter sur l'énergie d'activation ainsi que sur la largeur des bandes d'absorption.

4.2.1 Les propriétés optiques

La propagation d'ondes dans un milieu s'effectue par des changements de direction définis par les indices optiques du milieu. Ils sont définis par un couple de valeurs, un indice réel n et

un indice imaginaire k , comme suit :

$$m_\lambda = n_\lambda + ik_\lambda \quad (4.9)$$

Où n_λ représente l'indice de réfraction ordinaire de l'optique géométrique lié à la propagation de l'onde dans un matériau ou dans le vide et k_λ est l'indice d'extinction paramétrant la dissipation liée à l'absorption. Les bandes d'absorption présentées plus haut sont reliées à l'indice d'extinction k . Ces indices sont fonction de la longueur d'onde et de la température et déterminent les propriétés radiatives et de diffusion du matériau. Les deux indices ne sont pas totalement indépendants et des variations de l'indice k vont engendrer également des variations de l'indice n . Ceci va modifier la forme des bandes dans les spectres en réflexion. Ces constantes optiques permettent de calculer les coefficients de réflexion de Fresnel comme ceci :

$$r(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2 + k(\lambda)^2}{(n(\lambda) + 1)^2 + k(\lambda)^2} \quad (4.10)$$

Tandis que le coefficient de transmission lui ne dépendra que de l'indice d'extinction et de l'épaisseur e de l'objet.

$$t(\lambda) = \exp\left(-\frac{4\pi k(\lambda)e}{\lambda}\right) \quad (4.11)$$

4.2.2 Les paramètres d'observation

Les paramètres d'observation jouent un rôle important dans la mesure et l'interprétation des données. On peut définir quatre angles afin de caractériser ces paramètres (figure 4.6) :

L'angle d'incidence : L'angle θ_i correspond à l'angle entre la direction du rayonnement incident et la normale à la surface. L'éclairement au nadir correspond à $\theta_i = 0$.

L'angle d'observation : L'angle θ_{obs} correspond à l'angle entre la direction du rayonnement observé et la normale à la surface.

L'azimut : L'angle ϕ correspond à l'angle entre les deux plans verticaux contenant les directions des rayonnements incidents et émergents. Le plan principal est le plan correspondant à $\phi = 180$.

L'angle de phase : L'angle Θ_φ correspond à l'angle entre les directions des rayonnements incidents et émergents, et est calculé comme suit :

$$\cos\Theta_\varphi = \cos\Theta_i \cdot \cos\Theta_{obs} + \sin\Theta_i \cdot \sin\Theta_{obs} \cdot \cos\phi \quad (4.12)$$

4.2.3 La réflexion de surface

4.2.3.1 La réflexion spéculaire

La réflexion est dite spéculaire lorsque le rayonnement réfléchi par la surface l'est dans une seule et même direction. Elle correspond à la réflexion d'une onde incidente où l'angle d'in-

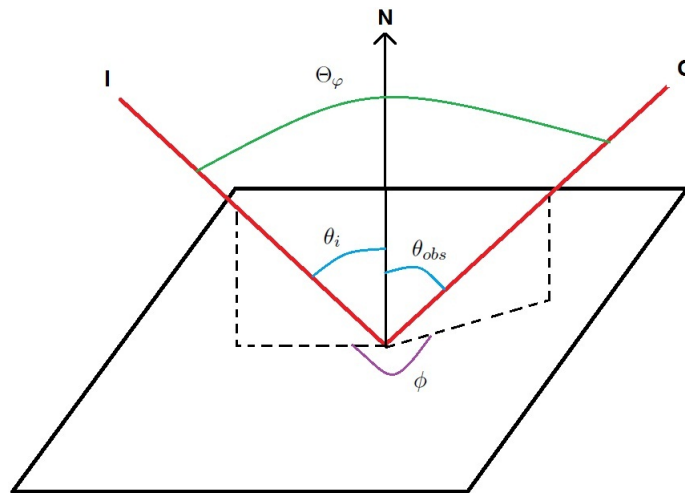


Figure 4.6: Représentation schématique de la géométrie d'observation

cidence θ_i égal l'angle de réflexion θ_r .

Lorsque la surface est parfaitement lisse (si les aspérités ont une taille inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident), similaire à un miroir parfait (que l'on appelle aussi surface de Fresnel), la réflexion spéculaire devient la seule réflexion possible. La lumière incidente suit alors les lois de Snell-Descartes à savoir l'angle incident est égal à l'angle réfléchi par rapport à la normale à la surface et la réflexion se fait dans le plan d'incidence comme le présente la figure 4.7.

En réalité les matériaux étudiés ne se comportent pas comme des miroirs, l'essentiel de la lumière est réfléchi dans la direction suivant la loi de Snell-Descartes mais une partie est également réfléchie dans un cône centré sur cette direction. Ce cône va varier en fonction de l'angle d'observation et de la rugosité de surface.

4.2.3.2 La réflexion diffuse

La diffusion correspond à une déviation du rayonnement incident lorsqu'il arrive en contact avec le matériau. Elle se produit lorsque l'onde électromagnétique rencontre une surface rugueuse, peu dense, telle que l'on s'attend à avoir à la surface des astéroïdes. A l'inverse d'une surface lisse qui réfléchit dans une direction, la diffusion va réfléchir dans de multiples directions. La rugosité dépend de la longueur d'onde. Une surface est considérée comme rugueuse si la taille des éléments réfléchissants est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde incidente. Le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions à cause des hétérogénéités du milieu, avec généralement une direction privilégiée pour laquelle la réflexion est plus importante (figure 4.8.a) appelée indicatrice de luminance. Une surface parfaitement rugueuse est dite lambertienne, elle réfléchit l'onde incidente dans toutes les directions de façon isotrope (figure 4.8.b). A l'inverse toute surface non lambertienne diffuse de façon anisotrope.

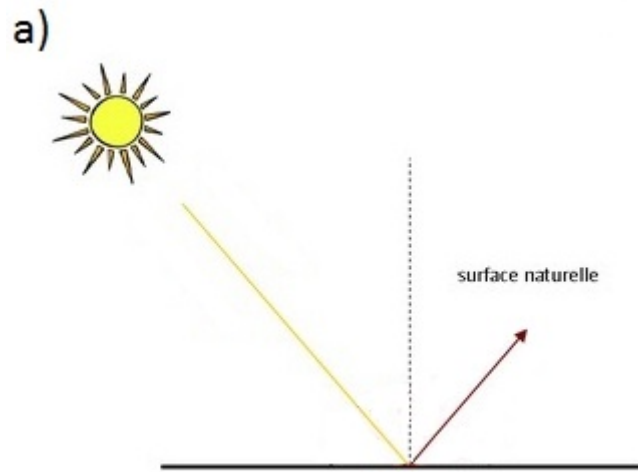


Figure 4.7: réflexion spéculaire de la lumière sur une surface parfaitement lisse

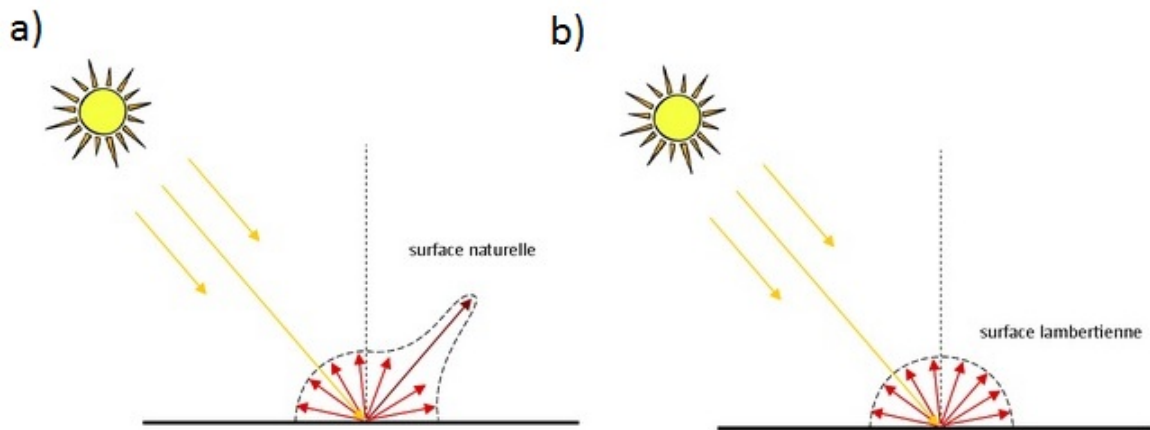


Figure 4.8: représentation schématique de la réflexion diffuse

Pour définir une rugosité, on peut utiliser le critère de Rayleigh, il est basé sur la différence de phase entre deux rayons se réfléchissant sur le sommet d'une rugosité et dans un creux en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. Soit θ l'angle d'incidence, h la hauteur d'une rugosité et λ la longueur d'onde, la différence de phase vaut $d\phi = 4\pi h \cos\theta / \lambda$. Si cette différence de phase est inférieure à $\pi/8$, la diffusion est négligeable et on est majoritairement en réflexion spéculaire. Une surface est alors considérée comme rugueuse en fonction de l'angle d'incidence. Plus l'angle d'incidence est proche de la normale au plan de l'échantillon, plus l'effet de rugosité est négligé.

4.2.3.3 Bidirectionnal Reflectance Distribution Function (BRDF)

Les deux phénomènes de réflexion et de diffusion sont deux facteurs indépendants paramétrant la BRDF qui caractérisent la surface d'un objet. Les propriétés spectrales d'un objet sont fonctions des angles d'incidence et d'émergence à cause d'effets de surface tel que les ombres projetées par les grains qui diminuent le niveau de réflectance (Hapke, 2012). L'étude de la dépendance angulaire de la réflectance est appelée la réflectance bidirectionnelle (Hapke, 1981). Elle est définie comme le rapport entre la luminance réfléchie par la surface et l'éclairement de celle-ci.

$$L_r(\lambda, \vec{L}, \vec{V}, \vec{N}) = R_{bd}(\lambda, \vec{L}, \vec{V}, \vec{N}) * I_s(\lambda, \vec{L}) * \frac{\vec{L}\vec{N}}{l^2} \quad (4.13)$$

Où $L_r(\lambda, \vec{L}, \vec{V}, \vec{N})$ est la luminance spectrale réfléchie pour la longueur d'onde λ et dépend de la direction de la lumière incidente \vec{L} , de la direction d'observation \vec{V} et de la normale à la surface \vec{N} . $I_s(\lambda, \vec{L})$ représente l'intensité de la source, $R_{bd}(\lambda, \vec{L}, \vec{V}, \vec{N})$ la fonction de réflectance bidirectionnelle et l la distance entre la source et la surface.

4.2.3.4 La diffusion volumique

La réflexion de volume peut être considérée comme la somme de plusieurs réflexions de surface. Elle se produit lorsque une partie du rayonnement incident est transmis dans un milieu. Le rayonnement est alors réfléchi par les différentes discontinuités de la couche traversée comme le montre la figure 4.9.

4.2.4 Le spectrogonio-radiomètre

Les mesures en réflectance ont été réalisées à l'aide du Spectrogonio-radiomètre construit à l'IPAG (Brissaud *et al.*, 2004; Bonnefoy, 2001). Cet instrument permet de mesurer la réflectance bidirectionnelle de surface avec de nombreuses conditions expérimentales, telles que des cellules environnementales, une pression contrôlée, la possibilité d'injecter différents gaz, une chambre à atmosphère et température contrôlée. De plus il offre la possibilité de mesurer la réflectance pour des géométries d'observations variables. L'angle d'incidence pouvant varier de 0° à 89° ,

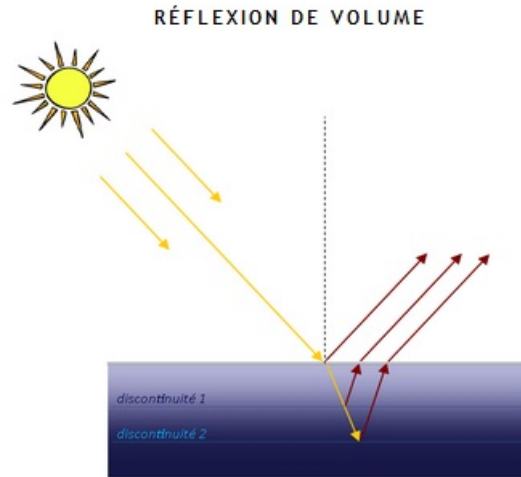


Figure 4.9: représentation schématique de la réflexion de volume

l'angle d'émergence de 0° à 80° et l'angle azimutal de 0° à 180° . Toutefois les configurations à angles extrêmes demandent un temps d'acquisition plus important ainsi que des contraintes supplémentaires sur la surface de l'échantillon. Ces configurations sont donc peu utilisées. La zone d'observation est un cercle de 20 mm de diamètre au nadir ($\theta_e = 0^\circ$) et varie en ellipse jusqu'à 115 mm de longueur pour $\theta_e = 80^\circ$. Quelque soit l'angle, l'ellipse d'observation est toujours comprise dans l'ellipse d'éclairage. Le spectrogonio-radiomètre offre la possibilité d'effectuer des mesures spectrales dans le visible et le proche infrarouge pour une longueur d'onde allant de 0,3 à $5 \mu\text{m}$. La figure 4.10 présente le schéma de fonctionnement du spectrogonio-radiomètre.

Il est constitué d'une ampoule de 250 W à l'intensité contrôlée, filtrée par un monochromateur afin d'obtenir une gamme de longueur d'onde spécifique et d'envoyer un flux monochromatique. Le flux est réfléchi sur un miroir parabolique hors axe de 200 mm de diamètre le renvoyant de manière collimatée sur l'échantillon. La détection est réalisée à partir de deux détecteurs photovoltaïques complémentaires. Le premier en silicium permettant de mesurer la gamme spectrale dans le visible entre 0,3 et $1 \mu\text{m}$ et le second est un détecteur d'antimoine d'indium dans la gamme proche infrarouge entre 1 à $5 \mu\text{m}$. Une détection synchrone permet d'atténuer le bruit afin d'en extraire le signal réfléchi. Le système est couplé à un logiciel de pilotage et d'acquisition de façon automatisé. Un logiciel secondaire permet le traitement des données afin d'obtenir le spectre en réflectance (Pommerol, 2009; Bonnefoy, 2001). Cet instrument possède une bonne précision photométrique (Brissaud *et al.*, 2004) et une procédure d'étalonnage complexe pour un haut niveau de calibration photométrique (Pommerol, 2009; Bonnefoy, 2001). La figure 4.11 présente les caractéristiques habituelles d'acquisition en terme de sensibilité et de résolution.

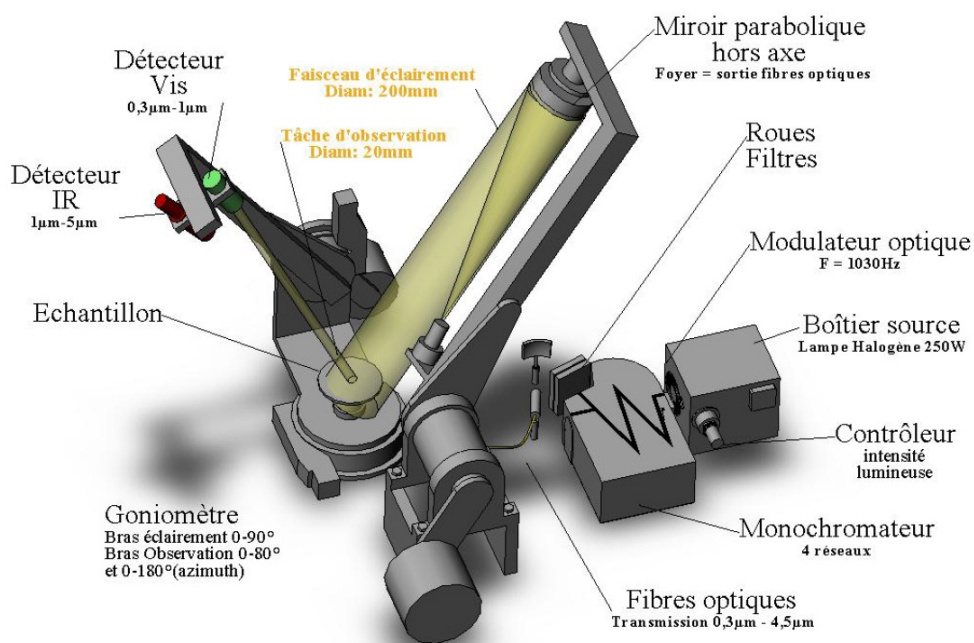


Figure 4.10: Schéma CAO du spectrogonio-radiomètre de l'IPAG

Longueur d'onde (nm)	Résolution (nm)	Pas (nm)	Sensibilité (mV/nA)
600-700	5	20	50
700-1600	10	20	50 puis 100 à partir de 720 nm
1600-3000	19	20	100 puis 200 à partir de 1030 nm
3000-4000	39	20	200

Figure 4.11: Résolution et sensibilité de du spectrogonio-radiomètre

4.3 What is controlling the reflectance spectra of carbonaceous chondrites ?

De nombreuses questions se posent sur l'origine et la formation des astéroïdes. Où se sont ils formés (Walsh *et al.*, 2012; Morbidelli, 2001) ? Quel a été leurs contributions dans l'origine de l'eau sur Terre (Gounelle *et al.*, 2003) ? Quel liens partagent ils avec les comètes (Alexander *et al.*, 2012) ? Une étude approfondie de ces objets est nécessaire pour apporter des éléments de réponse à ces questions. La spectroscopie en réflectance est une méthode de caractérisation très courante dans l'étude des astéroïdes. Actuellement, cette méthode est également utilisée pour analyser le noyau de la comète Churyumov Gerasimenko, ces analyses pourraient permettre d'identifier les similarités ente les astéroïdes et les comètes. La compréhension des spectres en réflectance nécessite une bonne connaissance des paramètres influant sur les caractéristiques spectrales. Outre la composition, ces paramètres peuvent être variés, la taille des grains, le niveau de réflectance, la géométrie d'observation, les effets de textures peuvent avoir un impact important sur l'interprétation des spectres (Logan *et al.*, 1975).

Actuellement la minéralogie de surface est difficilement contrainte, le mélange complexe de minéraux entraine souvent des variations spectrales non linéaires, ce qui complique les analyses en réflectance. Dans le cas de la bande à $3 \mu m$, elle est souvent associée à l'hydratation de l'astéroïde, mais elle peut refléter aussi bien de l'eau moléculaire, que des hydroxides ou des phyllosilicates (McMillan & Remmele, 1986; Clark *et al.*, 1990). De plus elle est également associée à des astéroïdes que l'on considère anhydre et pourrait être associée à de la troïlite, des météorites hydratées, des OH structuraux ou des inclusions de fluides (e.g. Miller *et al.*, 1987; Binns, 1969; Ingrin *et al.*, 1989). Pour cette raison la bande d'eau est souvent associée à la bande à $0,7 \mu m$ (Vilas, 1994) attribuée au transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (Vilas & Gaffey, 1989). Cependant cette bande n'est pas toujours détectable, l'interprétation minéralogique est délicate. La bande d'absorption de l'eau est également indicatrice de la teneur en eau de l'astéroïde, cependant la profondeur de bande est influencée par d'autres paramètres tel que le niveau de réflectance. Dans le cas d'objets sombre comme les astéroïdes de type -C, la quantification de l'eau moléculaire ou de phases hydratées devient difficile. Actuellement on ne connaît pas bien l'impact du niveau de réflectance sur la profondeur de bande. De même le niveau de réflectance est un indicateur direct de la composition astéorïdale. Il nous renseigne majoritairement sur les phases les plus opaques qui composent l'astéroïde. Cependant, la variation du niveau de réflectance est actuellement mal connu, de nombreux phénomènes physiques tels que la taille de grains (Pommerol & Schmitt, 2008b) ou la géométrie d'observation vont contribuer à modifier le niveau de réflectance (Pommerol & Schmitt, 2008a).

Afin d'améliorer la compréhension des spectres en réflectance, nous avons étudié les spectres de chondrites carbonées en ayant connaissance de différents paramètres tels que la

quantité d'eau (Garenne *et al.*, 2014), la minéralogie des phyllosilicates (Beck *et al.*, 2014), la concentration en hydrogène et carbone (Alexander *et al.*, 2013), la granulométrie et l'état d'oxydation du fer. Nous proposons d'étudier tous ces paramètres afin de déterminer l'impact qu'ils peuvent avoir sur les caractéristiques spectrales.

1 **What is controlling the reflectance spectra of carbonaceous**
2 **chondrites?**

3 A. Garenne^a *, P. Beck^a , G. Montes-Hernandez^b , O. Brissaud^a, B. Schmitt^a, E. Quirico^a, L.
4 Bonal^a, C. Beck^c, K.T. Howard^d

5

6 ^a Univ. Grenoble Alpes, IPAG, F-38000 Grenoble, France
7 CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France

8

9 ^b Univ. Grenoble Alpes, ISTERre, F-38000 Grenoble, France
10 CNRS, ISTERre, F-38000 Grenoble, France
11 IRD, ISTERre, F-38000 Grenoble, France
12 IFSTTAR, ISTERre, F-38000 Grenoble

13 ^cUniv. Savoie, ISTERre Science Institute EARTH, 73376, Le Bourget du Lac, France

14 ^d Kingsborough Community College, 2001 Oriental Blvd., Brooklyn, New York, NY 11235,
15 USA

16

17

18

19

20

21 *Corresponding author: A. Garenne (alexandre.garenne@obs.ujf-grenoble.fr)

22 Tel: Alexandre Garenne: +33 (0)4 76 63 52 67

23

24 **1. Introduction**

25 Asteroids have been only marginally affected by chemical processes since the
26 formation of our stellar System and thus can be considered as geological antiques. They hold
27 clues to the understanding of the earliest stage of the Solar system and therefore of the
28 mechanics of the formation of planetary systems. Large spectroscopic surveys combined with
29 dynamical studies have led to the classification of asteroid families (taxons), some of which
30 have related meteorite families ([Gaffey et al., 1993](#); [Vilas et al., 1994](#); [Burbine et al., 1998](#);
31 [McSween et al., 2002](#); [De Meo and Carry, 2014](#)). The asteroid main belt has a complex but
32 organized structure that some recent models have been successful in reproducing ([Walsh et
33 al., 2012](#)). Such simulations trace back the early dynamical evolution of the Solar System, and
34 have emphasized the possible role of outer solar system material (cometary-like, beyond
35 Jupiter) in populating the main-belt and in achieving the volatile budget of terrestrial planets
36 ([Morbidelli et al. 2000](#); [Walsh et al., 2012](#)). Still, from an isotopic perspective, the Earth's
37 water appears to have been inherited from asteroids rather than comets ([Alexander et al.,
38 2012; 2013](#)).

39 Water-related absorptions have been observed on asteroidal surfaces ([Lebofsky et al.,
40 1981](#); [Larson et al., 1983](#); [Jones et al., 1990](#); [Rivkin et al., 2002](#)). Major spectroscopic surveys
41 are limited to the VNIR and typically lack the 3- μm region, which is the most diagnostic for –
42 OH/H₂O. Observations in this region are usually limited to large objects and the effort of
43 building a taxonomy based on this spectral region is ongoing ([Takir and Emery, 2012](#)). At
44 present, most observations at 3- μm have been interpreted by the presence of –OH bearing
45 mineral phase, and a few of them to the presence of water ice (mostly outer main belt objects,
46 [Campins et al., 2010](#); [Rivkin and Emery, 2010](#); [Takir and Emery, 2012](#); see also [Beck et al.
47 \(2011\)](#) for an alternative). Across the main belt, 3- μm absorption bands have been found for
48 almost all spectroscopic types, but are not systematic. Variations in band shape ([Takir and
49 Emery, 2012](#)) and band depth are also found ([Rivkin et al., 2003](#)). Here we will discuss if they

50 are related to variability of aqueous alteration intensity, a thermal process (dehydration), or an
51 exogenic process (impact induced mixing between hydrated and anhydrous material).

52 Some meteorite classes also show clear evidence of hydration, one of the most
53 extreme case being the Ivuna type carbonaceous chondrite Orgueil (CI) where the mineralogy
54 is dominated by phyllosilicate minerals (a mixture of clays and serpentine) (Tomeoka and
55 Buseck, 1988). These mineral phases were produced by the so-called aqueous alteration,
56 which transforms primary silicates to secondary –OH (and possibly H₂O) bearing phases.
57 Hydrated secondary minerals are most abundant in the CM, CR, CI and C2 ungrouped
58 meteorites , their abundance and nature vary among these families and different mineral
59 alteration sequences have been discussed (e.g. McSween, 1979; Bunch and Chang 1980;
60 Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky and McSween 1988). Recently, aqueous alteration
61 scales have been discussed based on petrography and crystal chemistry (Rubin et al 2007;
62 Harju et al., 2013), phyllosilicate abundance (Howard et al. 2009; 2011; 2015; Beck et al.
63 2014; Garenne et al., 2014) and C and H isotopic analyses (Alexander et al., 2012, 2013).

64 Our objective here is to document the spectroscopic variability of aqueously altered
65 carbonaceous chondrites in reflectance, with an emphasis on the 3- μ m region for comparison
66 with remote observations of small bodies. The reflectance spectra were measured on a set of
67 23 CMs, 5 CRs from antarctica and 4 chondrite falls (Orgueil (CI), Murchison (CM), Allende
68 (CV) and Tagish Lake (C2)), under vacuum and moderate temperature to minimize
69 contamination by adsorbed water, and with a high photometric accuracy (<0.25 %). These
70 same specific samples of each meteorite were previously studied by infrared spectroscopy in
71 transmission (Beck et al., 2014) and with thermogravimetric analyses (Garenne et al., 2014) to
72 evaluate modal mineralogy and water abundance. Many of these meteorites have also had
73 modal abundances determined by X-ray Diffraction, although on different powder aliquots.
74 Based on these two studies, we calculate various spectral metrics related to the 3- μ m band and

75 try to identify the most reliable way to quantify hydrogen on these dark meteorites and
76 improve our understanding of the variability of the 3- μ m band on low albedo asteroids.

77

78 **2. Methodology, samples and analytical procedures**

79 **2.1. Meteorite samples studied**

80 Reflectance spectroscopy was performed on 24 CMs, 5 CRs, 1 CI and 1 CV and one
81 C2 chondrites. Here we focused in particular on CM, CR and CI chondrites since they have
82 been described in several articles as being the significantly altered meteorites families. These
83 three groups have very distinct petrographical properties, different matrix proportion, carbon
84 content, abundances of opaque phases, metal, secondary mineral phases, and water content
85 ([Brearley et al., 2006](#); [Weisberg and Huber, 2007](#); [Bunch and Chang, 1980](#); [Zolensky and](#)
86 [McSween Jr, 1988](#); [Krot et al., 2007](#)). Their mineralogy and alteration degree have been
87 studied in many other articles ([Bunch and Chang, 1980](#); [Zolensky and McSween Jr, 1988](#);
88 [Tomeoka et al., 1989](#); [Browning et al., 1996](#); [Rubin et al., 2007](#); [Howard et al., 2009](#); [Howard](#)
89 [et al., 2011;2015](#); [Barber, 1981](#); [Tomeoka and Buseck, 1985](#); [Cloutis et al., 2011; 2012](#);
90 [2012b](#)). The CM chondrites we analyzed were selected to span the full range of aqueous
91 alteration from 2.0 to 2.6 defined by Rubin et al. (2007) and phyllosilicates range from 65
92 vol.% to 87.5 vol.% ([Howard et al., 2011](#)). One is a fall chondrite (Murchison) while some
93 others are heated chondrites, like ALH 84033 and EET 83355. The CR chondrites studied
94 cover a large range of alteration. They are all classified as CR2 except for GRO 95577, which
95 is a CR1. EET 92159 has a very primitive mineralogy ([Abreu and Brearley, 2010](#)) while RBT
96 04133 and GRA 06100 are different spectra in infrared spectroscopy ([Beck et al., 2014](#)). In
97 the case of GRA 06100, the meteorite has been heated and shocked ([Abreu and Stanek, 2009](#);
98 [Alexander et al., 2013](#)).

100 Around 1g of each meteorite was crushed and some part was used for the three
101 methods; around 10 mg for TGA, 1 mg for IR and 700 mg for reflectance spectroscopy ([Beck
102 et al ., 2014 and Garenne et al., 2014](#)).

103

104 **2.2. H₂O/OH abundance determination**

105 Three different methods were used to characterize the history of aqueous alteration
106 recorded by the studied chondrites: thermogravimetric analyses (TGA), infrared spectroscopy
107 in transmission (IR) and reflectance spectroscopy. TGA measurements were used to quantify
108 water abundance, to identify the mineral host of water and the level of matrix aqueous
109 alteration ([Garenne et al. 2014](#)). IR spectroscopy was used to identify the mineralogy with the
110 different silicates and phyllosilicate vibration modes and to quantify the OH abundance based
111 on the 3- μ m band ([Beck et al. 2014](#)). This article presents the reflectance spectra of the same
112 sample aliquots studied by TGA and transmission IR methods. This approach was used to
113 minimize the chemical and mineralogical variations due to the heterogeneity of the meteorites
114 (Most of them are regolith breccia; [Bischoff et al., 2006](#)), and to avoid possible nugget effects.
115 This heterogeneity was measured and quantified on one CM chondrite by thermogravimetric
116 analyses and it is estimated at 0.95.wt% on H₂O quantification ([Garenne et al., 2014](#)).The IR
117 and TGA results allow to constrain our reflectance spectra and to find the best spectral metrics
118 to quantify the water abundance with the reflectance spectroscopy. In addition, the hydrogen
119 content (H₂O/OH contributions) estimated by [Alexander et al. \(2012, 2013\)](#) from bulk H and
120 C measurements were used to trace the impact of parent body process on reflectance spectra
121 and absorption at 3- μ m

122

123

124 **2.3. Grain size**

125 Because we were interested in analog of asteroidal surfaces, there were no grain
126 sorting or sieving performed. To determine possible grain size effects, grain size distribution
127 was characterized by laser granulometry for each sample. The grain-size spectrum of each
128 powder was controlled with a MALVERNTM Mastersizer 2000 laser-granulometer
129 (combining red and blue lights diffraction) with a 0.02 μm to 2000 μm range. Measurements
130 were realized as suspension with water as dispersant, and without ultrasonic treatment.

131

132 **2.4. Reflectance spectroscopy**

133 For each meteorite around 1g was manually crushed in an agate mortar. We followed
134 the same preparation protocol for each meteorite. Around 700-900 mg of meteorite powder
135 was necessary to fill the sample holder. This thickness is considered large enough that the
136 optical depth can be considered as infinite (Pommerol et al., 2008). A smooth sample surface
137 was prepared carefully to limit texture effects on the reflectance spectra (eg. Cord et al., 2003,
138 2005; Shkuratov et al., 2005). The samples were inserted in an environmental chamber under
139 primary vacuum and heated at 60°C in order to remove contamination by adsorbed terrestrial
140 water.

141 All reflectance spectra were measured with the LPG Spectro-gonio-radiometer
142 (Brissaud et al., 2004). This instrument can measure reflectance spectra in the visible and near
143 infrared with a spectral range from 0.5 to 4.0 μm . Spectra were measured with a spectral
144 sampling step of 20 nm and typical resolution of 5 to 40 nm depending on the wavelength. All
145 spectra were recorded with an incidence angle of 0°, an emergence angle of 30° and an
146 azimuth angle of 0° (principal plane). The calibrations of the reflectance spectra were
147 performed by dividing each spectrum by the spectra of reference surfaces (Spectralon and
148 Infragold from Labsphere Inc).

149 The typical acquisition time of an individual spectrum is one hour. For each meteorite,
150 between 10 and 20 spectra were recorded and averaged to reduce the signal to noise ratio.

151

152 **2.4. Spectral metrics**

153 *2.4.1 Band depth*

154 The most common criterion used in reflectance to determine the strength of absorption
155 is the relative band depth (Clark and Roush, 1984)

$$156 \quad BD(\lambda) = 1 - \frac{R(\lambda)}{R_c(\lambda)}$$

157 Where $R(\lambda)$ is the reflectance at the specific wavelength λ , in this case between 2.8
158 and 3.1 μm (generally chosen in the maximum of absorption), $R_c(\lambda)$ the value of reflectance
159 for a continuum at the same wavelength.

160

161 *2.4.2 Integrated Band depth*

162 The IBD takes into account the full “energy” of the band by integrated band depth over a
163 specific spectral range. In our case we have chosen a range between 2.8 and 3.1 μm including
164 OH from phyllosilicates and H₂O, which can be calculated for Earth based observations
165 without pollution from atmospheric water. As recommended by Milliken and Mustard (2005),
166 the IBD is normalized to the total possible area of absorption, allowing for more direct
167 comparisons with other absorption bands.

$$168 \quad IBD_\lambda = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} 1 - \frac{R(\lambda)}{R_c(\lambda)} \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} BD_{max.poss.}(\lambda) \cdot d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} BD(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda_{max} - \lambda_{min}}$$

169

169 *2.4.3 Mean optical path length*

170 In transmission, the amount of light penetrating the sample is defined by $t = e^{-\alpha x}$,

171 where α is the absorption coefficient and x is the optical path length $x = -\frac{1}{\alpha} \ln(t)$. From this

172 [Kortum \(1969\)](#) defined an analogue criterion called effective absorbance $A_e = -\ln(R)$,
 173 where R is the reflectance. [Clark and Roush \(1984\)](#) define the mean optical path length as
 174 $MOPL = \frac{A(\epsilon)}{\alpha} = -\frac{1}{\alpha} \ln(R)$. The absorption coefficient for a specific wavelength is defined by
 175 $\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}$, where k is the imaginary part of the refraction index. We used the for the 3
 176 μm region a value of $k=0.28234$ at $\lambda = 2.951\mu\text{m}$ ([Milliken and Mustard, 2005](#)). We also used
 177 for the reflectance value, a normalization defined by the continuum, obtained as follows:

$$MOPL_{\lambda} = -\ln\left(\frac{R(\lambda)}{R_c(\lambda)}\right) \cdot \frac{\lambda}{4\pi k(\lambda)}$$

178
179

180 *2.4.4 Normalized optical path length*

181 This parameter introduced by [Milliken and Mustard \(2005\)](#) is based on the MOPL
 182 where the exponential term of Beer's law is taken relative to a continuum reflectance instead
 183 of 1. They define it like this:

$$NOPL_{\lambda} = \frac{-\ln[R(\lambda) + 1 - R_c(\lambda)]}{-\ln[1 - R_c(\lambda)]}$$

184
185

186 In their studies, this parameter is the best parameter to estimate water contents from
 187 reflectance spectra ([Miliken and Mustard 2005, 2007](#)).

188

189 *2.4.5 Particle single scattering albedo*

190 The particle single scattering albedo, w, represents the interaction of the light with a
 191 single particle, considering a proportion of this light is adsorbed by the particle and the other
 192 proportion is scattered. w is then defined by the proportion of scattered light relative to the
 193 incident light ([Hapke 2012](#)):

$$w = Q_s/Q_e$$

194

195 With Q_s being the scattering efficiency and Q_e the extinction efficiency. [Hapke \(2012\)](#)
 196 shows that the bidirectional reflectance is related to the single scattering albedo by:

$$197 \quad r(i,e,g) = K \frac{w}{4\pi} \frac{\mu_0}{\mu + \mu_0} \{ p(g)[1 + B_{s0}B_s(g)] + [H(\mu_0/K)H(\mu/K) - 1] \} [1 + B_{c0}B_s(g)]$$

198 Given our observation geometry (emergence angle, $e=30^\circ$ and incidence angle $i=0^\circ$) It
 199 is reasonable to assume the absence of opposition effects ($B(g)=0$). If the hypothesis that the
 200 particles scatter isotropically ($P(g)=1$) is also used, then:

$$201 \quad r(i,e,g) = K \frac{w}{4\pi} \frac{\mu_0}{\mu + \mu_0} [H(\mu_0/K)H(\mu/K) - 1]$$

202 Where $H(x)$ is the Ambartsumian-Chandrasekhar H function which can be
 203 approximate by $\frac{1+2x}{1+2xy}$ with γ is the albedo factor defined by $w(\lambda) = 1 - \gamma(\lambda)^2$.

204 In our measurement we measure reflectance relative to the spectralon, a nonabsorbing, highly
 205 lambertian, medium. If it is assumed that there is negligible difference in the porosity
 206 coefficient, K , between the sample and the standard, the relative bidirectional reflectance is
 207 given by:

$$208 \quad R(i,e,g) = \frac{w}{(1+2\gamma\mu_0)(1+2\gamma\mu)}$$

209 Solving for $\gamma(\lambda)$ it is:

$$210 \quad \gamma(\lambda) = \frac{\sqrt{(\mu + \mu_0)^2 R(\lambda)^2 + (1 + 4\mu\mu_0 R(\lambda))(1 - R(\lambda))} - (\mu + \mu_0)R(\lambda)}{1 + 4\mu\mu_0 R(\lambda)}$$

211
 212 With $w(\lambda) = 1 - \gamma(\lambda)^2$, $\mu = \cos(e)$, $\mu_0 = \cos(i)$.

213
 214 All reflectance spectra were converted into Single Scattering Albedo (SSA) and the
 215 spectral metrics described before for the 3- μ m absorption band were calculated for the SSA
 216 spectra. This method has the inconvenience of making a number of hypothesis/assumptions

217 (e.g. isotropical scatter, equal porosity between sample and standards) but the advantage is that
218 it minimizes albedo dependence and increases exponentially the band depth. This approach
219 has been shown to be an efficient way to quantify water abundance (Miliken and Mustard,
220 2007), and this conversion allows introducing a valuable parameter, the effective single
221 particle absorption thickness.

222

223 *2.4.6 Effective single-particle absorption thickness*

224 This function is only defined for single scattering albedo. When k , the extinction
225 coefficient is equal to 1, the light absorbed must be proportional to the product of the
226 absorption coefficient and the volume of the particle (Hapke 2012). This is indeed true in the
227 range $\alpha D < 0.1$ with D , the average distance traveled by the particle (Hapke 2012). From the
228 definition of the single scattering albedo, Hapke deduces:

$$229 \quad ESPAT(\lambda) = W(\lambda) = \frac{1 - w(\lambda)}{w(\lambda)}$$

230 If αD is linearly proportional to water content, this function should be proportional
231 too.

232

233 **3. Results**

234 **3.1. Reflectance spectra of Antarctic CMs**

235 All spectra acquired for CM chondrites (excluding the fall Murchison) are presented in
236 figure 1. CM reflectance spectra are characterized by 5 typical criterions (Cloutis et al. 2011):
237 (1) A generally low reflectance factor; (2) A deep 3- μm band due to hydration (hydroxylated
238 minerals, H_2O -bearing minerals); (3) a silicate band at 0.7 μm due to Fe^{3+} - Fe^{2+} charge
239 transfer; (4) a silicate band around 0.9-1.2 μm due to Fe^{2+} crystal field transitions; (5) a band
240 around 3.4-3.5 μm which can be assigned to organic matter. These 5 criterions are not always

241 all observed for a given sample.

242 The spectra obtained show variations in the continuum reflectance level typically
243 varying between, 0.04 and 0.08 for non-heated CMs. All spectra show a pronounced 3- μm
244 feature, extending typically between 2.7 to 3.8 μm and the minimum reflectance level is
245 achieved between 2.7 and 2.9 μm and varies between 0.024 and 0.05 (again, for non-heated
246 CM chondrites). In our dataset a broad absorption between 0.5 and 1.5 μm might be present.
247 Given our spectral resolution, it is not clear if it can be attributable to the combination of the
248 0.7 μm feature caused by Fe^{3+} - Fe^{2+} charge transfer, together with the crystal field band due
249 octahedral Fe^{2+} ion (between 0.9-1.2 μm), as was previously observed for CM chondrites
250 ([Cloutis et al., 2011](#)).

251 In some CM spectra, an absorption feature is seen between 3.4 and 3.5 μm ([Fig. 1](#)),
252 which seems to be related with the presence of a smaller feature around 2.5 μm . The feature at
253 3.4-3.5 can be explained by the presence of organics absorptions (e.g., aliphatic CH stretching
254 that has been documented for CM chondrites; [Orthous-Daunay et al., 2013](#)). However this
255 feature can be mixed with vibration overtones from carbonate groups minerals, and, given our
256 spectral resolution, the distinction between carbonates and organics is difficult.

257 Finally, it should be remarked that the metal-OH feature at around 2.2-2.3 μm , which
258 is often used to identify phyllosilicates in remote sensing (particularly on Mars, [Bibring et al.,
259 2006; Carter et al., 2010](#)), is not present in any CM chondrite spectra, despite the fact that
260 their mineralogy is dominated by phyllosilicates. The reason for the lack of such a feature
261 could be the presence of an opaque phases that “hides” weak absorptions. Another possibility
262 is that this feature is absent because of the very low crystallinity of the phyllosilicates, which
263 was observed from the shape of the 10- μm silicate feature ([Beck et al., 2010](#)) and is reported
264 in XRD studies .

265

266 **3.2. Reflectance spectra of CRs**

267 The reflectance spectra of CRs are presented in the [figure 2](#). In comparison to CM
268 chondrites, the continuum reflectance level is generally higher (between 0.085 and 0.125 at 1
269 μm , [Fig . 2](#)). Of the five CRs studied, the CR1 shows the lowest reflectance factor at 1 μm .
270 The reflectance spectra obtained for EET 92159 and GRO 03116 show a small absorption
271 feature at around 0.9-1.0 μm that has been previously observed for CR chondrites ([Cloutis et](#)
272 [al., 2011](#)). The maximum of absorption of this feature is at a wavelength shorter than that of
273 olivine, and has been interpreted to reflect the presence of Fe-oxide, Fe-hydroxide or Fe-oxy-
274 hydroxide ([Cloutis et al., 2011](#)), probably of terrestrial origin. The presence of such mineral
275 phase in EET 92159 and GRO 03116 is reinforced by the presence of a red visible slope for
276 these two CR chondrites ([Fig. 2](#)). However, the presence of an olivine-pyroxene mixture
277 could also explain the presence of an absorption feature at around 0.9-1 μm . As discussed in
278 details in [Cloutis et al. \(2011\)](#), one of the difficulties in interpreting CR chondrites is the
279 impact of terrestrial weathering on this metal-rich meteorite family.

280 All CR samples studied show a deep 3- μm band, with the wavelength of maximum
281 absorption in the CR1 GRO 95577 (at 2.8 μm) being distinct from the other studied CR
282 (around 2.9-3.0 μm). The 3- μm band shape of the CR1 is similar of CM chondrites and can be
283 interpreted to be mostly due to phyllosilicates. In the case of the CR chondrites, the position
284 of the maximum of absorption at higher wavelength is consistent with the presence of Fe-
285 hydroxide, or an Fe-oxy-hydroxide ([Lair et al., 2006](#)).

286 For the studied CR chondrites the 3.4-3.5 μm band features are weak and the band depth
287 seems to be smaller than for CM chondrites ([Fig. 2](#)).

288

289 **3.3. Reflectance spectra of fall chondrites**

290 The spectra the four falls meteorites analyzed (Orgueil (CI), Allende (CV), Murchison

291 (CM) and Tagish Lake (C2 ungrouped)) are presented in [figure 3](#). These four samples belong
292 to four different groups and have clearly distinct spectral characteristic in our wavelength
293 range.

294 Among the four falls, Allende is the brightest, with a reflectance factor of 0.094 at 1
295 μm , and Tagish Lake is the darkest with a reflectance factor of 0.04 at 1 μm . The
296 characteristics that dominate the Allende spectra are a broad feature around 1 μm probably
297 due to mafic olivine and a broad absorption feature between 1.6 and 2.4 μm , explained by
298 spinel bearing calcium-Aluminium rich inclusion ([Cloutis et al., 2012](#)). All of our results are
299 consistent with reflectance spectra obtained on CV chondrites previously ([Cloutis et al.,](#)
300 [2012](#)). In addition, the spectra of Allende reveals a 3- μm absorption, much weaker than those
301 the CI, the CMs and Tagish Lake, this is consistent with a low abundance of phyllosilicates in
302 Allende (3-4 vol.%) ([Howard et al., 2010](#)).

303 The spectra of Orgueil, Tagish Lake and Murchison all show a broad absorption feature,
304 centered around 0.95 μm . The intensity of this feature decreases in the order
305 Murchison>Tagish Lake>Orgueil. Such an absorption feature is present in the reflectance
306 spectra of phyllosilicates with iron in a mixed valence state, where it is usually the
307 combination of absorption at 0.7 and 0.9 μm . In the case of Murchison and Tagish Lake, it is
308 probably mixed with absorption at 1 μm due to Fe-bearing olivines.

309 In the 3- μm region, the band shape appears different, although the SNR is high for these
310 spectra. One clear difference between the spectra of Orgueil, Tagish Lake and Murchison is
311 that the 3- μm band depth of Tagish Lake is clearly lower. These results seems to suggest that
312 this matrix-rich meteorite could have experienced a thermal dehydration event as suggested
313 by other workers ([Alexander et al., 2014](#)).

314

315 **4. Discussion**

316 **4.1. What is controlling the reflectance level of carbonaceous chondrites?**

317 4.1.1 *Grain size?*

318 Grain size can have a first order effect on the reflectance spectra of pure minerals. In
319 general, decreasing grains size tends to increase the number of scatterings and leads to an
320 increase in reflectance. When the grain size approaches that of the incident wavelength, a
321 change of scattering regime occurs leading to a decrease in reflectance (Mustard and Hays,
322 1997). In the case of carbonaceous chondrites, which are fine-scale mixture of components
323 with contrasting optical properties, the grain size relevant to the reflectance spectra can be
324 difficult to define. In a classical approach, the effect of grain size on the spectra is studied by
325 means analyzing a sieved, ground fraction of the meteorite. However, the various sieved
326 fractions might not be isochemical or uniform in mineralogy. In this study we haven't
327 controlled grain size by sieving, opting instead for a random grain size distribution with an
328 estimation of the size by a laser granulometer. The grain size distribution estimated by this
329 optical method is likely appropriate for understanding reflectance spectra.

330 From the grain size distribution, one can calculate the averaged grain size mode, using
331 a surface weighted or a volume weighted average, these grain size was typically around 20-50
332 μm for the surface weighted and 100-200 μm for the volume weighted. If grains were devoid
333 of internal scatters, the surface weighted mode might be the most relevant to characterize the
334 effect of grain size on the reflectance spectra. However, because grains are more than likely to
335 have internal scatterers, volume weighted mode was also estimated.

336 These two parameters are plotted against the reflectance level at 1- μm , for the series of
337 meteorites studied here (Fig. 4). Although there is some variability in grain size measured for
338 the samples studied (typically between 50- μm and 200 μm volume average), no clear control
339 of grain size on the reflectance factor is observed.

340

341 4.1.2 *Carbon content and maturity?*

342 The abundance of carbon is variable among CC and can reach up to 6 wt % ([Scott and Krot](#)
343 [2007](#)). Two carbon reservoirs are usually distinguished in the literature. The insoluble organic
344 matter (IOM) is the fraction of organic matter that resists hard acid attack and is constituted
345 by large macromolecular carbon compounds ([Remusat et al. 2006](#)). The soluble organic
346 matter (SOM) is the counterpart of the IOM, and can be extracted with classical solvents. The
347 relative proportions of C contributed by each reservoir are usually estimated as around 75-
348 99% from IOM and 1-25% from SOM ([Guilmour, 2003](#)). When measuring the reflectance
349 spectra of carbonaceous chondrites, both the SOM and the IOM are expected to contribute.
350 Carbon seems a natural candidate as being one of the opaque phases responsible for the low
351 albedo of carbonaceous chondrites. However, if most macromolecular carbons are dark in the
352 visible, this is not always the case in the NIR as shown by studies of coals and bitumen
353 ([Cloutis et al., 2012](#); [Moroz et al., 1998](#)). It has been shown that with increasing maturity, the
354 visible optical gaps of coals and bitumen extends to the NIR.

355 In [figure 5](#), the reflectance spectra at 2 μm are plotted against the bulk carbon content
356 derived by [Alexander et al. \(2007\)](#). Across the studied CC groups, these results show a global
357 trend where reflectance decreases, as C contents increase. This suggests that if
358 macromolecular carbon is the dominant opaque for this series of CC, it has to be opaque from
359 the visible to the NIR, and is therefore a relatively mature form of carbon by analogy with
360 terrestrial coals and bitumen.

361 4.1.3 *Aqueous alteration?*

362 Because aqueous alteration induces the crystallization of secondary phases, some of
363 which are opaques (tochilinites, sulphides, other oxides, ...), a possible relation between the
364 reflectance factor and the level of aqueous alteration was investigated. As a proxy to the level
365 of aqueous alteration the water content was used ([Howard et al. 2009](#); [Alexander et al., 2013](#);

366 [Garenne et al., 2014; Beck et al., 2010](#)). [Figure 6](#) shows the relationship between the
367 reflectance factor at 1 μm and the amount of water derived from bulk measurements by mass
368 spectrometer, as well as with the $-\text{OH}$ related absorption measured with infrared
369 spectroscopy. In the case of the CM chondrites, although the amount of $\text{H}_2\text{O}/-\text{OH}$ related
370 hydrogen varies by a factor of two, there is no correlated variation of the reflectance factor. In
371 the case of the CR chondrites, even though the CR1 has the least reflectance, the small
372 number of samples precludes any definitive conclusion.

373

374 **4.2 Quantifying hydration with reflectance spectroscopy**

375 Several criteria were tested following the detailed work of [Milliken and Mustard](#)
376 [\(2005, 2007\)](#), as well as [Pommerol and Schmitt \(2008a, 2008b\)](#). The criterion that will be
377 discussed in the following paragraphs were chosen based on: i) applicability to ground based
378 observations of asteroid spectra ii) requirement of minimal spectral processing iii) the quality
379 of the correlation found with water content based on a least square approach.

380

381 *4.2.1 Band depth*

382 Band depth is probably the simplest spectral criterion to investigate variability of spectral
383 absorption. It is defined relative to a continuum reflectance, and can be calculated whether on
384 the measured reflectance spectra or, once calculated, on Single Scattering Albedo (SSA)
385 spectra. In principle, relative band depth has the advantage in being able to remove variations
386 related to grain size but has the disadvantage of being strongly impacted by observation
387 geometry at elevated incidence angle ([Pommerol and Schmitt, 2008a, Beck et al., 2012](#)),
388 where absolute band depth is preferred.

389 In [Figure 7A](#), the relation between Band Depth at 2.8 μm (BD2.8) and $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$
390 content is presented as determined by [Alexander et al. \(2012, 2013\)](#) and from the TGA loss

391 (Garenne et al., 2014). As seen in all plots of figure 7, the relation between spectral criteria
392 and water content is always better when using water quantification by Alexander et al. This is
393 likely related to the higher uncertainty of TGA measurement, and the possible contribution of
394 the decipitation of sulfides from TGA. As seen in figure 7A, there is a fair correlation
395 between BD2.8_REF and H₂O/OH hydrogen abundance. When taken as a whole, the
396 meteorite suite suggest a relation rather logarithmic than linear. However, examination of this
397 graph in more details reveals that the relation between the BD2.8_REF criteria and H
398 (H₂O/OH) content is albedo-dependent. The CR chondrites that have a higher continuum
399 reflectance plot in the higher part of the diagram, while Tagish Lake and Orgueil, which have
400 a lower continuum reflectance plot in the lower portion of the graph. Indeed, it has been
401 shown in previous study that Band Depth within the 3- μ m is often correlated to continuum
402 reflectance from both laboratory measurements and planetary observations (Pommerol, et al.,
403 2008a,b; Milliken et al., 2007; Jouglet et al., 2007).

404 The band depth at 2.8 μ m was then calculated in single-scattering albedo
405 (BD2.8_SSA) (Fig. 7C and 7D). The relation between this criteria and H₂O/OH hydrogen
406 seems to be slightly better than, with BD2.8_REF, however the dependence on continuum
407 reflectance remains. For similar hydrogen content, the band depth of the CR is higher than
408 that of CM, which themselves are higher than that of Orgueil.

409

410

411 4.2.2 ESPAT

412 According to Hapke (2012), the ESPAT criterion is expected to be linearly correlated
413 with the absorption coefficient, and therefore should be the most appropriate for
414 quantification. As shown in figure 7C, there is a rough correlation of ESPAT with H₂O/-OH
415 hydrogen ($R^2=0.602$ for a linear correlation). The advantage of using ESPAT is that all types

416 of carbonaceous studied spread on a single correlation space, and ESPAT seems to be
417 independent of continuum reflectance. It could be virtually the most appropriate for remote
418 quantification of water, but given the spread observed in [Figure 7](#), the accuracy of the method
419 is limited. For a given value of ESPAT, the H₂O/OH hydrogen abundance can vary by more
420 than a factor of 2.

421

422 4.2.3 *NOPL*

423 The NOPL (see section 2.4.5) was calculated on reflectance spectra and on SSA
424 spectra following [Milliken and Mustard \(2005\)](#). In the case of reflectance spectra, given the
425 low reflectance values, the NOPL at 2.8 μm is identical to BD2.8 within a few percent and is
426 therefore not shown. The NOPL at 2.8 μm in SSA scattering albedo is shown in [figure 7D](#).
427 The quality of the correlation obtained taking into account of all samples is slightly better than
428 with ESPAT ($R^2= 0.641$ for a linear correlation) and there seems to be some overlap between
429 data from different meteorite groups, unlike what is observed in the case of BD2.8.
430 Nevertheless, given the spread of the data, for a given value of NOPL2.8 (SSA) water content
431 can vary by 30-50%, which gives an idea of the accuracy we can expect by using this criterion
432 for quantifying water content.

433

434 4.2.4 *Band geometry*

435 In a previous work perform on a suite of CI and CM chondrite in transmission, it was
436 found that the geometry of the 3-μm is not constant between carbonaceous chondrites and
437 seems correlated with aqueous alteration ([Beck et al., 2010](#)). The CM samples with the lowest
438 alteration level would have a broader 3-μm band with a maximum of absorption at higher
439 wavelength, while the CM samples with the highest alteration level would tend to have a
440 narrower 3-μm band with a maximum of absorption at lower wavelength. The spectra of the

441 CI studied were found to be similar to those of the heavily altered CM chondrites. In order to
442 investigate a possible variation of band shape with aqueous alteration reflectance, the ratio of
443 band depth at 2.8 and 2.9 μm was used, and is compared to the hydrogen content determined
444 by Alexander et al. (2012, 2013) in figure 8. In this plot, Allende is a significant outsider and
445 is not shown (outside of the graph range).

446 A relation between the band shape and the amount of OH/H₂O hydrogen seem to be
447 visible from the reflectance spectra. Following observation in transmission, the band shape is
448 evolving, with the most hydrated samples having a band shape with a band maximum at lower
449 wavelength. Such an evolution of band shape could be related to an evolution of the crystal
450 chemistry of the phyllosilicate with the level of aqueous alteration following a previous
451 proposition (Beck et al., 2010; Howard et al., 2009; 2011). The use of a band shape criterion
452 has some advantage for water quantification since it is virtually independent of reflectance
453 level. However the large dispersion of the data in Figure 8 precludes an accurate
454 quantification.

455

456 **4.3 Group systematic with reflectance factor and 3- μm signature**

457 As was observed previously, the reflectance factor of carbonaceous chondrites in the
458 continuum seems to be primarily correlated with the CC family (CI, CM UCC or CR). In
459 addition, several criteria were found to fairly correlate with aqueous alteration level (as
460 probed by OH/H₂O content). In figure 9, the reflectance factor at 2- μm (i.e. in the continuum)
461 is plotted against the NOPL at 2.8 μm (calculated in single scattering albedo space). Such a
462 graph seems to enable to discriminate at the same time between meteorite families, as well as
463 between various aqueous alteration levels for a given family. The continuum reflectance level
464 appears to be a primary properties of a meteorite family (i.e. matrix/chondrule volume ratio) as
465 discussed in part 4.1 and the horizontal position reflects the extent of aqueous alteration. It

466 would be of certain interest to be able to add to this diagram the various spectroscopic
467 observations of “hydrated” asteroids. However, this would require the knowledge of the
468 spectro-photometric behavior of carbonaceous chondrites. These materials have a non-
469 lambertzian behavior (Capaccioni et al., 1990; Beck et al., 2012) and comparing the disk
470 integrated reflectance factor and band depth to laboratory measurement obtained in standard
471 geometry is incorrect. Using laboratory data obtained under standard conditions will generally
472 lead to an underestimation of continuum reflectance and an overestimation of band depth with
473 respect to disk integrated observations (Pommerol et al., 2008; Beck et al., 2011, 2012). Such
474 effects could explain why carbonaceous chondrites usually have higher 3- μ m band depth than
475 C-type asteroids (Rivkin et al., 2003). Significant efforts in understanding the spectro-
476 photometric behavior of meteorites might help in improving the connection between primitive
477 meteorites and dark asteroid.

478

479 **5. Conclusion**

480 In this work, reflectance spectra of 33 carbonaceous chondrites (25 CM, 5 CR, 1 CI, 1
481 CV, Tagish Lake) were measured with high photometric accuracy (<0.0025 in reflectance
482 factor) in the 0.5-4 μ m spectral range. From these data, it is possible to draw the following
483 conclusions regarding the spectral properties of these materials and the capability to infer
484 parent body processes on low albedo asteroids from reflectance spectroscopy.

485 The continuum reflectance (taken at 2 μ m in this work) is roughly correlated with the carbon
486 content for non-heated samples. However, heated CMs while having lost a significant fraction
487 of their carbon, do not show a discernable brightening. This suggests that organic carbon
488 related compounds are not the primary darkening agent of carbonaceous chondrites. The
489 extent of aqueous alteration does not seem to affect the continuum reflectance either.

490 Among the several criterion that were tested to be related the shape of the 3- μ m band

491 and the amount of H₂O/OH present in these samples, the Normalized Optical Path Length at
492 2.8 μm is favored (calculated in single scattering albedo space). The correlation is fair and
493 absolute quantification of H₂O/OH from remote sensing of a carbonaceous chondrites by
494 using this criterion would be with a typical uncertainty of 0.4-0.5 wt % H (i.e. 4-5 wt % H₂O).
495 It is also found that the band shape is changing with the level of aqueous alteration. The
496 spectral criteria we defined (the 2.8 to 2.9 Band depth ratio) evolves with the level of aqueous
497 alteration, as defined by the H₂O/OH content. Such a change is explained by an evolution of
498 the nature and crystal chemistry of the phyllosilicates with aqueous alteration.
499 Finally, a classification diagram is proposed than enables separation of accretionary properties
500 (i.e. the meteorite family) from parent body processes (aqueous alteration and thermal
501 metamorphism). This can be done using the NOPL at 2.8 and the continuum reflectance
502 (taken at 2-μm). Such a diagram could be useful to interpret forthcoming observation of Ceres
503 by the DAWN mission, and could be applied to disk observations of small bodies once the
504 spectro-photometric behavior of carbonaceous chondrites has been measured.

505

506 **References**

- 507 Abreu, N. M., Brearley, A. J., 2011. Early solar system processes recorded in the matrices of
508 two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177.
509 *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 74, 1146-1171.
- 510 Abreu, N. M., Stanek, G. L., 2009. Chemical Consequences of the Formation of Opaque
511 Assemblages on the Matrix of CR2 GRA 06100. *Meteoritics and Planetary Science*
512 *Supplement.* 72, 5446.
- 513 Alexander, C. M. O. D., Bowden, R., Fogel, M. L., Howard, K. T., Herd, C. D. K., Nittler, L.
514 R., 2012. The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile
515 Inventories of the Terrestrial Planets. *Science.* 337, 721-.
- 516 Alexander, C. M. O. d., Cody, G. D., Kebukawa, Y., Bowden, R., Fogel, M. L., Kilcoyne, A.
517 L. D., Nittler, L. R., Herd, C. D. K., 2014. Elemental, isotopic, and structural changes
518 in Tagish Lake insoluble organic matter produced by parent body processes.
519 *Meteoritics and Planetary Science.* 49, 503-525.
- 520 Alexander, C. M. O. D., Fogel, M., Yabuta, H., Cody, G. D., 2007. The origin and evolution
521 of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their
522 macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 71, 4380-4403.
- 523 Alexander, C. M. O. D., Howard, K. T., Bowden, R., Fogel, M. L., 2013. The classification of

524 CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions.
525 *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 123, 244-260.

526 Barber, D. J., 1981. Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous
527 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 45, 945-970.

528 Beck, P., Garenne, A., Quirico, E., Bonal, L., Montes-Hernandez, G., Moynier, F., Schmitt,
529 B., 2014. Transmission infrared spectra (2-25 μm) of carbonaceous chondrites (CI,
530 CM, CV-CK, CR, C2 ungrouped): Mineralogy, water, and asteroidal processes. *Icarus.*
531 229, 263-277.

532 Beck, P., Pommerol, A., Thomas, N., Schmitt, B., Moynier, F., Barrat, J. A., 2012.
533 Photometry of meteorites. *Icarus.* 218, 364-377.

534 Beck, P., et al., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared
535 spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et*
536 *Cosmochimica Acta.* 74, 4881-4892.

537 Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Schmitt, B., 2011.
538 Goethite as an alternative origin of the 3.1 μm band on dark asteroids. *Astronomy &*
539 *Astrophysics.* 526, A85.

540 Bibring, J.-P., et al., 2006. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from
541 OMEGA/Mars Express Data. *Science.* 312, 400-404.

542 Bischoff, A., Scott, E. R. D., Metzler, K., Goodrich, C. A., McSween, H. Y., Nature and
543 Origins of Meteoritic Breccias. In: D. S. Lauretta, (Ed.), *Meteorites and the Early*
544 *Solar System II*, 2006, pp. 679-712.

545 Brearley, A. J., The action of water. In: R. P. Bonzel, et al., (Eds.), *Meteorites and the Early*
546 *Solar System II*. The University of Arizona Science series, Tucson, 2006, pp. 587-623.

547 Brissaud, O., Schmitt, B., Bonnefoy, N., DoutÈ, S., Rabou, P., Grundy, W., Fily, M., 2004.
548 Spectrogonio Radiometer for the Study of the Bidirectional Reflectance and
549 Polarization Functions of Planetary Surfaces. 1. Design and Tests. *Applied Optics.* 43,
550 1926-1937.

551 Browning, L. B., McSween, H. Y., Zolensky, M. E., 1996. Correlated alteration effects in CM
552 carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 60, 2621-2633.

553 Bunch, T. E., Chang, S., 1980. Carbonaceous chondrites-II. Carbonaceous chondrite
554 phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes
555 and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 44, 1543-1577.

556 Burbine, T. H., 1998. Could G-class asteroids be the parent bodies of the CM chondrites?
557 *Meteoritics and Planetary Science.* 33, 253-258.

558 Campins, H., Hargrove, K., Pinilla-Alonso, N., Howell, E. S., Kelley, M. S., Licandro, J.,
559 Mothez-Diniz, T., Fernandez, Y., Ziffer, J., 2010. Water ice and organics on the
560 surface of the asteroid 24 Themis. *Nature.* 464, 1320-1321.

561 Capaccioni, F., Cerroni, P., Barucci, M. A., Fulchignoni, M., 1990. Phase curves of meteorites
562 and terrestrial rocks - Laboratory measurements and applications to asteroids. *Icarus.*
563 83, 325-348.

564 Carter, J., Poulet, F., Bibring, J. P., Murchie, S., 2010. Detection of Hydrated Silicates in
565 Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science.* 328, 1682-.

566 Clark, R. N., Roush, T. L., 1984. Reflectance spectroscopy - Quantitative analysis techniques
567 for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research.* 89, 6329-6340.

568 Cloutis, E. A., Hiroi, T., Gaffey, M. J., Alexander, C. M. O. D., Mann, P., 2010. Spectral
569 reflectance properties of carbonaceous chondrites: 1. CI chondrites. *Icarus.* 212, 180-
570 209.

571 Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., 2011. Spectral reflectance properties of
572 carbonaceous chondrites: 3. CR chondrites. *Icarus.* 217, 389-407.

573 Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., Mann, P., 2011. Spectral reflectance

574 properties of carbonaceous chondrites: 2. CM chondrites. *Icarus*. 216, 309-346.
575 Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., Mann, P., Bell, J. F., 2012. Spectral
576 reflectance properties of carbonaceous chondrites: 6. CV chondrites. *Icarus*. 221, 328-
577 358.
578 Cord, A. M., Pinet, P. C., Daydou, Y., Chevrel, S. D., 2003. Planetary regolith surface
579 analogs: optimized determination of Hapke parameters using multi-angular spectro-
580 imaging laboratory data. *Icarus*. 165, 414-427.
581 Cord, A. M., Pinet, P. C., Daydou, Y., Chevrel, S. D., 2005. Experimental determination of
582 the surface photometric contribution in the spectral reflectance deconvolution
583 processes for a simulated martian crater-like regolithic target. *Icarus*. 175, 78-91.
584 DeMeo, F. E., Carry, B., 2014. Solar System evolution from compositional mapping of the
585 asteroid belt. *Nature*. 505, 629-634.
586 Gaffey, M. J., Burbine, T. H., Binzel, R. P., 1993. Asteroid spectroscopy - Progress and
587 perspectives. *Meteoritics*. 28, 161-187.
588 Garenne, A., Beck, P., Montes-Hernandez, G., Chiriac, R., Toche, F., Quirico, E., Bonal, L.,
589 Schmitt, B., 2014. The abundance and stability of "water" in type 1 and 2
590 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 137,
591 93-112.
592 Gilmour, I., 2003 Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous
593 chondrites. In *Meteorites, Comets and Planets*, vol. 1 (ed. A. M. Davis). Elsevier-
594 Pergamon, pp. 269– 290.
595 Hapke, B., 2012. Theory of reflectance and emittance spectroscopy, second edition.
596 Cambridge University Press, Cambridge.
597 Harju, E. R., Rubin, A. E., 2013. GRO 95577 and MIL 090292: The Most Aqueously Altered
598 CR Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*. 76, 5250.
599 Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., Cressey, G., 2009. Modal mineralogy of CM2
600 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance
601 and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73, 4576-
602 4589.
603 Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., Cressey, G., 2010. Modal mineralogy of CV3
604 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74,
605 5084-5097.
606 Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., Cressey, G., 2011. Modal mineralogy of CM
607 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of
608 aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 75, 2735-2751.
609 Howard, K.T., Alexander, C.M.O'D, Schrader, D. Dyl, K. A., 2015. Classification of
610 hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD
611 modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochimica et Cosmochimica*
612 *Acta*. **149**,206-222.
613 Jones, T. D., Lebofsky, L. A., Lewis, J. S., Marley, M. S., 1990. The composition and origin
614 of the C, P, and D asteroids - Water as a tracer of thermal evolution in the outer belt.
615 *Icarus*. 88, 172-192.
616 Jouglet, D., Poulet, F., Milliken, R. E., Mustard, J. F., Bibring, J. P., Langevin, Y., Gondet,
617 B., Gomez, C., 2007. Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express
618 OMEGA: 1. Analysis of the 3 μm hydration feature. *Journal of Geophysical*
619 *Research (Planets)*. 112.
620 Krot, A. N., Keil, K., Scott, E. R. D., Goodrich, C. A., Weisberg, M. K., Classification of
621 meteorites. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 2007.
622 Lair, V., Antony, H., Legrand, L., Chaussard, A., 2006. Electrochemical reduction of ferric
623 corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron. *Corrosion Science*.

624 48, 2050-2063.

625 Larson, H. P., Feierberg, M. A., Lebofsky, L. A., 1983. The composition of asteroid 2 Pallas
626 and its relation to primitive meteorites. *Icarus*. 56, 398-408.

627 Lebofsky, L. A., Feierberg, M. A., Tokunaga, A. T., Larson, H. P., Johnson, J. R., 1981. The
628 1.7- to 4.2-micron spectrum of asteroid 1 Ceres - Evidence for structural water in clay
629 minerals. *Icarus*. 48, 453-459.

630 McSween, H. Y., 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and
631 chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43, 1761-1765.

632 McSween, H. Y., Jr., Ghosh, A., Weidenschilling, S. J., 2002. Accounting for the Thermal
633 Structure of the Asteroid Belt: Where are We Now? *Meteoritics and Planetary Science*
634 Supplement. 37, 98.

635 Milliken, R. E., Mustard, J. F., 2005. Quantifying absolute water content of minerals using
636 near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Geophysical Research (Planets)*.
637 110, 12001.

638 Milliken, R. E., Mustard, J. F., 2007. Estimating the water content of hydrated minerals using
639 reflectance spectroscopy. I. Effects of darkening agents and low-albedo materials.
640 *Icarus*. 189, 550-573.

641 Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B., Cyr, K.
642 E., 2000. Source regions and time scales for the delivery of water to Earth. *Meteoritics*
643 and *Planetary Science*. 35, 1309-1320.

644 Moroz, L. V., Arnold, G., Korochantsev, A. V., Wosch, R., 1998. Natural Solid Bitumens as
645 Possible Analogs for Cometary and Asteroid Organics: 1. Reflectance Spectroscopy
646 of Pure Bitumens. *Icarus*. 134, 253-268.

647 Mustard, J. F., Hays, J. E., 1997. Effects of Hyperfine Particles on Reflectance Spectra from
648 0.3 to 25 μm . *Icarus*. 125, 145-163.

649 Orthous-Daunay, F. R., Quirico, E., Beck, P., Brissaud, O., Dartois, E., Pino, T., Schmitt, B.,
650 2013. Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic
651 matter from primitive chondrites. *Icarus*. 223, 534-543.

652 Pommerol, A., Schmitt, B., 2008. Strength of the H₂O near-infrared absorption bands in
653 hydrated minerals: Effects of particle size and correlation with albedo. *Journal of*
654 *Geophysical Research (Planets)*. 113, 10009.

655 Pommerol, A., Schmitt, B., 2008. Strength of the H₂O near-infrared absorption bands in
656 hydrated minerals: Effects of measurement geometry. *Journal of Geophysical*
657 *Research (Planets)*. 113, 12008.

658 Pommerol, A., Schmitt, B., 2008. Strength of the H₂O near-infrared absorption bands in
659 hydrated minerals: Effects of measurement geometry. *Journal of Geophysical*
660 *Research (Planets)*. 113, 12008.

661 Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., France-Lanord, C., 2006. Enrichment of
662 deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system
663 origin? *Earth and Planetary Science Letters*. 243, 15-25.

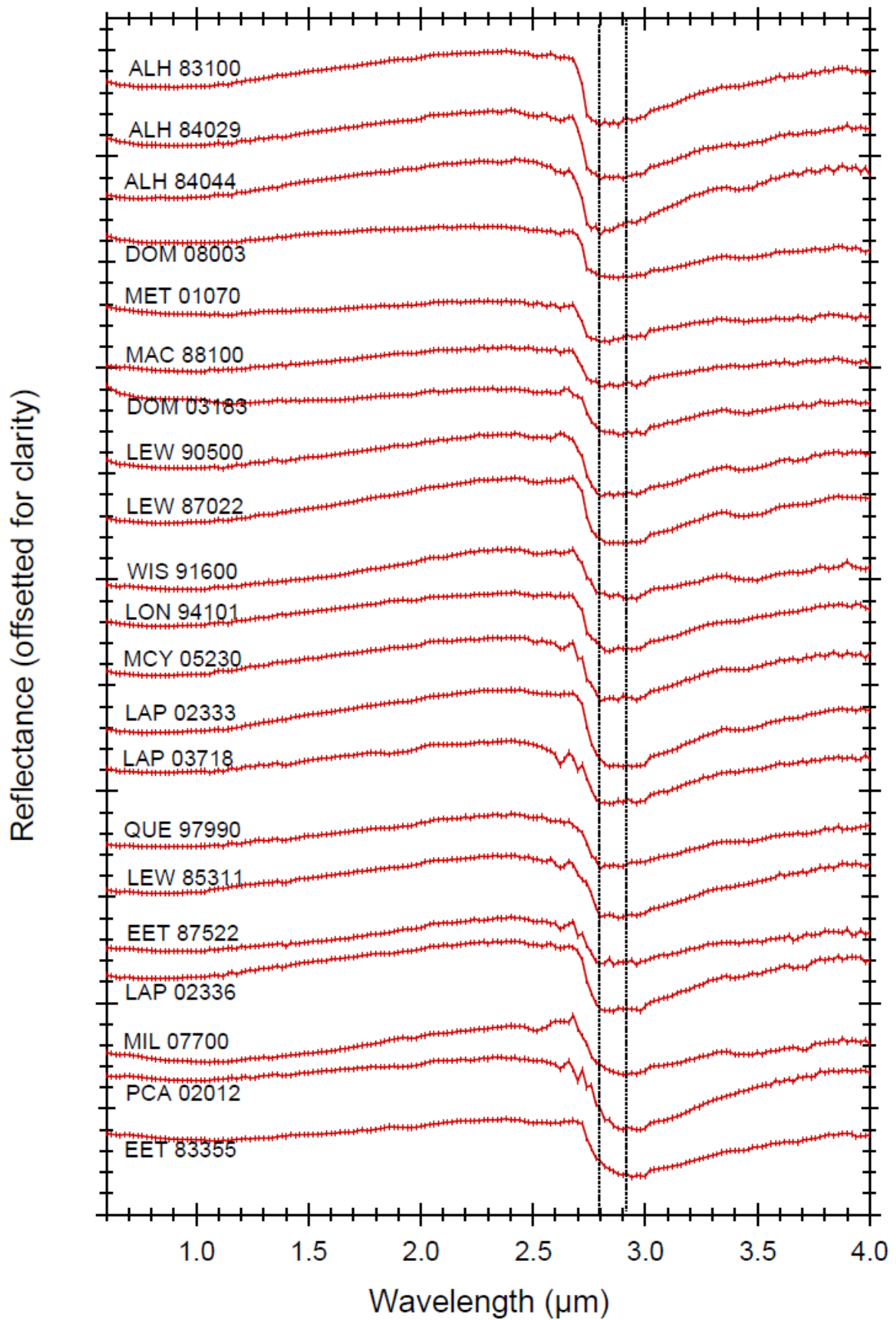
664 Rivkin, A., Howell, E., Vilas, F., Lebofsky, L., Hydrated Minerals on Asteroids: The
665 Astronomical Record. In: U. o. A. Press, (Ed.), *Asteroids III*, Tucson, 2002, pp. 235-
666 253.

667 Rivkin, A. S., Emery, J. P., 2010. Detection of ice and organics on an asteroidal surface.
668 *Nature*. 464, 1322-1323.

669 Rubin, A. E., Trigo-Rodríguez, J. M., Huber, H., Wasson, J. T., 2007. Progressive aqueous
670 alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71,
671 2361-2382.

672 Scott, E. R. D., Krot, A. N., *Chondrites and Their Components*. Treatise on Geochemistry.
673 Elsevier, 2007.

- 674 Shkuratov, Y. G., Grynko, Y. S., 2005. Light scattering by media composed of
675 semitransparent particles of different shapes in ray optics approximation:
676 consequences for spectroscopy, photometry, and polarimetry of planetary regoliths.
677 *Icarus*. 173, 16-28.
- 678 Takir, D., Emery, J. P., 2012. Outer Main Belt asteroids: Identification and distribution of
679 four 3- Σ m spectral groups. *Icarus*. 219, 641-654.
- 680 Tomeoka, K., Buseck, P. R., 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous
681 chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni.
682 *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49, 2149-2163.
- 683 Tomeoka, K., Buseck, P. R., 1988. Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous
684 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52, 1627-1640.
- 685 Vilas, F., 1994. A cheaper, faster, better way to detect water of hydration on solar-system
686 bodies. *Icarus*. 111, 456-467.
- 687 Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., Mandell, A. M., 2012.
688 Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration of
689 giant planets---"The Grand Tack". *Meteoritics and Planetary Science*. 47, 1941-1947.
- 690 Weisberg, M. K., Huber, H., 2007. The GRO 95577 CR1 chondrite and hydration of the CR
691 parent body. *Meteoritics and Planetary Science*. 42, 1495-1503.
- 692 Zolensky, M., McSween Jr, H. Y., Aqueous alteration. In: K. J. F., M. M. S., Eds.),
693 *Meteorites and the early solar system*. The University of Arizona Press, Tucson, AZ,
694 1988, pp. 114-143.
695



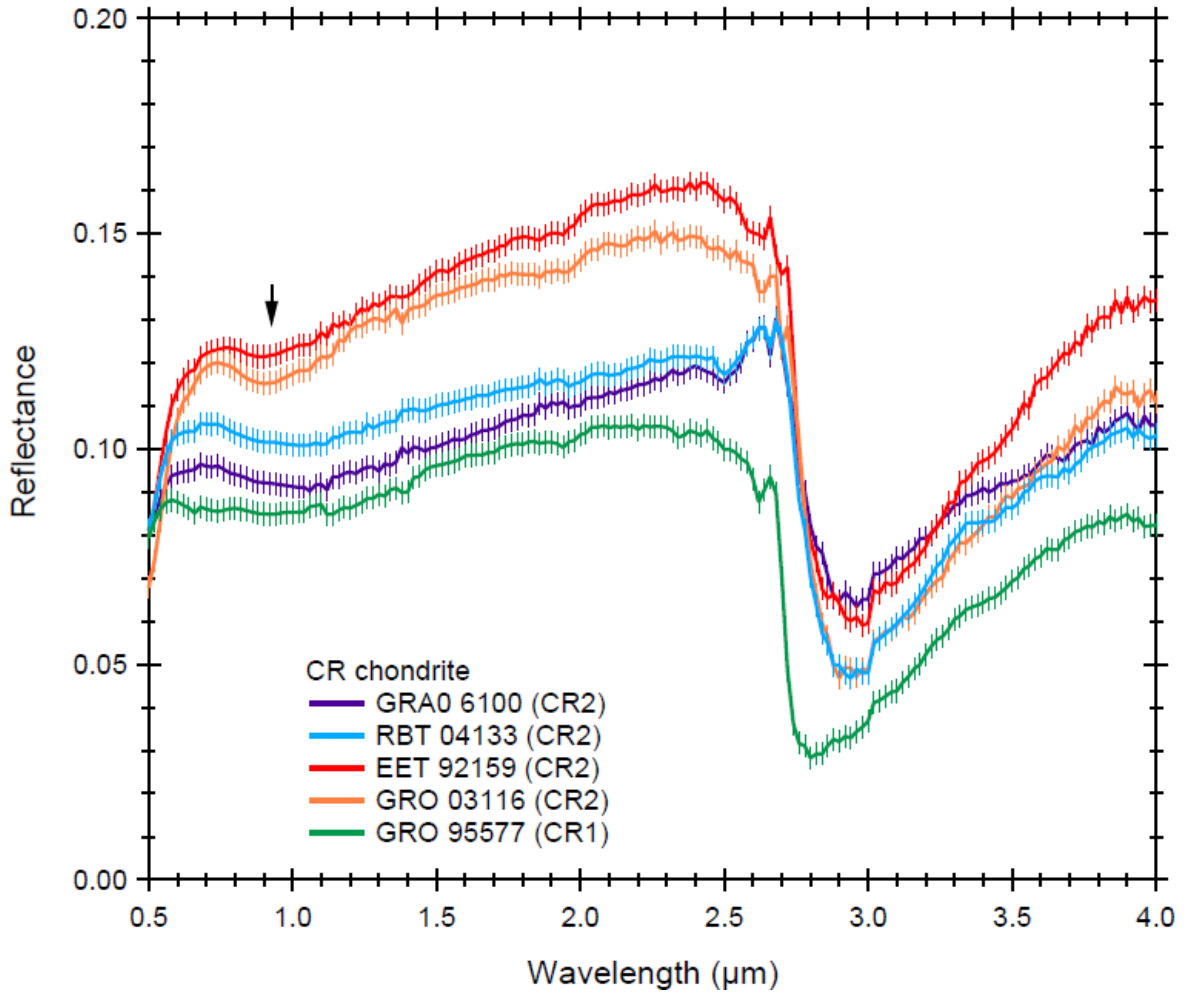
696

697

698

Figure 1: Reflectance spectra of the CM chondrites studied. Spectra were offset for clarity.

699
700
701

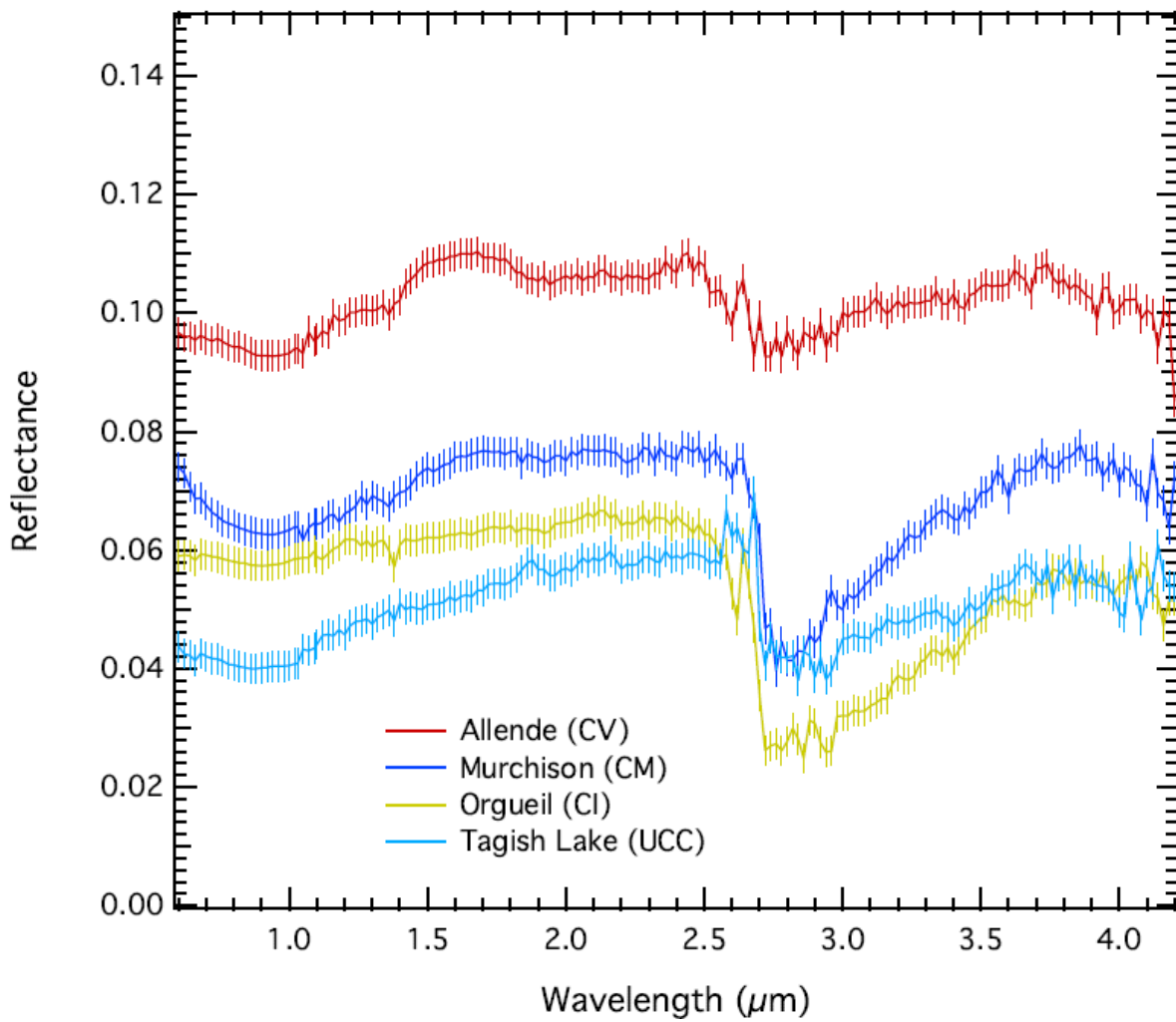


702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712

Figure 2: Reflectance spectra of the CR chondrites studied. Spectra were offset for clarity. The arrow indicates putative Fe^{3+} related absorption. Note also the steeper visible slope in the case of GRO 03316 and EET 92159.

713

714



715

716

717

718

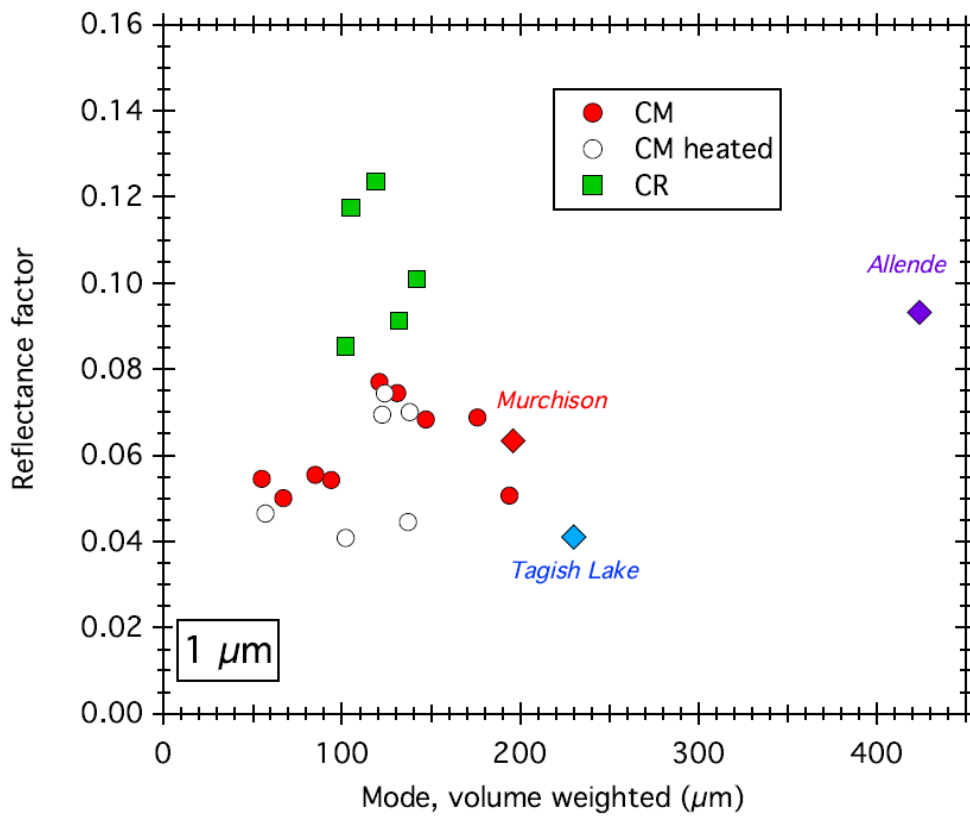
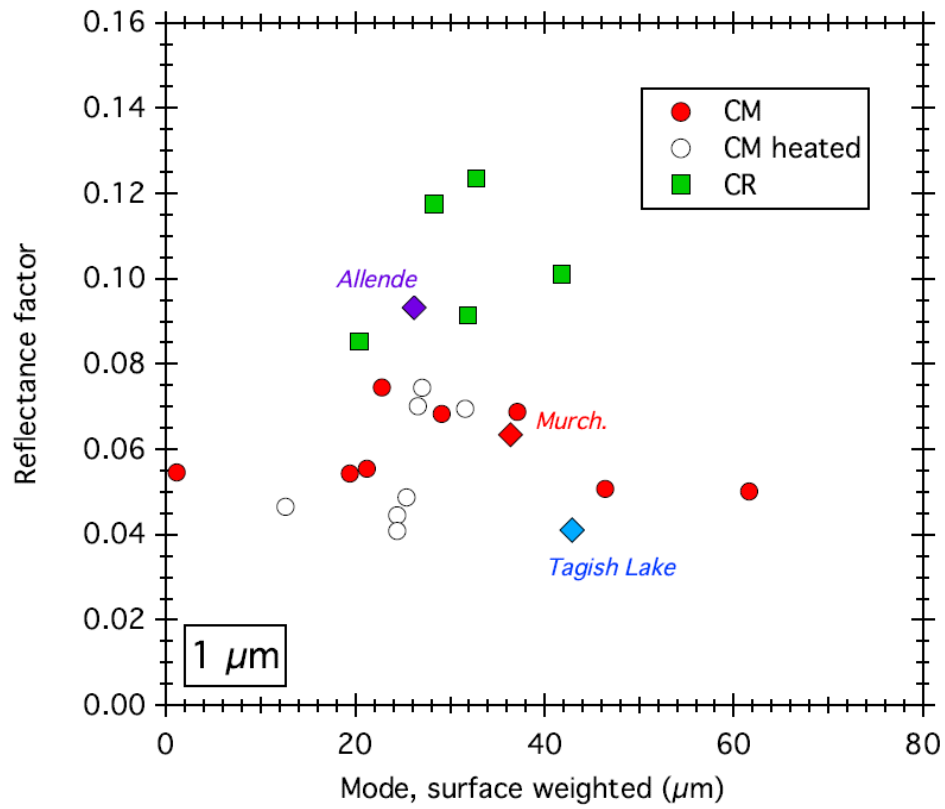
719 **Figure 3: Reflectance spectra of the falls studied. Spectra were offsetted for**
720 **clarity.**

721

722

723

724

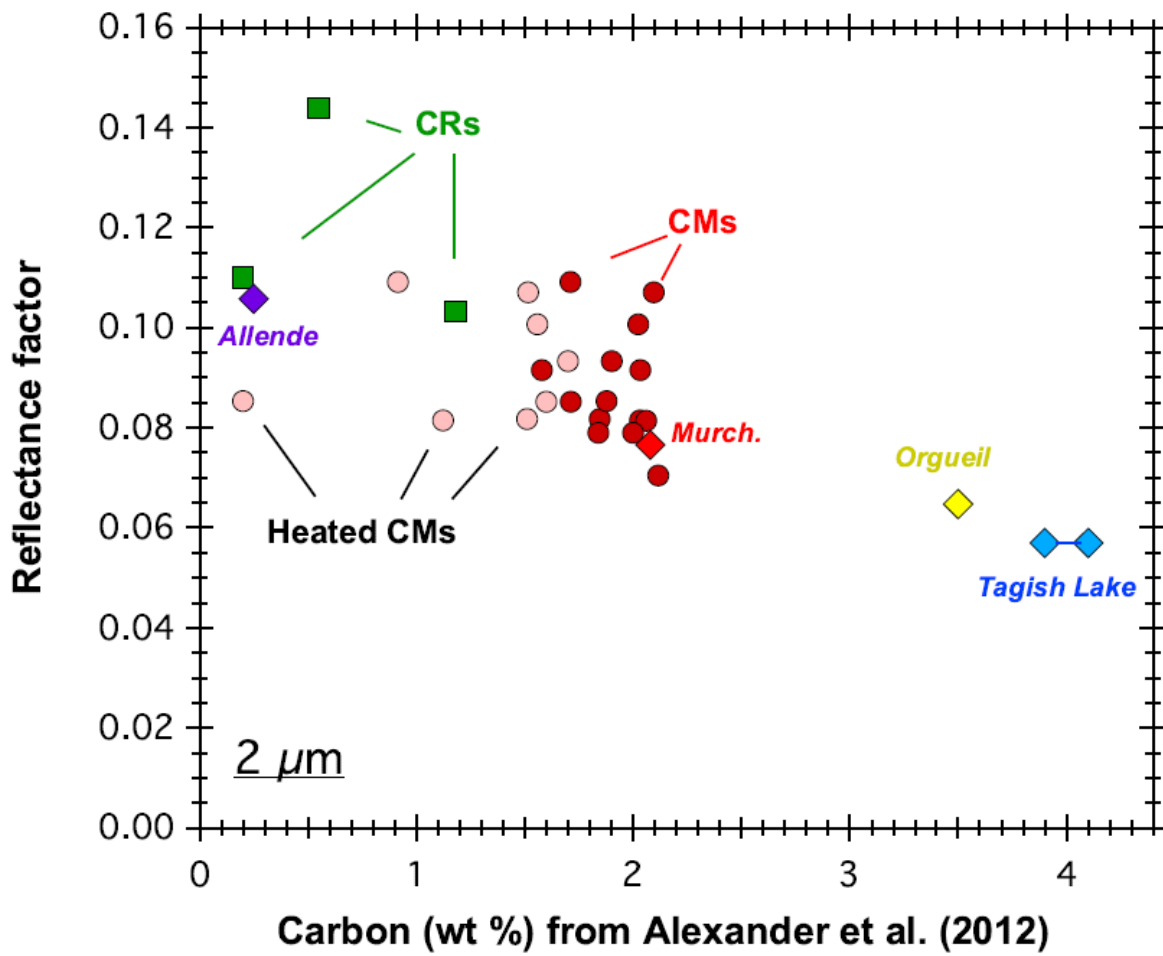


725

726

727

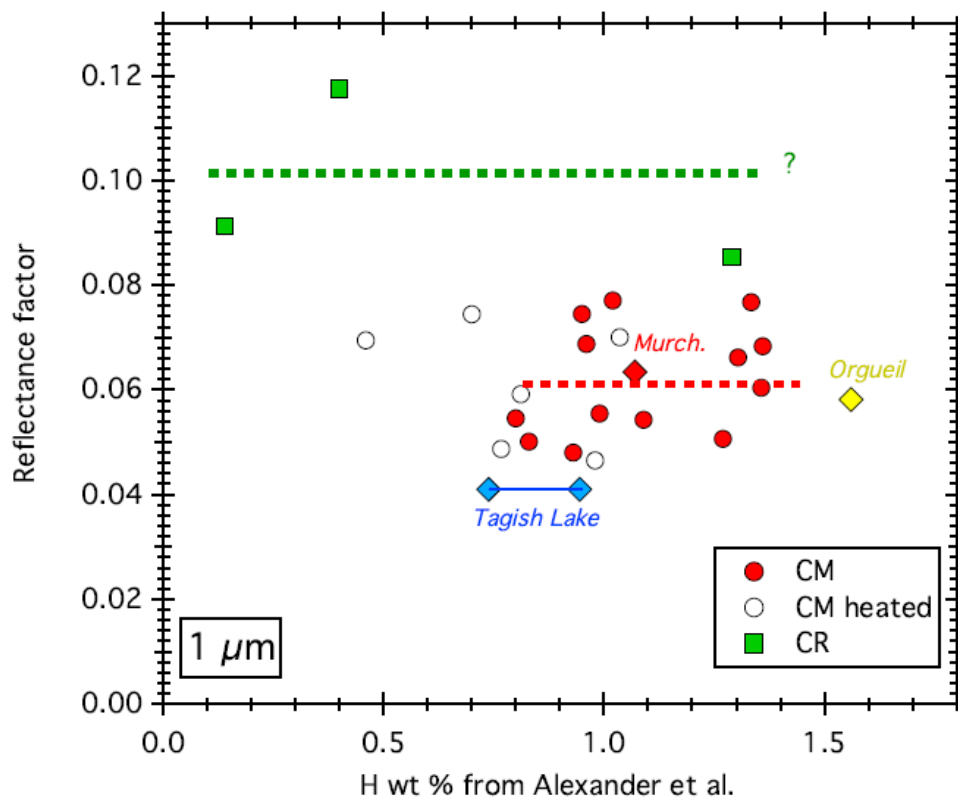
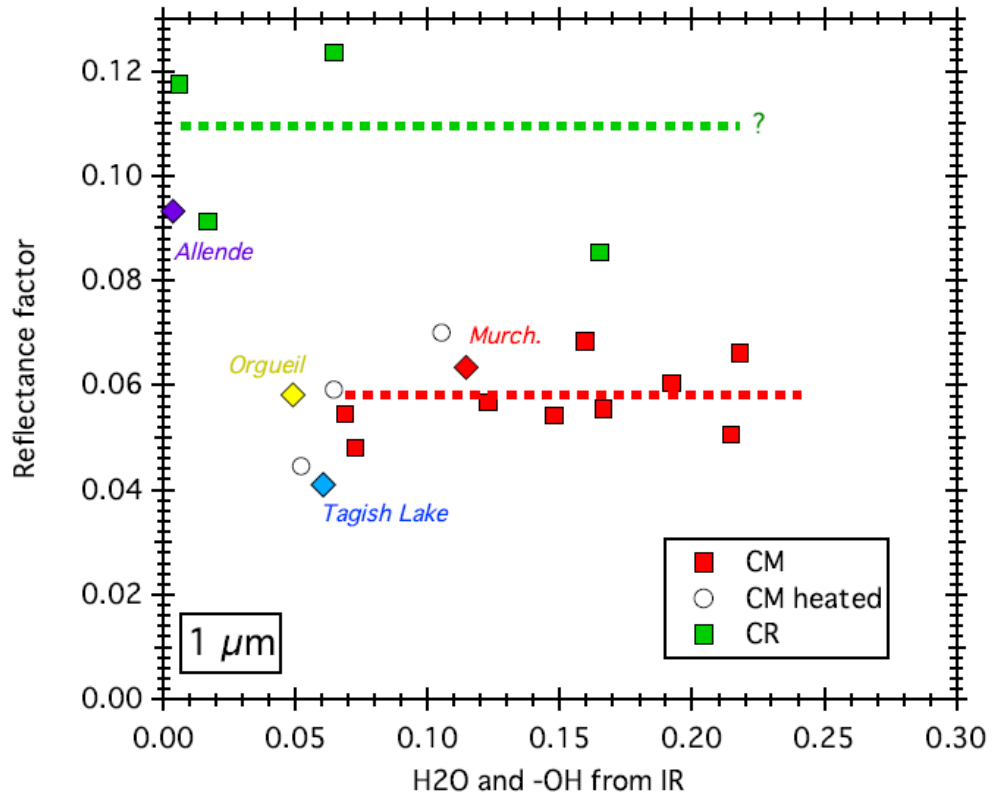
Figure 4: Reflectance factor at 1-μm as a function of the grain size determined by laser granulometry.



728

729

730 **Figure 5: Reflectance factor at 2-μm as a function of meteorite bulk carbon**
 731 **content, derived by Alexander et al. (2012, 2013).**

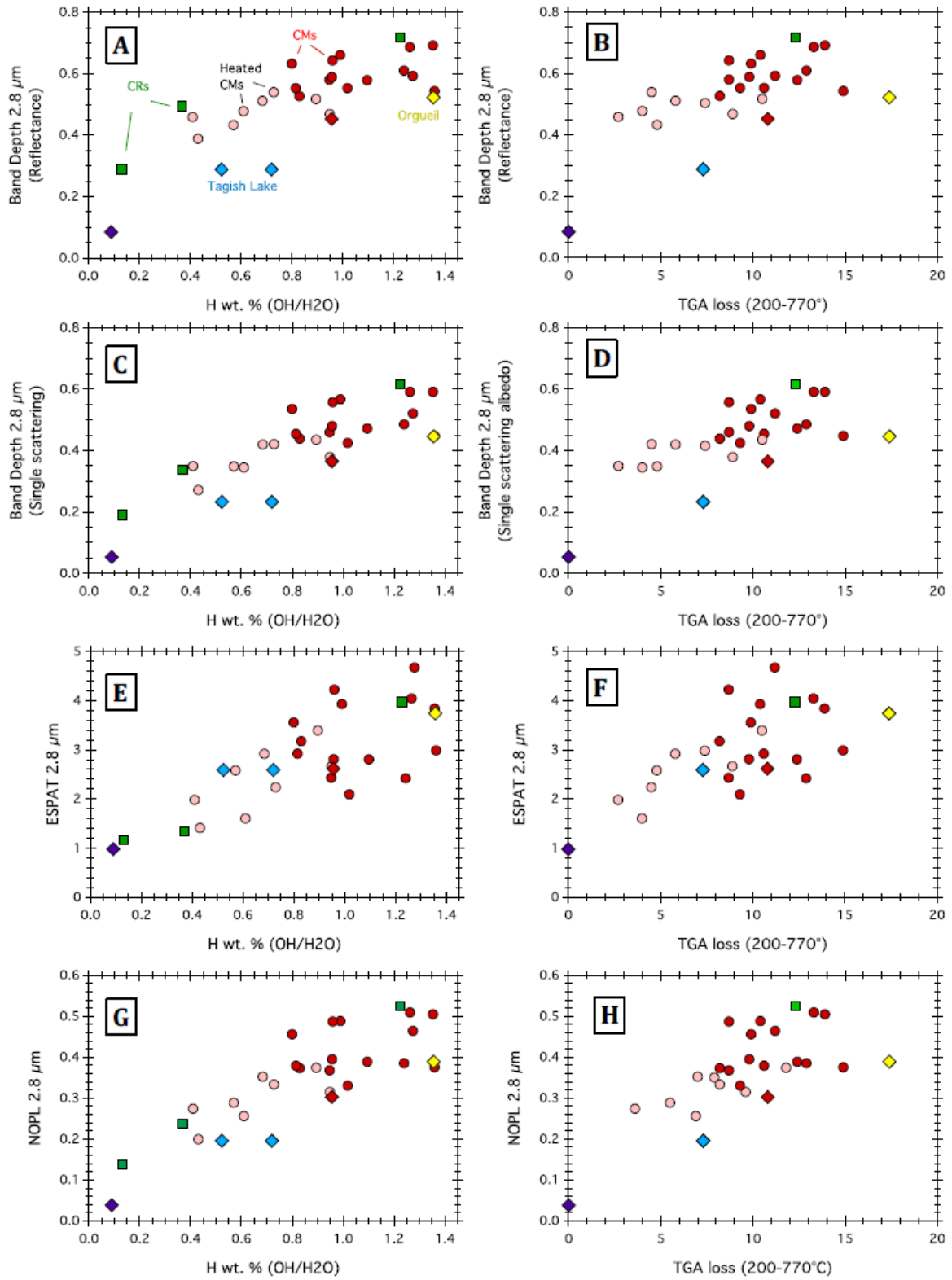


732

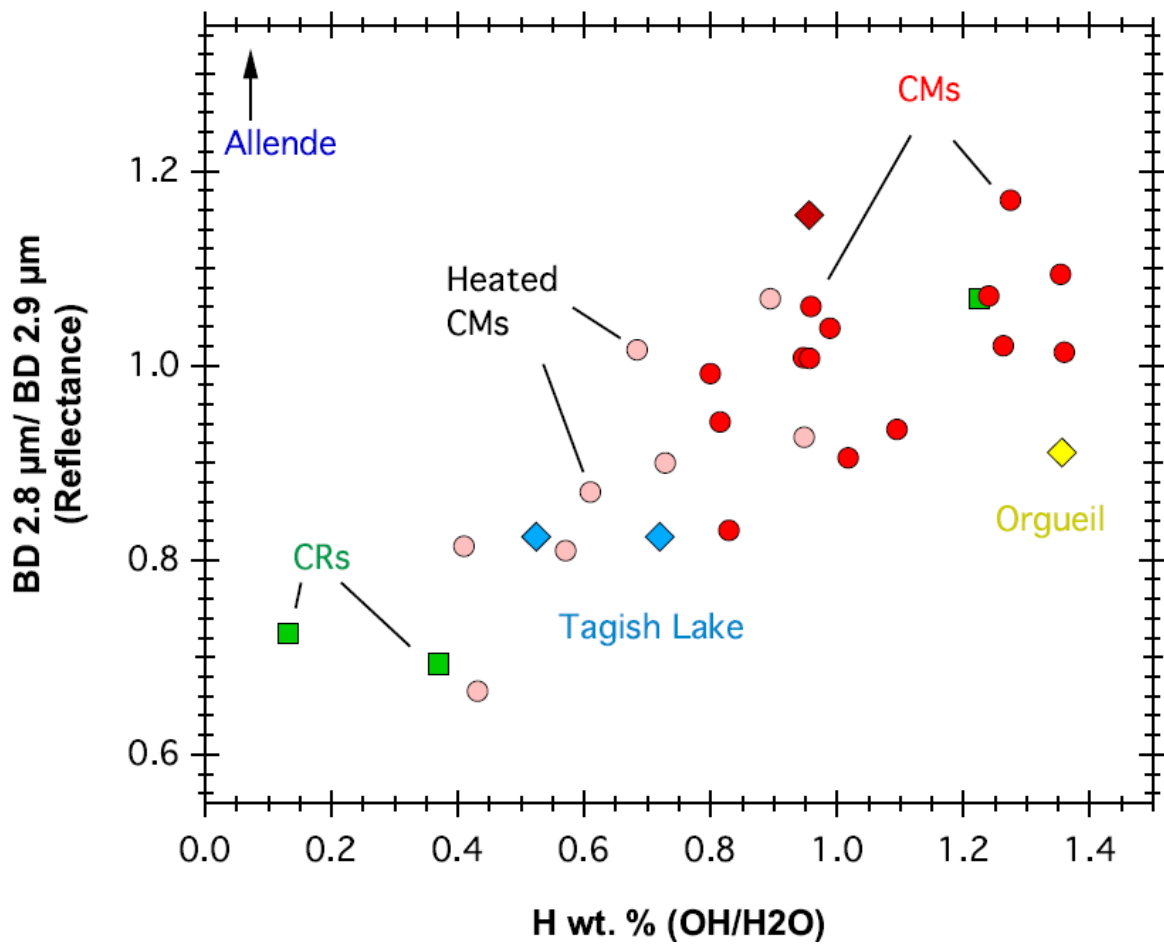
733

734

Figure 6: Reflectance factor at 1- μm as a function of hydrogen or water content. Horizontal dashed lines are guides for the eye.



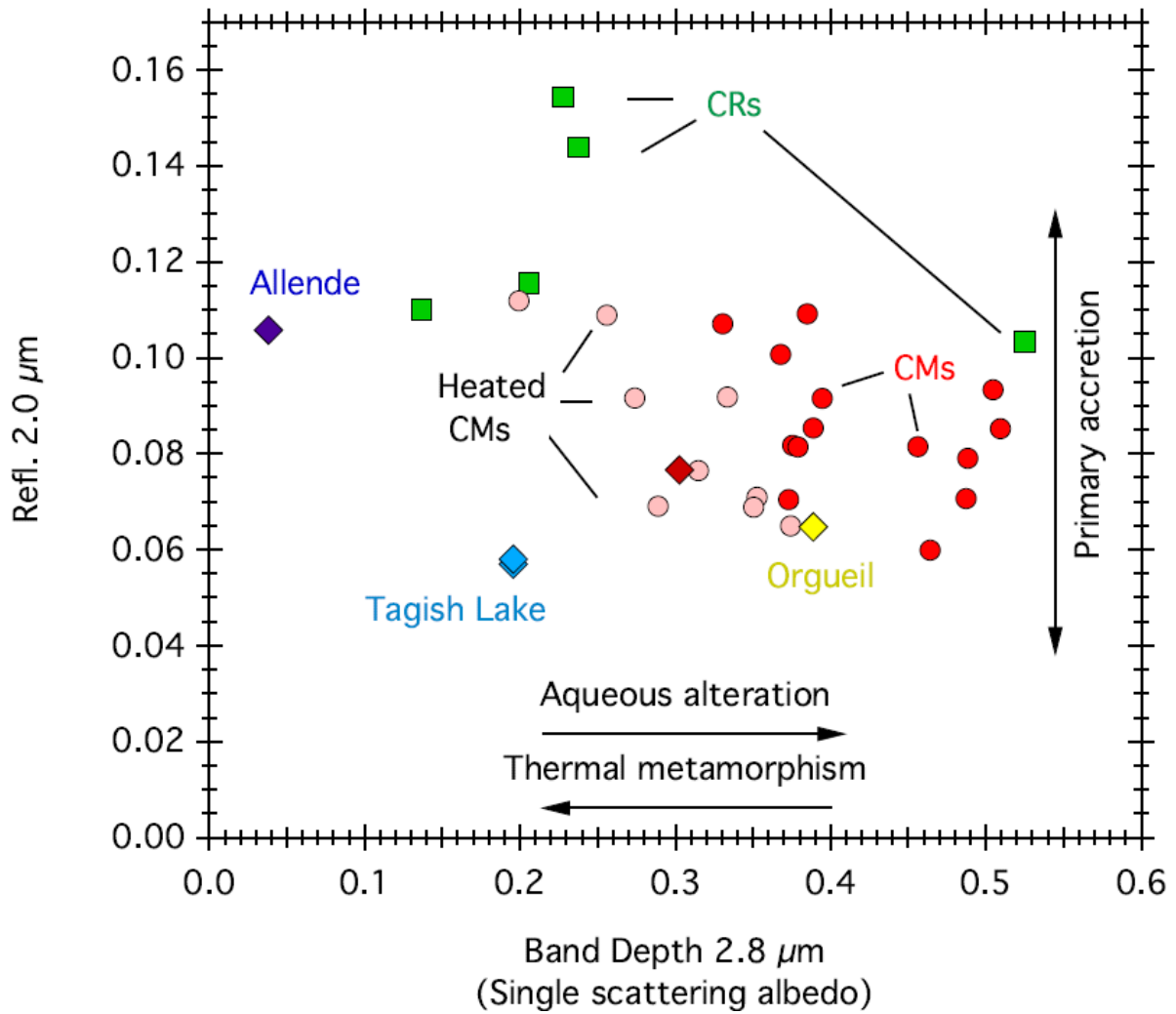
737 **Figure 7: Spectral criteria (see text) against the water (Garenne et al., 2014)**
 738 **or hydrogen content (Alexander et al., 2012).**



740

741

742 **Figure 8: Evolution of the 3-μm band shape (defined as the ratio between**
 743 **band depths at 2.8 and 2.9 μm) with aqueous alteration extent (probed by H**
 744 **content)**



746

747

748 **Figure 9: Reflectance in the continuum (at 2-μm) as a function of Band**
 749 **depth at 2.8 μm. This diagram enables to separate carbonaceous chondrites**
 750 **family and to observe variations related to aqueous alteration within a**
 751 **group.**

752

753

754

755

756

757

4.4 La sublimation de matière organique

4.4.1 L'observation visuelle

Nos mesures en réflectance ont été réalisées sur des échantillons de météorites placés dans une cellule environnementale fermée à l'aide d'une fenêtre en saphir dans le but de permettre l'acquisition de spectre en réflectance. Un vide primaire de la cellule ainsi qu'un chauffage à 60°C ont été réalisés afin d'évaporer l'eau absorbée terrestre de nos échantillons. Lors de nos mesures en réflectance, nous avons observé un phénomène inattendu qui s'est produit pour quelques météorites particulières. Il est apparu la sublimation d'une matière blanchâtre et visqueuse, formant un dépôt sur la fenêtre en saphir. Après avoir considéré les différentes contaminations possibles et avoir observé une certaine répétabilité pour les météorites en question, nous en avons déduit que ce dépôt provenait de la météorite. La figure 4.12 présente deux photos de la cellule environnementale avec un dépôt de matière sublimé au dessus de l'échantillon de météorite ainsi que sous un microscope. La couleur et la texture ressemble à de la paraffine, nous avons émis l'hypothèse que ce dépôt est une partie de la matière organique soluble au vu des faibles températures de l'expérience.

Cette sublimation a été observée pour une quantité restreinte de météorites :

- Orgueil (CI)
- PCA 02010 (CM ayant subit un chauffage très intense)
- PCA 02012 (CM ayant subit un chauffage très intense)
- WIS 91600 (CM ayant subit un chauffage modéré)
- DOM 08003 (CM 2 ayant subit une altération aqueuse intense)
- MET 01070 (CM 1 ayant subit une altération aqueuse très intense)

Parmi ces météorites, le dépôt de MET 01070 fut très différent, il était de couleur noir et la spectroscopie infrarouge a révélé une signature importante de phyllosilicates masquant la signature des organiques.

4.4.2 Les analyses spectroscopiques et élémentaires

Nous avons réalisé une analyse élémentaire par fluorescence sur deux échantillons PCA 02010 et DOM 08003, dont les résultats indiquent une proportion importante de soufre (> 90%). Du silicium a été détecté à l'état de trace, ainsi que du fer et du nickel en proportion faible dans PCA 02010. Il est important de noter que notre analyse ne permettait pas de distinguer les atomes légers tels que H, C, N et O.

La spectroscopie infrarouge a révélé la présence de groupement CH_3 et CH_2 similaire à de la paraffine (figure 4.13). Les études sur la matière organique soluble des météorites, géné-

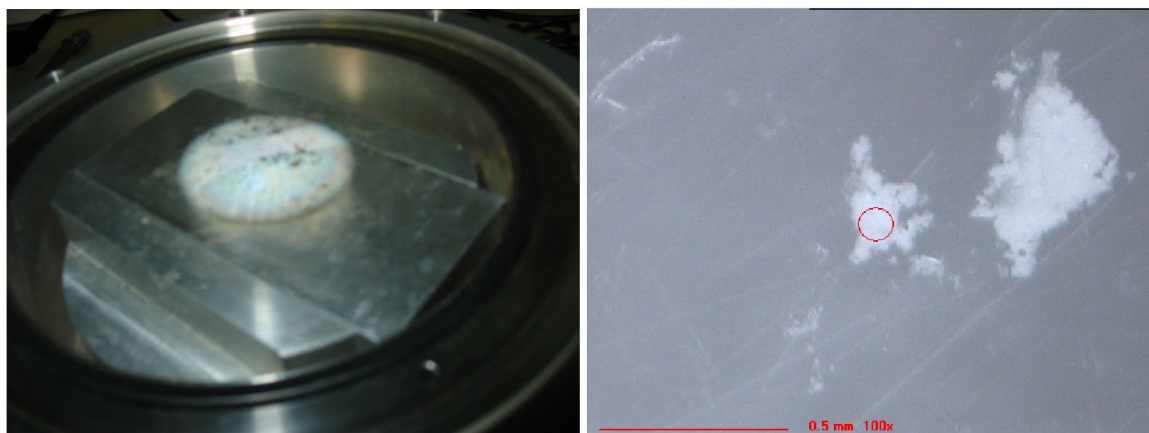


Figure 4.12: Photos du dépôt de matière organique observé au dessus de l'échantillon de météorite et sous microscope

ralement réalisées par extraction à l'aide de solvant, indiquent la présence de composés de type alcanes (Gilmour, 2003; Vdovykin, 1970) et semblent en accord avec nos observations.

En considérant ainsi la présence de chaînes linéaires ou ramifiées d'hydrocarbures saturés (alcanes), j'ai utilisé des standards d'alcanes de la base de donnée *The National Institute of Standards and Technology (NIST)* pour créer des courbes de calibrations. Ces courbes de calibrations présentent le rapport moléculaire CH_2/CH_3 en fonction du rapport d'intensité CH_2/CH_3 des spectres infrarouges. La figure 4.14 montre les courbes de calibrations obtenues sur les standards de la base de donnée NIST pour des alcanes linéaires et ramifiés. Ces courbes présentent trois intérêts : 1) confirmer que le rapport d'intensité des bandes est une méthode efficace et suffisante pour quantifier le ratio CH_2/CH_3 ; 2) comparer la variation d'intensité des bandes en fonction du degré de ramification des alcanes ; 3) retourner le rapport CH_2/CH_3 moléculaire de nos échantillons en fonction de leurs spectres infrarouges.

Ces premiers résultats préliminaires ont été présentés par Melinda Krebsz lors d'une collaboration conjointe à l'extraction de matière organique soluble par solvant au *76th Annual Meeting of the Meteoritical Society 2013* (Krebsz *et al.*, 2013). Ces observations ont soulevé de nombreuses questions : Qu'elle est l'origine de cette matière organique ? il n'est pas à exclure une origine terrestre, des analyses isotopiques sont nécessaires pour confirmer ou infirmer la nature extraterrestre. Qu'elle est sa structure et sa composition ? Pourquoi ces cinq météorites ont-elles sublimé de la matière organique ? Est-ce une proportion initiale différente ou un processus secondaire qui permettrait cette sublimation ? Est-ce un phénomène thermique ? D'autres analyses sont ainsi nécessaires pour en comprendre son origine.

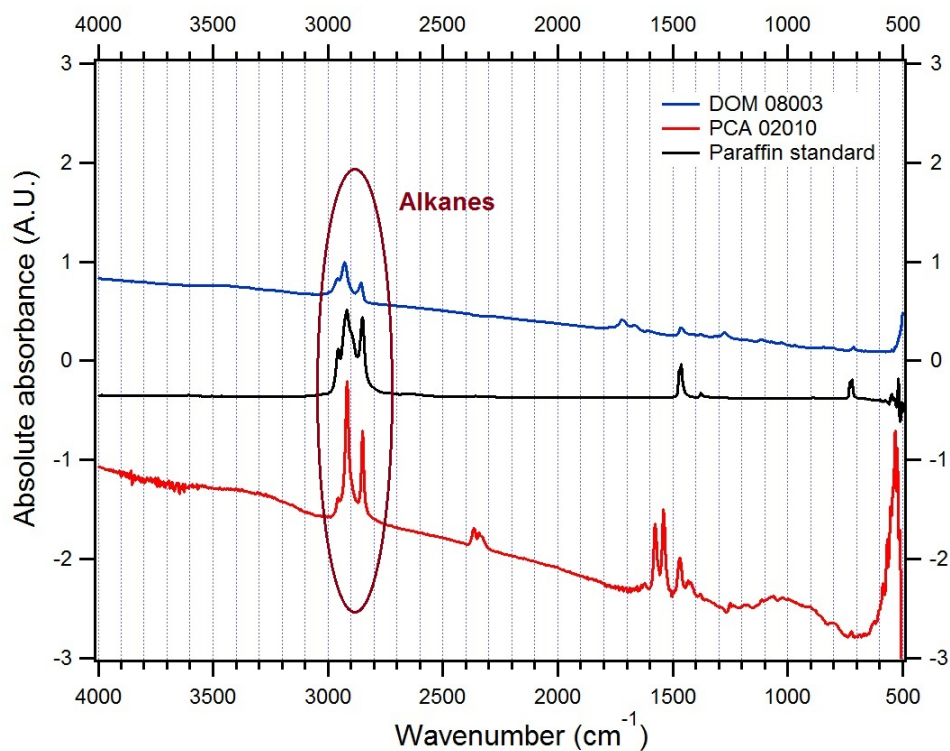


Figure 4.13: Spectres infrarouges de la matière sublimée pour PCA 02010 et DOM 08003 en comparaison avec un spectre de paraffine

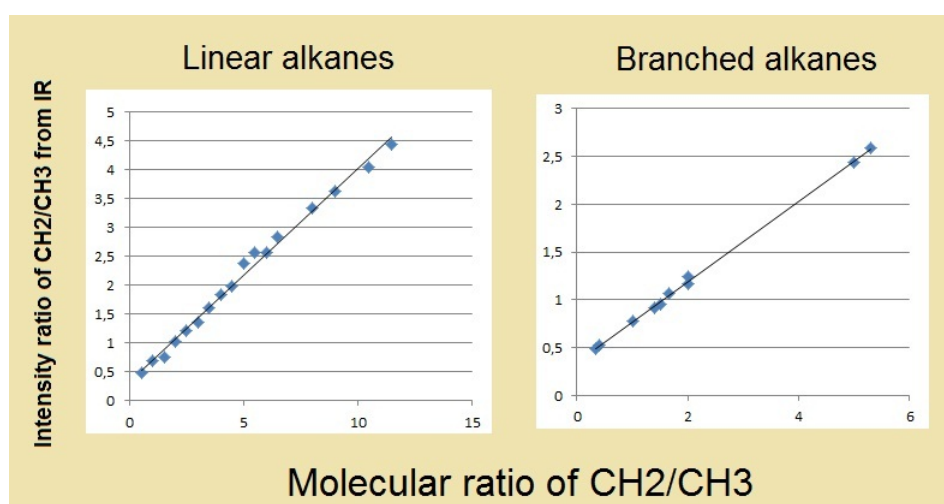


Figure 4.14: Courbes de calibration utilisées pour déterminer le ratio CH_2/CH_3 de notre matière organique

4.4.3 MET 01070 ; une météorite particulière

Met 01070 est une des CMs les plus altérées par l'eau, classée comme une CM 1 (CM 2.0 par Rubin et al (2007)), son altération importante a été observée en spectroscopie infrarouge, par analyse thermogravimétrique et en spectroscopie XANES (proportion très faible de Fe^{3+} estimée à 16%). Pourtant cette météorite semble avoir des différences notables avec les autres CMs :

- Un niveau de réflectance anormalement bas, ainsi qu'une pente faible entre 1 et 2 μm . Cette météorite est plus sombre, son niveau de réflectance est d'avantage semblable à celui d'Orgueil.
- Une sublimation de matière noire et visqueuse, lors des mesures en réflectance, suggérant un mélange de matière organique et de phyllosilicates. La spectroscopie infrarouge a révélé une signature importante de phyllosilicates masquant la signature spectrale des organique.
- La spectroscopie Raman évoque la possibilité d'un éventuel chauffage.
- L'ajustement du pré-seuil en spectroscopie XANES fut très difficile à obtenir, l'erreur par rapport aux autres CMs est plus grande.

Ces observations montrent l'intérêt de coupler différentes méthodes d'analyses, permettant de distinguer ainsi certaines particularités pour chaque analyses.

La sublimation et la spectroscopie Raman impliquent une différence de la matière organique. Un léger chauffage, pourrait-il déstabiliser la matière organique et favoriser sa sublimation ? Cependant aucune sublimation n'a été observée sur EET 83355 où la spectroscopie Raman indique un chauffage. Un changement uniquement sur les petites chaînes carbonées de la matière organique soluble ?

La difficulté de combinaison linéaire XANES, implique une phase porteuse du fer différente de nos standards ou, en plus grande proportion que dans les autres CMs. La spectroscopie infrarouge ne révèle rien de différent concernant les phyllosilicates, dans cette optique je suspecte les sulfures. En effet cette météorite contient de longues lentilles de sulfures riches en nickel de taille centimétrique témoignant de l'écoulement d'un fluide (?Rubin *et al.*, 2007). L'analyse par microscopie électronique réalisée par Lindgren *et al.* (2012) révèle que ces lentilles atteignant 12 mm sont des sulfures de fer de type pentlandite avec une composition de 57 wt.% de fer, 17 wt.% de nickel et 35 wt.% de soufre. ? proposent que sa formation résulte d'un épisode de chauffage localisé. Rubin et al. (2007) montrent que MET 01070 contient environ deux fois plus de sulfures (2,8 vol.% principalement de type pentlandite) que les autres CMs.

Les sulfures sont généralement opaques, cependant ils ne sont pas tous sombres dans l'infrarouge. D'après les standards de Cloutis et al. (2011), à 1 μm la pentlandite a un niveau de réflectance d'environ 8% et la pyrrhotite d'environ 4%. La pyrrhotite est le sulfure dominant

dans Tagish Lake (Bullock *et al.*, 2002) qui présentent tous deux un niveau de réflectance très bas. Des variations importantes sur la réflectivité des sulfures peuvent être observées en fonction du ratio Fe/S suite à des changements de structures (Carpenter & Bailey, 1973).

Le soufre se trouve principalement concentré dans la matière organique, dans les sulfures, dans les sulfates et à l'état élémentaire. Le lien entre les sulfures et la matière organique est actuellement mal compris, Brealey (2004) évoque la possibilité de lien génétique et spatiale entre les macromolécules de carbones et les sulfures. De même que le lien entre la matière organique et l'altération aqueuse, les différences observées résulteraient peut être d'avantage d'hétérogénéité initiale (Orthous-Daunay, 2013).

Peut être est-ce juste une composition initiale différente? La température de l'altération hydrothermale de MET 01070 était elle plus élevée? Les observations sur ses sulfures et sa matière organique ont-ils un lien ou sont-ils indépendants? Ces différences pourraient elles s'expliquer par des contraintes de formation ou d'altération intermédiaire entre celles des CIs et des CMs?

Conclusion et perspectives

Au cours de ces trois années de recherches j'ai caractérisé la minéralogie de chondrites carbonées au moyen de différentes méthodes d'analyses. Les objectifs étaient multiples : 1) l'étude des processus d'altérations secondaires (majoritairement l'altération aqueuse) et la géologie des corps parents ; 2) l'étude de spectres en réflectance de météorites dans une optique d'interprétation des spectres astéroïdaux.

Les mesures par analyses thermogravimétriques : Nous avons réalisé des mesures thermogravimétriques sur une série de chondrites carbonées de types CM, CR et CI.

- Nos analyses contraignent la stabilité thermique des différentes phases hydratées. Elles permettent de définir des températures de déshydratation qui peuvent avoir une implication dans les études de chauffages radiatifs des astéroïdes géocroiseurs notamment en apportant des contraintes de températures.
- Nous proposons une méthode pour quantifier l'eau ainsi que les phases porteuses dans les chondrites. L'analyse thermogravimétrique est une méthode couramment utilisée en sciences de la Terre, nous proposons son application dans le domaine des sciences planétaires. Afin de témoigner de son efficacité dans l'étude des météorites, nous montrons que les résultats obtenus sont en accord avec d'autres méthodes plus couramment utilisées telles que la spectroscopie infrarouge en transmission et l'analyse élémentaire.
- La quantification des phases porteuses d'hydratation permet une comparaison avec d'autres indicateurs géochimiques tel que les isotopes de l'oxygène. Il apparaît une dé-corrélation entre la quantité d'eau des météorites et les isotopes de l'oxygène comme l'avait précédemment observé Alexander et al. (2013) au moyen d'une autre méthode d'analyse. Ces résultats peuvent avoir des implications sur l'origine de l'eau, tel que la présence de réservoirs communs ou multiples de l'oxygène.
- Nous avons quantifié l'eau et les phases porteuses de la matrice de CR 3.0 qui sont parmi les plus primitives (QUE 99177 et MET 00426). Les résultats révèlent une hydratation de la matrice témoignant de l'altération des phases primaires en phases secondaires résultant d'une altération aqueuse. Celle-ci peut être liée à l'interaction fluide/roche même si une interaction gaz/roche ne peut être exclue.

Ces données nous ont également été utiles pour comprendre nos spectres en réflectance.

Les mesures de spectroscopie XANES : Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie XANES au seuil K de l'atome de fer pour quantifier l'état d'oxydation du fer sur une série de chondrites carbonées de type CM, CR, CV, LL, CI.

- Nous avons étudié et comparé différentes méthodes d'analyses pour déterminer l'état rédox du fer dans nos séries de chondrites carbonées. Nos résultats indiquent que l'analyse en combinaison linéaire du pré-seuil est la méthode plus adaptée pour quantifier l'état d'oxydation du fer de nos météorites. En particulier elle permet de quantifier aussi Fe^0 .
- Nos analyses permettent de classer les différentes familles de météorites dans un diagramme ternaire en fonction de leurs états d'oxydation. Cette classification peut avoir des implications dans la détection de météorites "anormales" à leurs familles résultant de processus secondaires particulièrement intenses (e.g. métamorphisme thermique) ou d'une erreur de classification.
- Pour chaque famille nous avons essayé de présenter l'impact des processus secondaires sur l'état d'oxydation des météorites ainsi que sur leur minéralogie et leur évolution avec le type pétrologique.
- Pour les CMs, il apparait une réduction du fer avec le degré d'altération aqueuse. Ceci implique soit un agent réducteur présent dans la météorite (comme la matière organique), soit un agent réducteur extérieur impliquant un système ouvert. Nos résultats montrent également une oxydation du fer pour les CMs chauffées, le phénomène s'inverse pour les chauffages très intense où l'on observe une réduction de l'état rédox du fer.
- Nos résultats ne permettent pas de distinguer de différences notables de l'état d'oxydation du fer entre les chutes et les trouvailles. Cela implique que ces échantillons provenant du cœur des météorites trouvées en Antarctique ne présentent pas d'évidence d'altération terrestre basé sur l'état rédox du fer.
- Nos résultats sur les CRs indiquent que le processus d'oxydation/réduction du fer est d'avantage complexe pour cette famille, il varie avec le degré d'altération hydrothermale et semble variable en fonction de la proportion initiale de métal.
- Les résultats sur les CVs ne permettent pas de distinguer les sous-types oxydés/réduites, il semble que l'état rédox du fer soit contrôlé par le degré de métamorphisme. Il apparait un lien entre l'échelle pétrologique proposée par Bonal et al. (2006) sur la matière organique et l'évolution de l'état rédox du fer. Ces deux phénomènes disjoints, pourraient donc apporter des contraintes de température et avoir une implication dans les échelles de métamorphismes thermiques.
- Nous avons également mis en évidence une relation entre le ratio Fe^{2+}/Fe_{tot} et le D/H de la roche totale des chondrites de type CMs. Ceci peut impliquer un fractionnement isotopique au cours de l'altération aqueuse. Il n'est pas à exclure la possibilité d'un effet de mélange avec la matière organique.

Les mesures de spectroscopie en réflectance : Nous avons réalisé des mesures de spectres en réflectance sur une série de chondrites carbonées de type CM, CR, CV et CI.

- Nous avons étudié différentes méthodes pour quantifier l'eau en utilisant les caractéristiques spectrales de la bande à $3 \mu\text{m}$. Nous proposons alors une méthode permettant de quantifier le degré d'hydratation d'objets sombres. Nous espérons que cette méthode puisse être utilisée pour la détection et la quantification de phases minéralogiques hydratés lors des mesures spectrales des astéroïdes primitifs de la ceinture principale.
- Nous discutons de différents paramètres impactant sur le niveau de réflectance, dans le but de déterminer ce qui contrôle l'albédo de ces objets sombres. Actuellement nous pensons que des phases minéralogiques opaques mineures telles que les sulfures puissent jouer un rôle important sur la noirceur dans l'infrarouge de ces objets.
- Nos résultats indiquent que la taille de grains a un impact moins important sur le niveau de réflectance pour ces objets sombres que pour des objets clairs.
- Indirectement, nous avons observé la sublimation de matière organique soluble lors de nos mesures en réflectance pour certaines météorites particulières. L'origine de cette sublimation est encore inconnue mais ouvre des questions supplémentaires sur la relation entre la matière organique et la minéralogie.

Perspectives

Les études effectuées durant ces trois années peuvent apporter leurs contributions pour différentes missions spatiales en cours. Récemment la mission DAWN a fait l'acquisition de spectres en réflectance à la surface de l'astéroïde Vesta et se dirige maintenant en direction de Cérés. Cérés est un astéroïde sombre de classe C pour lesquels nos études en réflectance sont particulièrement appropriées. Actuellement l'instrument Virtis embarqué à bord de la sonde spatiale Rosetta effectue des acquisitions en réflectance du noyau cométaire de la comète Churyumov Gerasimenko. L'interprétation de ces données peut permettre d'apporter des éléments de réponse à une question actuellement en débat : Quelle est le lien entre les astéroïdes et les comètes ? De plus les méthodes de caractérisation des météorites que nous présentons peuvent servir pour une comparaison de données avec les missions spatiales de retour d'échantillons telles que Hayabusa 2 et OSIRIS REx actuellement en cours.

La plupart des mesures de spectroscopie en réflectance en laboratoire sont effectuées à angle d'incidence et d'émergence constants. De telles acquisitions lors des missions spatiales sont plus délicates et les angles d'observations sont très variables. Des analyses préliminaires de la variation spectrale en fonction des angles d'observations ont été réalisées par Pommerol and Schmitt (2008) sur des analogues Martien. Pour une meilleure interprétation des spectres en réflectance d'objets sombres mesurés lors des missions spatiales, une étude similaire sur les météorites est nécessaire. Les variations angulaires ont un impact direct sur le niveau de réflectance

et la profondeur des bandes, elles doivent donc être prises en compte.

Nous n'avons pas réussi à déterminer ce qui contrôle le niveau de réflectance. Nous suspectons cependant des phases opaques mineures telles que les sulfures dont leurs structures ainsi que leurs compositions puissent impacter fortement sur le niveau de réflectance. Des méthodes expérimentales de mélanges avec ces minéraux opaques peuvent apporter des éléments de réponses. De plus, certains oxydes contribuent également fortement au niveau de réflectance, ainsi des expériences de chauffage et d'oxydation peuvent être effectuées dans cette même optique.

Les constantes optiques des minéraux sont un paramètre nécessaire dans la modélisation spectrales. Développer des méthodes afin de mesurer leurs propriétés sur des pastilles de météorites apporterait de nouvelles options dans l'inversion de spectres en réflectance et dans l'interprétation des ces mesures lors des missions spatiales.

Bibliographie

- Abreu, N. M., & Stanek, G. L. 2009. Chemical Consequences of the Formation of Opaque Assemblages on the Matrix of CR2 GRA 06100. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **72**(Sept.), 5446.
- Abreu, Neyda M., & Brearley, Adrian J. 2010. Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(3), 1146–1171.
- Adams, John B., & Filice, Alan L. 1967. Spectral reflectance 0.4 to 2.0 microns of silicate rock powders. *Journal of Geophysical Research*, **72**(22), 5705–5715.
- Akridge, D. Glen, & Sears, Derek W. G. 1999. The gravitational and aerodynamic sorting of meteoritic chondrules and metal : Experimental results with implications for chondritic meteorites. *Journal of Geophysical Research*, **104**(E5), 11853.
- Alexander, C. M. O'D., Fogel, M., Yabuta, H., & Cody, G. D. 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(17), 4380–4403.
- 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. 1995. Trace element contents of chondrule rims and interchondrule matrix in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(15), 3247–3266.
- Alexander, C.M.O'D, Barber, D.J, & Hutchison, R. 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**(11), 3045–3057.
- Alexander, Conel M O'D, Howard, Kieren T., Bowden, Roxane, & 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*, In Press.
- Anders, Edward, & Grevesse, Nicolas. 1989. Abundances of the elements : Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**(1), 197–214.
- Bair, Raymond A., & Goddard, William A. 1980. Ab initio. *Phys. Rev. B*, **22**(Sep), 2767–2776.

- Bajt, S, Sutton, S.R, & Delaney, J.S. 1994. X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(23), 5209–5214.
- Baker, L., Franchi, I. A., Wright, I. P., & Pillinger, C. T. 2002. The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake : Its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**(7), 977–985.
- Barber, D.J. 1981. Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**(6), 945–970.
- Barshay, S S, & Lewis, J S. 1976. Chemistry of Primitive Solar Material. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **14**(1), 81–94.
- Beck, P., Quirico, E., Montes-Hernandez, G., Bonal, L., Bollard, J., Orthous-Daunay, F. R., Howard, K. T., Schmitt, B., Brissaud, O., Deschamps, F., Wunder, B., & Guillot, S. 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(16), 4881–4892.
- Beck, P., De Andrade, V., Orthous-Daunay, F.-R., Veronesi, G., Cotte, M., Quirico, E., & Schmitt, B. 2012. The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **99**(0), 305–316.
- Beck, P., Garenne, A., Quirico, E., Bonal, L., Montes-Hernandez, G., Moynier, F., & Schmitt, B. 2014. Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped) : Mineralogy, water, and asteroidal processes. *Icarus*, **229**(Feb.), 263–277.
- Bell, J. F., Davis, D. R., Hartmann, W. K., & Gaffey, M. J. 1989. Asteroids - The big picture. *Pages 921–945 of* : Binzel, R. P., Gehrels, T., & Matthews, M. S. (eds), *Asteroids II*.
- Berry, AJ, O’Neill, HS, Jayasuriya, KD, Campbell, SJ, & Foran, GJ. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*.
- Bianconi, Antonio, Incoccia, Lucia, & Stipcich, Stanislao. 1983. *EXAFS and Near Edge Structure Proceedings of the International Conference Frascati, Italy, September 13-17, 1982*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg.
- Binns, R. A. 1969. A Chondritic Inclusion of Unique Type in the Cumberland Falls Meteorite. *Page 696 of* : Millman, P. M. (ed), *Meteorite Research*. Astrophysics and Space Science Library, vol. 12.
- Binzel, R. P., & Xu, S. 1993. Chips off of Asteroid 4 Vesta : Evidence for the Parent Body of Basaltic Achondrite Meteorites. *Science*, **260**(5105), 186–191.
- Bischoff, A. 1998. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites : Evidence for preaccretionary alteration-A review. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(5), 1113–1122.

- Bischoff, A., Palme, H., Ash, R.D., Clayton, R.N., Schultz, L., Herpers, U., Stöffler, D., Grady, M.M., Pillinger, C.T., Spettel, B., Weber, H., Grund, T., Endress, M., & Weber, D. 1993. Paired Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites from the Sahara. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(7), 1587–1603.
- Bishop, Janice L., & Pieters, Carlé M. 1995. Low-temperature and low atmospheric pressure infrared reflectance spectroscopy of Mars soil analog materials. *Journal of Geophysical Research*, **100**(E3), 5369.
- Bland, P. A., Hoffman, E., Jones, R., Cressey, G., & Cadogan, J. M. 1999. Magnetite in "Oxidized" and "Reduced" CV Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **34**(July), 12.
- Bland, P. A., Berry, F. J., Cadogan, J. M., Howard, K. T., & Cressey, G. 2008. Fe-bearing Mineral Abundance in Primitive Chondrites by Mössbauer Spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **43**(Aug.), 5304.
- Bland, Philip A. 2006. Terrestrial weathering rates defined by extraterrestrial materials. *Extended Abstracts presented at the 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7) 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, **88**(1–3), 257–261.
- Bland, Philip A., Cressey, Gordon, & Menzies, Olwyn N. 2004. Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, **39**(1), 3–16.
- Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M., & Montagnac, G. 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(7), 1849–1863.
- Bonal, L., Alexander, C.M.O'D., Huss, G.R., Nagashima, K., Quirico, E., & Beck, P. 2013. Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **106**(0), 111–133.
- Bonnefoy, N. 2001. *Développement d'un spectrophoto-goniomètre pour l'étude de la réflectance bidirectionnelle de surfaces géophysiques. Application au soufre et perspectives pour le satellite Io*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1.
- Bonnin-Mosbah, Michelle, Simionovici, Alexandre S, Métrich, Nicole, Duraud, Jean-Paul, Massare, Dominique, & Dillmann, Philippe. 2001. Iron oxidation states in silicate glass fragments and glass inclusions with a XANES micro-probe. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**(1-3), 103–113.
- Bourcier, W. L., & Zolensky, M. E. 1992 (Mar.). Computer Modeling of Aqueous Alteration on Carbonaceous Chondrite Parent Bodies. *Page 143 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 23.

- Brearley, A. J. 1992 (Mar.). Mineralogy of Fine-Grained Matrix in the Ivuna CI Carbonaceous Chondrite. *Page 153 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 23.
- Brearley, A. J. 1999. Origin of Graphitic Carbon and Pentlandite in Matrix Olivines in the Allende Meteorite. *Science*, **285**(5432), 1380–1382.
- Brearley, A. J., & Jones, R. H. 1998. *Chondritic meteorites*. In : *Planetary Materials*. In : Papike J.J. (ed.). *reviews in mineralogy*, vol. 36 edn. *Reviews in Mineralogy*, vol. 36.
- Brearley, A. J., Hutcheon, I. D., & Browning, L. 2001 (Mar.). Compositional Zoning and Mn-Cr Systematics in Carbonates from the Y791198 CM2 Carbonaceous Chondrite. *Page 1458 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 32.
- Brearley, Adrian J. 1997. Phyllosilicates in the matrix of the unique carbonaceous chondrite, LEW 85332 and possible implications for the aqueous alteration of CI chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **32**, 377–388.
- Brearley, A.J. 2006. The action of water. *Pages 587–623 of : Binzel, R.P., Lauretta, D.S., & McSween Jr, H.Y. (eds), Meteorites and the Early Solar System II*. Tucson : The University of Arizona Press.
- Bregman, Jesse D., Tielens, A. G. G. M., Witteborn, Fred C., Rank, David M., & Wooden, Diane. 1988. 3 micron spectrophotometry of Comet Halley - Evidence for water ice. *The Astrophysical Journal*, **334**(Nov.), 1044.
- Brett, R. ; Sato, M. 1984. Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 111–120.
- Briois, V. 2000. *Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination*. Tech. rept. ●.
- Brissaud, Olivier, Schmitt, Bernard, Bonnefoy, Nicolas, Douté, Sylvain, Rabou, Patrick, Grundy, Will, & Fily, Michel. 2004. Spectrogonio Radiometer for the Study of the Bidirectional Reflectance and Polarization Functions of Planetary Surfaces. 1. Design and Tests. *Applied Optics*, **43**(9), 1926.
- Brouder, C. 1990. Angular dependence of X-ray absorption spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2**(3), 701–738.
- Browning, L. B., & Bourcier, W. L. 1996 (Mar.). Tochilinite : A Sensitive Indicator of Alteration Conditions on the CM Asteroidal Parent Body. *Page 171 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 27.

-
- Browning, Lauren, McSween, Harry Y., & Zolensky, Michael E. 2000. On the origin of rim textures surrounding anhydrous silicate grains in CM carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(5), 1015–1023.
- Browning, Lauren B., McSween Jr., Harry Y., & Zolensky, Michael E. 1996. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(14), 2621–2633.
- Bullock, E. S., Gounelle, M., Grady, M. M., & Russell, S. S. 2002. Fe-Ni Sulphides in Tagish Lake and CI1 and CM2 Carbonaceous Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **37**(July), 27.
- Bullock, E. S., Grady, M. M., Gounelle, M., & Russell, S. S. 2007 (Mar.). Fe-Ni Sulphides as Indicators of Alteration in CM Chondrites. *Page 2057 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 38.
- Bullock, E.S., Gounelle, M., Lauretta, D.S., Grady, M.M., & Russell, S.S. 2005. Mineralogy and texture of Fe-Ni sulfides in CI1 chondrites : Clues to the extent of aqueous alteration on the CI1 parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(10), 2687–2700.
- Bunch, T. E., & Chang, S. 1980a. Carbonaceous chondrites-II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**(10), 1543–1577.
- Bunch, T.E., & Chang, S. 1980b. Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**(10), 1543–1577.
- Burbine, Thomas H. 1998. Could G-class asteroids be the parent bodies of the CM chondrites? *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(2), 253–258.
- Burger, P. V., & Brearley, A. J. 2005 (Mar.). Localized Chemical Redistribution During Aqueous Alteration in CR2 Carbonaceous Chondrites EET 87770 and EET 92105. *Page 2288 of : Mackwell, S., & Stansbery, E. (eds), 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 36.
- Burns, R. G., & Fisher, D. S. 1991. Clay Minerals in Carbonaceous Chondrites : Characterization by Cryogenic Mössbauer Spectroscopy. *LPI Contributions*, **773**, 23.
- Burns, Roger G. 2005. *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Burns, Roger G., & Fisher, Duncan S. 1994. Nanophase mixed-valence iron minerals in meteorites identified by cryogenic Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, **91**(1), 571–576.
- Bus, S.J., & Binzel, R.P. 2002. Phase II of the Small Main-Belt Asteroid Spectroscopic Survey A Feature-Based Taxonomy. *Icarus*, **158**(1), 146–177.
-

- Campbell, A. J., Zanda, B., Perron, C., Meibom, A., & Petaev, M. I. 2005 (Dec.). Origin and Thermal History of Fe-Ni Metal in Primitive Chondrites. *Page 407 of :* Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Reipurth, B. (eds), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, vol. 341.
- Carpenter, R. H., & Bailey, A. 1973. Application of Ro and Ar measurements to the study of pyrrhotite and troilite. *American Mineralogist*, **58**, 440–443.
- Chapman, Clark R. 1975. The Nature of Asteroids. *Scientific American*, **232**(1), 24–33.
- Chapman, Clark R. 1996. S-type asteroids, ordinary chondrites, and space weathering : The evidence from Galileo's fly-bys of Gaspra and Ida. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**(6), 699–725.
- Chapman, Clark R. 2004. SPACE WEATHERING OF ASTEROID SURFACES. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **32**(1), 539–567.
- Chapman, Clark R., & Salisbury, John W. 1973. Comparisons of meteorite and asteroid spectral reflectivities. *Icarus*, **19**(4), 507–522.
- Chizmadia, Lysa J., Rubin, Alan E., & Wasson, John T. 2002. Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO3 chondrites : Relationship to parent-body aqueous alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**(12), 1781–1796.
- Choi, Byeon-Gak, Krot, Alexander N., & Wasson, John T. 2000. Oxygen isotopes in magnetite and fayalite in CV chondrites Kaba and Mokoia. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(6), 1239–1248.
- Ciesla, F. J. 2009. Reconciling models of the solar nebula with the chondritic record. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, **73**(June), 226.
- Clark, B. E., Hapke, B., Pieters, C., & Britt, D. 2002. Asteroid Space Weathering and Regolith Evolution. *Asteroids III*, 585–599.
- Clark, Roger N. 1981. The spectral reflectance of water-mineral mixtures at low temperatures. *Journal of Geophysical Research*, **86**(B4), 3074.
- Clark, Roger N., & Mc Cord, Thomas B. 1980. The Galilean satellites : New near-infrared spectral reflectance measurements (0.65–2.5 μm) and a 0.325–5 μm summary. *Icarus*, **41**(3), 323–339.
- Clark, Roger N., King, Trude V. V., Klejwa, Matthew, Swayze, Gregg A., & Vergo, Norma. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, **95**(B8), 12653.
- Clayton, D. 2007 (Aug.). Handbook of Isotopes in the Cosmos. *In : Handbook of Isotopes in the Cosmos*, by Donald Clayton, Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2007.

-
- Clayton, R. N. 1993. Oxygen Isotopes in Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **21**(1), 115–149.
- Clayton, R. N., & McCrea, W. H. 1981. Isotopic Variations in Primitive Meteorites [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **303**(1477), 339–349.
- Clayton, R.N. 2003. Oxygen Isotopes in Meteorites. *Pages 129–142 of : Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
- Clayton, Robert N., & Mayeda, Toshiko K. 1984. The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **67**(2), 151–161.
- Clayton, Robert N., & Mayeda, Toshiko K. 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(13-14), 2089–2104.
- Clayton, Robert N., Onuma, Naoki, Grossman, Lawrence, & Mayeda, Toshiko K. 1977. Distribution of the pre-solar component in Allende and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **34**(2), 209–224.
- Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., & Mann, P. 2011. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 2. CM chondrites. *Icarus*, **216**(Nov.), 309–346.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., & Gaffey, M.J. 2012a. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 3. CR chondrites. *Icarus*.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., & Gaffey, M.J. 2012b. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites 4 : Aqueously altered and thermally metamorphosed meteorites. *Icarus*, **220**(2), 586–617.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., Mann, P., & Bell, J.F. 2012c. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 6. CV chondrites. *Icarus*, **221**(1), 328–358.
- Cochain, Benjamin. 2010. *Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus : études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels*. Ph.D. thesis, University Pierre et Marie Curie, Paris 6 (UPMC).
- Cody, George D., & Alexander, Conel M.O.'D. 2005. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(4), 1085–1097.
- Connolly, Harold C., Huss, Gary R., & Wasserburg, G.J. 2001. On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(24), 4567–4588.

- Cuzzi, Jeffrey N., Hogan, Robert C., Paque, Julie M., & Dobrovolskis, Anthony R. 2001. Size selective Concentration of Chondrules and Other Small Particles in Protoplanetary Nebula Turbulence. *The Astrophysical Journal*, **546**(1), 496–508.
- Cyr, K. 1998. Distribution and Evolution of Water Ice in the Solar Nebula : Implications for Solar System Body Formation. *Icarus*, **135**(2), 537–548.
- Davidson, J., Schrader, D. L., Busemann, H., Franchi, I. A., Connolly, H. C., Lauretta, D. S., Alexander, C. M. O., Verchovsky, A., Gilmour, M. A., Greenwood, R. C., & Grady, M. M. 2009. RBT 04133 : A New, Unusual Carbonaceous Chondrite. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **72**(Sept.), 5141.
- De Andrade, Vincent, Susini, Jean, Salomé, Murielle, Beraldin, Olivier, Rigault, Cecile, Heymes, Thomas, Lewin, Eric, & Vidal, Olivier. 2011. Submicrometer Hyperspectral X-ray Imaging of Heterogeneous Rocks and Geomaterials : Applications at the Fe K-Edge. *Analytical Chemistry*, **83**(11), 4220–4227.
- de Leuw, Simone, Rubin, Alan E., Schmitt, Axel K., & Wasson, John T. 2009. ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of carbonates in CM chondrites : Implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(24), 7433–7442.
- Delsemme, Armand H. 1998. The deuterium enrichment observed in recent comets is consistent with the cometary origin of seawater. *Planetary and Space Science*, **47**(1-2), 125–131.
- DeMeo, F.E., & Carry, B. 2013. The taxonomic distribution of asteroids from multi-filter all-sky photometric surveys. *Icarus*, **226**(1), 723–741.
- DeMeo, Francesca E., Binzel, Richard P., Slivan, Stephen M., & Bus, Schelte J. 2009. An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared. *Icarus*, **202**(1), 160 – 180.
- Dodson-Robinson, Sarah E., Willacy, Karen, Bodenheimer, Peter, Turner, Neal J., & Beichman, Charles A. 2009. Ice lines, planetesimal composition and solid surface density in the solar nebula. *Icarus*, **200**(2), 672–693.
- Dufresne, E.R., & Anders, Edward. 1962. On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **26**(11), 1085–1114.
- Dyar, M. D., Delaney, J. S., & Sutton, S. R. 2000 (Mar.). Advances in Interpretation of Fe XANES Pre-Edge Spectra, and Resultant Improvements in Microanalysis of Ferric/Ferrous Ratios on Thin Sections. *Page 1337 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 31.
- Eeckhout, S., Bolfan-Casanova, Nathalie, Mccammon, Catherine, Klemme, S., & Amiguet, A. 2007. XANES study of the oxidation state of Cr in lower mantle phases : Periclase and magnesium silicate perovskite. *The American Mineralogist*, **92**(5-6), 966–972.

- Endress, M., & Bischoff, A. 1993. Mineralogy, Degree of Brecciation, and Aqueous Alteration of CI Chondrites Orgueil, Ivuna, and Alais. *Meteoritics*, **28**(July), 345–346.
- Endress, M., Keil, K., Bischoff, A., Spettel, B., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1994. Origin of dark clasts in the ACFER 059/El Djouf 001 CR2 chondrite. *Meteoritics*, **29**(Jan.), 26–40.
- Endress, Magnus, & Bischoff, Adolf. 1996. Carbonates in CI chondrites : Clues to parent body evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(3), 489–507.
- Eugster, O., Herzog, G. F., Marti, K., & Caffee, M. W. 2006. Irradiation Records, Cosmic-Ray Exposure Ages, and Transfer Times of Meteorites. *Pages 829–851 of* : Lauretta, D. S., & McSween, H. Y. (eds), *Meteorites and the Early Solar System II*.
- Farges, François, Lefrère, Yannick, Rossano, Stéphanie, Berthereau, Anne, Calas, Georges, & Brown, Gordon E. 2004. The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **344**(3), 176–188.
- Fisher, D. E. 1962. Meteoritics. (Book Reviews : Meteorites). *Science*, **138**(Nov.), 887–888.
- Fleet, M. E., Liu, X., Harmer, S. L., & King, P. L. 2005. SULFUR K-EDGE XANES SPECTROSCOPY : CHEMICAL STATE AND CONTENT OF SULFUR IN SILICATE GLASSES. *The Canadian Mineralogist*, **43**(5), 1605–1618.
- Floss, Christine, & Stadermann, Frank. 2009. Auger Nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(8), 2415–2440.
- Fornasier, S., Lazzarin, M., Barbieri, C., & Barucci, M. A. 1999. Spectroscopic comparison of aqueous altered asteroids with CM2 carbonaceous chondrite meteorites. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, **135**(1), 65–73.
- Fornasier, S., Lantz, C., Barucci, M.A., & Lazzarin, M. 2014. Aqueous alteration on main belt primitive asteroids : Results from visible spectroscopy. *Icarus*, **233**(0), 163–178.
- Fredriksson, K., & Kerridge, J. F. 1988. Carbonates and sulfates in CI chondrites - Formation by aqueous activity on the parent body. *Meteoritics*, **23**(Mar.), 35–44.
- Fujiya, W, Sugiura, N, Ichimura, K, Takahata, N, & Sano, Y. 2010. Mn-Cr Ages of Carbonates in Murchison and ALH 83100 CM Chondrites. *Lunar Planet. Sci*, **41**, #1644 (abstr.).
- Fujiya, Wataru, Sugiura, Naoji, Sano, Yuji, & Hiyagon, Hajime. 2013. Mn–Cr ages of dolomites in CI chondrites and the Tagish Lake ungrouped carbonaceous chondrite. *Earth and Planetary Science Letters*, **362**(0), 130–142.
- Gaffey, M., Burbine, T., & Binzel, R. 1993. Asteroid spectroscopy : Progress and perspectives. *Meteoritics*, **28**, 161–187.

- Gaffey, M. J., Bell, J. F., & Cruikshank, D. P. 1989. Reflectance spectroscopy and asteroid surface mineralogy. *Pages 98–127 of : Binzel, R. P., Gehrels, T., & Matthews, M. S. (eds), Asteroids II.*
- Galoisy, L, Calas, G, & Arrio, M.A. 2001. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses : structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, **174**(1-3), 307–319.
- Garenne, A., Beck, P., Montes-Hernandez, G., Chiriack, R., Toche, F., Quirico, E., Bonal, L., & Schmitt, B. 2014. The abundance and stability of “water” in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **137**(July), 93–112.
- Gastineau-Lyons, Heather K., McSween, Harry Y., & Gaffey, Michael J. 2002. A critical evaluation of oxidation *versus* reduction during metamorphism of L and LL group chondrites, and implications for asteroid spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**(1), 75–89.
- Gilmour, I. 2003. Structural and Isotopic Analysis of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites. *Pages 269–290 of : Treatise on Geochemistry.* Elsevier.
- Gooding, J. L., Mayeda, T. K., Clayton, R. N., Keil, K., Fukuoka, T., & Schmitt, R. A. 1982 (Mar.). Oxygen Isotopic Compositions of Chondrules in Unequilibrated Chondrites : Further Petrological Interpretations. *Pages 271–272 of : Lunar and Planetary Science Conference.* Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 13.
- Gooding, James L. 1986. Clay-mineraloid weathering products in Antarctic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**(10), 2215–2223.
- Gooding, James L., Keil, Klaus, Fukuoka, Takaaki, & Schmitt, Roman A. 1980. Elemental abundances in chondrules from unequilibrated chondrites : Evidence for chondrule origin by melting of pre-existing materials. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**(1), 171–180.
- Gounelle, M., Engrand, C., Bland, P. A., Alard, O., Zolensky, M. E., Russell, S. S., & Duprat, J. 2003. The Hydrogen Isotopic Composition of Fossil Micrometeorites : Implications for the Origin of Water on Earth. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **38**(July), 5246.
- Gounelle, Matthieu, & Zolensky, Michael E. 2001. A Terrestrial Origin for Sulfate Veins in CI1 Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**, 1321–1329.
- Grossman, J. N. 1994. The Meteoritical Bulletin, no. 76, 1994 January : The U.S. Antarctic Meteorite Collection. *Meteoritics*, **29**(Jan.), 100–143.
- Grossman, Jeffrey N. 1988. Formation of chondrules. *Meteorites and the early solar system*, **1**, 680–696.
- Grossman, Jeffrey N., Alexander, Conel M. O’D., Wang, Jianhua, & Brearley, Adrian J. 2000. Bleached chondrules : Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(3), 467–486.

-
- Grossman, Lawrence, & Larimer, John W. 1974. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics*, **12**(1), 71.
- Grossman, Lawrence, & Olsen, Edward. 1974. Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**(1), 173–187.
- Guimon, R. K., Symes, S. J. K., Sears, D. W. G., & Benoit, P. H. 1995. Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII : The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics*, **30**(Nov.), 704.
- Guo, Weifu, & Eiler, John 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.
- Hahn, James E., Scott, Robert A., Hodgson, Keith O., Doniach, Sebastian, Desjardins, Sylvia R., & Solomon, Edward I. 1982. Observation of an electric quadrupole transition in the X-ray absorption spectrum of a Cu(II) complex. *Chemical Physics Letters*, **88**(6), 595–598.
- Hanowski, Nicolaus P., & Brearley, Adrian J. 2000. Iron-rich aureoles in the CM carbonaceous chondrites Murray, Murchison, and Allan Hills 81002 : Evidence for *in situ* aqueous alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(6), 1291–1308.
- Hanowski, Nicolaus P., & Brearley, Adrian 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.
- Hapke, Bruce. 1981. Bidirectional reflectance spectroscopy : 1. Theory. *Journal of Geophysical Research*, **86**(B4), 3039.
- Hapke, Bruce. 2012. *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. 2nd ed edn. Cambridge, UK ; New York : Cambridge University Press.
- Harju, Ellen R., Rubin, Alan E., Ahn, Insu, Choi, Byeon-Gak, Ziegler, Karen, & Wasson, John T. 2014. Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **139**(Aug.), 267–292.
- Hazemann, Jean-Louis, Proux, Olivier, Nassif, Vivian, Palancher, Hervé, Lahera, Eric, Da Silva, Cécile, Braillard, Aurélien, Testemale, Denis, Diot, Marie-Ange, Alliot, Isabelle, Del Net, William, Manceau, Alain, Gélébart, Frédéric, Morand, Marc, Dermigny, Quentin, & Shukla, Abhay. 2009. High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline. *Journal of Synchrotron Radiation*, **16**(2), 283–292.
- Herbert, Floyd, & Sonett, Charles P. 1979. Electromagnetic heating of minor planets in the early solar system. *Icarus*, **40**(3), 484–496.

- Herr, W., & Skerra, B. 1969. Mössbauer Spectroscopy Applied to the Classification of Stone Meteorites. *Pages 106–122 of* : Millman, Peter M. (ed), *Meteorite Research*. Astrophysics and Space Science Library, vol. 12. Springer Netherlands.
- Hewins, Roger H. 1997. CHONDRULES. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **25**(1), 61–83.
- Hewins, Roger H., Bourot-Denise, Michèle, Zanda, Brigitte, Leroux, Hugues, Barrat, Jean-Alix, Humayun, Munir, Göpel, Christa, Greenwood, Richard C., Franchi, Ian A., Pont, Sylvain, Lorand, Jean-Pierre, Cournède, Cécile, Gattacceca, Jérôme, Rochette, Pierre, Kuga, Maïa, Marrocchi, Yves, & Marty, Bernard. 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **124**(Jan.), 190–222.
- Heyse, John V. 1978. The metamorphic history of LL-group ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **40**(3), 365–381.
- Hinton, Richard W, Davis, Andrew M, Scatena-Wachel, Debra E, Grossman, Lawrence, & Draus, Ronald J. 1988. A chemical and isotopic study of hibonite-rich refractory inclusions in primitive meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**(11), 2573–2598.
- Hiroi, Takahiro, Zolensky, Michael E., Pieters, Carlé M., & Lipschutz, Michael E. 1996. Thermal metamorphism of the C, G, B, and F asteroids seen from the 0.7 μm , 3 μm , and UV absorption strengths in comparison with carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**(3), 321–327.
- 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 and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(15), 4576–4589.
- Howard, K.T., Benedix, G.K., Bland, P.A., & Cressey, G. 2010. Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(17), 5084–5097.
- Howard, K.T., Benedix, G.K., Bland, P.A., & Cressey, G. 2011. Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD) : Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(10), 2735–2751.
- Hsieh, H. H. 2006. A Population of Comets in the Main Asteroid Belt. *Science*, **312**(5773), 561–563.
- Hua, Xin, & Buseck, Peter R. 1995. Fayalite in the Kaba and Mokoia carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(3), 563–578.
- Huss, Gary R., Keil, Klaus, & Taylor, G.J. 1981. The matrices of unequilibrated ordinary chondrites : Implications for the origin and history of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**(1), 33–51.

- Huss, Gary R., Lewis, Roy S., & Hemkin, Sheryl. 1996. The “normal planetary” noble gas component in primitive chondrites : Compositions, carrier, and metamorphic history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(17), 3311–3340.
- Hutchison, R., Alexander, C.M.O., & barber, D.J. 1987. The Semarkona meteorite : First recorded occurrence of smectite in an ordinary chondrite, and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(7), 1875–1882.
- Hyman, M., & Rowe, M. W. 1983. Magnetite in CI chondrites. *Journal of Geophysical Research*, **88**(S02), A736.
- Ingrin, Jannick, Latrous, Khellil, Doukhan, Jean-Claude, & Doukhan, Nicole. 1989. Water in diopside : an electron microscopy and infrared spectroscopy study. *European Journal of Mineralogy*, **1**(3), 327–342.
- Jarosewich, E. 1990. Chemical-analyses of meteorites - a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, **25**(4), 323–337.
- Johnston, W. D. 1965. Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, **48**(4), 184–190.
- Joly, Y. 2001. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, **63**(Mar), 125120.
- Jones, R. H., Lee, T., Connolly, Jr., H. C., Love, S. G., & Shang, H. 2000. Formation of Chondrules and CAIs : Theory VS. Observation. *Protostars and Planets IV*, May, 927.
- Jones, T., Lebofsky, L., Lewis, J., & Marley, M. 1990. The composition and origin of the C, P, and D asteroids : Water as a tracer of thermal evolution in the outer belt. *Icarus*, **88**, 172–192.
- Kallemeyn, Gregory W., Rubin, Alan E., & Wasson, John T. 1994. The compositional classification of chondrites : VI. The CR carbonaceous chondrite group. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(13), 2873–2888.
- Keil, K., StöFfler, D., Love, S. G., & Scott, E. R. D. 1997. Constraints on the role of impact heating and melting in asteroids. *Meteoritics & Planetary Science*, **32**(3), 349–363.
- Keller, L. P., & Buseck, P. R. 1990 (Mar.). Aqueous Alteration Products in CV3 and CO3 Carbonaceous Chondrite Meteorites : Phyllosilicates. *Page 619 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 21.
- Keller, L. P., & Buseck, P. R. 1991. Calcic micas in the allende meteorite - evidence for hydration reactions in the early solar nebula. *Science*, **252**(5008), 946–949.
- Keller, L. P., Thomas, K. L., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Dehart, J. M., & McKay, D. S. 1994. Aqueous alteration of the Bali CV3 chondrite - evidence from mineralogy, mineral chemistry, and oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(24), 5589–5598.

- Kerridge, J. 1993. What Can Meteorites Tell Us about Nebular Conditions and Processes during Planetesimal Accretion? *Icarus*, **106**(1), 135–150.
- 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., & Bunch, T. E. 1979. *Aqueous activity on asteroids - Evidence from carbonaceous meteorites*. Pages 745–764.
- Kerridge, J. F., & MacDougall, J. D. 1976. Mafic silicates in the Orgueil carbonaceous meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, **29**(Mar.), 341–348.
- Kerridge, J. F., & Matthews, M. S. 1988. *Meteorites and the early solar system*.
- Kita, N. T., Huss, G. R., Tachibana, S., Amelin, Y., Nyquist, L. E., & Hutcheon, I. D. 2005 (Dec.). Constraints on the Origin of Chondrules and CAIs from Short-lived and Long-Lived Radionuclides. *Page 558 of :* Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Reipurth, B. (eds), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, vol. 341.
- Klein, Frieder, Bach, Wolfgang, Jöns, Niels, McCollom, Tom, Moskowitz, Bruce, & Berquó, Thelma. 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(22), 6868–6893.
- Koblitz, J. 2003. *METbase 6.0, Meteorite data retrieval software, CD-ROM*. Tech. rept. ●.
- Krebsz, M., Garenne, A., Quirico, E., Bonal, L., Beck, P., Vuitton, V., Thissen, R., Flandinet, L., Schmitt, B., & Kereszturi, A. 2013. New Insights into the Composition of Wax-Like Materials in Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **76**(Sept.), 5131.
- Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Zolensky, M. E. 1995. Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites : Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics*, **30**(Nov.), 748.
- Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Zolensky, M. E. 1997. Origin of fayalitic olivine rims and lath-shaped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, **32**(1), 31–49.
- Krot, Alexander N., Petaev, Michael I., Scott, Edward R. D., Choi, Byeon-Gak, Zolensky, Michael E., & Keil, Klaus. 1998. Progressive alteration in CV3 chondrites : More evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(5), 1065–1085.
- Krot, Alexander N., Meibom, Anders, Weisberg, Michael K., & Keil, Klaus. 2002. The CR chondrite clan : Implications for early solar system processes. *Meteoritics & Planetary Science*, **37**(11), 1451–1490.

- Krot, A.N., Keil, K., Scott, E.R.D., Goodrich, C.A., & Weisberg, M.K. 2007. Classification of meteorites. *In : Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
- Krot, A.N., Amelin, Y., Bland, P., Ciesla, F.J., Connelly, J., Davis, A.M., Huss, G.R., Hutcheon, I.D., Makide, K., Nagashima, K., Nyquist, L.E., Russell, S.S., Scott, E.R.D., Thrane, K., Yurimoto, H., & Yin, Q.-Z. 2009. Origin and chronology of chondritic components : A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**(17), 4963–4997.
- Kuebler, Karla E., McSween, Harry Y., Carlson, William D., & Hirsch, David. 1999. Sizes and Masses of Chondrules and Metal–Troilite Grains in Ordinary Chondrites : Possible Implications for Nebular Sorting. *Icarus*, **141**(1), 96–106.
- Kung, Chun-Chan, & Clayton, Robert N. 1978. Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **38**(2), 421–435.
- Larimer, John W. 1968. Experimental studies on the system Fe-MgO-SiO₂-O₂ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**(11), 1187–1207.
- Larson, H. P., Fink, U., Treffers, R., & Gautier, Iii, T. N. 1975. Detection of water vapor on Jupiter. *The Astrophysical Journal*, **197**(May), L137.
- Latimer, W.M. 1952. *Oxidation Potentials*. Prentice-Hall Chemistry Series. Prentice-Hall.
- Lauretta, D. S., Lodders, K., & Fegley, B. 1998. Kamacite sulfurization in the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(4), 821–833.
- Lauretta, Dante S, Hua, Xin, & Buseck, Peter R. 2000. Mineralogy of fine-grained rims in the alh 81002 cm chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(19), 3263–3273.
- Lauretta, Dante S., Buseck, Peter R., & Zega, Thomas J. 2001. Opaque minerals in the matrix of the Bishunpur (LL3.1) chondrite : constraints on the chondrule formation environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(8), 1337–1353.
- Lebofsky, L, Feierberg, M., Tokunaga, A., Larson, H., & Johnson, J. 1981. The 1.7-4.2 μm spectrum of asteroid 1 Ceres : Evidence for structural water in clay minerals. *Icarus*, **48**, 453–459.
- Lebofsky, L. A. 1978. Asteroid 1 Ceres : Evidence for water of hydration. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **182**, 17–21.
- Lewis, John S. 1972. Low temperature condensation from the solar nebula. *Icarus*, **16**(2), 241–252.
- Lindgren, P., Lee, M. R., & Sofe, M. 2012 (Mar.). Evidence for Multiple Fluid Pulses in the CM1 Carbonaceous Chondrite Parent Body. *Page 1949 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 43.

- Lodders, Katharina. 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*, **591**(2), 1220–1247.
- Logan, L. M., Hunt, G. R., & Salisbury, J. W. 1975. The use of mid-infrared spectroscopy in remote sensing of space targets. *Pages 117–142 of : Infrared Raman Spectrosc. Lunar Terr. Miner., p. 117 - 142.*
- Lunine, J. I. 2006. *Origin of Water Ice in the Solar System*. Pages 309–319.
- Macdougall, J. D., Lugmair, G. W., & Kerridge, J. F. 1984. Early Solar System aqueous activity : Sr isotope evidence from the Orgueil CI meteorite. *Nature*, **307**(5948), 249–251.
- Malysheva, T. V. 1994. Mossbauer study of redox processes in the evolution of chondrites. *Mineralogical Magazine*, **58**(1), 151–158.
- Manian, Samuel H., Urey, Harold C., & Bleakney, Walker. 1934. An Investigation of the Relative Abundance of the Oxygen Isotopes O^{16} : O^{18} in Stone Meteorites. *Journal of the American Chemical Society*, **56**(12), 2601–2609.
- McCord, T. B., Adams, J. B., & Johnson, T. V. 1970. Asteroid Vesta : Spectral Reflectivity and Compositional Implications. *Science*, **168**(3938), 1445–1447.
- McCoy, Timothy J., Scott, Edward R.D., Jones, Rhian H., Keil, Klaus, & Taylor, G. Jeffrey. 1991. Composition of chondrule silicates in LL3-5 chondrites and implications for their nebular history and parent body metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**(2), 601–619.
- McMillan, P.F., & Remmele, R. L.JR. 1986. Hydroxyl sites in SiO_2 glass : a note on infrared and Raman spectra. *The American mineralogist*, **71**(5-6), 772–778. eng.
- McSween, Jr., H. Y. 1985. Constraints on chondrule origin from petrology of isotopically characterized chondrules in the Allende meteorite. *Meteoritics*, **20**(Sept.), 523–539.
- McSween, Jr., H. Y., Sears, D. W. G., & Dodd, R. T. 1988. Thermal metamorphism. *Pages 102–113 of : Kerridge, J. F., & Matthews, M. S. (eds), Meteorites and the Early Solar System.*
- McSween, Jr., H. Y., Ghosh, A., & Weidenschilling, S. J. 2002a. Accounting for the Thermal Structure of the Asteroid Belt : Where are We Now? *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **37**(July), 98.
- McSween, Jr., H. Y., Ghosh, A., Grimm, R. E., Wilson, L., & Young, E. D. 2002b. Thermal Evolution Models of Asteroids. *Asteroids III*, 559–571.
- McSween, Harry Y. 1977. Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**(12), 1777–1790.
- McSween, Harry Y. 1979. Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Reviews of Geophysics*, **17**(5), 1059.

- McSween, Harry Y. 1987. Aqueous alteration in carbonaceous chondrites : Mass balance constraints on matrix mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(9), 2469–2477.
- McSween, Harry Y., & Labotka, Theodore C. 1993. Oxidation during metamorphism of the ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(5), 1105–1114.
- McSween, Harry Y., & Richardson, Steven M. 1977. The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**(8), 1145–1161.
- McSween Jr, Harry Y. 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(11), 1761–1770.
- Menzies, O. N., Bland, P. A., Berry, F. J., & Cressey, G. 2005. A Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction study of ordinary chondrites : Quantification of modal mineralogy and implications for redox conditions during metamorphism. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**(7), 1023–1042.
- Metzler, K., Bischoff, A., & Stöffler, D. 1992. Accretionary dust mantles in CM chondrites : Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(7), 2873–2897.
- Michel, P., Benz, W., & Richardson, D. C. 2003. Disruption of fragmented parent bodies as the origin of asteroid families. *Nature*, **421**(Feb.), 608–611.
- Miller, Gregory H., Rossman, George R., & Harlow, George E. 1987. The natural occurrence of hydroxide in olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, **14**(5), 461–472.
- Morbidelli, A. 2001. Origin and evolution of Near Earth Asteroids. *Pages 289–302 of : Marov, M. Y., & Rickman, H. (eds), Astrophysics and Space Science Library. Astrophysics and Space Science Library, vol. 261.*
- 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.
- Morlok, Andreas, Bischoff, Addi, Stephan, Thomas, Floss, Christine, Zinner, Ernst, & Jessberger, Elmar K. 2006. Brecciation and chemical heterogeneities of CI chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(21), 5371–5394.
- Nakato, A., Brearley, A. J., Nakamura, T., Noguchi, T., Ahn, I., Lee, J. I., Matsuoka, M., & Sasaki, S. 2013. PCA 02012 : A Unique Thermally Metamorphosed Carbonaceous Chondrite. *Lunar Planet. Sci.*, **44**, #2708 (abstr.).
- Nelson, M. L., Britt, D. T., & Lebofsky, L. A. 1993. *Review of asteroid compositions*. Pages 493–522.
- Noguchi, T. 1994. Petrology and mineralogy of the Coolidge meteorite (CV4). In : Proc. NIPR Symp. *Antarct. Meteorit*, **7**, 42–72.

- Olsen, Edward J., & Bunch, T.E. 1984. Equilibration temperatures of the ordinary chondrites : A new evaluation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(6), 1363–1365.
- Orthous-Daunay, F.-R., Quirico, E., Beck, P., Brissaud, O., Dartois, E., Pino, T., & Schmitt, B. 2013. Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus*, **223**(1), 534–543.
- Palme, H. 2000. Are There Chemical Gradients in the Inner Solar System? *Page 237 of* : Benz, W., Kallenbach, R., & Lugmair, G. W. (eds), *From Dust to Terrestrial Planets*.
- Palme, H. 2001. Chemical and isotopic heterogeneity in protosolar matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **359**(1787), 2061–2075.
- Palme, Herbert, & Fegley, Bruce. 1990. High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*, **101**(2-4), 180–195.
- Parratt, L.G. 1959. •. *Rev. Mod. Phys.*, **31**.
- Patterson, Claire. 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **10**(4), 230–237.
- Patterson, Claire C. 1955. The Pb207/Pb206 ages of some stone meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**(3-4), 151–153.
- Perronnet, M., Berger, G., Zolensky, M. E., Toplis, M. J., Kolb, V. M., & Bajadic, M. 2007. The aqueous alteration of CR chondrites : Experiments and geochemical modeling. *Lunar Planet. Sci.*, **57**, #1338 (abstr.).
- Pieters, C M, & McFadden, L A. 1994. Meteorite and Asteroid Reflectance Spectroscopy : Clues to Early Solar System Processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **22**(1), 457–497.
- Pieters, C. M., Taylor, L. A., Noble, S. K., Keller, L. P., Hapke, B., Morris, R. V., Allen, C. C., McKay, D. S., & Wentworth, S. 2000. Space weathering on airless bodies : Resolving a mystery with lunar samples. *Meteoritics and Planetary Science*, **35**(Sept.), 1101–1107.
- Pommerol, A. 2009. *Hydratation minérale à la surface de mars : Caractérisation spectroscopique, thermodynamique et application à la télédétection*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Pommerol, Antoine, & Schmitt, Bernard. 2008a. Strength of the H₂O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of measurement geometry. *Journal of Geophysical Research*, **113**(E12).

-
- Pommerol, Antoine, & Schmitt, Bernard. 2008b. Strength of the H₂O near-infrared absorption bands in hydrated minerals : Effects of particle size and correlation with albedo. *Journal of Geophysical Research*, **113**(E10).
- Prantzos, N., Aubert, O., & Audouze, J. 1996. Evolution of the carbon and oxygen isotopes in the Galaxy. *A&A*, **309**(May), 760–774.
- Prinn, R.G., & Fegley, B.J. 1989. Solar nebula chemistry : Origin of planetary, satellite, and cometary volatile. *Pages 78–136 of : Atreya, S.K., Pollack, J.B., & Mathews, M.S. (eds), Planetary and satellite atmospheres : origin and evolution.* Tucson, AZ : The University of Arizona Press.
- Prinz, M., Weisberg, M. K., Brearley, A., Grady, M. M., Pillinger, C., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1992. LEW85332 : A C2 Chondrite in the CR Clan. *Meteoritics*, **27**(July), 278.
- Proux, O, Biquard, X, Lahera, E, Menthonnex, J-J, Prat, A, Ulrich, O, Soldo, Y, Trévisson, P, Kapoujyan, G, Perroux, G, Taunier, P, Grand, D, Jeantet, P, Deleglise, M, Roux, J-P, & Hazemann, J-L. 2005. FAME : a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta*, **2005**(T115), 970.
- Quirico, E., Orthous-Daunay, F. R., Beck, P., Bonal, L., Briani, G., Bourot-Denise, M., Montagnac, G., Dobrica, E., Engrand, C., Charon, E., Rouzaud, J. N., & Gounelle, M. 2011. Pre-Accretion Heterogeneity of Organic Matter in Types 1 and 2 Chondrites.
- Quirico, E., Garenne, A., Beck, P., Flandinet, L., Bonal, L., & Montagnac, G. 2013. Collisions-induced thermal metamorphism in Cm chondrites as revealed by organic matter. *76 th Annual Meeting of the Meteoritical-Society*, #5132 (abstr.).
- Quirico, Eric, Raynal, Pierre-Ivan, & Bourot-Denise, Michèle. 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **38**(5), 795–811.
- Quirico, Eric, Orthous-Daunay, François-Régis, Beck, Pierre, Bonal, Lydie, Brunetto, Rosario, Dartois, Emmanuel, Pino, Thomas, Montagnac, Gilles, Rouzaud, Jean-Noël, Engrand, Cécile, & Duprat, Jean. 2014. Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites : New clues, new questions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **136**(July), 80–99.
- Randall, Clayton R., Shu, Lijin, Chiou, Yu-Min, Hagen, Karl S., Ito, Masami, Kitajima, Nobumasa, Lachicotte, Rene J., Zang, Yan, & Que, Lawrence. 1995. X-ray Absorption Pre-Edge Studies of High-spin Iron(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, **34**(5), 1036–1039.
- Ravel, B., & Newville, M. 2005. *ATHENA* , *ARTEMIS* , *HEPHAESTUS* : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**(4), 537–541.

BIBLIOGRAPHIE

- Rivkin, A. S., & Davies, J. K. 2002 (Mar.). Calculated Water Concentrations on C-Class Asteroids. *Page 1414 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 33.
- Rivkin, A.S., Howell, E.S., Lebofsky, L.A., Clark, B.E., & Britt, D.T. 2000. The Nature of M-Class Asteroids from 3- μm Observations. *Icarus*, **145**(2), 351–368.
- Roe, A. L., Schneider, D. J., Mayer, R. J., Pyrz, J. W., Widom, J., & Que, L. 1984. X-ray absorption spectroscopy of iron-tyrosinate proteins. *Journal of the American Chemical Society*, **106**(6), 1676–1681.
- Rowe, Marvin W., Clayton, Robert N., & Mayeda, Toshiko K. 1994. Oxygen isotopes in separated components of CI and CM meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(23), 5341–5347.
- Rubin, A. 1995. Petrologic Evidence for Collisional Heating of Chondritic Asteroids. *Icarus*, **113**(1), 156–167.
- Rubin, A.E., Trigo-Rodriguez, J.M., Huber, H., & Wasson, J.T. 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *GCA*.
- Rubin, Alan E. 2002. Post-shock annealing of Miller Range 99301 (LL6) : Implications for impact heating of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(18), 3327–3337.
- Rubin, Alan E. 2004. Postshock annealing and postannealing shock in equilibrated ordinary chondrites : implications for the thermal and shock histories of chondritic asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(3), 673–689.
- Rubin, Alan E, Sailer, Alan L, & Wasson, John T. 1999. Troilite in the chondrules of type-3 ordinary chondrites : implications for chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(15), 2281–2298.
- Sawyer, S. R. 1991. *A High-Resolution CCD Spectroscopic Survey of Low-Albedo Main Belt Asteroids*. Ph.D. thesis, THE UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN.
- Saxena, S. K. 1976. Entropy Estimates for Some Silicates at 298 K from Molar Volumes. *Science*, **193**(4259), 1241–1242.
- Schrader, Devin L., Franchi, Ian A., Connolly, Harold C., Greenwood, Richard C., Lauretta, Dante S., & Gibson, Jenny M. 2011. The formation and alteration of the Renazzo-like carbonaceous chondrites I : Implications of bulk-oxygen isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(1), 308–325.
- Schreiber, H. D., Kozak, S. J., & McManus, K. K. 1986 (Mar.). Oxygen Diffusion and Redox Kinetics in a Geochemical Melt System. *Pages 773–774 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 17.

- Scott, E. R. D., & Krot, A. N. 2005 (Dec.). Chondritic Meteorites and the High-Temperature Nebular Origins of Their Components. *Page 15 of :* Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Reipurth, B. (eds), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Astronomical Society of the Pacific Conference Series, vol. 341.
- Scott, E. R. D., Barber, D. J., Alexander, C. M., Hutchinson, R., & Peck, J. A. 1988. Primitive material surviving in chondrites - Matrix. Meteorites and the Early Solar System. *Pages 718–745 of :* Kerridge, J. F., & Matthews, M. S. (eds), *Meteorites and the Early Solar System*.
- Scott, Edward R. D., & Krot, Alexander N. 2001. Oxygen isotopic compositions and origins of calcium-aluminum-rich inclusions and chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**(10), 1307–1319.
- Scott, Edward R.D., Keil, Klaus, & Stöffler, Dieter. 1992. Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(12), 4281–4293.
- Sears, D. W. G., & Dodd, R. T. 1988. *Overview and classification of meteorites*. Pages 3–31.
- Sears, Derek W. G. 2004. *The Origin of Chondrules and Chondrites*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Shu, F. H., Najita, J. R., Shang, H., & Li, Z.-Y. 2000. X-Winds Theory and Observations. *Protostars and Planets IV*, May, 789–814.
- Shulman, R.G., Yafet Y. Eisenberger P., & Blumberg, W.E. 1976. interpretation of x-ray absorption edges in iron compounds and proteins. *Proceedings of the National Academy of Science*, **75**, 1384–1388.
- Singer, Robert B., & Roush, Ted L. 1985. Effects of temperature on remotely sensed mineral absorption features. *Journal of Geophysical Research*, **90**(B14), 12434.
- Skinner, W. R., & Leenhouts, J. M. 1993 (Mar.). Size distributions and aerodynamic equivalence of metal chondrules and silicate chondrules in ACFER 059. *Pages 1315–1316 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 24.
- Starukhina, L. V. 2002 (Nov.). 3- μ m light absorption by hydroxyl of solar wind origin and the prospects for water detection on asteroids with NIR spectroscopy. *Pages 513–516 of :* Warmbein, B. (ed), *Asteroids, Comets, and Meteors : ACM 2002*. ESA Special Publication, vol. 500.
- Stöhr, Joachim. 1992. Principles, Techniques, and Instrumentation of NEXAFS. *Pages 114–161 of : NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences, vol. 25. Springer Berlin Heidelberg.
- Stöffler, D., Keil, K., & Scott, E. R. D. 1991. Proposal for a revised petrographic shock classification of chondrites. *Meteoritics*, **26**(Dec.), 398.

- Stöffler, D., Keil, K., & Scott, E. R. D. 1992. Shock classification of ordinary chondrites : new data and interpretations. *Meteoritics*, **27**(July), 292–293.
- Sutton, S., Cloutis, E. A., & Alexander, C. M. O. 2013 (Mar.). The Valence State of Fe and the Origin of Water in Chondrites. *Page 2357 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 44.
- Tedesco, E. F. 1992. Archiving asteroid photometric data. *Highlights of Astronomy*, **9**, 719.
- Tholen, D. J. 1984. Asteroid taxonomy from cluster analysis of photometry. *In : Tucson : University of Arizona, 1984*.
- Tomeoka, K., & Buseck, P. 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites : Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmo. Acta*, **49**, 2149–2163.
- Tomeoka, Kazushige. 1990. Phyllosilicate veins in a CI meteorite : evidence for aqueous alteration on the parent body. *Nature*, **345**(6271), 138–140.
- Tomeoka, Kazushige, & Buseck, Peter R. 1990. Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite : Evidence for aqueous alteration in an oxidizing environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(6), 1745–1754.
- Tomeoka, Kazushige, McSween, Harry Y., & Buseck, Peter R. 1989. Mineralogical alteration of CM carbonaceous chondrites : A review. *Antarctic Meteorite Research*, **2**, 221.
- Tomeoka, Kazushige, Yamahana, Yasuhiro, & Sekine, Toshimori. 1999. Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(21), 3683–3703.
- Tomioka, Naotaka, Tomeoka, Kazushige, Nakamura-Messenger, Keiko, & Sekine, Toshimori. 2007. Heating effects of the matrix of experimentally shocked Murchison CM chondrite : Comparison with micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, **42**(1), 19–30.
- Tonui, E. K., Zolensky, M. E., Hiroi, T., Wang, M.-S., & Lipschutz, M. E. 2002 (Mar.). Petrographic, Chemical and Spectroscopic Data on Thermally Metamorphosed Carbonaceous Chondrites. *Page 1288 of : Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 33.
- Tonui, E. K., Zolensky, M. E., Lipschutz, M. E., Wang, M. S., & Nakamura, T. 2003. Yamato 86029 : Aqueously altered and thermally metamorphosed CI-like chondrite with unusual textures. *Meteoritics and Planetary Science*, **38**(Feb.), 269–292.
- Toppani, Alice, Robert, Francois, Libourel, Guy, de Donato, Philippe, Barres, Odile, d’Hendecourt, Louis, & Ghanbaja, Jaafar. 2005. A /‘dry/’ condensation origin for circumstellar carbonates. *Nature*, **437**(7062), 1121–1124.

-
- Trigo-Rodríguez, J. M., & Rubin, A. E. 2006 (Mar.). Evidence for Parent-Body Aqueous Flow in the MET 01070 CM Carbonaceous Chondrite. *Page 1104 of :* Mackwell, S., & Stansbery, E. (eds), *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 37.
- Trigo-Rodríguez, Josep M., Rubin, Alan E., & Wasson, John T. 2006. Non-nebular origin of dark mantles around chondrules and inclusions in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(5), 1271–1290.
- Urey, Harold C., & Craig, Harmon. 1953. The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**(1-2), 36–82.
- Valley, J.W. 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. *Mineralogy and Geochemistry*, **16**, 445–4489.
- Van Dishoeck, Ewine F., & Black, John H. 1988. The photodissociation and chemistry of interstellar CO. *The Astrophysical Journal*, **334**(Nov.), 771.
- Van Schmus, W.R., & Hayes, J.M. 1974. Chemical and petrographic correlations among carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**(1), 47–64.
- Van Schmus, W.R., & Wood, J.A. 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**(5), 747–765.
- Vaughan, David J. 1978. *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge earth science series. Cambridge [Eng.]; New York : Cambridge University Press.
- Vdovykin, G.P. 1970. *Carbonaceous Matter in Meteorites Organic Compounds, Diamonds, Graphite*. NASA TT. National aeronautics and space Administration.
- Vilas, F. 1994. A Cheaper, Faster, Better Way to Detect Water of Hydration on Solar System Bodies. *Icarus*, **111**(2), 456–467.
- Vilas, F. 1996. Are Low-Albedo Asteroids Thermally Metamorphosed? *Icarus*, **124**(2), 483–489.
- Vilas, F., & Gaffey, M. J. 1989. Phyllosilicate absorption features in main-belt and outer-belt asteroid reflectance spectra. *Science*, **246**(4931), 790–792.
- Vilas, F., & Gaffey, M. J. 1989 (Mar.). Weak Fe²⁺-Fe³⁺ Charge Transfer Absorption Features Seen in CM2 Carbonaceous Chondrites and Narrowband Reflectance Spectra of Primitive Asteroids. *Page 1156 of :* *Lunar and Planetary Science Conference*. Lunar and Planetary Inst. Technical Report, vol. 20.
- Walsh, Kevin J., Morbidelli, Alessandro, Raymond, Sean N., O'Brien, David P., & Mandell, Avi M. 2011. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, **475**(7355), 206–209.
-

- Walsh, Kevin J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A. M. 2012. Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration of giant planets—"The Grand Tack" : The Grand Tack. *Meteoritics & Planetary Science*, **47**(12), 1941–1947.
- Wasson, J. T. 2008. Evaporation of nebular fines during chondrule formation. *Icarus*, **195**(2), 895–907.
- Wasson, J. T., & Chapman, C. R. 1996 (Jan.). Space Weathering of Basalt-Covered Asteroids : Vesta an Unlikely Source of the HED Meteorites. *Page 38 of* : Mittlefehldt, D. W., & Papike, J. J. (eds), *Evolution of Igneous Asteroids : Focus on Vesta and the HED Meteorites*.
- Wasson, John T. 2000. Oxygen-isotopic evolution of the solar nebula. *Reviews of Geophysics*, **38**(4), 491.
- Waychunas, Glenn A., Apted, Michael J., & Brown, Gordon E., Jr. 1983. X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds : Near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**(1), 1–9.
- Weisberg, M. K., Prinz, M., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1997. CV3 Chondrites : Three Subgroups, Not Two. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **32**(Jan.), 138.
- Weisberg, Michael K, Prinz, Martin, Clayton, Robert N, & Mayeda, Toshiko K. 1993. The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(7), 1567–1586.
- Westre, Tami E., Kennepohl, Pierre, DeWitt, Jane G., Hedman, Britt, Hodgson, Keith O., & Solomon, Edward I. 1997. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **119**(27), 6297–6314.
- Wetherill, G. W., & Chapman, C. R. 1988. *Asteroids and meteorites*. Pages 35–67.
- Wilke, M, Farges, F, Petit, P.E., Brown, G.E., & Martin, F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals ; an Fe-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, **86**, 714–730.
- Wilke, M., Jugo, P. J., Klimm, K., Susini, J., Botcharnikov, R., Kohn, S. C., & Janousch, M. 2008. The origin of S₄₊ detected in silicate glasses by XANES. *American Mineralogist*, **93**(1), 235–240.
- Wilke, Max, Partzsch, Georg M., Bernhardt, Ralf, & Lattard, Dominique. 2004. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using {XANES} at the K-edge. *Chemical Geology*, **213**(1–3), 71 – 87. 7th Silicate Melt Workshop.
- Wilkening, L. L. 1977. Meteorites in meteorites - Evidence for mixing among the asteroids. *Pages 389–395 of* : Delsemme, A. H. (ed), *IAU Colloq. 39 : Comets, Asteroids, Meteorites : Interrelations, Evolution and Origins*.

-
- Wlotzka, F. 1993. A Weathering Scale for the Ordinary Chondrites. *Meteoritics*, **28**(July), 460–460.
- Wlotzka, Frank. 2005. Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary chondrites : Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**(11), 1673–1702.
- Wood, JohnA. 2000. Pressure and Temperature Profiles in the Solar Nebula. *Space Science Reviews*, **92**(1-2), 87–93.
- Woolum, Dorothy S., & Cassen, Patrick. 1999. Astronomical constraints on nebular temperatures : Implications for planetesimal formation. *Meteoritics & Planetary Science*, **34**(6), 897–907.
- Yabuta, Hikaru, Alexander, Conel M. O'D., Fogel, Marilyn L., Kilcoyne, A. L. David, & Cody, George D. 2010. A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008 : Organic chemistry of ungrouped C2 WIS 91600. *Meteoritics & Planetary Science*, **45**(9), 1446–1460.
- Yurimoto, H., & Kuramoto, K. 2002. A Possible Scenario Introducing Heterogeneous Oxygen Isotopic Distribution in Proto-Planetary Disks. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **37**(July), 153.
- Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C., & Hewins, R. H. 1994. Origin and Metamorphic Redistribution of Silicon, Chromium, and Phosphorus in the Metal of Chondrites. *Science*, **265**(5180), 1846–1849.
- Zanda, B, Hewins, R, Bourot-Denise, M, Bland, P, & Albarede, F. 2006. Formation of solar nebula reservoirs by mixing chondritic components. *Earth and Planetary Science Letters*, **248**(3-4), 650–660.
- Zega, Thomas J, & Buseck, Peter R. 2003. Fine-grained-rim mineralogy of the Cold Bokkeveld CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(9), 1711–1721.
- Zolensky, Michael, & McSween, Harry Y. 1988. Aqueous alteration. *Pages 114–143 of : Meteorites and the Early Solar System*.
- Zolensky, Michael, Barrett, Ruth, & Browning, Lauren. 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(13), 3123–3148.
- Zolensky, Michael E, Bourcier, William L, & Gooding, James L. 1989. Aqueous alteration on the hydrous asteroids : Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus*, **78**(2), 411–425.
- Zolensky, Michael E., Mittlefehldt, David W., Lipschutz, Michael E., Wang, Ming-Sheng, Clayton, Robert N., Mayeda, Toshiko K., Grady, Monica M., Pillinger, Colin, & B, David. 1997.

CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(23), 5099–5115.

Annexe 1 : The abundance and stability of
“water” in type 1 and 2 carbonaceous
chondrites (CI, CM and CR) : Appendix

Appendix

Figure A.1: TGA and DTG curves from 25°C to 1200°C for (A) ALH 84029; (B) ALH 84033; (C) DOM 03183; (D) DOM 08003 ;(E) EET 83355; (F) EET 87655.

Figure A.2: TGA and DTG curves from 25°C to 1200°C for (A) EET 96029; (B) LAP 02333; (C) LAP 02336; (D) LAP 03718 ;(E) LEW 85312; (F) LEW 90500.

Figure A.3: TGA and DTG curves from 25°C to 1200°C for (A) MAC 88100; (B) MCY 05230; (C) MIL 07700; (D) WIS 91600 ;(E) Orgueil.

Figure B.1: DTG and TGA curves of standards mineral phases. The top panel shows serpentines, while the bottom shows a smectite (clay), goethite, ferrihydrite and calcite. Dehydroxylation of phyllosilicates occurs between 400°C and 800°C. Goethite and ferrihydrite decompose at lower temperature (typically 300°C) while carbonates decompose at higher T (about 830°C).

Figure B.2: DTG curves of Orgueil and relevant mineral standards. Chryso. (N) is a natural chrysotile while Chryso. (S) is a synthetic chrysotile (see section 2.3 for more details).

Figure B.3: DTG curves of standards sulfides. The main decomposition occurs between 400°C and 650°C for this iron sulfides.

Figure A.1:

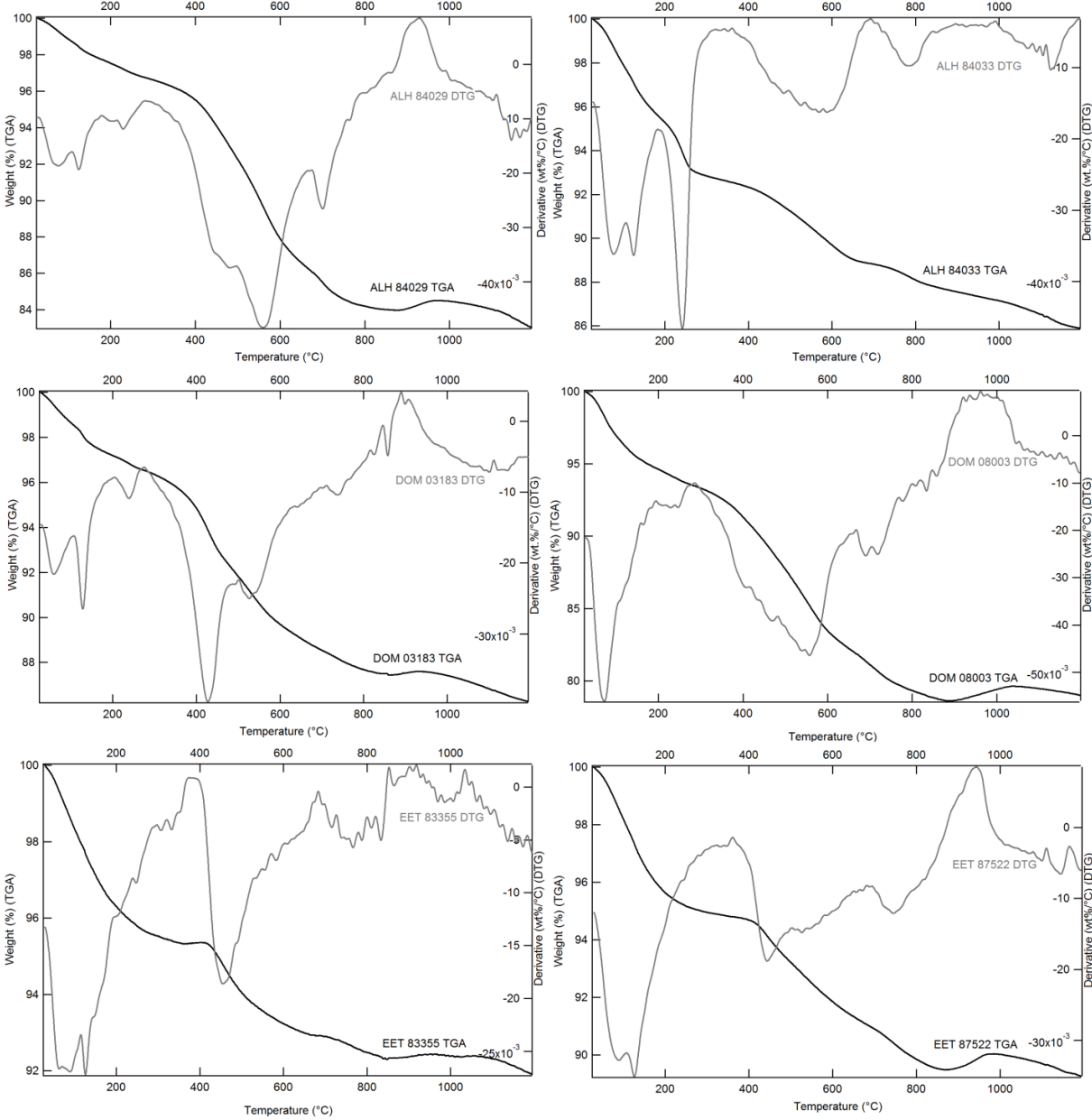


Figure A.2:

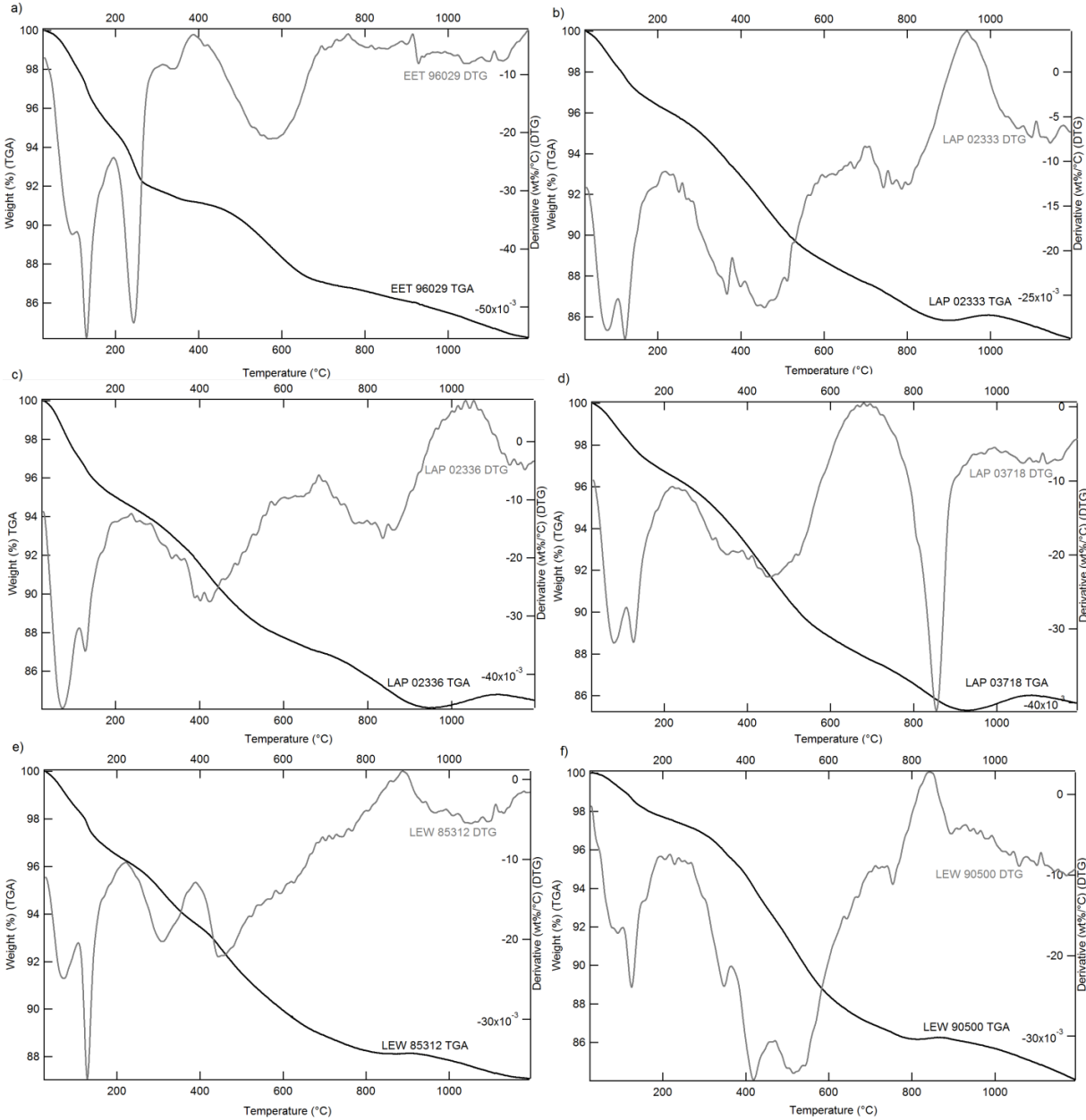


Figure A.3:

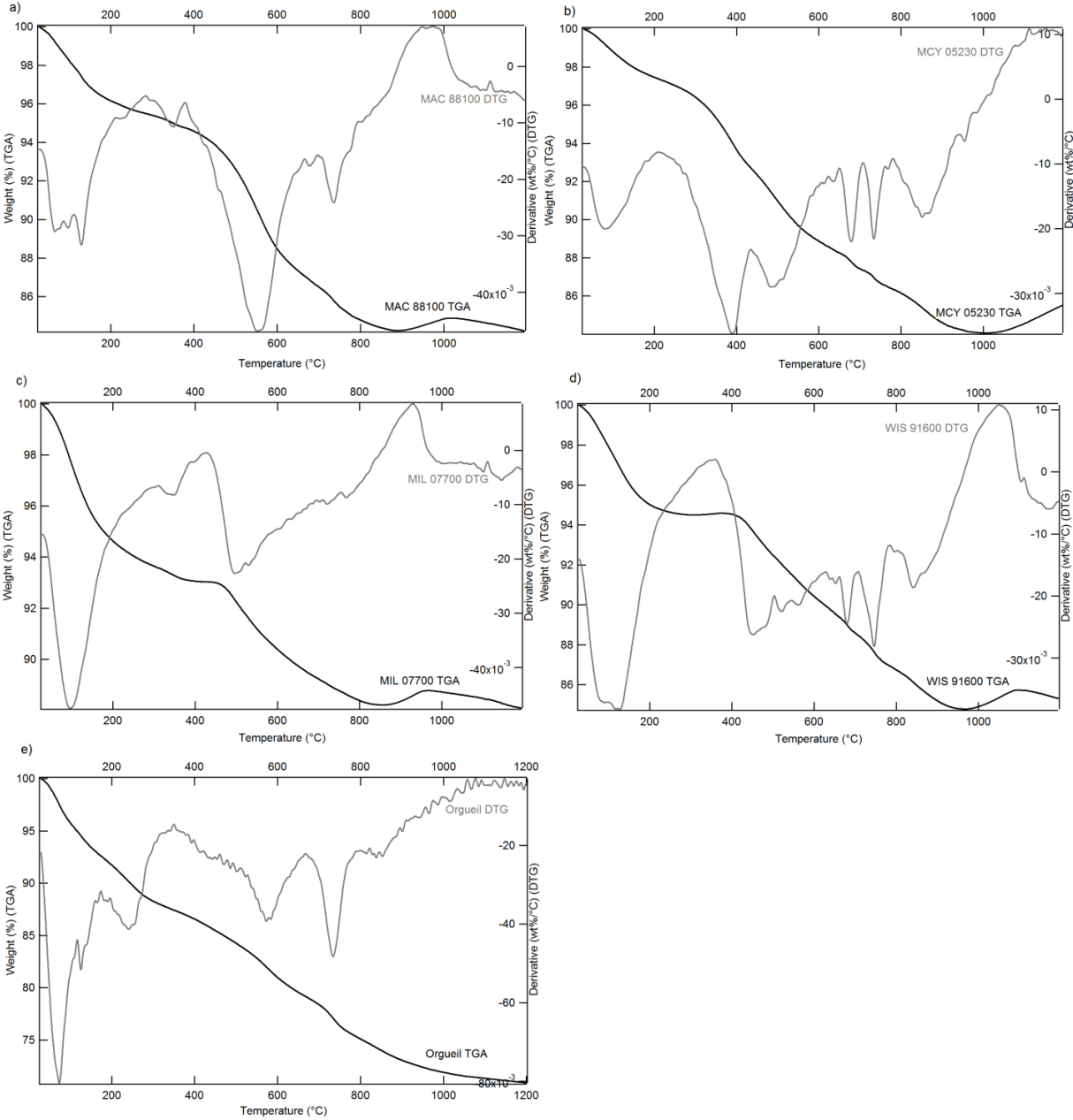


Figure B.1:

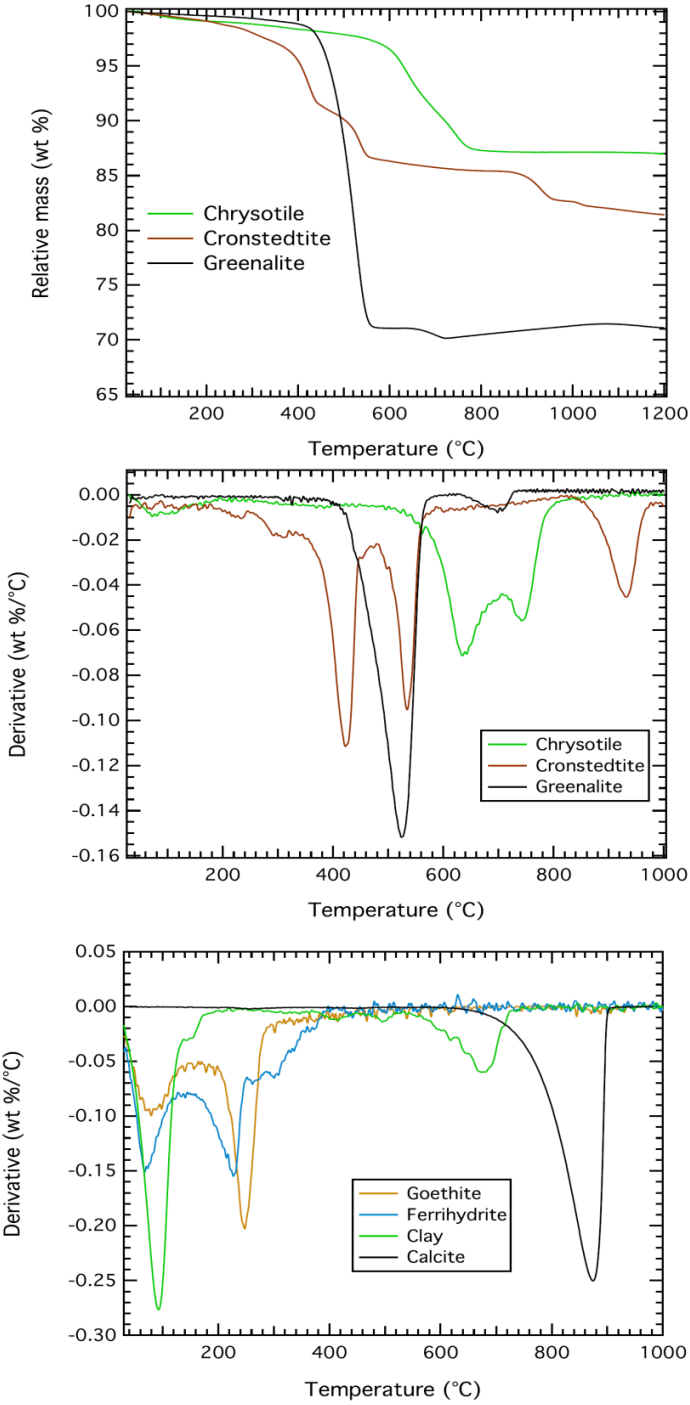


Figure B.2:

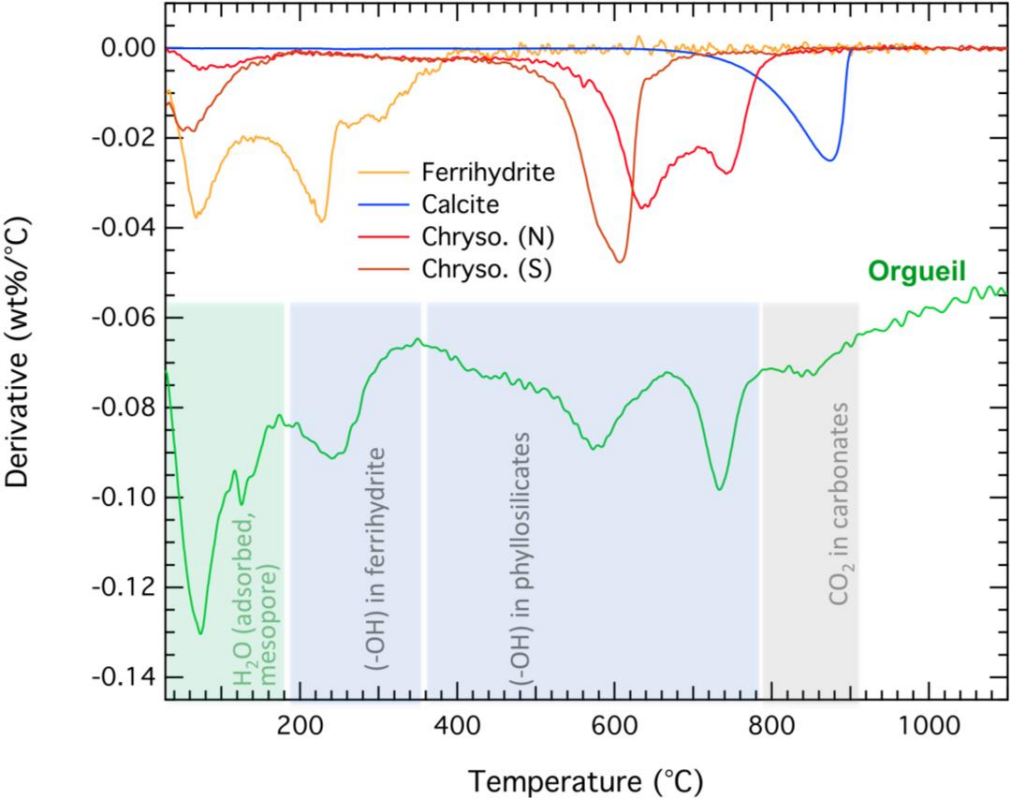
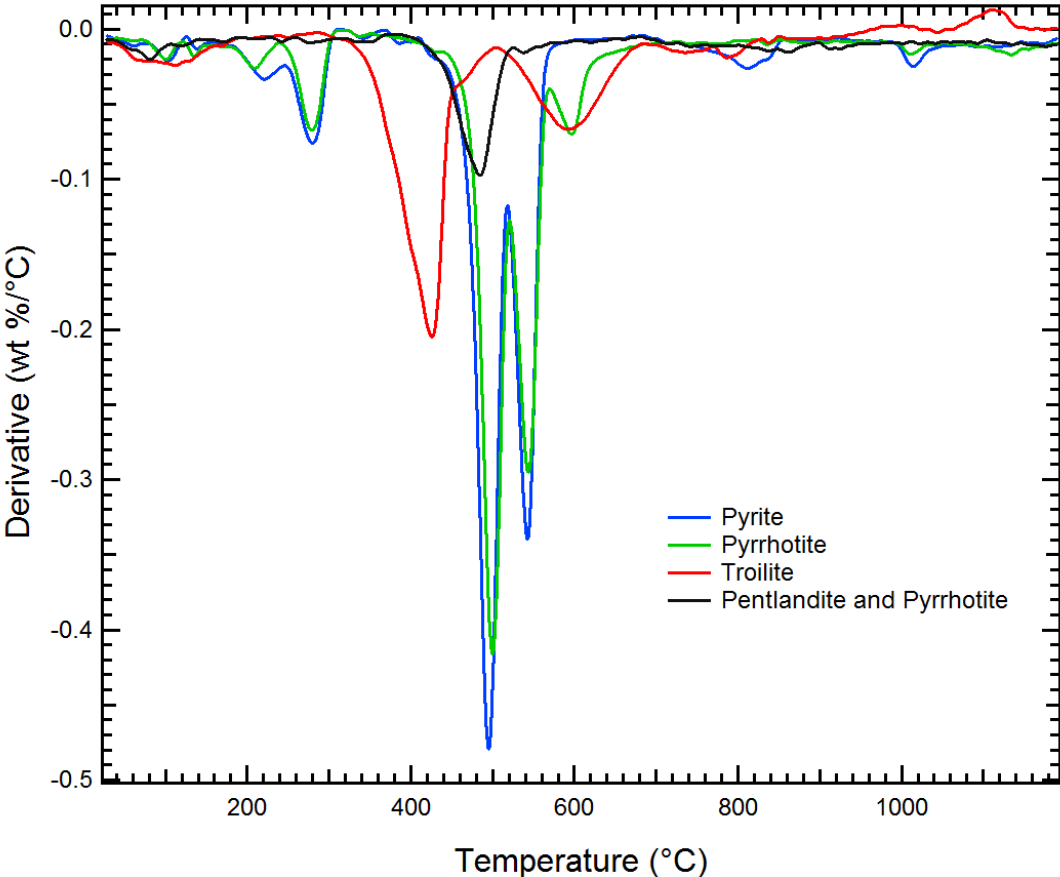


Figure B.3:



Annexe 2 : Gas–solid carbonation as a
possible source of carbonates in cold
planetary environments



Gas–solid carbonation as a possible source of carbonates in cold planetary environments

A. Garenne^{b,*}, G. Montes-Hernandez^{a,**}, P. Beck^b, B. Schmitt^b, O. Brissaud^b, A. Pommerol^c

^a CNRS and University Joseph Fourier, ISTerre/UMR 5275, OSUG/INSU, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^b CNRS and University Joseph Fourier, IPAG, OSUG/INSU, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^c Physikalisches Institut, Universität Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 April 2012

Received in revised form

8 November 2012

Accepted 9 November 2012

Available online 1 December 2012

Keywords:

Carbonates

Gas–solid carbonation

Mars

Low temperature

Infrared microscopy

Ca and Mg hydroxides

ABSTRACT

Carbonates are abundant sedimentary minerals at the surface and sub-surface of the Earth and they have been proposed as tracers of liquid water in extraterrestrial environments. Their formation mechanism is since generally associated with aqueous alteration processes. Recently, carbonate minerals have been discovered on Mars' surface by different orbitals or rover missions. In particular, the phoenix mission has measured from 1% to 5% of calcium carbonate (calcite type) within the soil (Smith et al., 2009). These occurrences have been reported in area where the relative humidity is significantly high (Boynton et al., 2009). The small concentration of carbonates suggests an alternative process on mineral grain surfaces (as suggested by Shaheen et al., 2010) than carbonation in aqueous conditions. Such an observation could rather point toward a possible formation mechanism by dust–gas reaction under current Martian conditions. To understand the mechanism of carbonate formation under conditions relevant to current Martian atmosphere and surface, we designed an experimental setup consisting of an infrared microscope coupled to a cryogenic reaction cell (IR-CryoCell setup). Three different mineral precursors of carbonates (Ca and Mg hydroxides, and a hydrated Ca silicate formed from Ca_2SiO_4), low temperature (from -10 to $+30$ °C), and reduced CO_2 pressure (from 100 to 2000 mbar) were utilized to investigate the mechanism of gas–solid carbonation at mineral surfaces. These mineral materials are crucial precursors to form Ca and Mg carbonates in humid environments ($0\% < \text{relative humidity} < 100\%$) at dust– CO_2 or dust–water ice– CO_2 interfaces. Our results reveal a significant and fast carbonation process for Ca hydroxide and hydrated Ca silicate. Conversely, only a moderate carbonation is observed for the Mg hydroxide. These results suggest that gas–solid carbonation process or carbonate formation at the dust–water ice– CO_2 interfaces could be a currently active Mars' surface process. To the best of our knowledge, we report for the first time that calcium carbonate can be formed at a negative temperature (-10 °C) via gas–solid carbonation of Ca hydroxide. We note that the carbonation process at low temperature (< 0 °C) described in the present study could also have important implications on the dust–water ice– CO_2 interactions in cold terrestrial environments (e.g. Antarctic).

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The biotic and abiotic (i.e. chemical) formation of carbonates plays a crucial role in the global carbon cycle on Earth. In addition, carbonate minerals often sequester various trace elements (actinides and lanthanides), metalloids, and heavy metals, and thus control in part their global cycling (e.g. Paquette and Reeder, 1995; Stumm and Morgan, 1995; Sigg et al., 2000). In general, carbonate minerals can be formed in natural or artificial environments by

* Corresponding author. Tel.: +33 607 9125 61.

** Corresponding author. Tel.: +33 683363044.

E-mail addresses: alexandre.garenne@ujf-grenoble.fr (A. Garenne), german.montes-hernandez@obs.ujf-grenoble.fr (G. Montes-Hernandez).

three different mechanisms (e.g. Montes-Hernandez et al., 2010a): (1) aqueous nucleation-growth in homogeneous or heterogeneous systems (aqueous conditions), for example, the chemical or biogenic formation of carbonates in lakes, oceans, CO_2 storage sites, natural caves; (2) gas–solid carbonation of alkaline minerals (fine particles) in the presence of adsorbed water (water humidity conditions, $0 < \text{water activity} < 1$), for example carbonate formation in water–unsaturated soils, in terrestrial or extraterrestrial aerosols (Shaheen et al., 2010). This water has an important role in the surface chemistry of minerals as was shown by Galhotra et al. (2009) and Baltusaitis and Grassian (2005) with zeolites and iron oxide surfaces; (3) dry gas–solid carbonation of granular/porous materials (dry conditions, water activity ≈ 0), for example, the industrial mineralization, recovery or capture of CO_2 at high

temperatures in the presence of alkaline binary oxides (CaO, MgO) or metastable, nanoparticle alkaline silicates (Montes-Hernandez et al., 2012a, 2012b).

In the Planetary Sciences context, carbonates are generally considered as indicators of aqueous alteration processes (Bandfield et al., 2003; Milliken and Rivkin, 2009; Boynton et al., 2009; Ehlmann et al., 2008; Michalski and Niles, 2010). In the case of Mars, huge deposits of surface carbonates remained undetected for a long period, and their suspected absence was used to constrain the chemistry of a putative Martian ocean (Fairén et al., 2004). Evidences are now growing for the presence of carbonates at the surface of the red planet, which include observations of carbonate-rich outcrops (Ehlmann et al., 2008; Michalski and Niles, 2010) as well as carbonates within the Martian dust (Bandfield et al., 2003; Boynton et al., 2009). The aqueous alteration of mafic rocks in the presence of CO₂ is certainly an efficient mechanism for carbonate synthesis, an alternative pathway of carbonate synthesis exists, which does not require the presence of liquid water. This pathway involves reaction of a mineral substrate with CO₂ in the presence of chemisorbed water (few angstroms to few nm thick layers), and was recently tested and observed for terrestrial aerosols (Shaheen et al., 2010).

Here, we report on an experimental study of the kinetic of carbonation in liquid-water free environment. We designed novel, state of the art experimental setup (IR-CryoCell) to investigate the in situ gas–solid carbonation (i.e. resolved in time), for temperature and pressure conditions relevant to Mars. We studied carbonate synthesis starting from Ca and Mg hydroxides and an amorphous silicate (synthesized from Ca₂SiO₄), at low temperature (from –10 to +30 °C) and at low CO₂ pressure (from 100 to 2000 mbar). These starting materials are known precursors to form respective Ca and Mg carbonates in humid environments at dust–CO₂ or dust–water ice–CO₂ interfaces, at least under “terrestrial” conditions. They also can be expected to occur at the surface of Mars and some asteroids (Mg hydroxide has been described on Ceres). We report here laboratory experiments on gas–solid carbonation process at low temperature (< 0 °C), which provides new insights on conditions for carbonate formation. We will show that gas–solid carbonation can occur below the water frost point (at terrestrial atmospheric pressure), with significant implications on the dust/water–ice/CO₂ interactions in cold environments.

2. Materials and methods

The experiments were performed using three different materials, Ca, Mg hydroxide and a Ca silicate hydrate. CO₂ is known to react with surface of CaO and MgO by adsorption (Ochs et al., 1998a, 1998b) and produce carbonates as well the importance of OH groups to water adsorption on surfaces (Yamamoto et al., 2008). These substrates were chosen to mimic natural conditions and to catalyze reaction as their surfaces are terminated by OH groups: (i) in order to form Ca–Mg carbonate by reaction with CO₂, a Ca and Mg source is needed; (ii) the presence of hydroxyl groups in the starting material was requested to permit auto-catalysis of the reaction (Montes-Hernandez et al., 2010a); (iii) the material had to be geologically relevant.

Brucite has not been detected on the Martian surface. However, various types of phyllosilicates have been now described over the planet that are interpreted as aqueous alteration products of mafic rocks (see the recent review by Ehlmann et al., 2011). Such aqueous alteration processes can be accompanied by the production of brucite (Evans, 2008). Identification of brucite by its spectral properties is difficult since no diagnostic band is present in the NIR, with the exception of the 2.7 μm feature

ubiquitous to almost all –OH bearing phases. Brucite has been diagnosed on some asteroids from observations in the mid-IR (together with carbonate). It is the case of the largest main-belt object, Ceres. In addition, MgO has been proposed as a condensation product in some solar nebula models, which should readily transform to brucite in the presence of gaseous water or humidity (Gail and Sedlmayr, 1999).

Portlandite has not been reported on Mars either. On Earth, it is almost always found in association with calcium carbonates, and is very difficult to observe due to its high reactivity with CO₂. We chose to study portlandite because of its high catalytic reactivity which enabled to provide kinetic measurements under some hours. In addition, it is a structural analog to brucite and a number of X-(OH)₂ type hydroxide compounds (where X = Ni, Co, Fe, Mn, Cd). CaO has also been proposed as an intermediate compound by Shaheen et al. (2010) to explain the formation of calcium carbonate on Mars, which could readily transform to portlandite in the presence of gaseous H₂O or humidity.

Finally, we used an amorphous calcium silicate hydrate synthesized from larnite (Ca₂SiO₄). This material was chosen to represent an amorphous volcanic material. Volcanic activity has been widespread on Mars, and volcanoclastic deposits have been described (Ehlmann et al., 2011). We decided to use a pure calcium amorphous silicate (rather than a basaltic glass), in order to simplify the chemistry of the system. However, one might expect a more complex chemistry for Martian volcanic glasses. Our approach might appear too simplistic, but might provide grounds for understanding more complex chemistries.

2.1. Materials

2.1.1. Portlandite

Calcium hydroxide Ca(OH)₂ was provided by Sigma-Aldrich with 96% chemical purity (about 3% of CaCO₃) and 1% of other impurities. This material is characterized by platy nanoparticles (sheet forms) forming micrometric aggregates with high porosity and/or high specific surface area (15 m²/g). Its infrared spectrum has revealed a small amount of adsorbed water at atmospheric conditions, around 0.01g H₂O/g Ca(OH)₂ determined by TGA. The portlandite sample was used without any physicochemical treatment.

2.1.2. Brucite

Magnesium hydroxide Mg(OH)₂ was provided by Fisher Scientific (UK). This material is characterized by platy hexagonal microparticles. A small amount of adsorbed water at atmospheric conditions was detected by infrared spectroscopy. The brucite sample was crushed in a mortar before use.

2.1.3. Amorphous calcium silicate hydrate

This material was synthesized from synthetic larnite mineral (Ca₂SiO₄) by using a simple acidic treatment (2 M HCl solution) at room lab temperature during 15 minutes. Then, consecutive dilutions with demineralized water were carried out until pH equal to 3. Finally, the solid was separated from the solution by centrifugation (10 min at 12 000 rpm) and dried directly in the centrifugation flasks at 80 °C for 48 h. The larnite synthetic mineral was provided by Santos and it was synthesized as reported in Santos et al. (2009).

2.1.4. Carbon dioxide

Carbon dioxide CO₂ was provided by Linde Gas S.A. with 99.995% of chemical purity. This gas was directly injected in the cryogenic reaction cell without any treatment or purification.

2.2. Infrared microscope

An infrared microscope (BRUKER HYPERION 3000) coupled with a cryogenic cell (designed and built at IPAG) was used to obtain infrared spectra in transmission mode. The IR beam was focused through a $15\times$ objective and the typical size of the spot on the sample was around $50\times 50\ \mu\text{m}^2$. The spectral resolution was $4\ \text{cm}^{-1}$ and the spectra were recorded in transmission mode between $4000\ \text{cm}^{-1}$ and $700\ \text{cm}^{-1}$.

2.3. Cryogenic cell

An environmental cell was designed and built at IPAG in order to simulate low CO_2 pressure and low temperature (LP-LT) close to Martian atmospheric conditions. A heating resistance coupled to a liquid N_2 circuit (77 K) allows an efficient regulation of sample temperature from $-180\ ^\circ\text{C}$ to $+100\ ^\circ\text{C}$. Additionally, a turbomolecular vacuum pump and a CO_2 cylinder were connected to reach a secondary vacuum and to inject a controlled CO_2 pressure into the reaction cell, respectively. Fig. 1 shows a schematic diagram of all main parts of the IR-CryoCell setup.

2.4. Gas–solid carbonation experiments

For these measurements, the reacting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles, stored at atmospheric conditions, were manually deposited and compressed as a thin film on a KBr window. Then the KBr window was carefully placed in the reaction cell to be assembled to the microscope. All

carbonation experiments have been carried out in the presence of molecular water (adsorbed or crystallized as ice depending on the carbonation temperature) which catalyze the carbonation process. The carbonation temperatures used in this study were $-10, 0, 10, 25$ or $30\ ^\circ\text{C}$ and the CO_2 pressures were typically 100, 1000 and 2000 mbar. This pressure is higher than Martian pressure to accelerate the reaction due to a daily timescale limitation by the experimental setup. We note that the CO_2 gas has been directly injected into the reaction cell in the presence or absence of atmospheric air. For the latter case, we started by fixing the water adsorbed onto the solid by cooling the cell at $-60\ ^\circ\text{C}$ before making a high vacuum pumping for 10 min in order to remove exclusively the air from the reaction cell. After injection of CO_2 10–15 infrared spectra have been collected as a function of time until an apparent spectroscopic equilibrium state is reached (3–6 h). Complementary carbonation experiments have been carried out by using Mg hydroxide (brucite: $\text{Mg}(\text{OH})_2$) and the amorphous calcium silicate hydrate as solid reactants, but, for these cases the carbonation temperature has been fixed at $25\ ^\circ\text{C}$ and 1 bar of CO_2 has been injected into the reaction cell without air removal (more reacting system).

Each carbonation experiment has been repeated two times in order to verify its reproducibility. All carbonation experiments and their physicochemical conditions are summarized in Table 1.

2.5. Calculation of integrated band intensities

The gas–solid carbonation of calcium hydroxide at low temperature ($< 30\ ^\circ\text{C}$) in the presence of adsorbed water can be

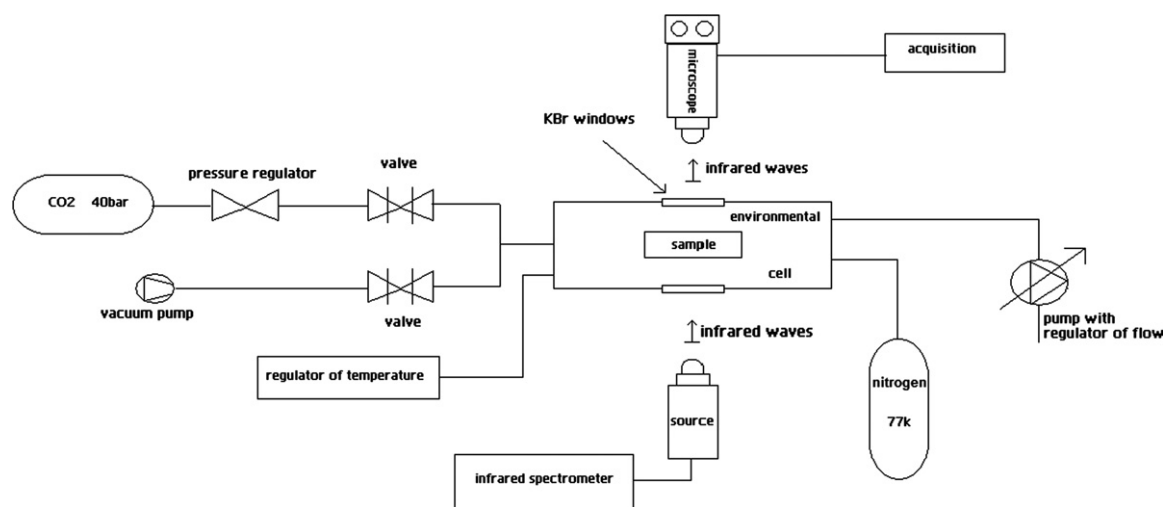


Fig. 1. Schematic representation of the IR-CryoCell experimental setup, showing the main parts such as temperature regulator, environmental cell, infrared microscope, valves, vacuum pump, CO_2 cylinder, liquid N_2 reservoir.

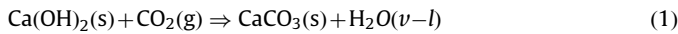
Table 1

Summary of the experiments with their experimental conditions and the corresponding kinetic parameters determined for gas–solid carbonation.

Exp.	Starting material	Gas pressure	Temperature ($^\circ\text{C}$)	$A_{\text{max}1}^{\text{CO}_3}$ (a.u.)	$A_{\text{max}2}^{\text{CO}_3}$ (a.u.)	$t_{1/2,1}$ (min)	$t_{1/2,2}$ (min)	E_a (kJ/mol)
1	Portlandite	2 bar CO_2	-10	1.8	4.6	19.6	599.6	43
2	Portlandite	2 bar CO_2	0	6.4	0.8	8.9	8.9	
3	Portlandite	2 bar CO_2	10	5.3	11.4	61.8	61.8	
4	Portlandite	2 bar CO_2	25	29.3	54.8	2.5	126.6	
5	Portlandite,	1 bar CO_2 +air,	-10	2.5	5	3.7	33 622	75
6	Portlandite	1 bar CO_2 +air	0	5.4	10.2	6.3	28.5	
7	Portlandite	1 bar CO_2 +air	10	15.8	3.1	3.5	180.1	
8	Portlandite	1 bar CO_2 +air	30	26	21.2	3.5	5.8	
9	Portlandite	100 mbar, CO_2	25	19.8	10.9	0.8	419.1	
10	Brucite	1 bar CO_2 +air	25	9.5	4.8	3	184.1	
11	Amorphous Ca silicate hydrate	1 bar CO_2 +air	25	8.9	68	< 0.5	13.6	

E_a was calculated with Arrhenius equation. For experiments with 2 bar CO_2 , we exclude the point of $10\ ^\circ\text{C}$ due to his incoherence with Arrhenius equation.

expressed by a global reaction as follows:



Generally, this global reaction is incomplete due to the formation of a protective carbonate layer around the reacting particle which restricts or stops the CO_2 transfer at the grain or aggregate scale (Montes-Hernandez et al., 2010a). In the present study, the integrated band intensities for hydroxyl ($-\text{OH}$), carbonate (CO_3^{2-}) and H_2O functional groups, concerning reaction (1) at an instant t have been estimated by using a Trapezoidal rule integration. A wavenumber interval and a characteristic continuum have been manually defined to determine the intensity of a given band depending on the initial reactant. For example, in the gas–solid carbonation experiments with Ca(OH)_2 particles, two continuums have been defined as linear segments over two different spectral ranges, one for the $-\text{OH}$ at 3640 cm^{-1} and H_2O at 3450 cm^{-1} band intensities and the other for the H_2O at 1650 cm^{-1} and CO_3^{2-} at 1420 cm^{-1} band intensities (see Fig. 2).

2.6. Fitting of the kinetic experimental–calculated data for gas–solid carbonation

Several kinetic models (first-order, pseudo-first-order, second-order, pseudo-second-order, reversible one, irreversible one...) are generally used for fitting kinetic experimental data of sorption and adsorption systems (Ho and McKay, 1999; Ho, 2006). For our experiments, we have chosen pseudo-second-order model because it was successfully applied in previous studies (Montes and Geraud, 2004; Montes-Hernandez and Rihs, 2006; Montes-Hernandez et al., 2009, 2010a, 2010b, 2012a, 2012b) and can be adequately used to fit experimental data of carbonation process as demonstrated in Montes-Hernandez et al. (2009). This model reproduce a process consisting of a fast mass transfer followed by a second step of slower mass transfer until equilibrium is achieved. It can be written in its differential form as follows:

$$\frac{dA_t^{\text{CO}_3}}{dt} = Kc \left(A_{,\text{max}}^{\text{CO}_3} - A_t^{\text{CO}_3} \right)^2 \quad (2)$$

where $A_t^{\text{CO}_3}$ is the integrated band intensity for the carbonate group at a given time, t [min], corresponding to carbonation extent; $A_{,\text{max}}^{\text{CO}_3}$ is the maximum extend of carbonation at equilibrium; Kc is the rate constant of Ca(OH)_2 carbonation.

The second step (until equilibrium) is interpreted by as a passivation effect due to the formation of a protective carbonate layer (Montes-Hernandez et al., 2012a). In this study, the increase of integrated band intensity with time for the carbonate group (CO_3^{2-}), i.e. during gas–solid carbonation process, has been fitted by using a kinetic double-pseudo-second-order model. This model assumes two kinetic regimes due to the presence of two types of reactive surface sites. The integrated form of the double

kinetic model is given by the following hyperbolic equation:

$$A_t^{\text{CO}_3} = \frac{\left(A_{,\text{max}1}^{\text{CO}_3} \right) t}{\left(t_{1/2_1} + t \right)} + \frac{\left(A_{,\text{max}2}^{\text{CO}_3} \right) t}{\left(t_{1/2_2} + t \right)} \quad (3)$$

where $A_t^{\text{CO}_3}$ is the integrated band intensity for the carbonate group at a given time, t [min], corresponding to carbonation extent; $A_{,\text{max}1}^{\text{CO}_3}$ and $A_{,\text{max}2}^{\text{CO}_3}$ are the maximum extent of carbonation at apparent equilibrium for both kinetic carbonation regimes, respectively; $t_{1/2_1}$ and $t_{1/2_2}$ are the half-carbonation times for both kinetic carbonation regimes, respectively. In other terms, the half-carbonation times represent the times after which half of the maximum of kinetic carbonation regimes (expressed as maximum of integrated band intensities for carbonate group) is obtained. The fitting of kinetics data allow an estimation of these parameters and was performed by a non-linear regression by least-squares method. These simple parameters are used in this study to evaluate the kinetic effects of temperature, CO_2 pressure and nature of the solid on the gas–solid carbonation process.

The activation energy (E_a , Table 1) of the reaction was calculated assuming an Arrhenius behavior for the initial carbonation rate. We have used four points to calculate E_a for carbonation experiments of portlandite (at the temperature of -10°C , 0°C , 10°C and 30°C , for both experiments performed under 1 bar and 2 bar CO_2).

3. Results

3.1. Gas–solid carbonation of Ca(OH)_2 particles at low temperature ($< 0^\circ\text{C}$)

Very few experimental studies have characterized the carbonate formation or CO_2 mineralization at the mineral–ice water– CO_2 interfaces on Earth and planetary cold-environments (e.g. Antarctic and Mars surface). In our study, several gas–solid reactions carried out in the cryogenic cell coupled to the infrared microscope reveal that carbonate formation or CO_2 mineralization is possible at low temperature (-10°C and 0°C) using a simplified analogue Ca(OH)_2 (mineral)–water(adsorbed)– CO_2 (gas) system (see Fig. 3(c)–(f)). The results displayed in Fig. 3 also reveal that the carbonation extent, monitored in situ by an increase of carbonate band intensity at 1420 cm^{-1} , is clearly inhibited by a decrease of temperature from 30°C to -10°C . The increase of integrated band intensity with time for the carbonate group at 1420 cm^{-1} has been successfully fitted by using the kinetic double-pseudo-second-order model. The experimental data and the calculated fits for six experiments are plotted in Fig. 4. This “a posteriori” modeling shows the good fits of all the experimental data by such type of kinetic model (correlation coefficient, R close to 1), and confirms the inhibition effect of temperature and the effect of relative humidity on the carbonation extent and kinetic parameters (see also Table 1).

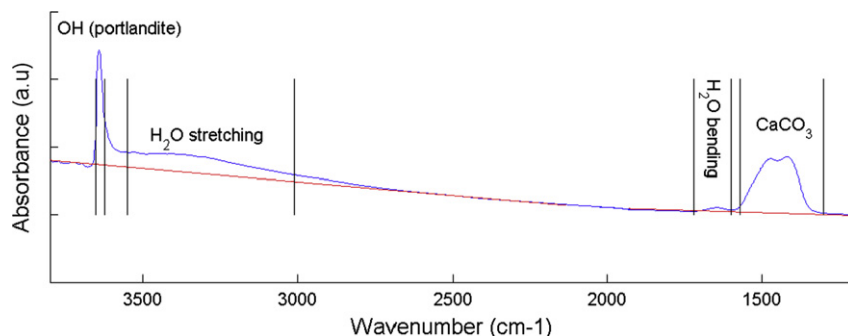


Fig. 2. Schematic representation for the calculation of the integrated band intensities of each functional group ($-\text{OH}$, H_2O , MCO_3), showing the continuum (in red) on an IR spectrum of portlandite. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

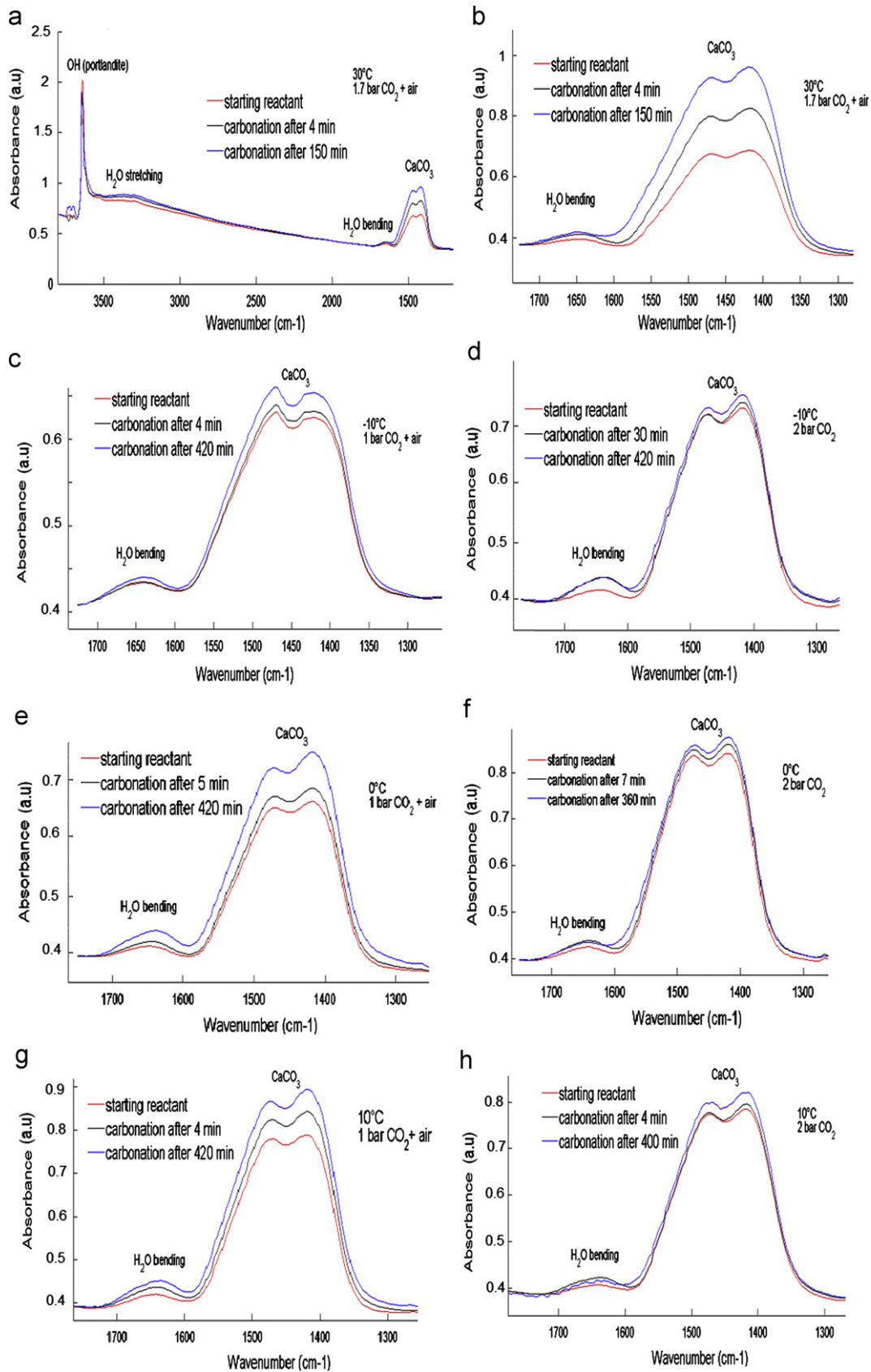


Fig. 3. Evolution with time of the IR spectrum of calcium carbonate during carbonation at different temperatures and CO₂ pressures. (a) Full IR spectrum of portlandite at 30 °C with 1.7 bar of CO₂ in the presence of air; (b) carbonate band at 30 °C under 1.7 bar of CO₂ with air; (c) at -10 °C under 1 bar of CO₂ with air; (d) at -10 °C under 2 bar of CO₂; (e) at 0 °C under 1 bar of CO₂ with air; (f) at 0 °C under 2 bar of CO₂; (g) at 10 °C under 1 bar of CO₂ with air and (h) at 10 °C under 2 bar of CO₂.

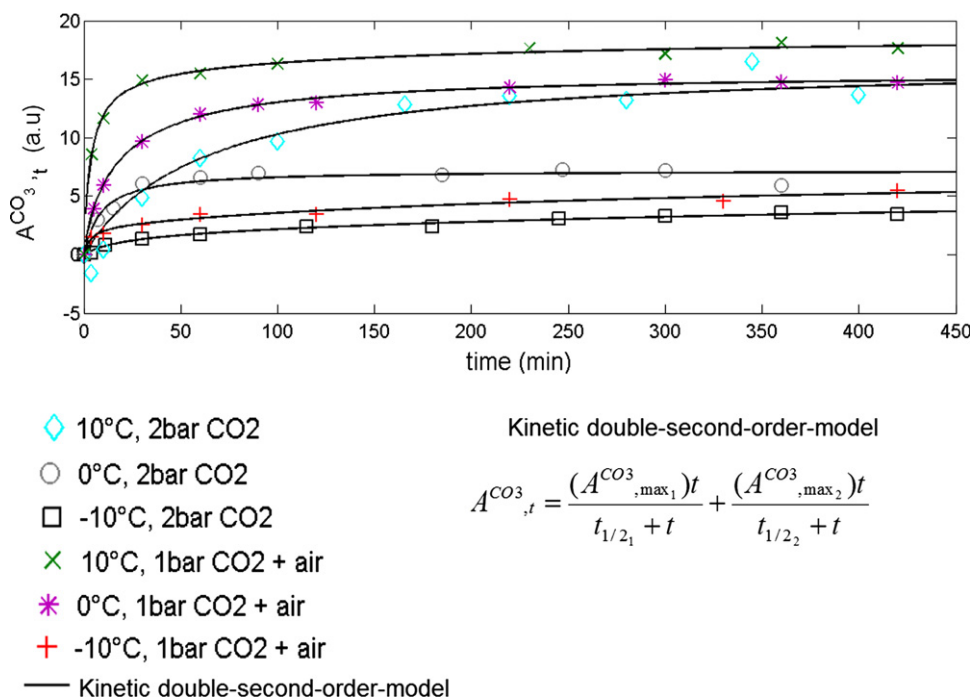


Fig. 4. Fits of the experimental kinetic data (carbonate band intensity) for gas–solid carbonation of Ca hydroxide (portlandite) in various experimental conditions by using a kinetic double-pseudo-second-order model and applying the non-linear least squares method.

One additional carbonation experiment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles was carried out at low CO_2 pressure (100 mbar) and at moderate temperature (25 °C). For this case, the initial air contained into the cell was previously removed by pumping to secondary vacuum at low temperature (−60 °C) as explained in the materials and methods section. Here, a significant carbonation is observed after 4 min of $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--CO}_2$ interaction followed by a very slow carbonation step until an apparent spectroscopic equilibrium is possibly reached (about 6 h) (see Fig. 5). These experimental data have been also successfully fitted by using the kinetic double-pseudo-second-order model. A last carbonation experiment was performed at a CO_2 pressure of 2 bar (at 25 °C) in order to compare with the low CO_2 pressure experiments. A significant carbonation was observed during all the experiment (see Fig. 6), which was fitted with the kinetic-pseudo-second order model.

3.2. Gas–solid carbonation of Mg hydroxide

The gas–solid carbonation depends also on the nature of the solid. For this reason one other powdered material, Mg hydroxide (synthetic brucite), was investigated specifically at higher reactive conditions (25 °C and 1 bar of CO_2 , in presence of air). To form Mg carbonates, the most simple materials as starting reactant are binary oxides or hydroxides in the precursor material. Brucite particles are found to be only slightly carbonated at these $T\text{--}P_{\text{CO}_2}$ conditions after 5.5 h of $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{--CO}_2$ interaction (see Fig. 7). These in situ infrared measurements clearly reveal that the Mg hydroxide (brucite) is more chemically stable than Ca hydroxide (portlandite) under a CO_2 -rich atmosphere at a given relative humidity. In summary, the gas–solid carbonation of Ca and Mg hydroxides depends on the experimental conditions employed (i.e. T , P_{CO_2} , relative humidity) and on the intrinsic properties of solid (i.e. hydrophilicity, particle size, specific surface area, and chemical stability).

Finally, a kinetic regime and the maximum carbonation extent at an apparent equilibrium ($A_{\text{max}1}^{\text{CO}_3} + A_{\text{max}2}^{\text{CO}_3}$) is successfully determined by using a kinetic double-pseudo-second-order model (see Fig. 7(c)).

3.3. Gas–solid carbonation of an amorphous calcium silicate hydrate

A last material, an amorphous calcium silicate hydrate, has been investigated at higher reactive conditions (25 °C and 1 bar of CO_2 , in presence of air) to test the gas–solid carbonation efficiency. The amorphous calcium silicate hydrate is significantly carbonated via gas–solid carbonation at the above mentioned $T\text{--}P_{\text{CO}_2}$ conditions after 8 h of reaction (see Fig. 8), which suggests chemical stability has a significant impact on the efficiency of the carbonation.

Finally, a kinetic regime and the maximum carbonation extent at apparent equilibrium ($A_{\text{max}1}^{\text{CO}_3} + A_{\text{max}2}^{\text{CO}_3}$) is also successfully determined by using the kinetic double-pseudo-second-order model (see Fig. 8(c)).

4. The mechanism of carbonation

All the experiments with the Ca and Mg hydroxides show an increase of the band intensities of carbonates, at low temperature and low pressure. In this study we assume that part of the water initially adsorbed onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles was partially crystallized by cooling when the temperature is negative (< 0 °C). The presence of an ice layer limits the access of CO_2 molecules to nanopores, and therefore limiting the CO_2 access to the local CO_3^{2-} production ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{adsorbed}) \Rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$) required to form a carbonate layer around the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (see also: Montes-Hernandez et al., 2010a). Strictly speaking, the relative humidity is not controlled in our experiments; however, two experiment protocols implying atmospheric vapor have been designed, first, direct injection of CO_2 gas into the reaction cell initially filled with air, i.e. at lab relative humidity ($\text{CO}_2\text{--air}$ system) and second, the injection of CO_2 gas after removal of the air by secondary vacuum pumping at low temperature (−60 °C) (CO_2 system). The difference between these experiments could explain why the carbonation extent decreases when the initial air (contained into the reaction cell) is removed (see comparisons (c) and (d) or (e) and (f) in Fig. 3). We can assume a similar

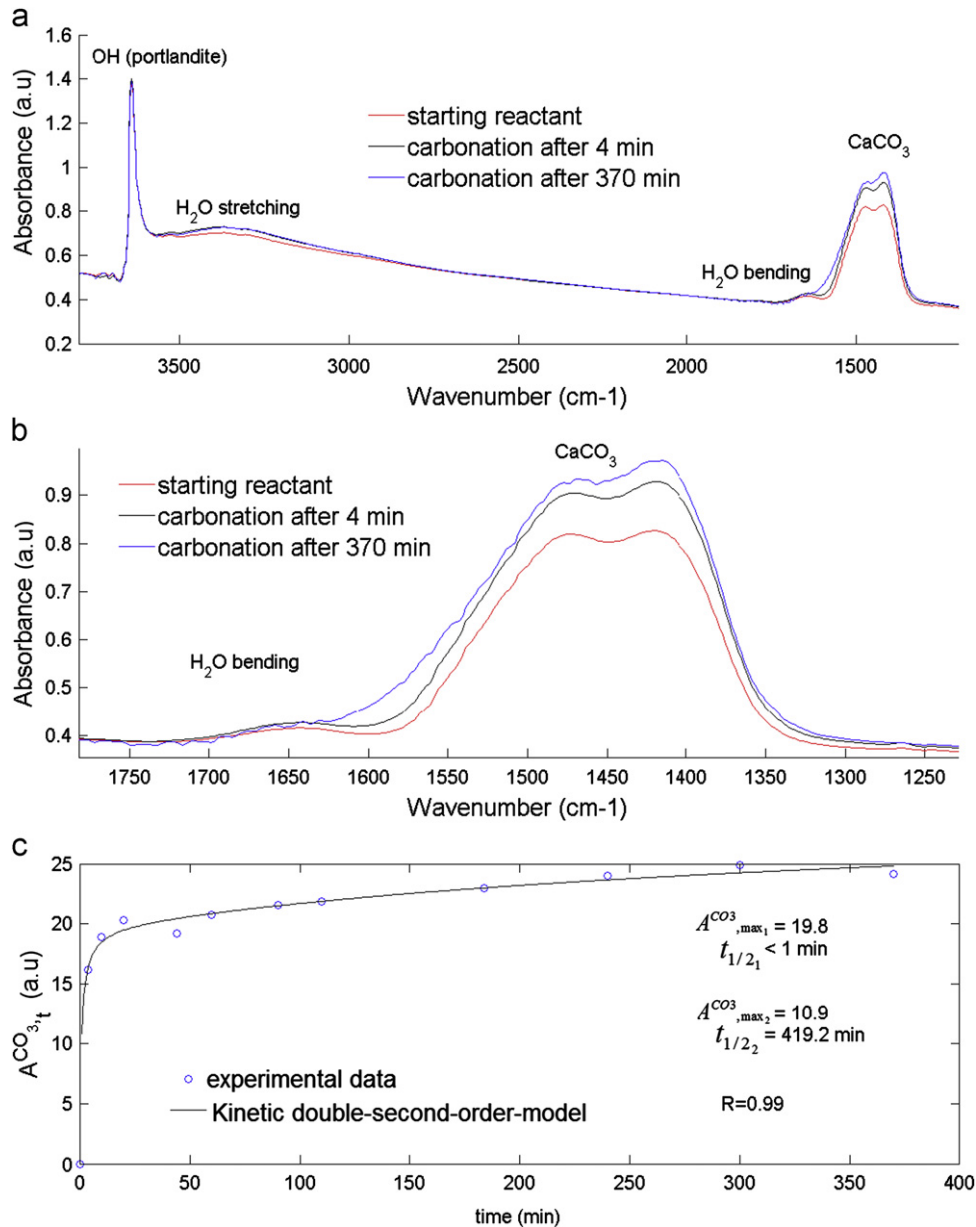


Fig. 5. Evolution with time of the IR spectrum of Ca hydroxide (portlandite) during carbonation at 25 °C under 100 mbar of CO₂: (a) Full spectrum. (b) Band of the carbonate group and (c) Fit of the experimental kinetic data (carbonate band intensity) for gas–solid carbonation by using a kinetic double-pseudo-second-order model and applying the non-linear least squares method.

relative humidity of the lab room for all experiments. This relative humidity has clearly an impact on the carbonation efficiency, the experiments without air (very low relative humidity) showing a lower amount of carbonation at low temperature.

The fit of the data by the kinetic model assumes two kinetic regimes, usually due to the presence of two types of reactive surface sites. In our carbonation experiments, the formation of a hydrated carbonate layer around the core of reacting Ca(OH)₂ particles produces a complex passivation step, possibly perturbed by three simultaneous physicochemical processes: (1) solid state transformation from hydrated calcium carbonate to calcite and/or from aragonite to calcite, (2) partial expelling of produced molecular water during the carbonation process (see Eqs. (1)) and (3) local acidification by an excess of molecular water in pores or onto surfaces (H₂O(produced) + CO₂(g) ⇒ HCO₃⁻ + H⁺). In summary, the complex kinetic behavior related to gas–solid carbonation of Ca(OH)₂ particles is successfully described applying two kinetic regimes. A schematic representation of

this carbonation process is illustrated in Fig. 9. The rate of carbonation depends on the access to the nanopores of the material by the CO₂. These pores have to be water-unsaturated to facilitate access of the CO₂ gas to react with the minerals. The pressure has a strong impact on the rate and yield of carbonation. In the case of the low pressure experiments, a two stage kinetic model was shown to fit the data. Experiments revealed a fast carbonation during a short time (stage 1) followed by a slower carbonation (stage 2). The magnitude of carbonate formation is high in stage 1 and lower in stage 2. In the case of the experiments performed at higher CO₂ pressure (2 bar) (Fig. 6(c)) a two stage reaction is also observed. However, unlike the low pressure experiments, the magnitude of carbonation achieved in stage 2 is quite significant.

For the low pressure experiments, we suspect that the intraparticle diffusion of CO₂, possibly limited by the low gas pressure in the system (100 mbar of CO₂), is the rate limiting step due to the carbonate layer which strongly reduce the diffusion of the gas. This

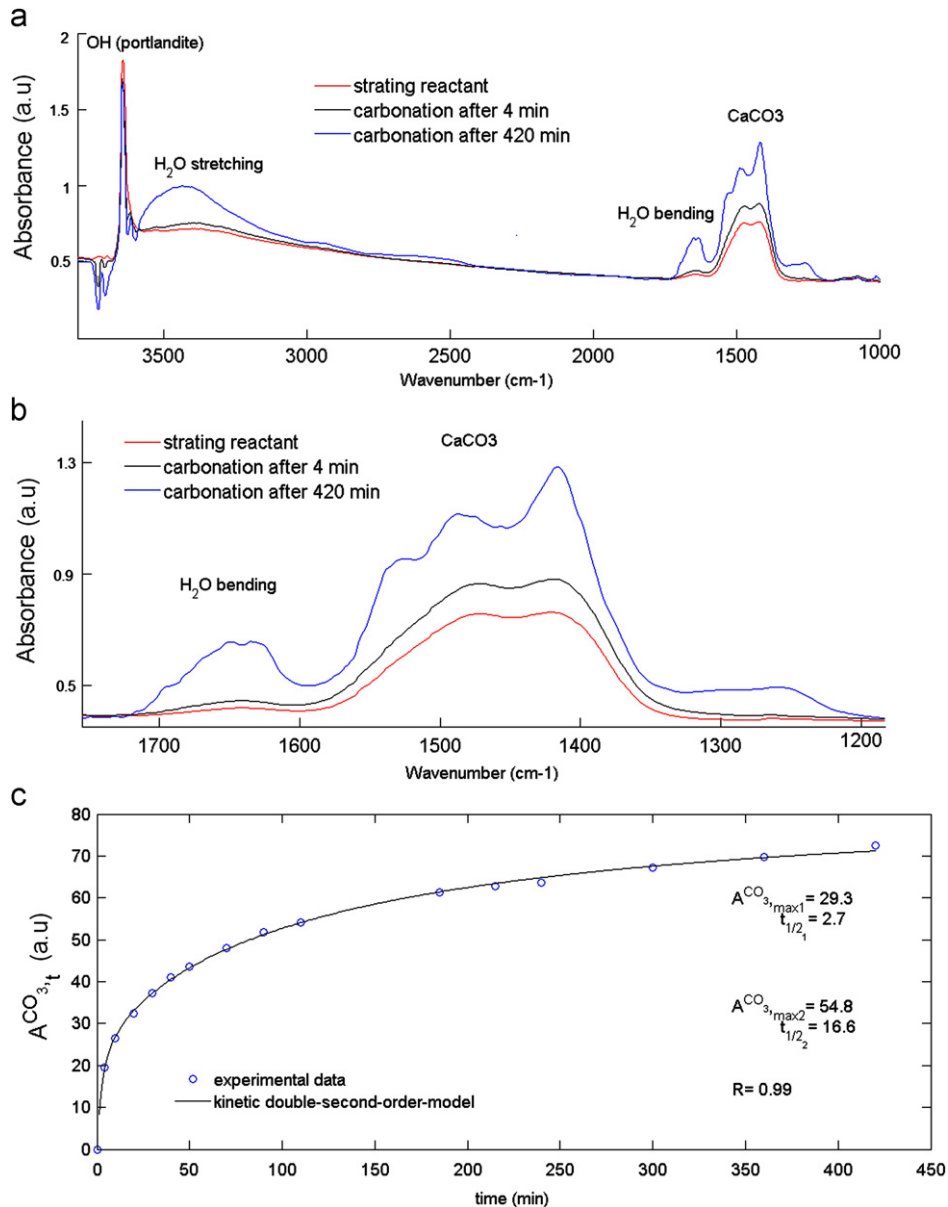


Fig. 6. Evolution with time of the IR spectrum of Ca hydroxide (portlandite) during carbonation at 25 °C under 2 bar of CO₂: (a) Full spectrum. (b) Band of the carbonate group and (c) Fit of the experimental kinetic data (carbonate band intensity) for gas–solid carbonation by using a kinetic double-pseudo-second-order model and applying the non-linear least squares method.

rate limiting step is no more observed at high CO₂ pressure (> 20 bar). In this case, the Ca(OH)₂ particles are completely carbonated, leading to the formation of calcite nano-crystals (Montes-Hernandez et al., 2010b). We can assume a correlation between the pressure and the thickness of the layer that transforms to carbonate by gas–solid reaction. The effect of CO₂ pressure observed is explained by the presence of passivation step and the formation of carbonate layer through which CO₂ molecules have to diffuse. Therefore in the case of an uncarbonated material, the effect of CO₂ pressure on the initial reaction rate is expected to be moderate. Although the CO₂ pressure on Mars (about 10 mbar) is lower than CO₂ pressures used in our experiments (100 mbar), it is likely that our results can be extrapolated to Martian atmospheric CO₂ pressure.

Unfortunately, the gas–solid carbonation mechanism of amorphous calcium silicate hydrate is not elucidated due to its unknown atomic organization. However, we assume that the abundant molecular water adsorbed onto the solid plays a crucial role to

start the gas–solid carbonation process at the investigated conditions. The in situ infrared measurements reveal two important insights: (1) The expelling of pre-existent molecular water in/on the solid towards the gas phase during the carbonation process. This is attested by a clear decrease of the stretching and bending band intensities of water (see Fig. 8(a) and (b)), (2) Similar to carbonation of Ca hydroxide, the formation of calcite and aragonite are mainly identified, the formation of hydrated calcium carbonate being only suspected (see also Montes-Hernandez et al., 2010a)

5. Discussion

Carbonates have been found on Mars in two kinds of geological settings: (i) outcrops of carbonates, identified in the Nili Fossae region (Ehlmann et al., 2008), in the central peak of Leighton crater (Michalski and Niles, 2010) and in the Columbia Hills of Gusev crater

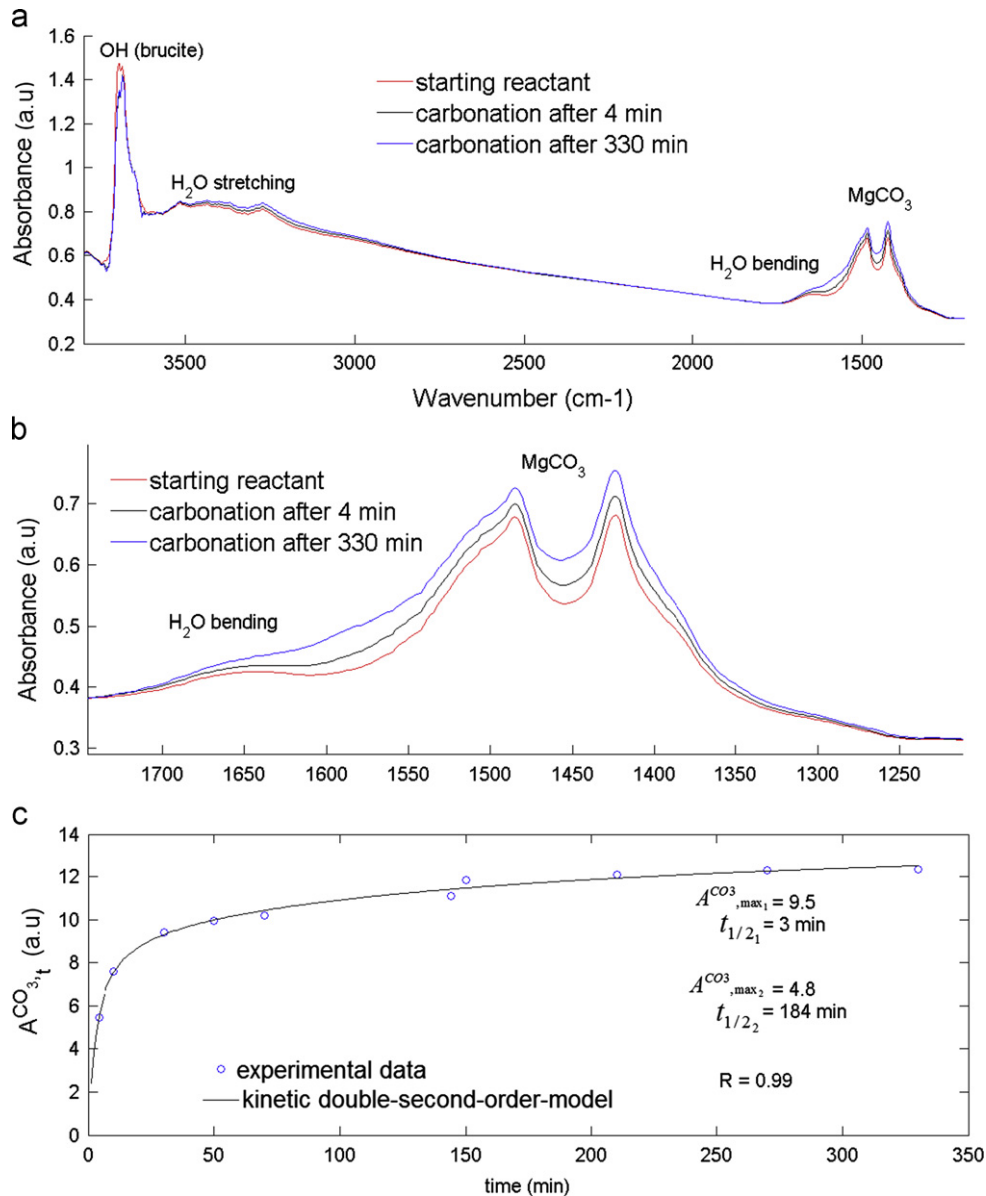


Fig. 7. Evolution with time of the IR spectrum of the Mg hydroxide (brucite) during carbonation at 25 °C under 1 bar of CO₂ with air: (a) Full spectrum. (b) Band of the carbonate group and (c) Fit of the experimental kinetic data (carbonate band intensity) for gas–solid carbonation by using a kinetic double-pseudo-second-order model and applying the non-linear least squares method.

(Morris et al., 2010); and (ii) carbonates-bearing dust, identified by the TES instrument (Bandfield et al., 2003) and the Phoenix lander (Boynton et al., 2009). In the case of the outcrops from the Columbia Hills and Nili Fossae, carbonates are present as major components (16–34 wt% in the case of the Columbia Hills, about 80% in the case of Nili Fossae), and their derived chemistry is similar to that of carbonates found in Martian meteorites (Mittlefehldt, 1994), i.e. Fe–Mg carbonates. The association of these carbonate outcrops with phyllosilicates advocates for a possible hydrothermal origin of these carbonates, a phenomenon that has been reproduced in laboratory experiments (Golden et al., 2000) and that is observed in some terrestrial hydrothermal systems (Treiman et al., 2002; Brown et al., 2010). However, it is well known that terrestrial alteration of mafic rocks can produce brucite as a primary alteration product (Xiong and Snider Lord, 2008), which should readily transform into carbonate by interaction with the Martian atmosphere, according to our experiments. The observed carbonates outcrops could rather be

former outcrops of brucite-rich sedimentary rocks that were subsequently altered to carbonates by interaction with the atmosphere.

In the case of carbonates observed in the Martian dust, both magnesite (Bandfield et al., 2003) and calcite (Boynton et al., 2009) have been reported, and their typical abundance is below 5%. Although aqueous formation has received widespread attention for this type of occurrence of carbonates on Mars, we propose gas–solid reaction as a possible formation mechanism. Calcite formation at the dust–CO₂ interfaces requires a source of calcium (e.g. Ca binary oxides or an amorphous metastable Ca silicate) possibly coming from volcanic activity (Shaheen et al., 2010), mechanical erosion or extra-Martian particulate matter (including meteorite impacts, interstellar dusts). A large diversity of phyllosilicates and hydrated phyllosilicates was found on the Martian surface (Mustard et al., 2008; Jänchen et al., 2006; Fairén et al., 2009; Murchie et al., 2009; Ehlmann et al., 2011). As we have shown, the presence of molecular water is also required

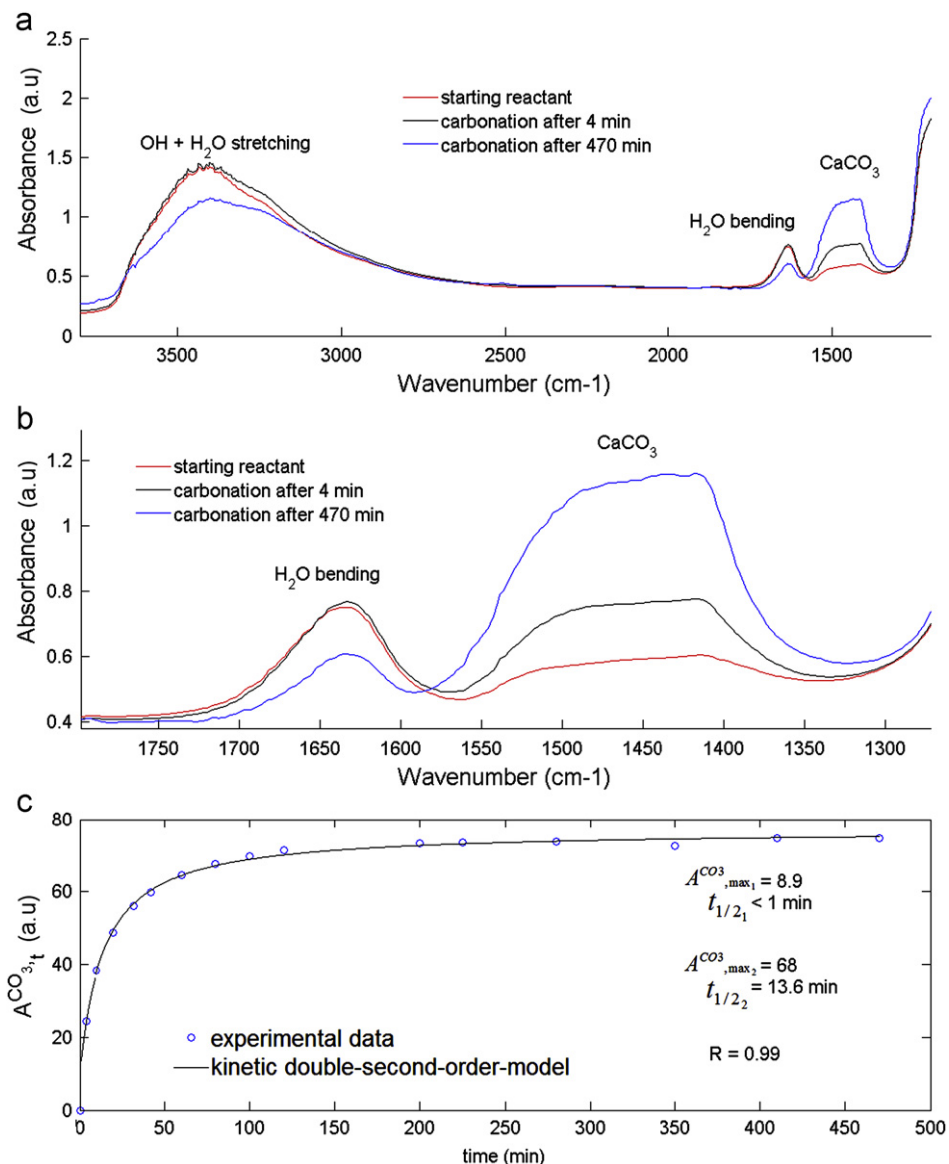


Fig. 8. Evolution with time of the IR spectrum of amorphous Ca silicate hydrate during carbonation at 25 °C under 1 bar of CO₂ with air: (a) Full spectrum. (b) Band of carbonate group and (c) Fit of the experimental kinetic data (carbonate band intensity) for gas–solid carbonation by using a kinetic double-pseudo-second-order model and applying the non-linear least squares method.

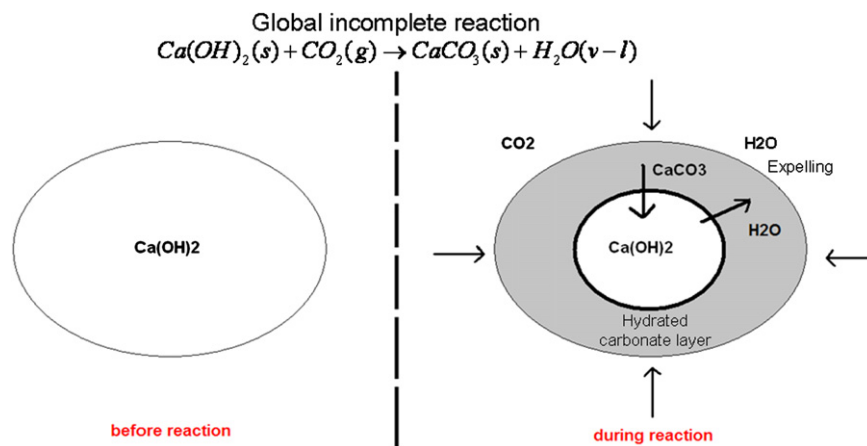


Fig. 9. Schematic representation of the gas–solid carbonation of Ca hydroxide, showing the growth of a hydrated calcium carbonate layer and the expelling of molecular water.

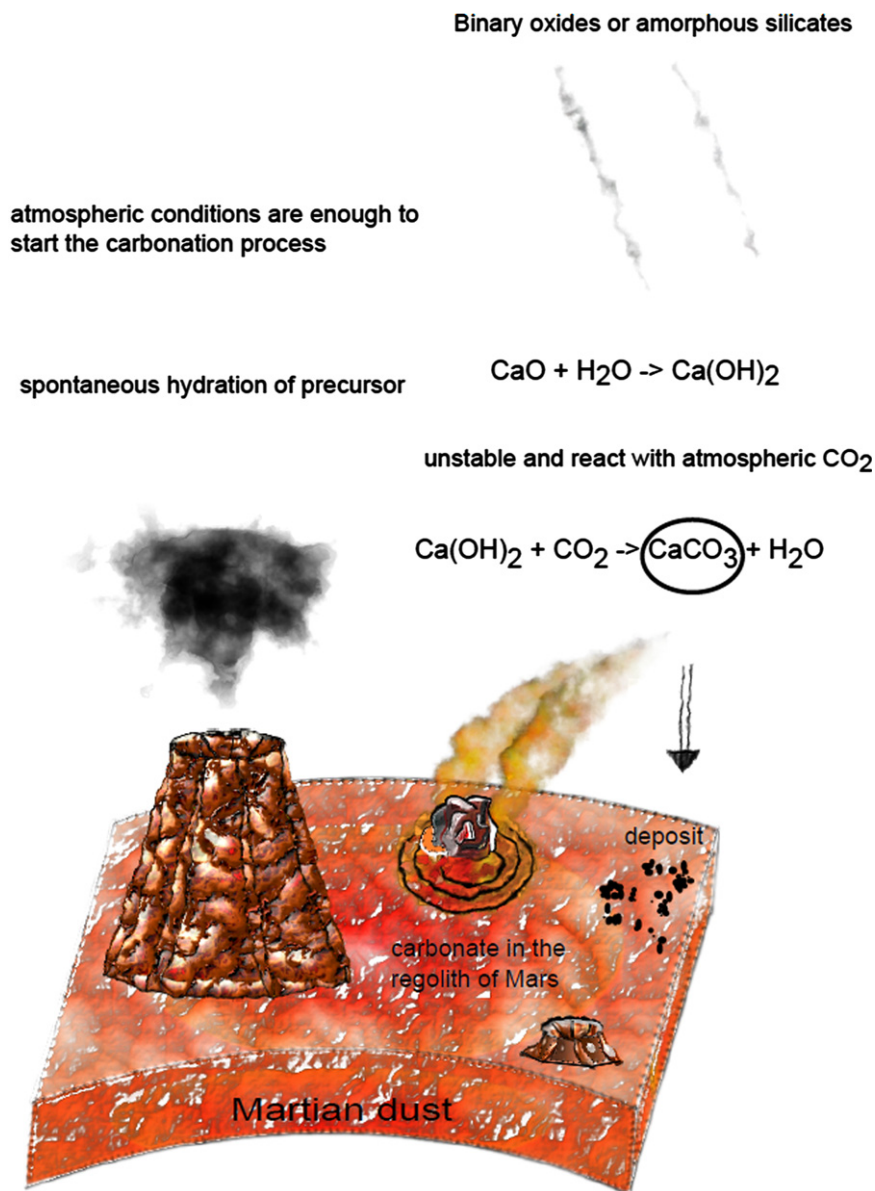


Fig. 10. A schematic representation of a possible current formation mechanism at dust– CO_2 interfaces of the calcium carbonate found at the Martian surface.

because hydration of the Ca precursor is assumed to be a crucial step prior to the carbonation process. Laboratory studies of Martian analogs suggest that adsorbed water should be present in significant amount within the Martian soil (Pommerol et al., 2009; Beck et al., 2010; Jänchen et al., 2006) and adsorbed water has been also detected by infrared spectroscopy (Poulet et al., 2009). In addition, the gamma rays and neutrons spectrometers on Mars Odyssey have shown evidence for the presence of water in the first meter of the Martian subsurface (Feldman et al., 2004). A simplified scenario for calcite formation at the dust– CO_2 interfaces and its natural deposition on the soil is schematically illustrated in Fig. 10. In this scenario we assume that the precursor, a calcium hydroxide with adsorbed water, is produced by atmospheric alteration of volcanic CaO particles in the atmosphere. Reactant minerals such as portlandite could be difficult to detect on Mars by reflectance spectroscopy due to the carbonate layer around the calcium hydroxide. In the case of hydromagnesite, the presence of brucite is required somewhere on Mars, which would be subsequently transformed to carbonates, eroded, and transported.

As we stated earlier, brucite should form in association with phyllosilicates during the aqueous alteration of mafic rocks.

The efficiency of carbonates synthesis on Mars by gas–solid reaction will depend on the mineral substrate (as we showed, brucite, portlandite and larnite have distinct synthesis kinetics), the local temperature, the atmospheric humidity, and likely the atmospheric pressure (which can substantially vary with season as well as with topography). Even at temperatures below the frost point, carbonates synthesis can occur by gas–solid reaction, on a daily timescale (Table 1). On Mars, the water vapor pressure is low ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ about 10 Pa) and the frost point is depressed with regard to that on Earth. Given the present knowledge of the water vapor surface pressure, a typical value of 200 K is found for the frost point on the Martian surface (Schorghofer and Aharonson, 2005). Such temperature typically correspond to seasonal average around 60° in latitude.

The relative humidity on Mars fluctuates on a daily basis. At the Phoenix landing site (Smith et al., 2009) it is measured around 5% during Martian day time, close to saturation early night and

saturating at the end of the night. Carbonate synthesis will be accelerated by a high atmospheric humidity, which can occur during the warmer season. TES instrument on Mars Global Surveyor has water vapor evolution during two Martian years, and the maximum was found during midsummer in the northern hemisphere with 100 pr- μm (Smith, 2002, 2004). The maximum water vapor measured by Mars Express instruments (OMEGA and SPICAM) is found during midsummer, around 60 pr- μm content. This maximum is observed at latitude 75–80°N and longitudes 2109240°E (Fouchet et al., 2007; Fedorova et al., 2006; Melchiorri et al., 2007), an area is close to Phoenix landing site (latitude 68°N and longitude 233°E).

Current Global Circulation Models (GCM) of Mars can be used to determine the optimal locations and times for the gas–solid synthesis of carbonates. Simulations with Mars Climate Database (Forget et al., 1999, 2006) estimated high relative humidity (around 70%) and temperatures close to -20°C during mid summer ($L_s=120^\circ$) in the Phoenix landing site area (at 12 a.m.). These conditions are sufficient to initiate the carbonation reaction according to our experiments, and carbonates were observed in the Phoenix soil (Smith et al., 2009).

Mars is not the only extra-terrestrial body where carbonates have been detected, this is also the case of Ceres, the largest asteroid in the main belt. Its shape is close to hydrostatic equilibrium and its bulk density suggests the presence of ice in its interior (Thomas et al., 2005). The surface of Ceres shows a well-resolved 3- μm absorption band, which interpretation has been debated (Lebofsky et al., 1981; Vernazza et al., 2005; Rivkin et al., 2006; Rivkin et al., 2011; Beck et al., 2011). In a recent study, Milliken and Rivkin (2009) combined NIR and MIR observations of Ceres' surface and successfully modeled both spectral regions with a combination of brucite, carbonate and a Fe-rich phyllosilicate. Such a mineralogical assemblage was explained by aqueous alteration of mafic silicates in the presence of CO_2 , by analogy with the processes inferred from the mineralogy of hydrated meteorites that can present a significant amount of carbonates (Zolensky et al., 2002). If brucite is rare in the mineralogy of hydrated chondrites, it is a common product of aqueous alteration of terrestrial rocks. The condition of brucite formation is specific in terms of T , pH and $p\text{O}_2$, and source rock. If the formation of carbonate by reaction of brucite with water is possible, gas–solid reaction cannot be excluded. This mechanism could occur at some depth in the asteroid body, where CO_2 pressure can build-up. However, because of the low temperature at the surface of Ceres, long timescales are expected for such a process. Further consideration would require an accurate knowledge of the kinetics of the gas–solid carbonation.

Finally, the carbonate synthesis mechanism that we described is certainly active on Earth, where carbonate minerals played an important role in the planet evolution. Many studies are available about carbonate reactivity and synthesis in liquid-water but information on its behavior at sub-zero temperatures (for example solubility in frozen water) are sparse. The results we obtained reveal that gas–solid carbonation can occur at sub-zero temperature, in the presence of gaseous CO_2 and H_2O . These conditions are present on Earth in arctic regions and in the upper atmosphere. This mechanism can thus occur on the availability of the adequate precursor.

The presence of oxygen isotope anomalies in carbonates from terrestrial aerosols (Shaheen et al., 2010) suggests a carbonation by exchange with ozone. Such a result suggests a possible formation of carbonate by chemical reaction in the upper atmosphere, from a CaO precursor. We can propose hydration of $\text{CaO}_{(s)}$ by $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, and successive reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ with $\text{CO}_{2(g)}$ as a formation mechanism of these carbonates.

Calcium carbonate and carbonate hydrates have been found in arctic ice (Dieckmann et al., 2008; Sala et al., 2008). The formation

mechanism of these carbonates is a matter of active research, since it could provide a major CO_2 sequestration process. Hydrated carbonates (for instance ikaite) have been proposed to originate by precipitation during sea-ice formation, as suggested by thermodynamical calculations. Anhydrous carbonates can have an origin as primary aerosols, with a synthesis mechanism possibly similar to the one described in the previous paragraph. In addition, in situ gas–solid formation is possible, depending on the availability of an adequate precursor (as we showed here, an Ca or Mg hydroxides, or Ca-rich amorphous silicates).

6. Conclusion

In this study, we designed an original experimental method to form carbonates via gas–solid reaction in the presence of adsorbed water. We used an infrared microscope coupled to a cryogenic reaction cell (IR-CryoCell setup) to investigate this process with three different carbonate precursors (Ca hydroxide (portlandite), Mg hydroxide (brucite), and an amorphous calcium silicate hydrate). We demonstrated for the first time that calcium carbonate can be formed at low temperature ($< 0^\circ\text{C}$) via gas–solid carbonation of Ca hydroxide. Both amorphous Ca silicate hydrate and Ca hydroxide were significantly carbonated at the investigated T – P_{CO_2} conditions. Conversely, only a very slight gas–solid carbonation of Mg hydroxide particles was detected by IR spectroscopy. We extracted the kinetic parameters of the reaction from our measured carbonation curves, following a kinetic double-pseudo-second-order model. From these results we can clearly state that the conditions for gas–solid carbonation exist on Mars, and that this process could be the source of the detected Ca and Mg carbonates found in the Martian dust and soil. These carbonates can be synthesized from a brucite precursor (a common hydrothermal product), from volcanic derived aerosols, as well as from extraterrestrial dust. This mechanism should be considered in future global modeling of the carbon cycle of the red planet, and might also be active in cold terrestrial deserts.

Acknowledgments

The authors are grateful to the French National Center for Scientific Research (CNRS), the French National Research Agency (ANR) and University Joseph Fourier (UJF) in Grenoble for providing the financial support.

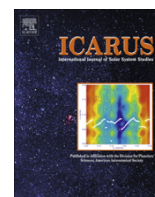
References

- Bandfield, J.L., Glotch, T.D., Christensen, P.R., 2003. Spectroscopic identification of carbonate minerals in the martian dust. *Science* 301, 1084–1087.
- Beck, P., Pommerol, A., Schmitt, B., Brissaud, O., 2010. Kinetics of water adsorption on minerals and the breathing of the Martian regolith. *Journal of Geophysical Research – Planets* 115, E10011.
- Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Schmitt, B., 2011. Goethite as an alternative origin of the 3.1 μm band on dark asteroids. *Astronomy and Astrophysics* 526, A85.
- Baltrusaitis, J., Grassian, V.H., 2005. Surface reactions of carbon dioxide at the adsorbed water–iron oxide interface. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 12227–12230.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling, D.C., Morris, R.V., 2009. Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science* 325, 61–64.
- Brown, A.J., Hook, S.J., Baldrige, A.M., Crowley, J.K., Bridges, N.T., Thomson, B.J., Marion, G.M., de Souza Filho, C.R., Bishop, J.L., 2010. Hydrothermal formation of Clay–Carbonate alteration assemblages in the Nil Fossae region of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 297, 174–182.
- Dieckmann, G.S., Nehrke, G., Papadimitriou, S., Göttlicher, J., Steininger, R., Kennedy, H., Wolf-Gladrow, D., Thomas, D.N., 2008. Calcium carbonate as ikaite in Antarctic sea ice. *Geophysical Research Letters* 35, L08501.

- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Poulet, F., Bishop, J.L., Brown, A.J., Calvin, W.M., Clark, R.N., Des Marais, D.J., Milliken, R.E., Roach, L.H., Roush, T.L., Swayze, G.A., Wray, J.J., 2008. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science* 322, 1828–1832.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.-P., Meunier, A., Fraeman, A.A., Langevin, Y., 2011. Subsurface water clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature* 479, 53–60.
- Evans, B.W., 2008. Control of the products of serpentinization by the Fe(2)/Mg(1) exchange potential of olivine and orthopyroxene. *Journal of Petrology* 49, 1873–1887.
- Fairén, A.G., Fernandez-Remolar, D., Dohm, J.M., Baker, V.R., Amils, R., 2004. Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature* 431, 423–426.
- Fairén, A.G., Davila, A.F., Gago-Duport, L., Amils, R., McKay, C.P., 2009. Stability against freezing of aqueous solutions on early Mars. *Nature* 459, 401–404.
- Fedorova, A., Korablev, O., Bertaux, J.-L., Rodin, A., Kiselev, A., Perrier, S., 2006. Mars water vapor abundance from SPICAM IR spectrometer: seasonal and geographic distributions. *Journal of Geophysical Research* 111, E09S08.
- Feldman, W.C., Prettyman, T.H., Maurice, S., Plaut, J.J., Bish, D.L., Vaniman, D.T., Mellon, M.T., Metzger, A.E., Squyres, S.W., Karunatillake, S., Boynton, W.V., Elphic, R.C., Funsten, H.O., Lawrence, D.J., Tokar, R.L., 2004. Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research* 109, E09006.
- Forget, F., Hourdin, F., Fournier, R., Hourdin, C., Talagrand, O., Collins, M., Lewis, S.R., Read, P.L., Huot, J.-P., 1999. Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km. *Journal of Geophysical Research* 1042, 24155–24176.
- Forget, F., Millour, E., Lebonnois, S., Montabone, L., Dasso, K., Lewis, S.R., Read, P.L., López-Valverde, M.A., González-Galindo, F., Montmessin, F., Lefèvre, F., Desjean, M.-C., & Huot, J.-P. 2006 (February). The new Mars climate database. In: F. Forget, M. A. Lopez-Valverde, M. C. Desjean, J. P. Huot, F. Lefevre, S. Lebonnois, S. R. Lewis, E. Millour, P. L. Read, & R. J. Wilson (Eds.), *Mars Atmosphere Model ling and Observations*, pp. 128.
- Fouchet, T., Lellouch, E., Ignatiev, N.I., Forget, F., Titov, D.V., Tschimmel, M., Montmessin, F., Formisano, V., Guiranna, M., Maturilli, A., Encrenaz, T., 2007. Martian water vapor: Mars Express PFS/LW observations. *Icarus* 190, 32–49.
- Gail, H.-P., Sedlmayr, E., 1999. Mineral formation in stellar winds. *Astronomy and Astrophysics* 347, 594–616.
- Galhotra, P., Navea, J.G., Larsen, S.C., Grassian, V.H., 2009. Carbon dioxide ((CO₂)-O-16 and (CO₂)-O-18) adsorption in zeolite Y materials: effect of cation, adsorbed water and particle size. *Energy and Environmental Science* 2, 401–409.
- Golden, D.C., Ming, D.W., Schwandt, C.S., Morris, R.V., Yang, S.V., Lofgren, G.E., 2000. An experimental study on kinetically-driven precipitation of calcium-magnesium-iron carbonates from solution: implications for the low-temperature formation of carbonates in martian meteorite Allan Hills 84001. *Meteoritics & Planetary Science* 35, 457–465.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465.
- Ho, Y.S., 2006. Review of second order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136*, 681–689.
- Jänchen, J., Bish, D.L., Möhlmann, D.T.F., Stach, H., 2006. Investigation of the water sorption properties of Mars-relevant micro-and mesoporous minerals. *Icarus* 180, 353–358.
- Lebofsky, L.A., Feierberg, M.A., Tokunaga, A.T., Larson, H.P., Johnson, J.R., 1981. The 1.7- to 4.2-micron spectrum of asteroid 1 Ceres: evidence for structural water in clay minerals. *Icarus* 48, 453–459.
- Melchiorri, R., Encrenaz, T., Fouchet, T., Drossart, P., Lellouch, E., Gondet, B., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Schmitt, B., Titov, D., Ignatiev, N., 2007. Water vapor mapping on Mars using OMEGA/Mars express. *Planetary and Space Science* 55, 333–342.
- Michalski, J.R., Niles, P.B., 2010. Deep crustal carbonate rocks exposed by meteoritic impact on Mars. *Nature Geoscience* 3, 751–755.
- Milliken, R.E., Rivkin, A.S., 2009. Brucite and carbonate assemblage from altered olivine-rich materials on Ceres. *Nature Geoscience* 2, 258–261.
- Mittlefehldt, D.W., 1994. ALH84001, a cumulate orthopyroxenite member of the Martian meteorite clan. *Meteoritics* 29, 214–221.
- Montes-H, G., Geraud, Y., 2004. Sorption kinetic of water vapour of MX80 bentonite submitted to different physical-chemical and mechanical conditions. *Colloids And Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects* 235, 17–23.
- Montes-Hernandez, G., Rihs, S., 2006. A simplified method to estimate kinetic and thermodynamic parameters on the solid-liquid separation of pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 49–55.
- Montes-Hernandez, G., Fernandez-Martinez, A., Renard, F., 2009. Novel method to estimate the linear growth rate of submicrometric calcite produced in a triphasic gas-liquid-solid system. *Crystal Growth & Design* 9, 4567–4573.
- Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Renard, F., Beck, P., Quirico, E., Brissaud, O., 2010a. In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ by using infrared microscope coupled to a reaction cell. *Chemical Engineering Journal* 161, 250–256.
- Montes-Hernandez, G., Daval, D., Chiriac, R., Renard, F., 2010b. Growth of nanosized calcite through gas-solid carbonation of nanosized portlandite under anisobaric conditions. *Crystal Growth & Design* 10, 4823–4830.
- Montes-Hernandez, G., Chiriac, R., Toche, F., Renard, F., 2012a. Gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: implications for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 11, 4172–4180.
- Montes-Hernandez, G., Daval, D., Findling, N., Chiriac, R., Renard, F., 2012b. Linear growth rate of nanosized calcite synthesized via gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ particles in a static bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 180, 237–244.
- Morris, R.V., Ruff, S.W., Gellert, R., Ming, D.W., Arvidson, R.E., Clark, B.C., Golden, D.C., Siebach, K., Klingelhöfer, G., Schröder, C., Fleischer, I., Yen, A.S., Squyres, S.W., 2010. Identification of carbonate-rich outcrops on Mars by the Spirit Rover. *Science* 329, 421–424.
- Murchie, S.L., Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Bishop, J.L., McKeown, N.K., Noe Dobrea, E.Z., Seelos, F.P., Buczkowski, D.L., Wiseman, S.M., Arvidson, R.E., Wray, J.J., Swayze, G., Clark, R.N., Des Marais, D.J., McEwen, A.S., Bibring, J.-P., 2009. A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *Journal of Geophysical Research* 114, E00D06.
- Mustard, J.F., Murchie, S.L., Pelkey, S.M., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Grant, J.A., Bibring, J.-P., Poulet, F., Bishop, J., Noe Dobrea, E., Seelos, F., Arvidson, R.E., Wiseman, S., Green, R., Humm, D., Malaret, E., McGovern, J.A., Seelos, K., Clancy, T., Clark, R., Des Marais, D., Izenberg, N., Knudson, A., Langevin, Y., Martin, T., McGuire, P., Robinson, M., Roush, T., Smith, M., Taylor, H., Titus, T., Wolf, M., 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305–309.
- Ochs, D., Braun, B., Maus-Friedrichs, W., Kempfer, V., 1998a. CO₂ chemisorption at Ca and CaO surfaces: a study with MIES, UPS(Hel) and XPS. *Surface Science* 417, 406–414.
- Ochs, D., Brause, M., Braun, B., Maus-Friedrichs, W., Kempfer, V., 1998b. CO₂ chemisorption at Mg and MgO surfaces: a study with MIES and UPS (He I). *Surface Science* 397, 101–107.
- Paquette, J., Reeder, R.J., 1995. Relationship between surface structure, growth mechanism and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 735–749.
- Pommerol, A., Schmitt, B., Beck, P., Brissaud, O., 2009. Water sorption on Martian regolith analogs: thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy. *Icarus* 204, 114–136.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Mangold, N., Vincendon, M., Gondet, B., Pinet, P., Bardintzeff, J.-M., Platevoet, B., 2009. Quantitative compositional analysis of Martian mafic regions using the Mex/OMEGA reflectance data 1. Methodology, uncertainties and examples of application. *Icarus* 201, 69–83.
- Rivkin, A.S., Volquardsen, E.L., Clark, B.E., 2006. The surface composition of Ceres: discovery of carbonates and iron-rich clays. *Icarus* 185, 563–567.
- Rivkin, A.S., Li, J.Y., Milliken, R.E., Lim, L.F., Lovell, A.J., Schmidt, B.E., McFadden, L.A., Cohen, B.A., 2011. The surface composition of Ceres. *Space Science Reviews* 163, 95–116.
- Sala, M., Delmonte, B., Frezzotti, M., Proposito, M., Scarchilli, C., Maggi, V., Artioli, G., Dapiaggi, M., Marino, F., Ricci, P.C., De Giudici, G., 2008. Evidence of calcium carbonates in coastal (Talos Dome and Ross Sea area) East Antarctica snow and firn: Environmental and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 43–52.
- Santos, A., Ajbar, M., Morales-Florez, V., Kherbeche, A., Piñero, M., Esquivias, L., 2009. Larnite powders and larnite/silica aerogel composites as effective agents for CO₂ sequestration by carbonation. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1397–1403.
- Schorghofer, N., Aharonson, O., 2005. Stability and exchange of subsurface ice on Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, E05003.
- Shaheen, R., Abramian, A., Horn, J., Dominguez, G., Sullivan, R., Thiemens, M.H., 2010. Detection of oxygen isotopic anomaly in terrestrial atmospheric carbonates and its implications to Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107, 20213–20218.
- Sigg, L., Xue, H., Kistker, D., Schönenberger, R., 2000. Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland. *Aquatic Geochemistry* 6, 413–434.
- Smith, M.D., 2002. The annual cycle of water vapor on Mars as observed by the thermal emission spectrometer. *Journal of Geophysical Research* 107, E11,5115.
- Smith, M.D., 2004. Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003. *Icarus* 167, 148–165.
- Smith, M.D., Wolff, M.J., Clancy, R.T., Murchie, S.L., 2009. Compact reconnaissance imaging spectrometer observations of water vapor and carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research* 114, E00D03.
- Smith, P.H., Tamppari, L.K., Arvidson, R.E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W.V., Carswell, A., Catling, D.C., Clark, B.C., Duck, T., DeJong, E., Fisher, D., Goetz, W., Gunnlaugsson, H.P., Hecht, M.H., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S.F., Keller, H.U., Kounaves, S.P., Lange, C.F., Lemmon, M.T., Madsen, M.B., Markiewicz, W.J., Marshall, J., McKay, C.P., Mellon, M.T., Ming, D.W., Morris, R.V., Pike, W.T., Renno, N., Staufer, U., Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J.A., Zent, A.P., 2009. H₂O at the phoenix landing site. *Science* 325, 58–61.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. *Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third Edition John Wiley & Sons Inc., New York.
- Thomas, P.C., Parker, J.W., McFadden, L.A., Russel, C.T., Stern, S.A., Sykes, M.V., Young, E.F., 2005. Differentiation of the asteroid Ceres as revealed by its shape. *Nature* 437, 224–226.
- Treiman, A.H., Amundsen, H.E.F., Blake, D.F., Bunch, T., 2002. Hydrothermal origin for carbonate globules in Martian meteorite ALH84001: a terrestrial analogue from Spitsbergen (Norway). *Earth and Planetary Science Letters* 204, 323–332.
- Vernazza, P., Mothé-Diniz, T., Barucci, M.A., Birlan, M., Carvano, J.M., Strazzulla, G., Fulchignoni, M., Migliorini, A., 2005. Analysis of near-IR spectra of 1 Ceres and 4 Vesta, targets of the Dawn mission. *Astronomy and Astrophysics* 436, 1113–1121.

- Xiong, Y., Snider Lord, A., 2008. Experimental investigations of the reaction path in the MgO–CO₂–H₂O system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation. *Applied Geochemistry* 23, 1634–1659.
- Yamamoto, S., Bluhm, H., Andersson, K., Ketteler, G., Ogasawara, H., Salmeron, M., Nilsson, A., 2008. In situ X-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 84025.
- Zolensky, M.E., Nakamura, K., Gounelle, M., Mikouchi, T., Kasama, T., Tachikawa, O., Tonui, E., 2002. Mineralogy of Tagish Lake: an ungrouped type 2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* 37, 737–761.

Annexe 3 : Transmission infrared spectra
(2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI,
CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped) :
Mineralogy, water, and asteroidal processes



Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped): Mineralogy, water, and asteroidal processes



P. Beck^{a,*}, A. Garenne^a, E. Quirico^a, L. Bonal^a, G. Montes-Hernandez^b, F. Moynier^{c,d}, B. Schmitt^a

^a UJF-Grenoble 1, CNRS-INSU, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), UMR 5274, Grenoble F-38041, France

^b UJF-Grenoble 1, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre (IsTERRA), UMR 5275, Grenoble F-38041, France

^c Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University in St. Louis, MO 63130, USA

^d Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu, Paris 75005, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2013

Revised 17 October 2013

Accepted 17 October 2013

Available online 9 November 2013

Keywords:

Meteorites

Asteroids

Spectroscopy

Mineralogy

Come-nucleus

Infrared observations

ABSTRACT

In this work, infrared transmission spectra (2–25 μm range, 5000–400 cm^{-1}) of 40 carbonaceous chondrites were analyzed (21 CMs, 5 CVs, 6 CRs, 3 CKs, 3 C2s and 2 CIs). All these meteorite groups are known to have experienced significant aqueous alteration (except the CKs). These IR measurements provide information about the parent body processes experienced, as well as spectra for comparison with observations of Solar System small bodies and possibly with astronomical observations of accretion and debris disks.

This study reveals that each meteorite group appears to have specific signatures in the measured IR spectral range. In the case of the CI and CM groups, results show a variability in the shape of the silicate features that can be related to the evolution of the mineralogy with increasing extent of aqueous alteration extent as described by several authors with other techniques. This evolution of the silicate feature can be seen in the variation in the relative intensities of olivine and phyllosilicate IR features. The variability in the silicate features is correlated with the intensity of an –OH related absorption at 3- μm , which can be used for the classification of the meteorites according to the level of hydration. Interestingly, in the case of CM chondrites, for which the mineralogy is expected to be dominated by phyllosilicates (serpentine mostly), the shape of the silicate absorption resembles that of an amorphous silicate, with a broad and symmetric 10- μm band, unlike terrestrial phyllosilicates.

The CV and CK groups have IR spectra that are dominated by olivine absorption. From this feature, it is possible to determine average Mg numbers for the olivine. For the CVs, the olivine Mg numbers appear to decrease in the order Kaba–Grosnaja–Vigarano–Mokoia–Allende. This trend is likely related to the long duration of metamorphism experienced by these samples and the chemical re-equilibration between chondritic components. In the case of CK chondrites, the inferred bulk Mg# of olivine is 67 (± 1), and no variation is observed between the three studied samples, which is likely related to their high degree of equilibration.

The 6 CR chondrites show the most variability in their IR spectra, from CM-like spectra in the case of the CR1 Grosvenor Mountains (GRO) 95577 to CV-like spectra for Roberts Massif (RBT) 04133 and Graves Nunataks (GRA) 06100 (one of them being most probably misclassified). Spectra of the remaining CRs show mixtures of various silicate component.

Finally, these spectra can be used for comparison with emission spectra of fine-grained asteroid surfaces and dust-rich cometary tails. In the case of Tempel 1, the only group of CC that matches the observed feature around 10- μm region is the CR group. The spectral comparison shows some striking similarities between CRs and Tempel 1 dust. A genetic link between CR2 and comets is not proven, but mineralogical similarities are suggested from the IR spectra.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The mineralogy of chondrites is an integrated record of presolar, nebular and asteroidal histories. The complexity of their petrology

is reflected in the menagerie of mineral phases that they contain (Brearley and Jones, 1998; Rubin, 1997). Chondrites are composed of 15 groups out of which 7 belong to the so-called carbonaceous chondrites (CCs) class. CCs share specific compositional characteristics, in particular within the O and Cr isotopes spaces (Clayton and Mayeda, 1999; Warren, 2011a). They are considered as primitive Solar System samples for the similarity of their chemistry

* Corresponding author.

E-mail address: pierre.beck@obs.ujf-grenoble.fr (P. Beck).

with the solar photosphere (Barrat et al., 2012). Nevertheless, they all experienced often extensive parent body processing.

The observations of chemical re-equilibration between mineral phases, of re-crystallization and growth of new minerals, as well as thermo-luminescence studies indicate that thermal metamorphism occurred in the parent bodies of all chondrites groups, including CCs (Dodd et al., 1967; McSween, 1977; Guimon et al., 1995). Structural and chemical modifications in the organic matter of CCs have also been observed by Raman and infrared (IR) spectroscopy and attributed to long and short duration metamorphisms (Bouvier et al., 2007; Bonal et al., 2006; Busemann et al., 2007; Cody et al., 2008; Quirico et al., 2011; Orthous-Daunay et al., 2013). The heat source required for metamorphism can be either radiogenic heating by short-lived radionuclides (Grimm and McSween, 1989, 1993), heat deposited during impact and subsequent burial within ejecta blankets (Warren, 2011b), or possibly solar heating for asteroids whose orbital perihelia is close enough to the Sun (Chaumard et al., 2012).

CCs have also interacted with water-rich fluids in their parent body, leading to the hydrolysis of primary constituents and subsequent crystallization of secondary minerals. This process, usually referred to as aqueous alteration, has been described for most CCs groups, including CV, CR, CI and CM (see the review by Brearley (2006) and reference therein). Within these groups, there is variability in the abundances and the nature of the secondary minerals, leading to scales of aqueous alteration (McSween, 1979; Zolensky et al., 1993; Rubin et al., 2007; Rubin and Harju, 2012; Howard et al., 2009, 2010, 2011; Alexander et al., 2013; Takir et al., 2013).

The water responsible for the alteration can be 'preserved' within hydrous minerals and can be retained by these minerals when heated to several hundreds of degrees centigrade. The contribution of CCs as a source for the Earth water has been much debated, for instance from the perspective of hydrogen isotopes (Deloule et al., 1998; Alexander et al., 2012; Bonal et al., 2013).

In this paper, we use IR spectroscopy to try to characterize the amount of water in CCs and to understand the factors controlling the observed diversity in the extent and mineralogy of alteration. This method can relatively rapidly probe both abundances and speciation of water, and provide insights into the mineralogy of the samples (e.g., Osawa et al., 2005; Beck et al., 2010). These transmission spectra are fairly comparable with observational spectra measured from thermally radiating sub-micrometer sized dust particles in cometary or asteroidal environments (Crovisier et al., 1997; Emery et al., 2006; Vernazza et al., 2010; Licandro et al., 2011). They might also provide points of comparison to accretion and debris disks (Morlok et al., 2012; Olofsson et al., 2012).

2. Methods

2.1. Samples

In this study, chondrites from the CI, CM, CR, CV–CK groups were analyzed. These four groups of meteorites were selected because they show evidence of aqueous alteration as described extensively in the literature. In addition, samples that are classified as C2 ungrouped were also studied. The sample list is given in Table 1.

Two CI chondrites were analyzed, Orgueil and Ivuna. The CM group is the largest CC group, and 21 samples were selected for the present study. Most of them are from the Antarctic Meteorite Collection program. The primary selection criterion was sample availability, but special care was taken to have samples spanning the full range of aqueous alteration as defined by Rubin et al. (2007). Some of the CMs studied have been described as heated

CMs, i.e. having experienced some degree of thermal processing (Akai, 1992; Nakamura, 2005). Fragments of ungrouped C2 chondrites were also selected from Bells, Essebi and Elephant Moraine (EET) 83355. It should be noted that while the recommended classification for Bells and Essebi is C2, they are often considered as CM chondrites (Metzler et al., 1992; Clayton and Mayeda, 1999).

A total of six CR chondrites were chosen for this study, which are Roberts Massif (RBT) 04133, Grosvenor Mountains (GRO) 95577, Pecora Escarpment (PCA) 91082, Graves Nunataks (GRA) 06100, Grosvenor Mountains (GRO) 03116, and LaPaz Icefield (LAP) 02342. Out of these six CR chondrites, two samples have been described as thermally altered, GRO 03116 (Abreu, 2012; Alexander et al., 2013) and GRA 06100 (Abreu and Stanek, 2009; Abreu and Singletary, 2011; Alexander et al., 2013; Schrader et al., 2011). Finally, five CV chondrites were analyzed (Allende, Mokoia, Vigarano, Grosnaja and Kaba). This selection of CVs spans both the so-called oxidized and reduced sub-groups. Because there is a potential connection between the CV and CK groups, samples of 3 CK chondrites were also studied: Allan Hills (ALH) 85002 (CK4), Maralinga and EET 92002 (both CK5s).

2.2. Infrared spectroscopy

For each meteorite, 30–50 mg of rock were ground in a dry agate mortar. Out of this mass, 1.0 mg was weighed and mixed with 300 mg of commercial ultrapure KBr powder. This mixture was then compressed to 400 bars in order to obtain a 13 mm diameter pellet of good optical quality. Prior to pellet generation, the KBr powder was heated to 80 °C to minimize terrestrial water contamination. If a more important initial mass of sample might have been preferable (typically 1 g) for representativeness considerations, for sample availability reasons a mass of 30–50 mg was used.

Once made, transmission IR spectra of pellets were measured under a primary vacuum ($P = 10^{-3}$ mbar) after heating under air at two different temperatures for 2 h, 150 °C and 300 °C. This procedure enables to minimize adsorbed water (but will impact the organic compounds). In the case of the most hydrated samples, cracking of the pellets was observed, presumably due to the release of adsorbed and indigenous water, that resulted in an increase in light scattering as evidenced by the stronger diffuse background of the spectra. However, this effect did not significantly affect the quality of the spectra. Transmission spectra provide information on the absorption properties of the sample. Most of the samples have also been analyzed in reflectance (0.4–2.5 μm).

Mid-IR spectra were measured with a Bruker V70v spectrometer at the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble. Spectra were acquired at 2 cm^{-1} spectral resolution in the 5000–400 cm^{-1} range (2–25 μm). Details of the near-IR properties and the reflectance spectra of most of the samples studied can be found in Cloutis et al. (2011a, 2011b, 2012a, 2012b, 2012c, 2012d).

3. Results: distinctive characteristics of each group

3.1. The IR spectra of silicates in the 2–25 μm range

The 2–25 μm range is dominated by SiO_4 related vibrations, whether as stretching modes of Si–O within tetrahedron around 10 μm , or as bending modes at higher wavelength. In the case of OH-bearing minerals, additional absorptions are present around 3 and 6 μm due to –OH stretching, X–OH bending and combinations of the two, and at higher wavelengths due to –OH libration (in the 12–16 μm range). Characteristic transmission spectra of terrestrial

Table 1

List of samples studied and calculated spectral parameters. Petrologic grade under parenthesis are from Alexander et al. (2013). ALH = Allan Hills, DOM = Dominion Range, EET = Elephant Moraine, GRA = Graves Nunatak, GRO = Grosvenor Range, LEW = Lewis Cliff, MET = Meteorite Hills, MIL = Miller Range, PCA = Pecora Escarpment, QUE = Queen Alexandra Range, WIS = Wisconsin Range.

	Group/subtype	Fall/find	Weathering	Petrologic grade	3- μ m band intensity (hydration)	11.2 μ m feature (olivine)
CI						
Orgueil	CI	Fall	–	1	–	0.585
Ivuna	CI	Fall	–	1	–	1.137
CV						
Allende	CV/Ox	Fall	Fall	3	0.004	1.393
Grosnaja	CV/Ox	Fall	Fall	3	0.013	1.352
Kaba	CV/Ox	Fall	Fall	3	0.006	1.526
Mokoia	CV/Ox	Fall	Fall	3	0.014	1.308
Vigarano	CV/R	Fall	Fall	3	0.013	1.370
CK						
ALH 85002	CK	Find	A	4	0.009	1.158
EET 92002	CK	Find	A/Be	5	0.011	1.156
Maralinga	CK	Find	–	4-an	0.013	1.135
CR						
GRO 03116	CR	Find	B/C	2	0.006	1.050
LAP 02342	CR	Find	A/B	2 (2.5)	0.015	1.025
GRA 06100	CR	Find	B	2	0.017	1.183
GRO 95577	CR	Find	B or B/C	1 (1.3)	0.165	0.555
RBT 04133	CR	Find	B/C	2	–	1.363
PCA 91082	CR	Find	Be	2 (2.3)	0.021	1.048
CM						
<i>Unheated</i>						
ALH 83100	CM	Find	Be	1/2 (1.1)	0.218	0.496
ALH 84029	CM	Find	Ae	2 (1.2)	0.192	0.584
ALH 84044	CM	Find	Ae	2 (1.2)	0.188	0.507
Boriskino	CM	Find	Fall	2	0.101	0.981
DOM 08003	CM	Find	B	2 (1.1)	0.160	0.664
LEW 85311	C2/CM	Find	Be	2 (1.9)	0.068	0.952
LEW 87022	CM	Find	B	2 (1.4)	0.148	0.741
LEW 90500	C2/CM	Find	B	2 (1.6)	0.166	0.700
LON 94101	C2/CM	Find	Be	2 (1.8)	0.122	0.817
MCY 05230	CM	Find	B	2 (1.8)	0.114	0.835
MET 01070	CM	Find	Be	1 (1.0)	0.215	0.500
Niger	C2/CM	Find	Unknown	2	0.083	0.784
QUE 97990	CM	Find	Be	2 (1.7)	0.073	0.953
QUE 99355	CM	Find	B	2 (1.5)	0.128	0.816
Murchison	CM	Fall	W1-2	2 (1.6)	0.114	0.800
Nogoya	CM	Fall	W0	2 (1.1/1.6)	0.137	0.748
<i>Heated</i>						
DOM 03183	CM	Find	B	2 (1.6)	0.105	0.793
EET 96029	C2/CM	Find	A/B	2	0.064	0.982
MIL 07700	CM	Find	A	2	0.052	1.121
PCA 02010	CM	Find	B	2	0.020	1.271
PCA 91008	C2/CM	Find	B	2	0.005	1.239
WIS 91600	C2/CM	Find		2	0.058	0.977
	Type/subtype	Fall/find	Weathering	Petrologic grade	3- μ m band intensity (hydration)	11.2 μ m feature (olivine)
Ungrouped C2						
Essebi	C2/CM	Fall	–	2 (1.9)	0.062	0.822
Bells	C2/CM	Fall	–	2 (2.1)	0.054	0.970
Tagish Lake	C2	Fall	–	2	0.0605	0.828

silicate minerals are presented in Fig. 1. From the available mineralogical descriptions, these phases are likely components of CCs. Infrared spectra of mineral mixtures in transmission are expected to be roughly linear combinations of individual component spectra, weighted by their modal abundances. Therefore, we only show spectra of components that are expected to be present at more than 10 vol.% in the bulk mineralogy.

As seen in Fig. 1, the spectral differences in the 8–12 μ m region mean that it is quite straightforward to identify the major mineral phases that are present. The mafic silicates olivine, pyroxene and feldspars all have clearly identifiable spectral signatures. These signatures are to first order controlled by crystal structure rather than by crystal chemistry as exemplified by the spectra of olivine with various compositions presented in Fig. 1.

Serpentines is a mineral group of 1:1 trioctahedral layer silicates with three common polymorphs, chrysotile, antigorite and lizardite. As seen in Fig. 1, they have distinct structures in their 8–12 μ m band complex and can be readily identified by IR spectroscopy.

The IR spectra obtained for our meteorite samples are presented in Figs. 2–6. The measured spectra are on powdered fragments of meteorites and therefore provide information on the bulk meteorite mineralogies. They represent an average of the respective contribution of the constituents present in chondrites (matrix, chondrules, calcium–aluminum inclusions). It is apparent from these figures that each group presents very specific signatures in the 2–25 μ m spectral region. This variability will be described in the next sections and linked to sample mineralogy.

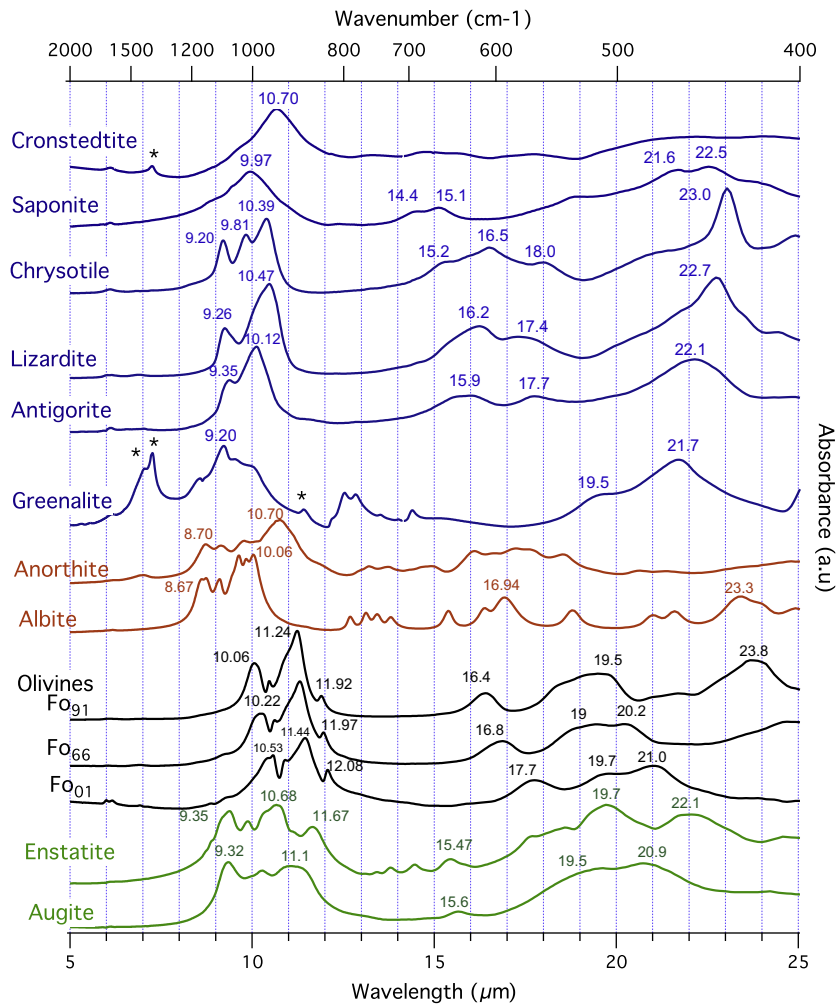


Fig. 1. Transmission IR spectra (absorbance) of selected silicates and phyllosilicates. Spectra are from [Salisbury et al. \(1991\)](#), except for greenalite (from Porth Arthur locality) and cronstedtite (Kisbanya, Romania) that were measured in this study. The stars in the greenalite and cronstedtite spectra mark peaks that are due to carbonates.

3.2. CV and CK chondrites

The five spectra of the CV chondrites analyzed are shown in [Fig. 2](#). When compared to the other CCs groups, the spectra obtained for the CV chondrites are remarkably homogeneous. The SiO_4 stretching region (from 8 to 12 μm) shows sharp absorption peaks that reflect the dominance of olivine in their mineralogy. The positions of the doublet peaks at 11.3 and 10.0 μm are indicative of forsteritic olivine ($\text{Fo} > 50$) ([Burns and Huggins, 1972](#)).

On top of this general homogeneity of CV spectra, subtle variations are present in the SiO_4 stretching region, for example in the width of the 10.0 μm feature ([Fig. 2](#)). At around 20 μm , there is a clear evolution from a single peak to a doublet, in the order Kaba, Grosnaja, Vigarano, Mokoia and Allende. These variations might be related to an evolution in the chemistry of olivine during thermal metamorphism ([Bonal et al., 2006](#)) or aqueous alteration ([McSween, 1977](#)). By using the calibration of [Burns and Huggins \(1972\)](#) it is possible to infer the bulk composition of olivine in CV chondrites using the position of the band located at around 16–17 μm . Doing so, the olivine in Kaba is almost pure forsterite ($\text{Fo} > 98$), while the amount of Fe increases in the order Grosnaja (Fo_{87}), Vigarano (Fo_{83}), Mokoia (Fo_{76}) and finally Allende (Fo_{74}). This evolution appears to be in reasonable agreement with the petrologic types determined by [Bonal et al. \(2006\)](#) where Kaba is defined as 3.1, Mokoia and Grosnaja as 3.6 and Allende as >3.6 . The sole exception is Vigarano, which is classified as 3.1–3.4 (due

to uncertainties in the Raman measurements), but this discrepancy might be related to the fact that Vigarano is a reduced CV chondrite, while the other samples are classified as oxidized CV chondrites. There are compositional differences between oxidized and reduced CVs ([Krot et al., 1995](#)), the pre-metamorphic composition might have differed, and the oxidized and reduced CVs might not belong to the same isochemical metamorphic sequence.

The three studied CKs show infrared spectra that are somewhat similar to those of CVs, with a maximum of absorption around 11.3 μm that is indicative of the dominance of olivine. This olivine has a typical composition of Fo_{67} using the calibration of [Burns and Huggins \(1972\)](#). This is in a very good agreement with measurements of matrix olivines from CK chondrites ([Chaumard et al., 2012](#)) that exhibit a range of compositions from Fo_{64} to Fo_{70} . The matrix abundances in CKs are high ($>75\%$), and therefore the signature of matrix olivine's will dominate their transmission spectra. Although the various studied CKs belong to distinct petrological types (two CK4s and one CK5), their transmission spectra are similar, and so are the inferred bulk Mg# of their olivine. This is likely related to the high degree of equilibration of CK chondrites.

3.3. CR chondrites

The spectra of the CR chondrites are shown in [Fig. 3](#) in the 5–25 μm range. They display significant variability. CV-like spectra were obtained from RBT 04133 and GRA 06100, while for GRO

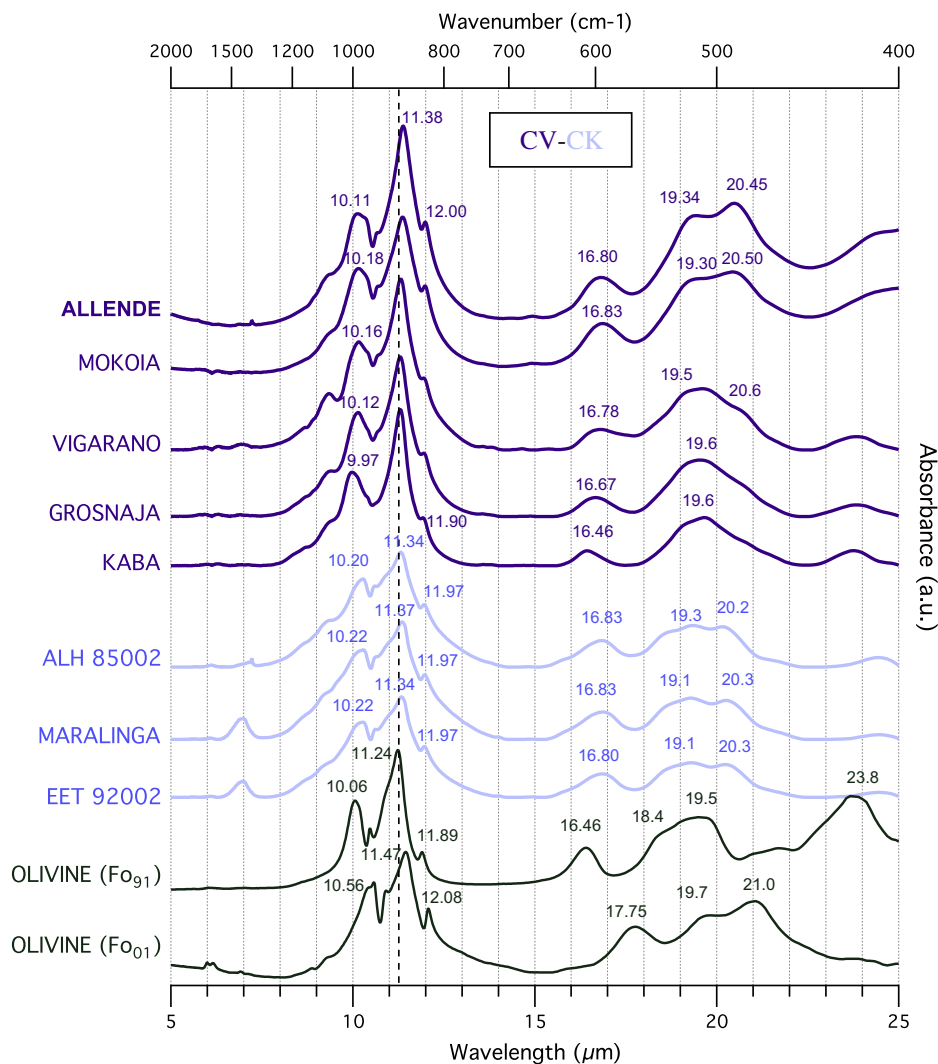


Fig. 2. Transmission IR spectra of CV and CK meteorites. ALH = Allan Hills; EET = Elephant Moraine.

03116, PCA 91082 and LAP 02342 the 10 μm band controlled by SiO_4 stretching modes has a more complex structure, probably due to a mixture of olivine and enstatite as identified by the 11.2 μm and 9.3 μm features.

In the case of the CR1 GRO 95577, the spectrum reveals a quite distinct mineralogy with respect to studied CR2 chondrites. The SiO_4 stretching feature at around 10 μm is similar to that measured in the heavily altered CM and CI chondrites, with a single saponite-like feature. However, the bending region does not match saponite.

3.4. CM chondrites

CM chondrites typically have a relatively narrow peak in the SiO_4 stretching region, with a maximum of absorption at around 10.0 μm (Fig. 4). Although abundant serpentines have been described in CM chondrites (Tomeoka and Buseck, 1988; Zolensky et al., 1997; Lauretta et al., 2000; Howard et al., 2009), the 10 μm feature of the measured CMs does not resemble to a highly crystalline serpentine-like feature, but rather resembles that of saponite (Fig. 1). Significant spectral variability is observed within the studied CMs, which can be understood in the light of the aqueous alteration scheme described by Rubin et al. (2007). The most heavily altered samples present a single “saponite-like” 10- μm feature similar to that observed for CI chondrites. This is the case of

Meteorite Hills (MET) 01070, classified as 2.0 by Rubin et al. (2007). The spectra of saponite matches the 10- μm feature of heavily altered CM, however bending modes of the later (at higher wavelengths) are clearly distinct from those observed in saponite. With decreasing degree of aqueous alteration, the growth of a second peak at 11.2 μm is observed and can be explained by an increase in the abundance of olivine within the samples. The spectra of Queen Alexandra Range (QUE) 97990 or Miller Range (MIL) 07700 are examples of CM chondrites displaying a clear “olivine shoulder” in the SiO_4 stretching region. The growth of the 11.2 μm peak is concomitant with the appearance of features at 16.5 and 19.5 μm . This confirms the attribution to forsteritic olivine (Fig. 1) and, therefore, the existence of a relation between the mineralogy derived from IR and the aqueous alteration extent as defined by Rubin et al. (2007) using petrological criteria (alteration of chondrules, chemistry of PCP, etc.).

3.5. Unusual CM chondrites, and ungrouped C2

The spectra of “unusual” CM chondrites can be seen in Fig. 5, together with spectra of ungrouped C2 chondrites. A large diversity occurs within this sample suite. In the case of Wisconsin Range (WIS) 91600, the spectrum appears similar to that of weakly altered CM chondrites. However, in the most extreme case, PCA

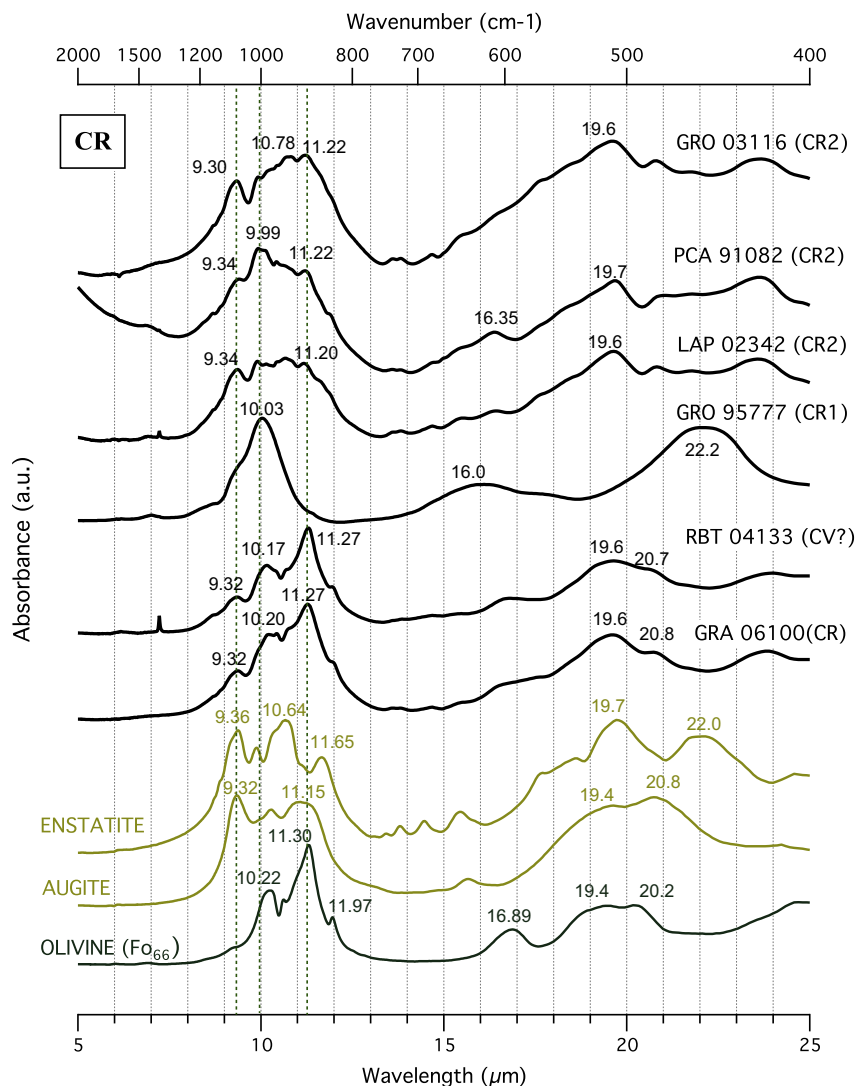


Fig. 3. Transmission IR spectra of CR chondrites from this study. GRO = Grosvenor Mountains, LAP = LaPaz Icefield, PCA = Pecora Escarpment, RBT = Robert Massif, GRA = Graves Nunataks. The top three samples show a complex structure, while the spectra of the CR1 GRO 95777 resembles CM spectra, and the spectra of RBT 04133 and GRA 06100 resembles CV spectra. RBT 04133 has been suggested to be a CV (Davidson et al., 2009), while GRA 06100 is thought to have been heated (Abreu and Stanek, 2009; Alexander et al., 2013).

02010, the 10.0 μm saponite-like feature is absent, and the signature of olivine dominates the spectrum, similarly to what is observed for CV chondrites. In the case of PCA 91008, the structure of the SiO_4 stretching is more complex, showing a mixture of olivine and probably pyroxene features.

The spectra of C2 chondrites are dominated by a saponite-like feature at about 10.0 μm and share similarities with CM chondrites. The CM Niger appears to show similarities with the ungrouped C2s. Small olivine signatures are detected at 11.2 μm with increasing intensity in the order Niger–Essebi–Bells.

3.6. CI chondrites

The transmission spectra of Ivuna and Orgueil, two CI chondrites, are presented in Fig. 6. They are compared to spectra of the heavily altered GRO 95777 (CR1) and the heavily altered CM MET 01070 (CM2.0) chondrites. This comparison reveals that the phyllosilicates constituting the CIs are distinct from those of CMs since the maximum of absorption of the SiO_4 stretching is located at 9.9 μm , which is slightly lower than that of CMs and the CR1. In addition, a doublet around 22–23 μm is present for

both CIs rather than a single peak as seen for CMs and the CR1. The shape and position of the stretching and bending modes of the two CIs point to the presence of saponite in both meteorites, which has been described in various studies (Tomeoka and Buseck, 1988; Zolensky et al., 1993; Brearley and Jones, 1998).

Another specific property of the CI chondrite spectra is the presence of a peak at around 8.5 μm . This peak can be explained by the presence of sulfates in these samples, which are likely of terrestrial origin (Gounelle and Zolensky, 2001).

Finally, the spectra of the two CI chondrites are not identical. CI chondrites are breccias, presenting heterogeneous clasts, and heterogeneities have been seen among the four CI chondrites (Morlok et al., 2006). The major difference found here between the two CIs studied is the presence of a well-identified peak at 11.2 μm in the spectra of Ivuna, that we interpret to be due to the presence of a small amount of olivine. This is in agreement with the different degree of aqueous alteration seen by these two samples that was previously suggested based on carbonates compositions (Endress and Bischoff, 1996). However, bulk H contents of Ivuna and Orgueil reported by Alexander et al. (2012) are almost identical, and due to the brecciated nature of CIs, sampling issues cannot be ruled out.

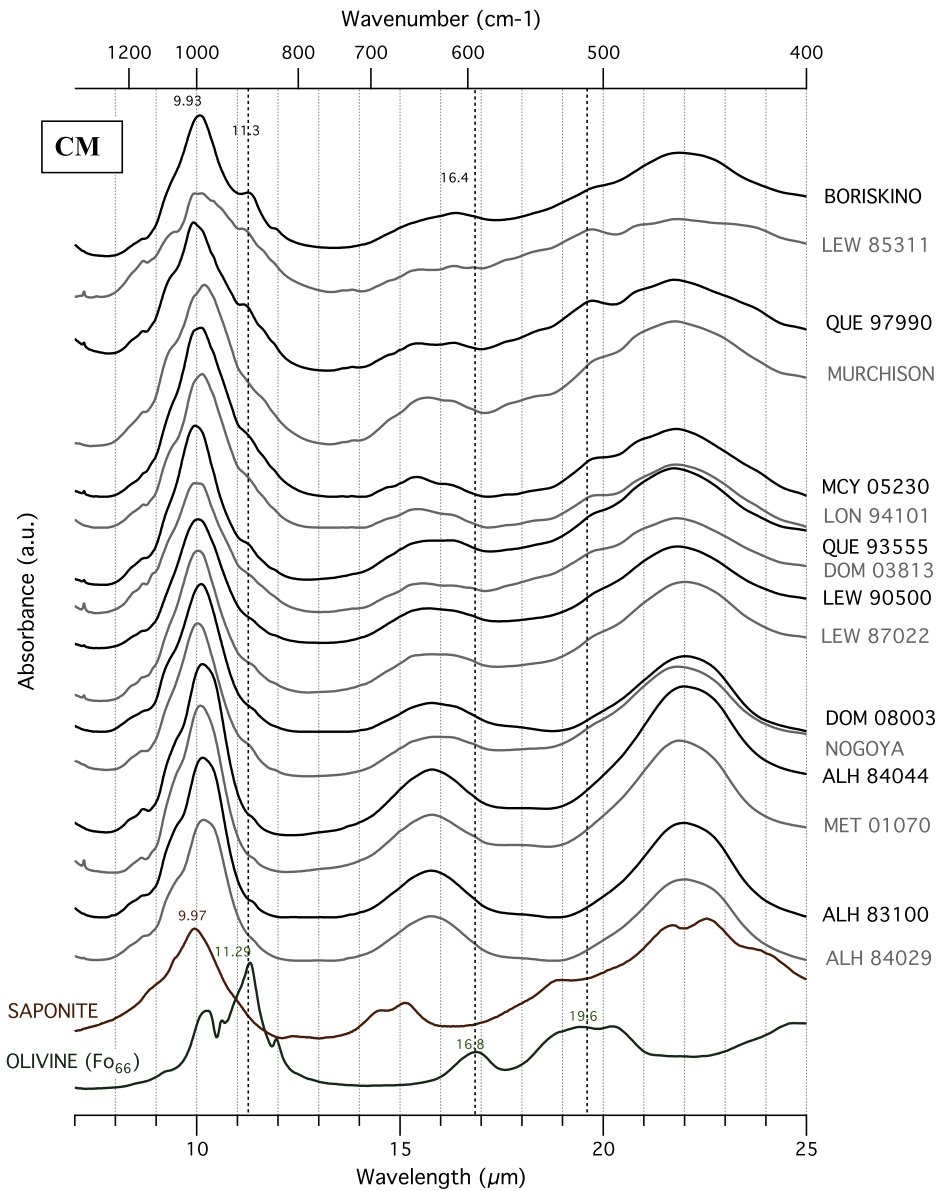


Fig. 4. Transmission IR spectra of CM chondrites. From bottom to top, note the growth of absorptions peaks at 11.2, 16.7 and 19.5 μm due to olivine. PCA = Pecora Escarpment, MIL = Miller Range, DOM = Dominion Range, LEW = Lewis Cliff, ALH = Allan Hills, MET = Meteorite Hills, QUE = Queen Alexandra Range, MCY = MacKay Glacier, LON = Lonewolf Nunataks.

4. Quantifying the level of hydration

Because a given secondary mineralogy is controlled by a multiplicity of factors (P, T, fO₂, pH, pE, rock/fluid ratio, etc.) that potentially vary between and within parent bodies, ordering meteorites according to their degree of aqueous alteration is a difficult task. The approach followed here is to quantify aqueous alteration by the amount of H₂O and –OH contained by a sample, following Howard et al. (2009, 2010, 2011) and Howard and Alexander (2013) who measured the proportion of phyllosilicates in CI, CM and CV chondrites using powder X-ray diffraction (XRD).

Infrared transmission spectra of CCs makes it possible to measure directly –OH groups from their absorption at around 3-μm (from 3700 to 3000 cm⁻¹ in Fig. 7). This feature has been used previously to quantify water abundances in planetary materials both by absorption and by reflectance spectroscopy (Milliken and Mustard, 2005; Pommerol et al., 2009; Lafay et al., 2012). Here we used the spectra measured at 300 °C to avoid any contamination by adsorbed or mesoporic water. This precludes the use of this

classification for CI chondrites because they contain abundant iron hydroxydes (Bland et al., 2004; Beck et al., 2012) that decompose below 300 °C (Montes-Hernandez et al., submitted for publication).

Two spectral criteria were developed for this purpose. The first is the integrated intensity of the 3-μm band, normalized to that of the SiO₄ tetrahedron band. The normalization to the SiO₄ band removes any variability in absorbance due to small variations in the thickness of the pellet. This criterion is calculated as follows:

$$C_{3\mu/10\mu} = \frac{\int_{2.65}^{2.85} \text{absorbance}(\lambda) d\lambda}{\int_{7.7}^{14.3} \text{absorbance}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

The second criterion is a mineralogical indicator of the relative abundance of olivine with respect to phyllosilicates, by using the intensity of the 11.2-μm olivine SiO₄ tetrahedron stretching band. It is written:

$$C_{11.2\mu} = \frac{\int_{11.15}^{11.25} \text{absorbance}(\lambda) d\lambda}{\int_{10.94}^{10.98} \text{absorbance}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

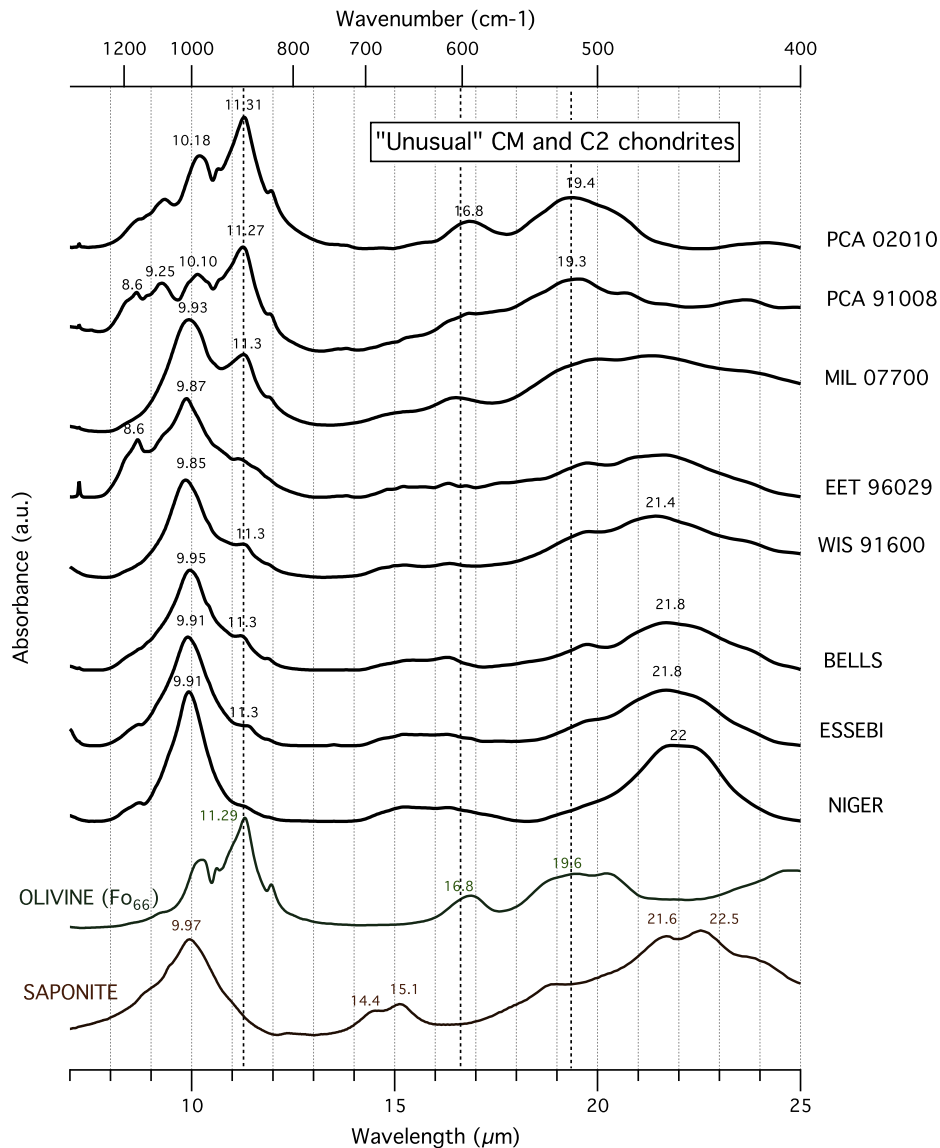


Fig. 5. Transmission spectra of heated CM chondrites and ungrouped carbonaceous chondrites. PCA = Pecora Escarpment, LEW = Lewis Cliff, EET = Elephant Moraine, WIS = Wisconsin Range.

Fig. 8 shows the relation between these two criteria and reveals a trend for CM and C2-ung, that is expected in a model where olivine is progressively replaced by (–OH)-bearing phases through aqueous alteration, or where phyllosilicates are replaced by olivine upon thermal metamorphism.

Fig. 8 separates the various meteorites according to their content of hydrous phases. It appears to be in reasonable agreement with the Rubin et al. (2007) scale, the most altered sample MET 01070 being identified as (–OH)-rich and almost devoid of olivine, while with decreasing aqueous alteration degree (Rubin et al., 2007) samples evolve toward the bottom right side of the diagram (less –OH and more olivine).

Various aqueous alteration schemes have been proposed to describe petrological variations amongst CM chondrites. Here, the suggestion of Howard et al. (2009) is followed, which defines the extent of aqueous alteration by the proportion of phyllosilicates in a given meteorite. The integrated intensity of the –OH band at 3- μm ($C_{3\mu/10\mu}$) provides a direct proxy for the abundances of –OH groups and therefore of phyllosilicates. Together with the SiO_4 silicate criteria defined previously ($C_{11,2\mu}$), it is possible to

order CCs according to their aqueous alteration extent. When these two criteria are plotted against each other, a continuous evolution from CV chondrites to CM chondrites is observed (Fig. 8). The most aqueously altered CM samples are MET 01070 and ALH 83100, while the less hydrated “unheated” CMs are QUE 97990 and MIL 07700. In addition, the 3- μm band also shows a fair correlation with the petrological scale defined by Alexander et al. (2013) as well as the –OH/ H_2O hydrogen contents derived by Alexander et al. (2012, 2013).

5. Discussion

5.1. CM and CI chondrites: which phyllosilicates?

CM chondrites are the most abundant CCs and an extensive literature exists on the composition of their phyllosilicates. According to numerous studies, the dominant phases belong to the serpentine group, typically a mixture of Fe-rich cronstedtite and Mg-rich serpentine (see Brearley, 2006). However, from our

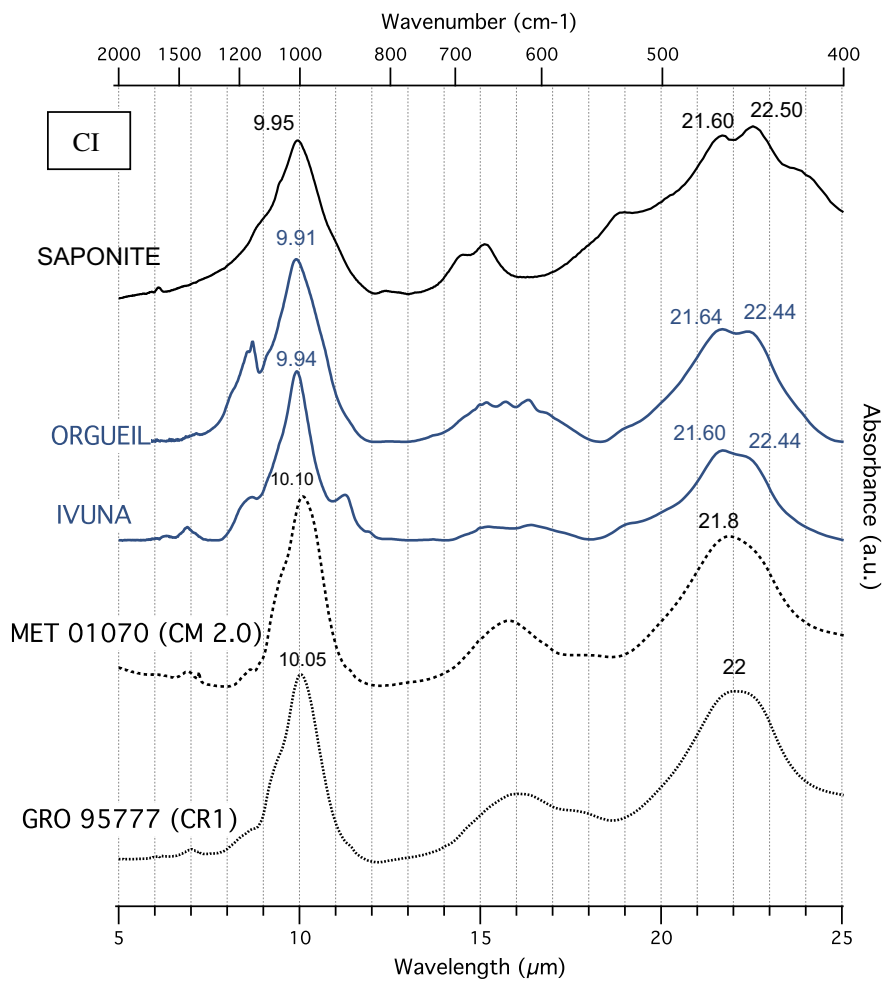


Fig. 6. Transmission IR spectra of CI chondrites compared to those of a heavily altered CM chondrite (Meteorite Hills 01070) and a heavily altered CR chondrites (Grosvenor Range 95777). Petrological scale for Meteorite Hills 01070 is from [Rubin et al. \(2007\)](#).

observations, none of the standard serpentine phases have an IR spectra that matches that of CM chondrites.

The chemical composition of matrix phyllosilicates has often been inferred from electron probe analysis of thin sections, but the presence of finely disseminated sulfides and Fe-oxides precludes a direct measurement within the volume probed by the electron beam. Analyses are usually excessively rich in Fe with regard to a serpentine or smectite composition, and a trend is typically observed toward the Fe apex in the Fe–Mg–Si triangular diagram (see for instance [McSween, 1979](#) or [Zolensky et al., 1993](#)). Transmission electron microscopy (TEM) can provide clues to the mineralogy of matrix phyllosilicates providing petrographical information at a scale that is able to distinguish phyllosilicates from other matrix constituents. Many phyllosilicates have been reported in CM chondrites and debated in the literature. An incomplete list includes: chrysotile, cronstedtite (Fe-rich serpentine), septechlorite ([Bunch and Chang, 1980](#)), greenalite ([Barber, 1981](#)), lizardite ([Akai and Kanno, 1986](#)), chlorite ([Zolensky et al., 1993](#)) and vermiculite ([Zolensky et al., 1993](#)).

It is difficult to determine the modal mineralogy of CM chondrites and the respective amount of the various silicates observed from TEM and electron probe studies. Important insights about mineral abundances were gained from the detailed analysis of XRD diffraction spectra by [Bland et al. \(2004\)](#) and [Howard et al. \(2009, 2011\)](#). The XRD spectra of a series of CCs reveals that a combination of fine-grained and more crystalline serpentine can account for 70–80 vol.% of CM2 chondrites. From the comparison

with TEM studies, [Howard et al. \(2009\)](#) attribute the fine-grained component to Mg-serpentine and the more poorly crystalline material to cronstedtite.

The IR transmission spectra of CM chondrites obtained here can provide information on the bulk mineralogy of these samples and therefore the nature of phyllosilicates. When compared to the spectra in the 5–25 μm region, it is clear that “typical” terrestrial serpentine has a complex 10 μm band that does not match the observations of CMs chondrites, and the Fe-rich serpentine cronstedtite, which was measured in a previous study ([Beck et al., 2010](#)) does not match this feature either. Two possible explanations can be invoked for this apparent discrepancy. The first one is that the apparent broadening and “simplification” of the IR spectra is due to the very low crystallinity of serpentine (a few unit cells typically), the lack of long range order impacting the infrared spectra. However, according to [Howard et al. \(2009\)](#), more than half of CM2 serpentines are well crystalline and show fine XRD peaks. It is important to note that most TEM studies reveal that the mixing between phases is intimate, i.e. at the nm scale, which might impact the IR spectra.

A second possibility is the effect of cation substitutions in the serpentines. For the two series talc/saponite and serpentine/7 Å-chlorites the coupled Al–Si and Mg–Al substitutions induce a broadening of the Si–O and –OH feature ([Farmer, 1974](#)). CM2 serpentines are likely highly substituted by Fe^{3+} and Al^{3+} in both the tetrahedral and octahedral sites. Such substitutions will have an impact on the infrared spectra and might result in saponite-like features.

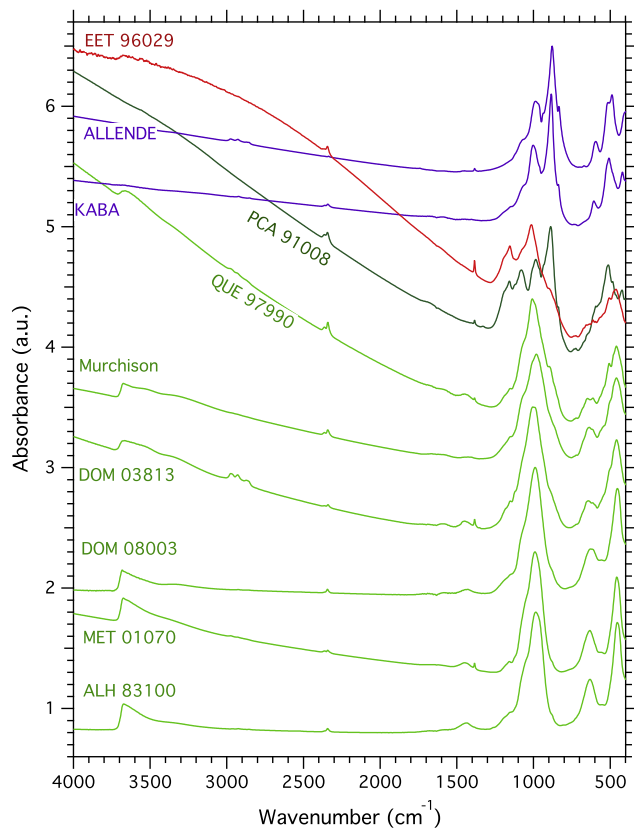


Fig. 7. Transmission spectra of various carbonaceous chondrites, including the 3- μm spectral region ($3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). PCA = Pecora Escarpment, MIL = Miller Range, DOM = Dominion Range, ALH = Allan Hills, MET = Meteorite Hills, QUE = Queen Alexandra Range, EET = Elephant Moraine.

5.2. The extent of aqueous alteration

5.2.1. Aqueous alteration of CM

The CM chondrites analyzed here reveal the heterogeneity within the group in their contents of hydrated minerals, as has previously been demonstrated by several workers (McSween, 1979; Zolensky et al., 1993; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009, 2011; Alexander et al., 2013). The advantage of the present IR analysis is that it is possible to build bulk mineralogical criteria that are expected to depend linearly with the amount of water/OH present in the sample.

In this respect, the proportion of phyllosilicates relative to olivine varies significantly within our sample suite from olivine-rich to olivine-free CM chondrites (Fig. 4). Because this study is performed on bulk rock samples, part of these variations can be related to different proportions of matrix with respect to chondrules across the meteorite suite. The fine-grained matrix is much more easily affected by aqueous alteration. In the case of the weakly altered CMs, the matrix is rich in hydrated minerals while chondrules are typically poor in secondary products (Rubin et al., 2007). In heavily altered CMs, chondrules are almost totally transformed to secondary products (Rubin et al., 2007). In the present study, in the case of the highly altered CMs, no signature of olivine can be seen in the silicate IR features. Such an observation also suggests that all silicates (within chondrules and matrix) have been transformed into phyllosilicates within these samples.

A number of factors might be responsible for the variations in the extent of aqueous alteration. Temperature, pH, Eh, and fluid/rock ratio are interdependent parameters that will affect the kinetics of mineral hydrolysis and the nature of the secondary products. Two lines of evidence suggest that the fluid-to-rock ratios were not

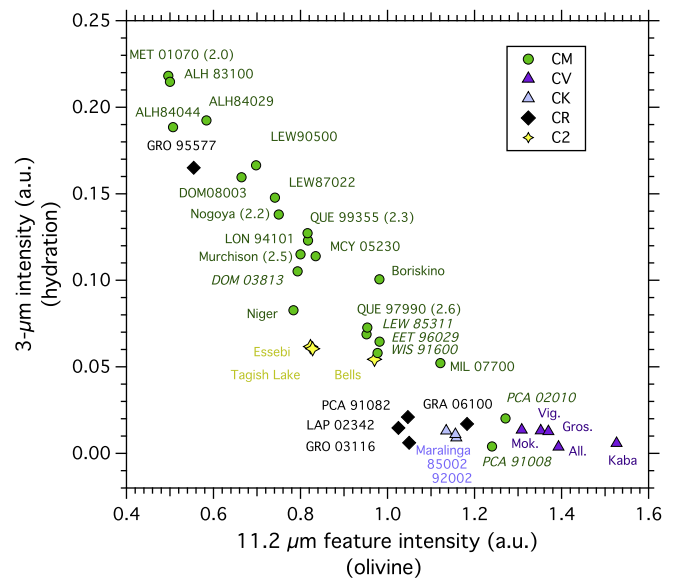


Fig. 8. Classification of carbonaceous chondrites based on the spectral criterion described in this study. The trend is related to variations in the modal abundance of phyllosilicates relative to olivine. ALH = Allan Hills, DOM = Dominion Range, EET = Elephant Moraine, GRA = Graves Nunatak, GRO = Grosvenor Range, LEW = Lewis Cliff, MET = Meteorite Hills, MIL = Miller Range, PCA = Pecora Escarpment, QUE = Queen Alexandra Range, WIS = Wisconsin Range. The sample labeled 85002 and 92002 are the CK chondrites ALH 85002 and EET 92002, respectively. The CM chondrites whose names are in italic have been identified as heated. When available, petrologic subtypes from Rubin et al. (2007) are given.

very high during aqueous alteration of CM chondrites. First, this process was shown to be isochemical for all major elements (McSween, 1979; Rubin et al., 2007), and that no significant leaching of elements occurred. In addition, the absence of a correlation between bulk oxygen isotopes and water-abundance in the CM and CI groups suggests that water did not buffer the bulk oxygen isotope composition and that the fluid-to-rock ratios were likely not too high (Alexander et al., 2013). However, more complex models can be proposed to describe the oxygen isotopes systematic (Young et al., 1999; Benedix et al., 2003). For some samples analyzed here, the oxygen isotopes compositions are available, but there was no obvious correlation found between these compositions and the aqueous alteration extent determined in this work (Fig. 9).

A low fluid–rock ratio might imply that fluid availability could have played a role in controlling the present amount of water in CM. Still other factors might be responsible for the variability observed. Rubin and Harju (2012) proposed that shock-related brecciation controlled the extent of aqueous alteration by creating porosity and facilitating fluid circulation. This model stems from the observation that the most altered CM chondrites display significant textural orientation of chondrules. However, shock wave experiments reveal that in order to create preferred orientation by impacts, peak shock pressures above 10 GPa are needed and the effect of shock will be more likely to compact pores rather than to create them (Tomeoka et al., 1999). Still, shock wave experiments are limited by their small duration (Gillet and Goresy, 2013) and therefore the thickness of the shock-front, and it cannot be excluded that an appropriate set of impact speed and size might create both porosity and texturing.

5.2.2. Aqueous alteration of CRs

The intensity of the 3- μm band in the CM chondrites spectra compared to the intensities in that CR2 chondrite spectra indicates that the CR2s are weakly altered with respect to CM2. Although their matrices all show signatures at 3 μm (as previously observed by

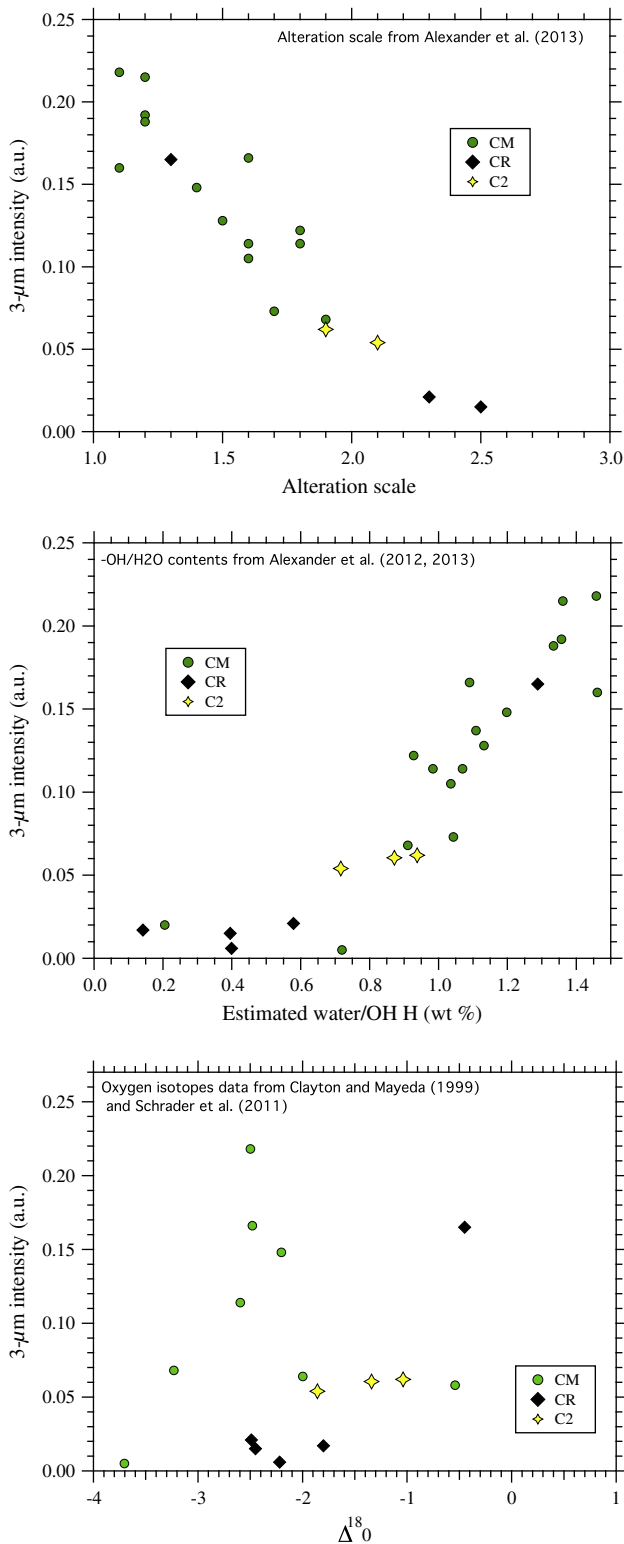


Fig. 9. Comparison of the 3- μm band intensity with the petrological scale from Alexander et al. (2013) and the estimated $-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ hydrogen content (Alexander et al., 2012, 2013). Also shown is the relation with $\Delta^{18}\text{O}$ from Clayton and Mayeda (1999) and Schrader et al. (2011).

Bonal et al., 2013), in the case of bulk rock measurements, the intensity of the 3- μm band is much smaller than for the measured CM2s.

In the case of the CR1, GRO 95577, the 3- μm band intensity is much stronger than for the CR2s, and the structure of the SiO_4

bands is quite similar to those observed for CM and CI chondrites. GRO 95577 was initially classified as a C2 chondrite, but its petrology and oxygen isotopic composition made it a member of the CR clan (Clayton and Mayeda, 1999; Weisberg and Prinz, 2000). In addition, the matrix/chondrule/opaque phase modal abundances and chemistry are remarkably similar to those in Renazzo (Perronnet et al., 2006; Weisberg and Huber, 2007). However, all silicates appear to have been altered to secondary products (Perronnet et al., 2006; Weisberg and Huber, 2007), which is entirely consistent with IR observations. From its IR spectrum alone it would not be possible to distinguish GRO 95577 from a heavily altered CM or a CI. Indeed, the 10- μm silicate stretching feature shows a thin asymmetric peak with a maximum around 10.0 μm that resembles that of saponite. According to Perronnet et al. (2006), chondrules were altered to serpentine phases (Fe-rich antigorite) as well as matrix silicates. The composition found for chondrule phyllosilicates by Weisberg and Huber (2007) is intermediate between saponite and serpentine. Still, when observed in the infrared, GRO 95577 phyllosilicates resemble saponite, possibly because of their poor crystallinity as suggested previously for CMs (Beck et al., 2010).

5.2.3. Aqueous alteration of CVs

Aqueous alteration has been reported in CV chondrites by several authors (Hashimoto and Grossman, 1987; Keller and Buseck, 1991; Brearley, 1997; Krot et al., 1997). Matrix, chondrules and even CAIs have all been at least partially altered to secondary products, including ($-\text{OH}$)-bearing phases. Nevertheless, the proportions of secondary phases are likely low, considering the low abundance of hydrogen measured in CV chondrites typically below 0.5 wt% (Clarke et al., 1971; Alexander et al., 2012; Montes-Hernandez et al., submitted for publication).

As expected, the infrared spectra of CV chondrites reveal that their mineralogy is largely dominated by olivine. There is evidence of aqueous alteration based on the presence of 3 μm features in the spectra, but because they are quite faint terrestrial alteration cannot be excluded as being responsible for these signatures. From this dataset, no firm conclusion can be drawn concerning the possible hydration of CV chondrites with the exception that the abundance of hydrated alteration products is quite low.

5.3. Thermal metamorphism and dehydration: unusual CMs

Aqueous alteration and thermal metamorphism are not mutually exclusive. The so-called heated CM and CI chondrites have been identified (Akai, 1992; Hiroi et al., 1996; Nakamura, 2005; Nakato et al., 2008; Tonui et al., 2002; Wang and Lipschutz, 1998). This sub-group shows clear textural and mineralogical evidence of aqueous alteration; yet they most likely experienced a thermal event, leading to the dehydration of phyllosilicates. Residual fingerprints of aqueous alteration are preserved, for example, the abundance of oxidized iron-bearing phases ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} > 0.5$; Beck et al., 2012).

The IR transmission spectra obtained of the “unusual CMs” reveal a range from a CM-like spectrum to signatures dominated by anhydrous silicates (pyroxene and olivine) (Fig. 5). Together with this variation of silicate features, a progressive dehydration is observed (Fig. 5). In the case of PCA 02010, the spectrum mimics those of CV chondrites where the signature of olivine is predominant. Because its phyllosilicates were dehydrated and re-crystallized to olivine, this object should likely be classified as a heated CM. In the case of PCA 91008, olivine and enstatite signatures are present in its IR spectrum, while its oxygen isotopes composition matches the CM field (Choe et al., 2010). Following Choe et al. (2010), its classification as heated CM chondrites is also recommended.

The observation of the dehydration of phyllosilicates and their re-crystallization to anhydrous silicates is consistent with a thermal metamorphism event. The experimental determination of the serpentine phase diagram is difficult due to the sluggish kinetics at the appropriate temperatures. However, valuable information can be gained from studies of terrestrial serpentines. In a subduction zone context, according to Schwartz et al. (2013), olivine begins to appear as a decomposition product of serpentine at temperature in excess of 460 °C. The analogy with the CCs is certainly limited by the difference in metamorphic pressure (probably only a few bars in the case of CCs). Indeed, low pressure appears to decrease the stability field of serpentine, and heating experiments on Murchison (Akai, 1992) tend to show an onset of dehydration at about 300 °C (week long experiments). In the case of the various phyllosilicate studied by Che et al. (2011) and Che and Glotch (2012), spectral changes begin to be observed when samples are heated above 300 °C.

It is important to note that with increasing temperature, the equilibrium transition path from serpentine to olivine involves intermediate stages (see for instance Evans, 2004), with first a region where antigorite and lizardite coexists, followed by a pure antigorite region and then dehydration and olivine formation. Heated CMs with such mineralogies are absent from our dataset and have not been described in the literature. Nakamura (2005) studied a series of heated CMs and CIs from Antarctica and showed that dehydration of phyllosilicates to olivine occurs through an intermediate stage where only amorphous silicates are present. Our observations of the IR transmission spectra of WIS 91600 (classified as heating staged II) suggests that no intermediate serpentine phase (antigorite or lizardite) is present, but rather a poorly crystalline phyllosilicate. A possible explanation for the difference between experiments and observations of CCs might be related to the P - T - t path, i.e. the duration of the heating process. In addition, cation chemistry might also play a role since Al^{3+} and Fe^{3+} are difficult to accommodate in the olivine structure.

Short duration thermal metamorphism through hypervelocity impacts also have the potential to dehydrate the phyllosilicates. Such a phenomenon has been observed in impact experiments conducted on serpentine minerals (Akai and Kanno, 1986), and a similar behavior has been observed during shock experiments on Murchison (Tomeoka et al., 1999; Tyburczy et al., 1986; Beck et al., 2011). However, the detailed effects on the mineralogy remain to be determined. The timing of heating is not fully constrained and three heat sources were proposed by Nakamura et al. (2005): (i) radioactive decay, (ii) impact metamorphism, and (iii) radiative solar heating. Raman spectroscopy of the organic matter tends to eliminate (i), but cannot discriminate between (ii) and (iii) (Quirico et al., submitted for publication). Some evidences for a short duration heating are present in the form of an exciton in Carbon XANES spectroscopy (Cody et al., 2008) observed for heated CM and reproduced by flash heating experiments. This would tend to support impact metamorphism as a heat source.

5.4. CR chondrite: any amorphous signature?

CR chondrites typically show a high abundance of presolar grains (Huss, 2004) and heavy enrichment in bulk D/H ratio (Alexander et al., 2012; Bonal et al., 2013), leading to their consideration as possibly the most primitive CC group.

A characteristic of the matrices of the least altered CR chondrites is the presence of abundant amorphous silicates (Abreu and Brearley, 2010; Floss and Stadermann, 2009), that are likely Solar System products (vs presolar) and some of which might be hydrated (Abreu and Brearley, 2010; Alexander et al., 2012, 2013; Keller and Messenger, 2012; Guillou et al., 2014). The infrared spectra measured on CR2 chondrites show strong crystallinity

in the cases of RBT 04133 and GRA 06100 in which olivine dominates the spectra. From the IR perspective, these two samples are clearly anomalous with regard to the CR group. The oxygen isotope of RBT 04133 suggests affinities with CR chondrites (Davidson et al., 2009), while evidence of short duration thermal metamorphism has been found in GRA 06100 (Abreu and Stanek, 2009; Alexander et al., 2012, 2013; Briani et al., 2013).

In the case of the three other CR2 studied, the 10- μm features show a mixture of multiple crystalline silicates phases. Because matrix is abundant in CR chondrite (30–50%), the presence of amorphous silicates might be hidden by absorption from crystalline materials (i.e., chondrules olivine and pyroxenes).

Amorphous silicates have been identified in the interstellar medium, where well crystalline silicates are amorphized by high-energy heavy ions (Kemper et al., 2004). Amorphous silicates can be found in chondrule mesostasis glass (and therefore are Solar System products) but also as a matrix component in UOCs (Alexander et al., 1989), COs (Nittler et al., 2013), CM (Chizmadia and Brearley, 2008; Leroux et al., 2013) and CR (Abreu and Brearley, 2010; Floss and Stadermann, 2009), but their presolar nature is debated. Still, the preservation of matrix amorphous silicates can be seen as an indicator of little parent body processing. Our observations suggest that they are a minor component of CR chondrites, as previously also observed with IR by Bonal et al. (2013). A more precise estimate of the maximum abundance of amorphous material would require a more extensive analysis of the dataset (full inversion of the spectra) and would suffer from the ambiguity between matrix amorphous phases and chondrule mesostasis.

5.5. A tentative comparison with small bodies and beyond

A chemical and mineralogical continuum might exist between asteroids and comets (Gounelle, 2011). However, these two types of astronomical objects are typically observed with distinct observational methods. Asteroid mineralogies are often inferred from their visible and near-infrared (VNIR) reflectance spectra (where, chiefly, Fe and –OH related absorptions features are observed), while information about cometary mineralogy often comes from measurements of the dust tail by its thermal emission in the 7–13 μm region.

In the case of asteroids, the presence of hydration has been inferred, indirectly (since not probing directly –OH) from Fe^{3+} related absorption (Vilas et al., 1994; Vilas, 1994; Fornasier et al., 1999), as well as more directly by observation of –OH (Jones et al., 1990; Rivkin et al., 2002; Takir and Emery, 2012) and H_2O related features in the 3- μm region (Campins et al., 2010; Rivkin and Emery, 2010; Takir and Emery, 2012; although a –OH attribution is possible, Beck et al., 2011).

Cometary dust mineralogy has been inferred mostly from observations of the 10- μm silicate feature (Gehrz and Ney, 1992; Hanner et al., 1994; Crovisier et al., 1997; Harker et al., 2005), which provides information on the SiO_4 tetrahedron network, and therefore can only give indirect constraints on the presence of hydration. Although comets can have properties that suggest formation at very low temperature conditions, the mineralogy of cometary dust contains phases that likely formed under very high temperature within the Solar Nebula. Such a result was initially suggested by observations of Halley and Hale-Bopp (Hanner et al., 1994; Crovisier et al., 1997; Wooden et al., 1999), and then confirmed by the Stardust sample return mission (Brownlee et al., 2006; Zolensky et al., 2006) as well as observations during the Deep Impact experiment (Harker et al., 2005).

The acquisition of transmission IR spectra of CCs provides analog measurements for IR emission by fine-grained materials (i.e., asteroid surfaces and cometary dust tails). Fig. 10 displays a comparison of typical spectra from the CC groups together with

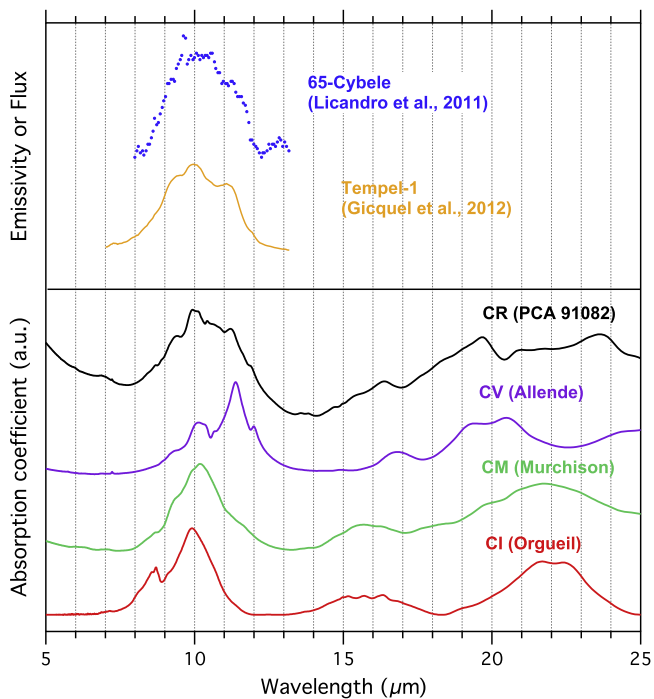


Fig. 10. Comparison of selected carbonaceous chondrites transmission IR spectra to emission spectra of Tempel 1 dust (Gicquel et al., 2012) and 65-Cybele (Licandro et al., 2011). PCA = Pecora Escarpment.

dust emission spectra of Comet Tempel-1 (Gicquel et al., 2012). This exercise reveals that among the four CC groups, only one shows a possible match with Tempel 1 dust, i.e. the CR chondrites. This CC group was also shown to be the most resembling to anhydrous interplanetary dust particles and CHON particles from Comet Halley, based on the composition of their organic. All three other groups can be excluded as constituting the bulk of Tempel 1 dust. Although the similarity of the CR chondrite PCA 91082 spectra and that of Comet Tempel 1 might be striking, this certainly does not prove a genetic link between CR and comets, but mineralogical similarities are suggested from the IR spectra.

Finally, several mid-IR emission spectra of asteroids reveal vibrational features (Emery et al., 2006; Vernazza et al., 2010; Licandro et al., 2011), that are indicative of the presence of fine-grained material at their surface (Vernazza et al., 2012). This is the case of several members of the Themis family (Licandro et al., 2012), among which two members are Main-Belt-Comets (Hsieh and Jewitt, 2006; Jewitt, 2012). The presence of ice and organics at the surface of 24 Themis has also been proposed (Campins et al., 2010; Rivkin and Emery, 2010; Jewitt and Guilbert-Lepoutre, 2012), which is adding more evidence for a possible link between 24 Themis and comets. Similar reflectance spectra were also measured for another outer belt asteroid, 65 Cybele (Licandro et al., 2011). In Fig. 10, the emission spectrum of 65 Cybele is compared to the transmission spectra of CI, CV, CM and CR chondrites. Unlike the observation for Tempel 1, there is no evident match between a given meteorite and the spectrum of 65 Cybele. The most similar spectrum, in terms of maximum of absorption and overall shape, is the one of the CR chondrites PCA 91082, which would confirm that hydrated silicates are not dominant at the surface of Cybele (Licandro et al., 2011).

6. Conclusions

This work demonstrates the potential for the classification of CCs based on IR spectroscopy. This method, which is inexpensive

in term of the amount of time and material required, is able to unraveling the mineralogical diversity of these meteorites. In this study, the diversity observed can be understood in the light of parent body processes. The following conclusions can be drawn:

- It is essential to characterize meteorites with respect to mineral standards to understand their spectroscopic properties and relations to small extraterrestrial bodies. As an example, highly-crystalline terrestrial serpentine minerals do not reproduce the IR spectra of CM chondrites, although serpentines have been reported to be the dominant component. This is related to the poor crystallinity, and to the presence of nanometer multiple phase intergrowths, as well as cation substitutions.
- From IR spectra, it is possible to determine the relative extent of aqueous alteration by using water-related absorption at 3- μm , as well as the shape of the 10 μm SiO_4 stretching band. For CMs, the variations in the IR spectra can be explained by the progressive replacement of mafic silicates by phyllosilicates leading to the progressive disappearance of the 11.2 μm olivine feature. This evolution is in agreement with measurements of bulk phyllosilicate contents (Howard et al., 2009) and petrographical observations. (Rubin et al., 2007).
- As reported in many studies, the phyllosilicates present in CCs are not identical to each other. The IR spectra of CM chondrites and the CR1 GRO 95577 are interpreted to be Al^{3+} and Fe^{3+} substituted serpentines. The phyllosilicates present in CI are distinct and resemble saponite as described before (Tomeoka and Buseck, 1988). Saponite is also likely present in the Niger C2 chondrites.
- Anomalous and heated CI and CM chondrites were also studied. They reveal the presence of a dehydration trend, where all phyllosilicates were dehydrated and re-crystallized to olivine in the most extreme cases (PCA 02010, PCA 91008).
- The five spectra obtained from CV chondrites are remarkably similar. They all show the dominance of olivine. Subtle variations in the position of the SiO_4 modes reveals that the Fe content in the olivine increases from almost pure forsterite (Fo_{98}) to more fayalitic olivine (Fo_{70-90}) in the order Kaba–Grosnaja–Vigarano–Mokoai–Allende. This evolution is likely due to a metamorphic re-equilibration of chondrule olivines with matrix phases.
- A comparison with emission spectra of dust tails from the Tempel 1 comet shows that only one group of CCs matches the observed feature around 10- μm , the CR group. A genetic link between CR2 and comets is not proven, but mineralogical similarities are suggested from the IR spectra.

Acknowledgments

The Meteorite Working Group and the Antarctic Meteorite Research Program are acknowledged for providing the samples. Funding and support from CNES, the Programme National de Planétologie as well as Grant ANR-10-JCJC-0505-01 from the Agence Nationale de la Recherche are acknowledged. M. Hadjikhrikorian is deeply thanked for her help in the sample preparation. The authorship of Gicquel et al. (2012) is also thanked for sharing the Spitzer data of Tempel 1 dust. We are very grateful to C.M.O'D. Alexander and an anonymous reviewer for their extensive work that greatly benefited to this manuscript. FM thanks a Chair d'Excellence, Sorbonne Paris Cité.

References

- Abreu, N.M., 2012. Low and high temperature aqueous alteration of the matrices of CR chondrites: Nano-SEM, EPMA, and TEM study. *Lunar Planet. Sci. (Abstracts)*.

- Abreu, N.M., Brearley, A.J., 2010. Early Solar System processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1146–1171.
- Abreu, N.A., Singletary, S., 2011. Alteration History of CR2 Chondrite GRA 06100: FE-EPMA and TEM Analysis. *Lunar Planet. Science (Abstracts)*.
- Abreu, N.M., Stanek, G.L., 2009. Chemical and petrologic evidence of extensive and complex aqueous alteration of the CR GRA 06100. *Lunar Planet. Sci. (Abstracts)*.
- Akai, J., 1992. *T-T-T* diagram of serpentine and saponite, and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites. *Antarct. Meteorit. Res.* 5, 120.
- Akai, J., Kanno, J., 1986. Mineralogical study of matrix- and groundmass- phyllosilicates, and isolated olivines in Yamato-791198 and -793321: With special reference to new finding of 14 Å chlorite in groundmass. *Natl. Inst. Polar Res. Memoirs* 41, 259.
- Alexander, C.M.O'D., Barber, D.J., Hutchison, R., 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 3045–3057.
- 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, 721–723.
- Alexander, C.M.O'D., Howard, K.T., Bowden, R., Fogel, M.L., 2013. The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 123, 244–260.
- Barber, D.J., 1981. Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 945–970.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., Bayon, G., 2012. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 83, 79–92.
- Beck, P. et al., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4881–4892.
- Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Schmitt, B., 2011. Goethite as an alternative origin of the 3.1 μm band on dark asteroids. *Astron. Astrophys.* 526, 85–89.
- Beck, P. et al., 2012. The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 305–316.
- Benedix, G.K., Leshin, L.A., Farquhar, J., Jackson, T., Thiemens, M.H., 2003. Carbonates in CM2 chondrites: Constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1577–1588.
- Bland, P.A., Crescey, G., Menzies, O.N., 2004. Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 39, 3–16.
- Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M., Montagnac, G., 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1849–1863.
- Bonal, L., Alexander, C.M.O.D., Huss, G.R., Nagashima, K., Quirico, E., Beck, P., 2013. Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 111–133.
- Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Moynier, F., Vervoort, J.D., Albarede, F., 2007. Pb–Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1583–1604.
- Brearley, A.J., 1997. Disordered biopyriboles, amphibole, and talc in the allende meteorite: Products of nebular or parent body aqueous alteration? *Science* 276, 1103–1105.
- Brearley, A.J., 2006. The action of water. In: Binzel, R.P. et al. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. The University of Arizona Press, Tucson, pp. 587–623.
- Brearley, A.J., Jones, R.H., 1998. Chondritic meteorites. In: Papike, J.J. (Ed.), *Planetary Materials*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, p. 398.
- Briani, G. et al., 2013. Short duration thermal metamorphism in CR chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 267–279.
- Brownlee, D. et al., 2006. Research article – Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* 314, 1711–1716.
- Bunch, T.E., Chang, S., 1980. Carbonaceous chondrites – II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1543–1577.
- Burns, R.G., Huggins, F.E., 1972. Cation determinative curves for Mg–Fe–Mn olivines from vibrational spectra. *Am. Miner.* 57, 967–985.
- Busemann, H., Alexander, M.O.'D., Nittler, L.R., 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 1387–1416.
- Campins, H. et al., 2010. Water ice and organics on the surface of the Asteroid 24 Themis. *Nature* 464, 1320–1321.
- Chaumard, N., Devouard, B., Delbo, M., Provost, A., Zanda, B., 2012. Radiative heating of carbonaceous near-Earth objects as a cause of thermal metamorphism for CK chondrites. *Icarus* 220, 65–73.
- Che, C.C., Glotch, T.D., 2012. The effect of high temperatures on the mid-to-far-infrared emission and near-infrared reflectance spectra of phyllosilicates and natural zeolites: Implications for martian exploration. *Icarus* 218, 585–601.
- Che, C.C., Glotch, T.D., Bish, D.L., Michalski, J.R., Xu, W.Q., 2011. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals. *J. Geophys. Res. – Planets* 116.
- Chizmadia, L.J., Brearley, A.J., 2008. Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite: TEM observations and comparison to ALHA81002. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 602–625.
- Choe, W.H., Huber, H., Rubin, A.E., Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 2010. Compositions and taxonomy of 15 unusual carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 531–554.
- Clarke, R.S., Jarosewich, E., Nelen, J., Gomez, M., Hyde, R.J., 1971. The Allende, Mexico, meteorite shower. *Smithsonian Contrib. Earth Sci.* 5, 53.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2089–2104.
- Cloutis, E.A., Hiroi, T., Gaffey, M.J., Alexander, C.M.O'D., Mann, P., 2011a. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 1. CI chondrites. *Icarus* 212, 180–209.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., Mann, P., 2011b. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 2. CM chondrites. *Icarus* 216, 309–346.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., 2012a. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 3. CR chondrites. *Icarus* 217, 389–407.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., 2012b. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites 4: Aqueously altered and thermally metamorphosed meteorites. *Icarus* 220, 586–617.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., 2012c. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 7. CK chondrites. *Icarus* 221, 911–924.
- Cloutis, E.A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M.J., Mann, P., Bell, J.F., 2012d. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 6. CV chondrites. *Icarus* 221, 328–358.
- Cody, G.D. et al., 2008. Organic thermometry for chondritic parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 446–455.
- Crovisier, J. et al., 1997. The spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 astronomical units from the Sun. *Science* 275, 1904–1907.
- Davidson, J. et al., 2009. RBT 04133: A new, unusual carbonaceous chondrite. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* 72, 5141.
- Deloule, E., Robert, F., Doukhan, J.C., 1998. Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrites: Implications for the origin of water in the inner Solar System. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3367–3378.
- Dodd, R.T., Vanschmu, W., Koffman, D.M., 1967. A survey of unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 921–934.
- Emery, J.P., Cruikshank, D.P., Van Cleve, J., 2006. Thermal emission spectroscopy (5.2–38 μm) of three Trojan asteroids with the Spitzer Space Telescope: Detection of fine-grained silicates. *Icarus* 182, 496–512.
- Endress, M., Bischoff, A., 1996. Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 489–507.
- Evans, B.W., 2004. The serpentine multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.* 46, 479–506.
- Farmer, 1974. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical society of Great Britain and Ireland, London.
- Floss, C., Stadermann, F., 2009. Auger nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2415–2440.
- Fornasier, S., Lazzarin, M., Barbieri, C., Barucci, M.A., 1999. Spectroscopic comparison of aqueously altered asteroids with CM2 carbonaceous chondrite meteorites. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 135, 65–73.
- Gehrz, R.D., Ney, E.P., 1992. 0.7- to 23- μm photometric observations of P/Halley 2986 III and six recent bright comets. *Icarus* 100, 162–186.
- Gicquel, A., Bockelee-Morvan, D., Zakharov, V.V., Kelley, M.S., Woodward, C.E., Wooden, D.H., 2012. Investigation of dust and water ice in Comet 9P/Tempel 1 from Spitzer observations of the Deep Impact event. *Astron. Astrophys.* 542.
- Gillet, P., Goresy, A.E., 2013. Shock events in the Solar System: The message from minerals in terrestrial planets and asteroids. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 41, 257–285.
- Gounelle, M., 2011. The asteroid–comet continuum: In search of lost primitivity. *Elements* 7, 29–34.
- Gounelle, M., Zolensky, M.E., 2001. A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 36, 1321–1329.
- Grimm, R.E., McSween, H.Y., 1989. Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* 82, 244–280.
- Grimm, R.E., McSween, H.Y., 1993. Heliocentric zoning of the asteroid belt by Al-26 heating. *Science* 259, 653–655.
- Guillou, C.L., Brearley, A., 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.
- Guimon, R.K., Symes, S.J.K., Sears, D.W.G., Benoit, P.H., 1995. Chemical and physical studies of type-3 chondrites. 12. The metamorphic history of CV-chondrites and their components. *Meteoritics* 30, 704–714.
- Hanner, M.S., Lynch, D.K., Russell, R.W., 1994. The 8–13 μm spectra of comets and the composition of silicate grains. *Astrophys. J.* 425, 274–285.
- Harker, D.E., Woodward, C.E., Wooden, D.H., 2005. The dust grains from 9P/Tempel 1 before and after the encounter with deep impact. *Science* 310, 278–280.
- Hashimoto, A., Grossman, L., 1987. Alteration of al-rich inclusions inside ameboid olivine aggregates in the allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1685–1704.
- Hiroi, T., Zolensky, M.E., Pieters, C.M., Lipschutz, M.E., 1996. Thermal metamorphism of the C, G, B, and F asteroids seen from the 0.7 μm , 3 μm and UV absorption strengths in comparison with carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 31, 321–327.
- Howard, K.T., Alexander, C.M.O'D., 2013. A new classification scheme for aqueously altered carbonaceous chondrites based on total phyllosilicate abundance. *Lunar Planet. Sci. (Abstracts)*.

Annexe 4 : The secondary history of Sutter's
Mill CM carbonaceous chondrite based on
water abundance and the structure of its
organic matter from two clasts

The secondary history of Sutter’s Mill CM carbonaceous chondrite based on water abundance and the structure of its organic matter from two clasts

P. BECK^{1*}, E. QUIRICO¹, A. GARENNE¹, Q.-Z. YIN², L. BONAL¹, B. SCHMITT¹, G. MONTES-HERNANDEZ³, G. MONTAGNAC⁴, R. CHIRIAC⁵, and F. TOCHE⁵

¹UJF-Grenoble 1/CNRS-INSU, Institut de Planétologie et d’Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, Grenoble F-38041, France

²Department of Earth and Planetary Sciences, University of California at Davis, Davis, California 95616, USA

³Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), OSUG/CNRS, UJF, BP 53X, 38041 Grenoble, France

⁴Laboratoire de Géologie, UMR 5276, Ecole normale supérieure de Lyon, Lyon, France

⁵Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, Université de Lyon, Université Lyon 1, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

*Corresponding author. E-mail: becp@obs.ujf-grenoble.fr

(Received 13 August 2013; revision accepted 08 January 2014)

Abstract—Sutter’s Mill is a regolith breccia composed of both heavily altered clasts and more reduced xenoliths. Here, we present a detailed investigation of fragments of SM18 and SM51. We have characterized the water content and the mineralogy by infrared (IR) and thermogravimetric analysis (TGA) and the structure of the organic compounds by Raman spectroscopy, to characterize the secondary history of the clasts, including aqueous alteration and thermal metamorphism. The three methods used in this study suggest that SM18 was significantly heated. The amount of water contained in phyllosilicates derived by TGA is estimated to be approximately 3.2 wt%. This value is quite low compared with other CM chondrites that typically range from 6 to 12 wt%. The infrared transmission spectra of SM18 show that the mineralogy of the sample is dominated by a mixture of phyllosilicate and olivine. SM18 shows an intense peak at 11.2 μm indicative of olivine (Fig. 1). If we compare SM18 with other CM and metamorphosed CM chondrites, it shows one of the most intense olivine signatures, and therefore a lower proportion of phyllosilicate minerals. The Raman results tend to support a short-duration heating hypothesis. In the I_D/I_G versus FWHM-D diagram, SM18 appears to be unusual compared to most CM samples, and close to the metamorphosed CM chondrites Pecora Escarpment (PCA) 91008 and PCA 02012. In the case of SM51, infrared spectroscopy reveals that olivine is less abundant than in SM18 and the 10 μm silicate feature is more similar to that of moderately altered CM chondrites (like Murchison or Queen Alexandra Range [QUE] 97990). Raman spectroscopy does not clearly point to a heating event for SM51 in the I_D/I_G versus FWHM-D diagram. However, TGA analysis suggests that SM51 was slightly dehydrated as the amount of water contained in phyllosilicates is approximately 3.7 wt%, which is higher than SM18, but still lower than phyllosilicate water contents in weakly altered CM chondrites. Altogether, these results confirm that fragments with different secondary histories are present within the Sutter’s Mill fall. The dehydration that is clearly observed for SM18 is attributed to a short-duration heating based on the similarity of its Raman spectra to that of PCA 91008. Because of the brecciated nature of Sutter’s Mill and the presence of adjacent clasts with different thermal histories, impacts that can efficiently fragment and heat porous materials are the preferred heat source.

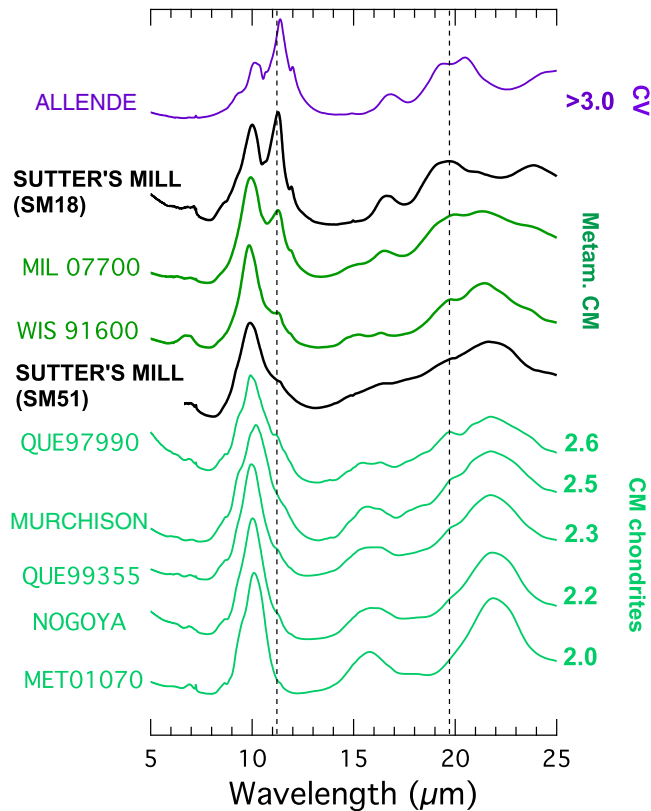


Fig. 1. Infrared spectra of Sutter's Mill fragments SM18 and SM51 compared with various CM chondrites and a CV chondrite (Allende).

INTRODUCTION

A few tons of extraterrestrial material falls on Earth every day (Engrand and Maurette 1998). However, only a tiny fraction of it is recovered and made available to the scientific community through national and international collections. Observations of meteors and recovery of the landed samples offer unique opportunities for planetary sciences. First, the quick recovery of extraterrestrial samples after their fall minimizes any subsequent modifications induced by terrestrial weathering. Furthermore, fresh falls provide a unique opportunity to study highly labile mineral and organic phases (Brown et al. 2000; Jenniskens et al. 2009, 2012; Haack et al. 2012). Moreover, when the meteor has been accurately observed in space and time, its trajectory can be precisely reconstructed to extract its orbit. A fall provides a tool to connect hand samples with the structure and population of minor bodies in the solar system. Rare massive meteorite falls give access to the structure of the meteoroid up to the metric scale, by studying the heterogeneity of the recovered fragments (i.e., polymict or monomict breccias, monolith).

Sutter's Mill is an observed, relatively large meteorite fall that occurred on April 22, 2012 in the golden state of northern California near the Lotus-Coloma region. Real-time Doppler radar observations of its landing areas enabled its subsequent quick recovery in the spring of 2012. More than 70 samples, representing a total mass around 1 kg, were recovered within a month of the observed fall (Jenniskens et al. 2012). Orbit reconstruction reveals a high eccentricity with an aphelion close to Jupiter. The calculated Tisserand parameter ($T_J = 2.81 \pm 0.32$) may suggest a link with the Jupiter Family Comets, underlying the potential comet-asteroid continuum (Jenniskens et al. 2012).

Sutter's Mill results from a complex formation history at the parent body surface. Mineralogy, petrography, and isotope chemistry of several distinct recovered fragments led to its classification as a regolith breccia composed of CM carbonaceous chondrite material and highly reduced xenolithic materials. Preliminary examination of some fragments also reveals distinct lithologies that have experienced variable degrees of secondary processing (Jenniskens et al. 2012).

Here, we extend the investigation of this rare material further by focusing on the characterization of the secondary history of two centimeter-sized fragments of Sutter's Mill, SM18 and SM51. SM18 contains several millimeter-sized clasts, and SM51 is composed of several lithologies that have experienced variable degrees of aqueous alteration (Jenniskens et al. 2012). Although they were quickly recovered, the two samples were still subjected to terrestrial weathering, in particular through postfall heavy rain on April 25–26, 2012. To get a more precise characterization of the postaccretional history experienced by Sutter's Mill, we performed a multianalytical characterization of raw pieces of SM18 and SM51. Aqueous alteration is assessed through the speciation and abundance of water and hydrated minerals, based on infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The thermal history is constrained through the structural characterization of the included organic matter by Raman and infrared spectroscopy, respectively, on bulk and extracted insoluble organic matter. Results obtained on Sutter's Mill are then compared to other primitive chondrites, previously characterized by the same analytical approaches (e.g., Beck et al. 2010, 2014; Quirico et al. 2012).

IR SPECTROSCOPY OF BULK SAMPLES

Method

For each meteorite, 30–50 mg of rock was ground dry in an agate mortar. Out of this mass, 1.0 mg was

weighed and mixed with 300 mg of commercial ultrapure KBr. This mixture was then compressed to 5000 psi to obtain a 13 mm diameter pellet with good optical quality. Prior to pellet generation, KBr was heated to 80 °C to minimize terrestrial water contamination. The IR spectra of the pellets were measured at room temperature, and after heating at two elevated temperatures, 150 °C and 300 °C, respectively over 2 h. This procedure removed any adsorbed mesopore water. In the case of the most hydrated samples, cracking of the pellets was observed that could lead to an increase in the diffuse background of the spectra, but did not significantly affect the quality of spectra.

Infrared spectra were measured with a Brücker Vertex 70v spectrometer at the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble. Spectra were acquired at a 2 cm⁻¹ spectral resolution in the 5000–400 cm⁻¹ range (2–25 μm). Spectra were measured on ground fragments of meteorites and therefore provided global information on the bulk meteorite mineralogy.

RESULTS

The 5–25 μm spectral range of silicate is dominated by SiO₄-related vibrations, either as stretching modes of Si-O within tetrahedra around 10 μm or as bending or deformation modes at higher wavelengths. In the case of -OH bearing minerals, additional absorptions are present around 3 and 6 μm due to -OH stretching, X-OH bending and combinations, and at higher wavelength due to -OH libration (within 12–16 μm).

The transmission spectra of SM18 and SM51 are presented in Fig. 1, together with transmission spectra of other CM chondrites and the CV chondrite Allende (Beck et al. 2014). The spectra are ordered according to the intensity of the 11.2 μm feature that is attributed to olivine. Variations in the intensity of this feature, with respect to the 10.0 μm feature attributed to phyllosilicates, are explained by variability in the amount of phyllosilicates with regard to olivine. This ratio estimates the extent of aqueous alteration, as it is correlated with the aqueous alteration scale of Rubin et al. (2007), as well as with the total phyllosilicate content (Howard et al. 2009, 2011) for the CM chondrites. The two fragments of Sutter's Mill fall at different positions within this sequence. Fragment SM51 appears to be close to the ratio of the least altered CM chondrites, like Queen Alexandra Range (QUE) 97990 (petrologic type 2.6 according to Rubin et al. 2007). This suggests a primitive characteristic for this fragment. The SM51 spectra shows a broad band centered around 10.0 μm that can be explained by a poorly crystalline phyllosilicate (Beck et al. 2010). On the other hand,

SM18 clearly shows an intense 11.2 μm olivine feature, more intense than in any "unmetamorphosed" CM chondrite. The attribution of the 11.2 μm absorption to abundant olivine is confirmed by the presence of another absorption around 16.5 μm. As discussed later, heating and recrystallization of olivine from phyllosilicates might explain such spectra from SM18.

THERMO-GRAVIMETRIC ANALYSIS

Method

Thermogravimetric analyses were performed with a TGA/SDTA 851e Mettler Toledo instrument. A fragment of the meteorite was ground manually (around 50 mg) in a mortar and 10 mg of this powder was selected for experiments and deposited inside a 150 μL alumina crucible with a pierced cover under inert N₂ atmosphere maintained with a flow of 50 mL min⁻¹. The heating was performed from 25 °C to 1200 °C with a heating rate of 10 °C min⁻¹. The accuracy on mass measurements with our TGA is approximately ±1 μg. In our experimental conditions (i.e., 10 mg of sample and about 10% of mass loss), the TGA mass loss error was ±0.1%. Also, the sample mass weighting error was 0.1%. The temperature measurement during heating is accurate to ±0.25 °C.

Thermogravimetric analysis was used to quantitate the amount of hydrogen in the chondrites by mass loss of the sample during the heating. The first derivative (DTG) of the TG curves allow the peak temperature of mass loss to be determined and gives an indication of the carrier phase of the released volatile elements.

RESULTS

The mass loss curves of both fragments of Sutter's Mill are shown in Fig. 2. They are compared with those from two other CM chondrites: Allan Hills (ALH) 84029, a highly altered chondrite (Alexander et al. 2013), and Wisconsin Range (WIS) 91600, a slightly thermally metamorphosed chondrite (Nakamura 2005). The TGA curves can be used to quantitate volatile elements, in particular the amount of H₂O and -OH. The values are reported in Table 1. The total mass losses of SM18 and SM51 are 6.7 wt% and 10.5 wt%, respectively, and can be further deconvolved in temperature range to indicate the different hosts of H₂O and -OH.

The first release from 25 °C to 200 °C corresponds to molecular water (adsorbed and in mesopore). In the case of SM51, the DTG curves (Fig. 3) present a single peak at approximately 80 °C, which is typical of adsorbed water. Differences are observed between SM18

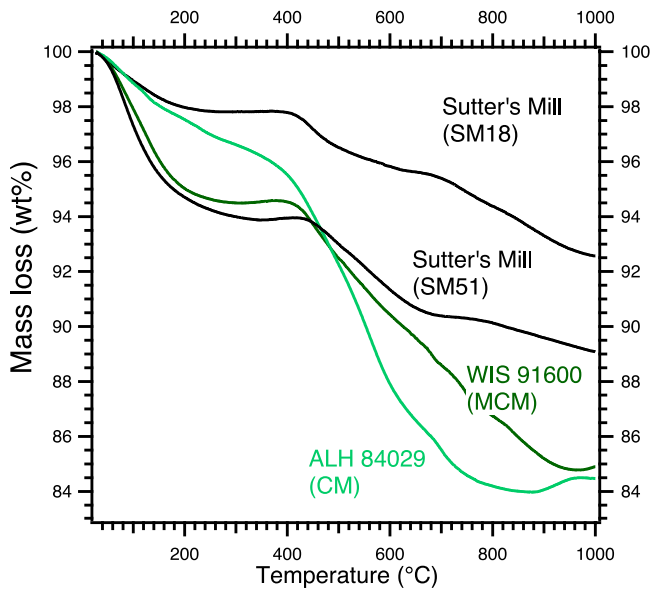


Fig. 2. TGA of Sutter's Mill fragments SM18 and SM51 compared with a highly altered CM chondrite (ALH 84029) and a weakly metamorphosed CM (MCM) chondrite (WIS 91600).

and SM51 in this temperature range, but this weakly bonded H_2O is not relevant, as it most likely results from terrestrial contamination rather than parent body processes. The second temperature range that can be defined is from 200 °C to 400 °C, and corresponds to the release of water from (oxy) hydroxides. For both SM clasts, these minerals only account for a small mass loss (<0.5 wt%) and no significant peaks are present on the DTG curve. The third temperature range is from 400 °C to 770 °C, and is due to the hydroxyl groups ($-\text{OH}$) delivered by the decomposition of phyllosilicates. Significant differences are measured in the phyllosilicate range (from 400 °C to 770 °C) with a mass loss of 12.3 wt%, 7.4 wt%, 3.7 wt%, and 3.2 wt% for ALH 84029, WIS 91600, SM51, and SM18, respectively.

The low values found for Sutter's Mill fragments clearly point to a dehydration event in comparison with other CMs. SM18 seems to be more depleted in phyllosilicate H_2O than SM51, but the difference observed is too low to be able to discuss differences in thermal history between the two fragments from TGA only. However, the DTG curves show clearly a difference of mineral host, with the major peak around 450 °C for SM18, in contrast to a small peak around 475 °C and a broad peak between 525 °C and 600 °C for SM51. These features probably point to a difference in the mineralogy of the phyllosilicates between the two fragments. The last temperature range from 770 °C to 900 °C corresponds to the release of CO_2 from

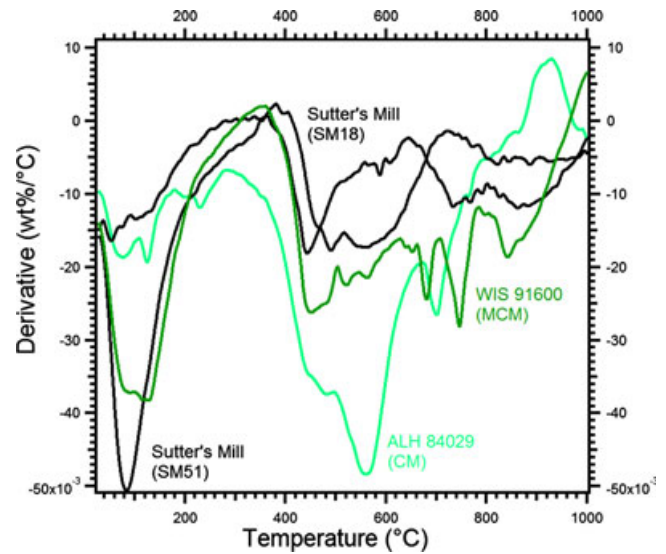


Fig. 3. DTG of Sutter's Mill fragments SM18 and SM51 compared with a highly altered CM chondrite (ALH 84029) and a weakly metamorphosed CM (MCM) chondrite (WIS 91600).

carbonates and possibly SO_2 from sulfates. The mass loss in this temperature range is different for the two clasts with values of 1.3 wt% and 0.7 wt% for SM18 and SM51, respectively. However, important variations in mass loss within this temperature range were observed in a TGA repeatability study on CM chondrites, suggesting a very heterogeneous carbonate presence in chondrites from this chemical class (Garenne et al. 2012).

RAMAN SPECTROSCOPY OF ORGANIC MATTER

Method

Raman spectroscopy was performed at Laboratoire de Géologie de Lyon (LGL: Université Claude Bernard—Ecole Normale Supérieure de Lyon, France). We used a LabRam Raman spectrometer (Horiba Jobin-Yvon) equipped with a 600 g mm^{-1} grating and a Spectra Physics Ar+ laser that provided a 514 nm excitation wavelength. The laser beam was focused through a $\times 100$ objective, leading to an approximately $0.9 \mu\text{m}$ circular spot. The typical power on the sample and acquisition time were $300 \mu\text{W}$ and 90 s, respectively. Spectra were acquired in the $490\text{--}2230 \text{ cm}^{-1}$ spectral range. Measurements were mostly performed on raw matrix grains to enhance heat dissipation with surrounding minerals. Raw matrix fragments were selected from bulk rocks under a binocular microscope, and then transferred to a glass slide. They were pressed by applying another glass slide, and the slide that contained the largest and flattest sample was used for Raman analysis.

Table 1. TGA derived mass loss for various temperature range of the two fragments of Sutter's Mill compared with a weakly metamorphosed CM chondrite (WIS 91600) and a highly altered CM chondrite (ALH 84029) from Garenne et al. (2012).

Temperature range	0–200 °C	200–400 °C	400–770 °C	770–900 °C	0–900 °C	200–900 °C
Attribution	Adsorbed water (wt%)	Iron oxides (wt%)	Phyllosilicates (wt%)	Carbonates/Sulfates (wt%)	Total mass loss (wt%)	Total mass loss-adsorbed water (wt%)
ALH84029-53 (CM2)	2.2	1.0	12.3	0	15.5	13.3
WIS91600-66 (CM2)	5.0	0.5	7.4	2.0	14.9	9.9
SUTTER'S MILLS (18)	2.0	0.2	3.2	1.3	6.7	4.7
SUTTER'S MILLS (51)	5.3	0.8	3.7	0.7	10.5	5.2

Raman spectra were analyzed as follows. First, the fluorescence background was subtracted assuming a linear shape within the 800–2000 cm^{-1} range and the peak intensity of the G band was set to 1 to normalize the whole set of data. We then applied a so-called LBWF fit to the selected spectra, consisting in a Lorentzian profile for the D-peak and a Breit-Wigner-Fano profile for the G-peak. Raman spectral parameters such as width at half maximum (FWHM-G, FWHM-D), peak position (ω_G , ω_D), and ratio of peak intensity (I_D/I_G) of the G and D bands were then obtained.

RESULTS

The Raman spectrum of SM51 displays broad G and D bands superimposed onto a fluorescence background of high intensity (Fig. 4). In contrast, the spectrum of SM18 is devoid of fluorescence, but still displays broad G and D bands. The spectral analysis confirms the preliminary visual observation (Fig. 5). SM51 plots along with unmetamorphosed type 2 chondrites. Its I_D/I_G parameter is among the lowest of this main group, along with the MAC 88100 and ALH 84100 CM chondrites, indicative of minimal thermal processing. In contrast, SM18 is characterized by higher I_D/I_G and smaller FWHM-D (Fig. 5). These Raman characteristics are similar to those of the metamorphosed CM chondrites Pecora Escarpment (PCA) 91008, WIS 91600, or the ungrouped C2 Tagish Lake (Fig. 5) (Quirico et al. 2012). Raman spectroscopy therefore shows the presence of at least two lithologies in Sutter's Mill: one thermally metamorphosed, through a short-duration process triggered by impact; and one with barely detectable effects of thermal process.

DISCUSSION

CM chondrites form the largest carbonaceous chondrite family ($n > 400$). They are usually recognized

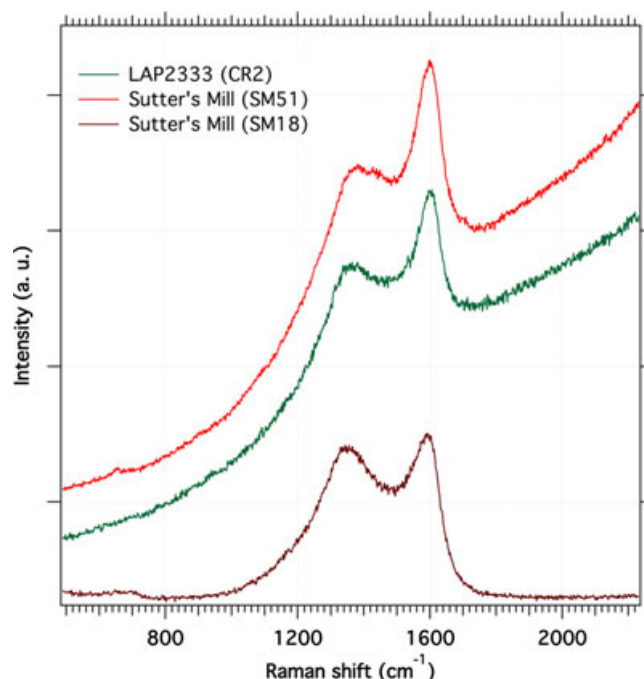


Fig. 4. Raman spectra of Sutter's Mill fragments SM18 and SM51 compared with the CR2 chondrite LaPaz Icefield (LAP) 02333.

as being fragments of a similar lithology that experienced variable extents of aqueous alteration (McSween 1979; Zolensky et al. 1993; Rubin et al. 2007; Howard et al. 2009, 2010, 2011; Alexander et al. 2013; Rubin 2013). Differences in the alteration of chondrules, as well as in the chemistry of some specific secondary phases, are observed. Matrix metals are generally not preserved, and usually transformed to tochilinite (with the exception of some lithologies of the Paris meteorite; Leroux et al. 2013). In addition, posthydration thermal metamorphism has been observed, and “metamorphosed-CMs” or “heated-CMs” have been described (Akai 1992; Nakamura 2005), with pronounced groupings in three oxygen isotope space (see for example fig. 4 in Jenniskens et al. 2012).

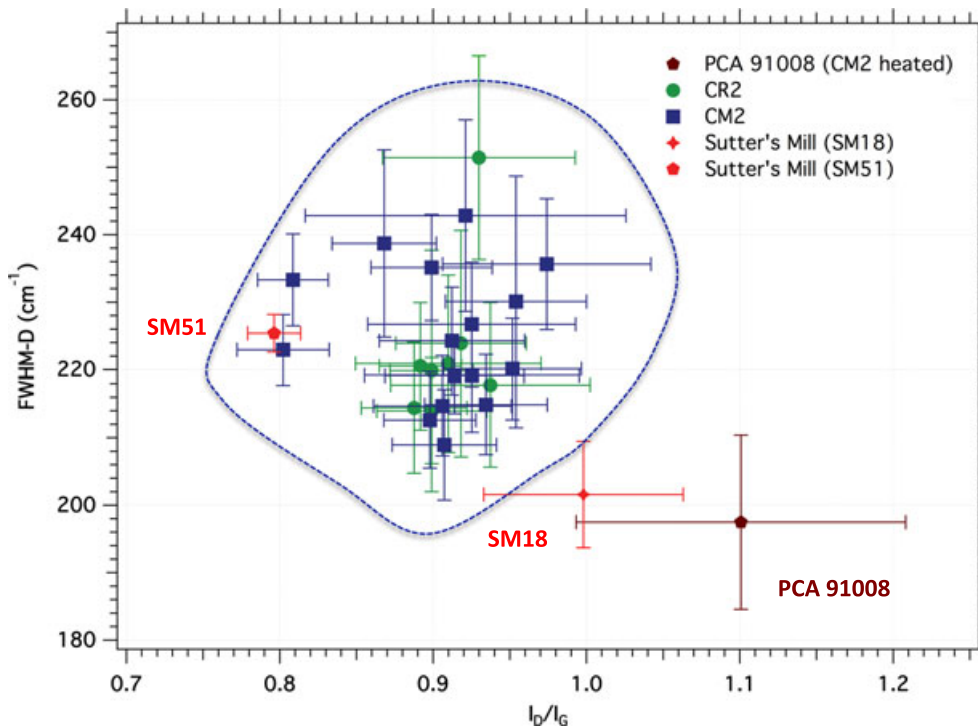


Fig. 5. Full-width at half maximum of the carbon D as a function of the D-to-G band intensity ratio for the two fragments of Sutter's Mill studied. For comparison, various CR2 and CM2 chondrites are also shown (from Quirico et al. 2012) as the heavily metamorphosed CM2 chondrite PCA 91008.

In general, three factors are likely to control the variability in water abundance within carbonaceous chondrites. The first factor is the chondrule-to-matrix ratio, as the fine-grained and porous matrix are more easily hydrolized than the larger and pore-free chondrules. The second factor is the aqueous alteration history, for which the controlling parameters were the chemistry of the fluid, its temperature, the fluid/rock ratio, and the duration of the process. Lastly, the posthydration thermal history can lead to the modification in the alteration phases, and ultimately to the total dessication of the sample. For the latter process, a parameter of importance was the temperature-time path that controlled the extent of destabilization of mineral phases.

The two methods used here for characterizing water abundance show that SM18 is clearly depleted in H₂O with respect to unheated CM chondrites. A low abundance of phyllosilicates with regard to olivine is found (Fig. 1), and the amount of H₂O determined by TGA is lower by a factor of about two with regard to a typical weakly altered CM like QUE 97990 (classified as petrologic type 2.6 in Rubin et al. 2007). The fragment SM51 shows a slightly higher abundance of phyllosilicates compared with SM18, but tends to be similar to samples that have been described as weakly heated CMs like WIS 91600 (type II heated CM in

Nakamura [2005] classification). The thermogravimetric analysis of these fragments also points toward a heating event. All these results are in fair agreement with parallel TGA measurements obtained by Garvie (2013), and oxygen isotopes data obtained by Ziegler and Garvie (2013), that identified thermally metamorphosed clasts in Sutter's Mill from their heavy oxygen isotope composition.

Raman spectroscopy of meteorite organics can be of great interest in reconstructing the thermal history of metamorphosed CM chondrites (Bonal et al. 2006, 2007; Quirico et al. 2012). The measured Raman spectra (Figs. 4 and 5) confirm that SM18 is clearly unusual compared with unheated CM and CR2 chondrites when looking at the FWHM-D versus I_D/I_G diagram, which tends to point directly toward a heating event. Sample SM51 is located closer to nonheated CMs, but appears to be borderline, possibly due to mild heating. Studies on meteorites and coals reveal that Raman spectroscopy is insensitive to the first stages of carbonization, which consist mostly of compositional modifications with no or undetectable structural rearrangement (Quirico et al. 2003). Determining the degree of mild heating in SM51 would require the extraction of insoluble organic matter (through chemical demineralization) and characterization of its composition with nuclear magnetic resonance or infrared spectroscopy.

Here, we studied two fragments of clasts SM18 and SM51. Sutter's Mill is described as a breccia, and important variations in clast mineralogy were reported from a number of analytical methods (Jenniskens et al. 2012). As is the case for all polymict breccia, sampling bias must be considered; it is virtually impossible to have a representative measurement unless the entire sample is analyzed. Therefore, we must note that our measurements are only sampling a part of the diverse thermal history experienced by the different clasts of Sutter's Mill.

As has been proposed to explain the nature of metamorphosed CM chondrites (Nakamura 2005), three heat sources might have acted to modify Sutter's Mill mineralogy and organic matter. The first possible source is radiogenic heating by short-lived radionuclides, similar to the process that affected type >3.0 chondrites. The time-scale for this kind of process is of the order of a few million years (Bouvier et al. 2007). The second is short-duration heating during impact metamorphism, produced by hypervelocity collisions between small bodies, which can lead to a fast temperature increase. The third process is radiative heating by sunlight absorption that happened for meteoroids orbiting close to the Sun.

The Raman spectra of SM18 suggests that the thermal history of this fragment was of the same type as that of the heated CM chondrite PCA 91008 (Fig. 5). For this latter sample, the study of its organic matter revealed a heating process dissimilar to long-duration radioactive heating (Yabuta et al. 2010; Orthous-Daunay et al. 2013), ruling out this process as a heat source for SM18, by inference. In other words, the Raman signature of SM18 macromolecular organic compounds is inconsistent with a long-duration thermal metamorphism as observed for ordinary chondrites. An alternative is radiative heating, which has been proposed to explain the formation of heated CM chondrites (Nakamura 2005), but was only tested recently in a quantitative approach. Simulations by Chaumard et al. (2012) revealed that the CV-CK relation could be explained by this kind of metamorphism. Radiative heating will be efficient for small meteoroids, with eccentric orbits whose perihelion is within a few tens of astronomical units. This is almost the case for the Sutter's Mill meteoroid, with a perihelion of 0.456 AU, which might produce surface temperature in excess of 600 K (Chaumard et al. 2012). However, one would expect radiative heating to cause the formation of a metamorphosed crust, rather than the close coexistence of fragments with different thermal histories as observed for Sutter's Mill (Jenniskens et al. 2012). As a consequence, impact-induced metamorphism seems to remain the only possible heat source to explain our observation on SM18 and possibly SM51.

The frequency of low-density objects (Britt and Consolmagno 2001; Carry 2013) among asteroids suggests that collision is a major geological process in the main belt. The relative velocity between main-belt asteroids (MBA) is, on average, about 5 km s^{-1} (Bottke et al. 1994), and "encounters" between objects traveling at this velocity will generate shock waves. Upon shock-wave arrival, the target is compressed to high pressure along the Hugoniot curve, leading to an adiabatic increase in temperature. With anticipated high porosity on the parent body, additional energy dissipation will occur due to pore collapse (Ahrens et al. 1992; Meyers et al. 1999; Beck et al. 2007) that can be much more efficient as a heat source than adiabatic compression. In the case of CM chondrites, for which porosity can be high (Britt and Consolmagno 2000), energy dissipation by pore collapse will be efficient and partial melting might occur at relatively low shock pressures with respect to the nonporous Hugoniot. Evidence for this process has been observed during shock-wave experiments performed on Murchison (Tomeoka et al. 1999; Beck et al. 2011). In the later studies, partial melting was observed at 20 GPa, while the adiabatic compression for a nonporous chondrite would only raise the temperature of a few hundred K for such shock pressures (see the calculation for pure olivine and pyroxene in Malavergne et al. 2001).

Impact features are uncommon in CM chondrites with the exception of the presence of an impact-induced petrofabric (Rubin 2013). However, there are a number of meteorites that are now identified as heated CM chondrites (see for instance Alexander et al. 2012, 2013), which could have been produced by impact-induced thermal metamorphism. Our observations that clasts of Sutter's Mill experienced some severe impact heating raise the question whether this impact event could have induced the disruption of the parent body, or if such thermal processing is achievable within a "normal" asteroid regolith formation scenario.

Significant knowledge on the mechanism of impact brecciation came from the lunar studies, where the word regolith was initially defined in the Planetary Sciences context (Shoemaker et al. 1967). However, a lunar style regolithization model cannot be applied directly to asteroidal bodies where the gravitational field is drastically reduced. For such bodies, the regolithization process will be a competition among shattering, compaction, ejection, and possible subsequent re-accretion. The strength of the asteroidal target will be of importance; as an example, for very porous asteroids, the formation of crater ejecta can be suppressed (Holsapple and Housen 2012). From the viewpoint of the impactor, the problem is multivariate as the distributions in impactor sizes, speeds,

porosities, and strengths will all play a role in controlling the maturation of the regolith. These distributions will also influence the mechanisms of heat dissipation in the target asteroid through compaction and possible burial below ejecta blankets. Shock-wave experiments can help in understanding some mineralogical and thermal effects of impacts (see for example Stöffler et al. 1991), but the textural and mechanical aspects are more difficult to reproduce due to limitation in the thickness of the shock front generated by such experiments.

The systematic presence of solar wind implanted gases in CM chondrites (Bischoff and Schultz 2004), including Sutter's Mill, might point toward an origin within an asteroidal regolith. However, as explained by Bischoff et al. (2006), the catastrophic disruption and subsequent re-accretion of CM parent body(ies) could explain the systematic presence of breccias among CM chondrites and the presence of solar wind gases if some fraction of regolithic material was incorporated. Members of the old 24-Themis asteroid family (>1 Gyr, Marzari et al. 1995) show spectral similarities with carbonaceous chondrites (De Leon et al. 2012) and could provide possible sources for CM chondrites.

CONCLUSIONS

We make the following conclusions from our study of two clasts, SM18 and SM51, from the Sutter's Mill carbonaceous chondrite.

1. The infrared spectra and thermogravimetric analysis of powders from the two clasts show that they contain different phyllosilicate abundances.
2. The abundances of phyllosilicates are lower than are typically found in unheated CM chondrites.
3. The Raman spectra of SM51 is clearly distinct from unheated CM chondrites, and instead resembles the heated CM chondrite PCA 91008. This fragment did experience short-duration thermal metamorphism.
4. The Raman spectra of SM18 are borderline, but within the range of unheated CM chondrites. Mild thermal metamorphism cannot be excluded from these Raman spectra.
5. These data show that the two fragments coming from clasts SM18 and SM51 of Sutter's Mill experienced a short-duration thermal metamorphic event. This event differed in intensity between the two fragments, which points toward an impact origin.
6. The presence of heated clasts in the Sutter's Mill breccia might support the hypothesis that the CM parent body experienced a major impact event at some point of its history leading to the disruption of the parent body, following a possible scenario described in Bischoff et al. (2006).

Acknowledgments—Funding and support from CNES, the Programme National de Planétologie, as well as grant ANR-10-JCJC-0505-01 from the Agence Nationale de la Recherche, are acknowledged. Q.-Z. Y acknowledges the NASA Cosmochemistry grant NNX11AJ53G for support. We are very grateful to A. J. Brearley and A. E. Rubin for their work that greatly benefited to this manuscript. We thank Josh Wimpenny for his work on improving the language of this article.

Correction added on 03/12/2014, after first online publication: "Q.-Z. Y acknowledges the NASA Cosmochemistry grant NNX11AJ53G for support." was added to the acknowledgments.

Editorial Handling—Dr. Scott Sandford

REFERENCES

- Ahrens T. J., Bond G. M., Yang W., and Liu G. 1992. Shock compaction of diamond. In *Shock waves and high-strain-rate phenomena in materials*, edited by Meyer M. A., Murr L. E., and Staudhammer K. P. Boca Raton, Florida: CRC Press. pp. 339–351.
- Akai J. 1992. T-T-T diagram of serpentine and saponite, and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites. *Antarctic Meteorite Research* 5:120.
- Alexander C. M. O'D., Bowden R., Fogel M. L., Howard K. T., Herd C. D. K., and Nittler L. R. 2012. The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science* 337:721–723.
- Alexander C. M. O'D., Howard K. T., Bowden R., and Fogel M. L. 2013. The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C, and N abundances and isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 123:244–260.
- Beck P., Ferroir T., and Gillet P. 2007. Shock-induced compaction, melting, and entrapment of atmospheric gases in Martian meteorites. *Geophysical Research Letters* 34: L01203.
- Beck P., Quirico E., Montes-Hernandez G., Bonal L., Bollard J., Orthous-Daunay F. R., Howard K. T., Schmitt B., Brissaud O., Deschamps F., Wunder B., and Guillot S. 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:4881–4892.
- Beck P., Yabuta H., Atou T., Quirico E., Yoldi-Martinez Z., Guillot A., Bonal L., Montagnac G., Schmitt B., and Montes-Hernandez G. 2011. Co-evolution of chondritic organics and minerals during impact metamorphism (abstract #5333). *Meteoritics & Planetary Science* 46:A16.
- Beck P., Garenne A., Bonal L., Quirico E., Montes-Hernandez G., and Schmitt B. 2014. Absorption spectra (2–25 microns) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV and CR): Mineralogy and "water" abundance. *Icarus* 229:263–277.
- Bischoff A. and Schultz L. 2004. Abundance and meaning of regolith breccias among meteorites. *Meteoritics & Planetary Science Supplement* 39:5118.
- Bischoff A., Scott E. R. D., Metzler K., and Goodrich C. A. 2006. Nature and origins of meteorite breccias. In *Meteorites and the early solar system II*, edited by Lauretta

- D. S., McSween H. Y. Jr., and Binzel R. P. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 679–712.
- Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M., and I., and Montagnac G. 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:1849–1863.
- Bonal L., Bourot-Denise M. I., Quirico E., Montagnac G., and Lewin E. 2007. Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:1605–1623.
- Bottke W. F., Nolan M. C., Greenberg R., and Kolvoord R. A. 1994. Velocity distribution among colliding asteroids. *Icarus* 107:255–268.
- Bouvier A., Blichert-Toft J., Moynier F., Vervoort J. D., and Albarede F. 2007. Pb-Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:1583–1604.
- Britt D. T. and Consolmagno G. J. 2000. The porosity of dark meteorites and the structure of low-albedo asteroids. *Icarus* 146:213–219.
- Britt D. T. and Consolmagno G. J. 2001. Modeling the structure of high porosity asteroids. *Icarus* 152:134–139.
- Brown P. G., Hildebrand A. R., Zolensky M. E., Grady M., Clayton R. N., Mayeda T. K., Tagliaferri E., Spalding R., MacRae N. D., Hoffman E. L., Mittlefehldt D. W., Wacker J. F., Bird J. A., Campbell M. D., Carpenter R., Gingerich H., Glatiotis M., Greiner E., Mazur M. J., McCausland P. J. A., Plotkin H., and Rubak Mazur T. 2000. The fall, recovery, orbit, and composition of the Tagish Lake meteorite: A new type of carbonaceous chondrite. *Science* 290:320–325.
- Carry B. 2013. Density of asteroids. *Planetary and Space Science* 73:98–118.
- Chaumard N., Devouard B., Delbo M., Provost A., and Zanda B. 2012. Radiative heating of carbonaceous near-earth objects as a cause of thermal metamorphism for CK chondrites. *Icarus* 220:65–73.
- De Leon J., Pinilla-Alonso N., Campins H., Licandro J., and Marzo G. A. 2012. Near-infrared spectroscopic survey of B-type asteroids: Compositional analysis. *Icarus* 218:196–206.
- Engrand C. and Murette M. 1998. Carbonaceous micrometeorites from Antarctica. *Meteoritics & Planetary Science* 33:565–580.
- Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G., Chiriac R., Toche F., Quirico E., Bonal L., and Schmitt B. 2012. Hydrogen abundance in carbonaceous chondrites from thermogravimetric analysis (abstract). Goldschmidt Conference.
- Garvie L. A. J. 2013. Mineralogy of the Sutter's Mill carbonaceous chondrite (abstract #2148). 44th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Haack H., Grau T., Bischoff A., Horstmann M., Wasson J., Sørensen A., Laubenstein M., Ott U., Palme H., Gellissen M., Greenwood R. C., Pearson V. K., Franchi I. A., Gabelica Z., and Schmitt-Kopplin P. 2012. Maribo, a new CM fall from Denmark. *Meteoritics & Planetary Science* 47:30–50.
- Holsapple K. A. and Housen K. R. 2012. Momentum transfer in asteroid impacts. I. Theory and scaling. *Icarus* 221:875–887.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A., and Cressey G. 2009. Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:4576–4589.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A., and Cressey G. 2010. Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:5084–5097.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A., and Cressey G. 2011. Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:2735–2751.
- Jenniskens P., Shaddad M. H., Numan D., Elsir S., Kudoda A. M., Zolensky M. E., Le L., Robinson G. A., Friedrich J. M., Rumble D., Steele A., Chesley S. R., Fitzsimmons A., Duddy S., Hsieh H. H., Ramsay G., Brown P. G., Edwards W. N., Tagliaferri E., Boslough M. B., Spalding R. E., Dantowitz R., Kozubal M., Pravec P., Borovicka J., Charvat Z., Vaubaillon J., Kuiper J., Albers J., Bishop J. L., Mancinelli R. L., Sandford S. A., Milam S. N., Nuevo M., and Worden S. P. 2009. The impact and recovery of asteroid 2008 TC3. *Nature* 458:485–488.
- Jenniskens P., Fries M. D., Yin Q. Z., Zolensky M., Krot A. N., Sandford S. A., Sears D., Beauford R., Ebel D. S., Friedrich J. M., Nagashima K., Wimpenny J., Yamakawa A., Nishiizumi K., Hamajima Y., Caffee M. W., Welten K. C., Laubenstein M., Davis A. M., Simon S. B., Heck P. R., Young E. D., Kohl I. E., Thiemens M. H., Nunn M. H., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Cahill T. A., Lawton J. A., Barnes D., Steele A., Rochette P., Verosub K. L., Gattacceca J., Cooper G., Glavin D. P., Burton A. S., Dworkin J. P., Elsilá J. E., Pizzarello S., Ogliore R., Schmitt-Kopplin P., Harir M., Hertkorn N., Verchovsky A., Grady M., Nagao K., Okazaki R., Takechi H., Hiroi T., Smith K., Silber E. A., Brown P. G., Albers J., Klotz D., Hankey M., Matson R., Fries J. A., Walker R. J., Puchtel I., Lee C. T. A., Erdman M. E., Eppich G. R., Roeske S., Gabelica Z., Lerche M., Nuevo M., Girten B., and Worden S. P. 2012. Radar-enabled recovery of the Sutter's Mill meteorite, a carbonaceous chondrite regolith breccia. *Science* 338:1583–1587.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., and Hewins R. H. 2013. A TEM investigation of the fine-grained matrix of the Paris CM chondrite (abstract #1528). LPI Contributions 1719. Houston, Texas: Lunar and Planetary Institute.
- Malavergne V. R., Guyot F. O., Benzerara K., and Martinez I. 2001. Description of new shock-induced phases in the Shergotty, Zagami, Nakhla and Chassigny meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 36:1297–1305.
- Marzari F., Davis D., and Vanzani V. 1995. Collisional evolution of asteroid families. *Icarus* 113:168–187.
- McSween H. Y. 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:1761–1770.
- Meyers M. A., Benson D. J., and Olevsky E. A. 1999. Shock consolidation: Microstructurally-based analysis and computational modeling. *Acta Materialia* 47:2089–2108.
- Nakamura T. 2005. Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 100:260–272.
- Orthous-Daunay F. R., Quirico E., Beck P., Brissaud O., Dartois E., Pino T., and Schmitt B. 2013. Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus* 223:534–543.

- Quirico E., Raynal P. I., and Bourot-Denise M. 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 38:795–811.
- Quirico E., Orthous-Daunay F. R., Bonal L., Beck P., Brunetto R., Dartois E., Pino T., Engrand C., and Duprat J. 2012. The multiple origins of insoluble organic matter from primitive chondrites (abstract #6275). LPI Contributions 1667.
- Rubin A. E. 2013. Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90:181–194.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H., and Wasson J. T. 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2361–2382.
- Shoemaker E. M., Batson R. M., Holt H. E., Morris E. C., Rennilson J. J., and Whitaker E. A. 1967. Surveyor V: Television pictures. *Science* 158:642–652.
- Stöffler D., Keil K., and Scott E. R. D. 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:3845–3867.
- Tomeoka K., Yamahana Y., and Sekine T. 1999. Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:3683–3703.
- Yabuta H., Alexander C. M. O'D., Fogel M. L., Kilcoyne A. L. D., and Cody G. D. 2010. A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics & Planetary Science* 45:1446–1460.
- Ziegler K. and Garvie L. A. J. 2013. Bulk oxygen-isotope compositions of different lithologies in Sutter's Mill. *Meteoritics & Planetary Science* 48.5225.pdf.
- Zolensky M., Barrett R., and Browning L. 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:3123–3148.
-

Résumé

Les astéroïdes sont des vestiges datant de la formation de notre Système stellaire. Ils nous offrent une opportunité unique de comprendre la mécanique de formation d'un système planétaire habité, le Système Solaire. Une méthode de caractérisation de ces petits corps couramment utilisée est la spectroscopie en réflectance, qui permet, depuis la Terre ou lors de missions spatiales, d'obtenir des informations sur la minéralogie de ces objets. L'objet de cette thèse est de participer à une meilleure compréhension de cette technique de caractérisation, ainsi que d'étudier, via les météorites, les processus d'altérations ayant modifiés leur composition initiale. Pour ce faire nous avons utilisé différentes méthodes d'analyses sur des chondrites carbonées (qui proviennent d'astéroïdes primitifs) afin de caractériser leur chimie et leur minéralogie. Nous avons ainsi étudié les phases hydratées, la teneur en eau, la structure des silicates et l'état d'oxydation du fer de ces météorites. Toutes ces analyses combinées nous ont permis de mieux comprendre l'évolution de la minéralogie en fonction des processus d'altérations hydrothermaux. Ces études ont également permis d'apporter des contraintes quantitatives et qualitatives sur les caractéristiques contrôlant les spectres en réflectance de ces mêmes météorites. Nous avons étudié et comparé de nombreux paramètres entre eux pour permettre de quantifier l'eau et proposons celui qui nous semble le plus adapté pour quantifier les phases hydratés à la surface des petits corps sombres du Système Solaire.

Abstract

Asteroids are relics from the early Solar System. Some of them are extremely primitive and can help in understanding the mechanic of Solar System formation, and ultimately the scenario that led to the formation of a habited planetary system. Reflectance spectroscopy is now a classical and useful method to analyze asteroid composition from the Earth or during space mission. In this PhD thesis, we tried to improve our understanding of the spectral properties of asteroids by looking at naturally delivered fragments, meteorites. We have used different analytical methods on carbonaceous chondrites (pieces of primitive asteroids) to characterized their chemical and mineralogical composition. We studied the nature of hydrated phases, water budget, phyllosilicate structures and the speciation of iron on these meteorites. All these analyses permit an improved understanding of the transformation of the mineralogy by parent body (asteroidal) alteration. Furthermore, these analyses provide quantitative and qualitative constraints to understand the factors controlling the reflectance measurement performed on the same meteorite. We compared different analytical parameters to quantify the water abundance and suggest a method to quantify hydrated phases on dark asteroids.

