



HAL
open science

Etude d'une série de micrométéorites antarctiques : caractérisation multi-analytique et comparaison à des chondrites carbonées

Manon Battandier

► **To cite this version:**

Manon Battandier. Etude d'une série de micrométéorites antarctiques: caractérisation multi-analytique et comparaison à des chondrites carbonées. Astrophysique galactique [astro-ph.GA]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT: 2018GREAU034 . tel-01991841

HAL Id: tel-01991841

<https://theses.hal.science/tel-01991841>

Submitted on 24 Jan 2019

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 LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers et de
l'Environnement (CESTUE)

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Manon BATTANDIER

Thèse dirigée par **Pierre BECK**, Enseignant-chercheur, UGA
et codirigée par **Lydie BONAL**, Enseignant-chercheur, UJF
préparée au sein du **Laboratoire Institut de Planetologie et
d'Astrophysique de Grenoble**
dans l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement

**Etude d'une série de micrométéorites
antarctiques : caractérisation multi-
analytique et comparaison à des chondrites
carbonées**

**Study of a series of Antarctic
micrometeorites: multi-analytic
characterization and comparison with
carbonaceous chondrites**

Thèse soutenue publiquement le **17 octobre 2018**,
devant le jury composé de :

Monsieur PIERRE BECK

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES,
Directeur de thèse

Madame ZAHIA DJOUADI

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE PARIS 10, Rapporteur

Monsieur JEROME ALEON

CHARGE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION PARIS, Rapporteur

Madame CECILE ENGRAND

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE
SUD, Examineur

Monsieur HUGUES LEROUX

PROFESSEUR, UNIVERSITE LILLE 1, Examineur

Monsieur JEAN-CHARLES AUGEREAU

ASTRONOME, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président

Résumé

L'étude des petits corps du Système solaire (astéroïdes et comètes), qui se sont formés il y a 4.567 milliards d'années, nous renseigne sur les matériaux initialement présents dans la nébuleuse solaire et sur les processus opérants dans le Système solaire primitif. Cette étude peut être notamment menée par l'analyse de cosmomatériaux dits primitifs, telles que des météorites (principalement les chondrites), des poussières interplanétaires (IDPs) ou encore des micrométéorites.

Ce travail de thèse consiste en une multi-analyse d'une série de 58 micrométéorites antarctiques (AMMs) provenant de la collection CONCORDIA 2006 et 2016. Parmi elles, différents types texturaux reflétant les différents degrés de chauffage subis durant l'entrée atmosphérique sont représentés : 40 particules non fondues à grains fins (Fgs), 12 particules intermédiaires partiellement fondues (Fg-Scs), 1 particule partiellement fondue scoriacée (Sc) et 5 sphérules cosmiques complètement fondues (CSs). Les échantillons ont été étudiés par différentes méthodes analytiques : i) par spectroscopie Raman, permettant ici d'étudier la structure de la matière organique polyaromatique ; ii) par spectroscopie IR, permettant ici d'étudier la matière organique essentiellement aliphatique ainsi que l'état d'hydratation et la minéralogie des échantillons ; et iii) par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (NanoSIMS), utilisée ici pour mesurer la composition isotopique du carbone et de l'azote de la matière organique contenue dans les AMMs. Dans le but de contraindre la diversité des corps parents échantillonnés par les cosmomatériaux, des chondrites carbonées de types 1 et 2 CM, CR et CI sont également étudiées.

La combinaison des caractérisations Raman et IR a permis de mettre en évidence des différences entre les AMMs, en terme d'abondance, de structure et de composition chimique de la matière organique, de minéralogie et d'état d'hydratation. En particulier, 7 Fgs se distinguent des autres AMMs de par : i) une minéralogie hydratée avec phyllosilicates, ii) une richesse en matière organique polyaromatique et aliphatique, iii) une structure de la matière organique polyaromatique différente. Des expériences de chauffage, mises en place dans le présent travail, sur des grains de matrice de chondrites carbonées CM, CR, CI montrent que la traversée atmosphérique peut induire : la déshydratation des échantillons, une diminution de l'abondance en matière organique et une modification structurale de la matière organique polyaromatique. L'identification de 17 Fgs non hydratées montre que malgré une texture à grains fins, certaines Fgs peuvent avoir subi un chauffage significatif durant l'entrée atmosphérique. Les 7 Fgs identifiées apparaissent alors comme celles ayant été le moins modifiées par la traversée atmosphérique et sont donc les plus primitives de notre série. De plus, cette étude montre que l'état d'hydratation, la minéralogie et la matière organique sont des traceurs encore plus sensibles au chauffage subi lors de la traversée atmosphérique que la texture des micrométéorites.

Des différences propres, ne s'expliquant pas par le chauffage atmosphérique, sont révélées entre les 7 Fgs hydratées et les chondrites carbonées CM, CR, CI étudiées. Ces différences sont : i) une signature spectrale spécifique des silicates en IR, ii) une richesse en matière organique aliphatique et iii) des caractéristiques différentes de la matière organique aliphatique. De plus, l'analyse des compositions isotopiques du carbone et de l'azote montre une grande variabilité des rapports isotopiques parmi les AMMs contrairement aux observations dans les chondrites carbonées. Ces différences propres sont ici interprétées par l'échantillonnage de corps parents différents entre AMMs et chondrites carbonées.

Abstract

The study of the Solar System's small bodies (asteroids and comets), formed 4.567 billions years ago, gives us an insight on the materials initially present in the solar nebula and on the mechanisms operating in the primitive Solar System. This study can be performed via the analysis of the so-called primitive cosmomaterials, as meteorites (mainly chondrites), interplanetary dust particles (IDPs) or even micrometeorites.

This PhD thesis consists of a multi-analysis of a series of 58 Antarctic micrometeorites (AMMs) from the CONCORDIA 2006 and 2016 collections. This set of AMMs provides a large range of textural types reflecting different intensities of heating experienced during the atmospheric entry : 40 unmelted fine-grained particles (Fgs), 12 particles intermediate partially melted (Fg-Scs), 1 partially melted scoriaeous particle (Sc) and 5 completely melted cosmic spherules (CSs). To study these samples, I used different analytical methods : i) Raman spectroscopy, to study the structure of the polyaromatic organic matter ; ii) infrared (IR) spectroscopy, to analyze the aliphatic organic matter as well as the hydration state and the mineralogy of these samples ; and iii) nanoscale secondary ion mass spectroscopy (NanoSIMS) to measure the isotopic composition of carbon and nitrogen of the organic matter contained in the AMMs. In order to constrain the diversity of parent bodies sampled by cosmomaterials, I also studied type 1 and 2 CM, CR and CI carbonaceous chondrites.

The combination of Raman and IR techniques reveals differences among AMMs in terms of abundance, structure and chemical composition of the organic matter, mineralogy and hydration state. In particular, 7 Fgs distinguishing themselves from others AMMs as they show : i) a hydrated mineralogy with phyllosilicates, ii) an abundance in polyaromatic and aliphatic organic matter and iii) structural differences in the polyaromatic organic matter. Heating laboratory experiments, on CM, CR and CI carbonaceous chondrite matrices show that the atmospheric entry can induce : a dehydration of the samples, a drop in the abundance of organic material and a structural modification of polyaromatic organic matter. The identification of 17 non-hydrated Fgs reveals that, in spite of their fine-grained texture, some Fgs may have experienced significant heating during their entry in the atmosphere. The 7 identified Fgs then appears as the ones that were the least affected by the atmospheric entry and thus the most primitive of our series. Moreover, this study shows that the hydration state, the mineralogy and the organic matter are more sensitive tracers to heating experienced during the atmospheric entry than the texture of micrometeorites.

Intrinsic differences, which cannot be explained by the atmospheric entry, are also revealed between the 7 hydrated Fgs and CM, CR and CI chondrites. These differences are : i) a specific spectral signature of silicates in IR, ii) an abundance in organic and aliphatic material and iii) different characteristics of the aliphatic organic matter. Moreover, the analysis of the isotopic composition of carbon and nitrogen shows large variabilities among AMMs, in opposition with observations among carbonaceous chondrites. These intrinsic differences are explained here as AMMs and carbonaceous chondrites sampling distinct parent bodies.

*Si un bureau en désordre dénote un esprit brouillon,
que dire d'un bureau vide ?
- Albert Einstein*

Remerciements

15 janvier 2019

poids : 55 kg (aïe, mange des burritos et de la galette depuis 3 jours) ; inspiration pour écrire mes remerciements : proche de 0 ; nombre de jours qu'il me reste pour écrire mes remerciements : 2 (aïe!) ; nombre de personnes à remercier : proche de 50! (aïe, aïe, aïe).

11h00. *J'ai décidé de me prendre pour Bridget Jones.*

11h05. *Allez je m'y mets!*

11h06. *Introduction aux remerciements :*

"Après trois années passées dans le monde microscopique de ces extraordinaires petits cailloux (je peux le dire maintenant : oui je travaillais sur des cailloux et alors?!) que sont les micrométéorites, il est temps de remercier un certain nombre de personnes."

Je trouve ça pas mal, Nico approuve, allez next.

11h20. *Comment est-ce que je peux remercier mon jury ? Comme cela peut-être ?*

"Merci tout d'abord à l'ensemble des membres du jury : Cécile Engrand, Hugues Leroux, Jean-Charles Augereau et particulièrement Zahia Djouadi et Jérôme Aléon qui ont été rapporteurs de cette thèse. Merci à tous pour vos commentaires et pour cette séance de questions enrichissante et non peu fatigante (merci au précieux soutien de mon baton) lors de ma soutenance."

11h30. *Ca se corse, il faut maintenant que j'écrive un texte pour remercier une des personnes les plus importante de ce travail : ma directrice de thèse!*

"Un énorme MERCI à Lydie. Merci de m'avoir fait confiance en me prenant comme première thésarde. Tout n'a pas toujours été facile, entre une qui se prend pour une pro du snowboard et se casse les deux poignets (pour micromanipuler c'est pas le top) et l'autre qui joue les voltigueuses lors d'une sortie d'escalade... On a su toutes les deux se soutenir lors de ces périodes difficiles, pour en sortir plus fortes. Merci pour ton aide à chaque fois que j'en avais besoin, merci de m'avoir laissée libre et autonome la plupart du temps. Je trouve que nous avons bien su collaborer ensemble et ces années ont été très enrichissantes pour moi, en grande partie grâce à toi."

14h00. *Après un petit resto pour fêter le départ en post-doc de mon ami Cyril, il est temps d'écrire la partie concernant les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, les personnes qui m'ont aidées durant ces trois ans et les personnes avec qui j'ai collaboré...*

"Je remercie Pierre, directeur officiel de cette thèse, sans qui ce projet n'aurait pu avoir lieu. Un grand merci à Laurène, qui m'a beaucoup conseillée sur la micromanipulation ainsi que sur la spectroscopie IR. Merci également à Eric, qui a été d'une aide précieuse à plusieurs reprises concernant notamment l'analyse des spectres IR. Merci à Olivier qui a toujours bien voulu m'aider lors de nombreux problèmes rencontrés avec la pompe à vide. Je remercie également Gilles Montagnac, maître du Raman, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je voudrais également dire merci à toute l'équipe du CSNSM et particulièrement à Cécile, pour son accueil, pour ses conseils et bien sûr pour les micrométéorites!"

15h00. *Un petit thé et c'est reparti! J'ai écrit presque la moitié, allez Manon!*

15h15. *Les gens du labo :)*

"Merci à tous les membres de l'IPAG que j'ai pu croiser de près ou de loin. Une pensée particulière pour Silvère, mon co-bureau. Merci pour tes encouragements et pour les bonbons que tu recevais dans tes colis Thor labs. Merci aussi à Valérie et Fabienne, toujours là quand j'en ai eu besoin. Enfin, un immense merci à toute l'équipe des thésards de l'IPAG. J'ai rencontré des gens géniaux qui sont aujourd'hui bien plus que des collègues et sans eux cette aventure n'aurait pas été la même. Pensée pour Victor, Kiké, Anaël, Elie, Oriane, Cyprien..."

J'espère que j'ai oublié personne... C'est toujours le stress ça...

16h00. *Planetoteam<3*

"Les meilleurs collègues de la Terre... J'ai tellement kiffé commencer ma thèse avec vous! Anne, Mathilde et Sylvain. Sylvain, le pro du coupé décalé (toujours pas tout à fait compris ce que c'était), le buveur de prot', le mec qui a mis 2 ans avant de bien vouloir nous montrer son front, celui qui m'a fait manger un japaleno et m'a sauvé la vie au Texas... Mathilde, mon modèle thésifiquement parlant, la fille qui n'est jamais allée au bat' A car elle préférerait ses amis du bat' D, ma copine de cheesecakes (j'ai mal au ventre rien que d'y penser), une ardéchoise de qualité. Anne, la personne qui a le plus d'amis au monde (j'avais jamais vu ça), la spécialiste des chaussures à paillettes, la fille qui a toujours une petite attention pour toi, ma première et unique copine geek, et bien sur une autre ardéchoise de qualité. Merci à tous les trois pour les fous rires, les chocofresh et la foliiiie!"

16h30. *Me demande si j'ai bien fait de me prendre pour Bridget et remets tous mes remerciements en question... J'efface ou pas?*

16h35. *C'est l'heure des Amiiii(e)s!*

"Durant ma thèse, et bien avant, j'ai eu la chance d'être entourée d'amis en or. Merci Cyril, un grand enfant attachant, la personne sur qui je peux compter (et je ne sais pas pourquoi mais j'ai cet immonde buble tea en tête). Merci Mymy, une BG déterminée qui m'a toujours écoutée et épaulée. Merci Grégouiiiire, un deuxième BG qui m'a offert un toit et qui m'a sauvé la vie quand j'ai eu quelques petits problèmes techniques Latex (et vive l'Ardèche et la caillette!). Merci Flo, ce fut un réel plaisir de te devancer largement en M2 (0.163!! SAB), et merci pour ton écoute lors de moments difficiles. Merci Juan, CRAB, merci pour ta soupe de lentille (huuum!), ta gentillesse inégalable et la salsa! Merci Killian (Kiki), le mec le plus balèze de l'univers, merci pour ta confiance, tes petits cadeaux (même si y'en a beaucoup que je n'ai jamais eu) et tes nombreux encouragements. J'ai également une pensée pour mes collègues de licence Karen, Alexiane, Rémi et Baptiste; ainsi que mes copines de toujours Marine, Sophie et Orlane."

Waaah c'est émouvant d'écrire ses remerciements quand même.

17h00. *Une bonne heure pour remercier sa famille non?*

"Un grand merci à mes parents pour votre soutien. Vous ne m'avez jamais mis la pression et j'ai toujours été libre de ce que je voulais faire. Papa, c'est certainement grâce à toi que j'aime les sciences, maman, mon goût pour le chocolat vient incontestablement de toi. Lélou, ma petite soeur, merci d'avoir toujours été là pour moi. Je sais que tu es fière de moi, je le suis encore plus de toi. Et allez pour la route "des bons oeufs cocorettes, on en profite!". Et bien sûr ma Mamie Mo merci pour

tout (la cake aux champignons a fait fureur lors du pôt)."

18h40. *Alala le plus dur reste à faire... Comment remercier la personne qui partage ma vie (amoureuse et professionnelle) sans tomber dans le mélodrame ? Le plus beau, le plus fort... Oups, pardon ! La personne qui m'a soutenue comme jamais, qui a cru en moi comme personne, qui m'a rendue meilleure. Mon partenaire à toutes épreuves, mon Marc Darcy à moi, mon biloute.*

"Merci Nico <3."

Quelle journée ! Il est grand temps d'aller manger. Oh non, encore des burritos...

Table des matières

1	Etude du Système solaire par la matière extraterrestre	1
1.1	La formation du Système Solaire : le contexte général	1
1.2	Les témoins du Système solaire primitif : les petits corps astéroïdes et comètes	3
1.2.1	Les comètes	3
1.2.2	Les astéroïdes	5
1.3	Echantillons en laboratoire des petits corps du Système solaire	6
1.3.1	Le flux de matière extraterrestre sur Terre	7
1.3.2	Les météorites	8
1.3.3	La poussière extraterrestre	13
1.4	Zoom sur les micrométéorites	15
1.4.1	Les collectes	15
1.4.2	Classification des AMMs	17
1.5	Lien de parenté entre échantillons extraterrestres et petits corps du Système solaire	19
2	Les échantillons étudiés et leur préparation	25
2.1	Une série de micrométéorites antarctiques	25
2.2	Préparation des échantillons	28
2.2.1	Contraintes analytiques	28
2.2.2	Préparation	30
3	Techniques analytiques	37
3.1	Spectroscopie Raman	38
3.1.1	Principe général	38
3.1.2	Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique : struc- ture et histoire thermique	38
3.1.3	Protocole expérimental	42
3.1.4	Protocole analytique	44
3.2	Spectroscopie IR	45
3.2.1	Principe général	45
3.2.2	Spectroscopie IR appliquée à la matière organique	47
3.2.3	Spectroscopie IR appliquée à la minéralogie et à l'état d'hy- dratation des échantillons	47
3.2.4	Protocole expérimental	51
3.2.5	Protocole analytique	52

3.3	La NanoSIMS	54
3.3.1	Principe général	55
3.3.2	Protocole expérimental	55
3.3.3	Protocole analytique	56
4	AMMs vs. chondrites carbonées : une comparaison basée sur la matière organique et l'état d'hydratation	57
4.1	Etude de la matière organique polyaromatique par spectroscopie Raman	58
4.1.1	Une abondance variable de matière organique polyaromatique	58
4.1.2	Variabilité du fond de fluorescence des spectres Raman	66
4.1.3	Variabilité de l'oxydation des échantillons	69
4.1.4	Corrélation entre l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique, le fond de fluorescence, l'oxydation et le type textural des AMMs	70
4.1.5	Une structure variable de la matière organique polyaromatique	71
4.2	Etude de l'état d'hydratation et de la matière organique aliphatique par spectroscopie IR	80
4.2.1	Une minéralogie et un état d'hydratation variables	80
4.2.2	Variabilité des caractéristiques IR de la matière organique	83
4.3	Etude de la composition isotopique du carbone et de l'azote des AMMs	91
4.3.1	Variabilité de la composition isotopique parmi les Fgs	91
4.3.2	Comparaison aux chondrites et aux IDPs	94
4.4	Discussion	95
4.4.1	L'absence des bandes de la matière organique polyaromatique en spectroscopie Raman pour certaines AMMs	95
4.4.2	Matière organique et minéralogie des AMMs : processus tertiaires vs. caractéristiques primitives	96
4.4.3	L'effet potentiel de l'irradiation dans l'espace sur les micrométéorites	102
4.4.4	AMMs de la collection CONCORDIA : des échantillons différents des chondrites	104
4.5	Conclusion	106
5	Simulation en laboratoire des effets de la traversée atmosphérique	109
5.1	Les problématiques	109
5.2	La traversée atmosphérique	110
5.2.1	Les modèles	111
5.2.2	Approche expérimentale	112
5.3	Stratégie mise en place : chauffage en laboratoire de matrices chondritiques	114
5.4	Résultats	117
5.4.1	Etude par spectroscopie IR de la minéralogie, de l'état d'hydratation et de la matière organique des grains chauffés en laboratoire.	117

5.4.2	Etude par spectroscopie Raman de la matière organique polyaromatique des grains chauffés en laboratoire	127
5.5	Discussion : simulations expérimentales vs. entrée atmosphérique . . .	136
5.5.1	Une modification plus rapidement visible de la matière organique que de la minéralogie	136
5.5.2	Modifications des AMMs par l'entrée atmosphérique	136
5.5.3	Fgs hydratées et chondrites carbonées : des différences propres	138
	Conclusions et perspectives	143
A	Publication	146
	Bibliographie	167

Chapitre 1

Etude du Système solaire par la matière extraterrestre

Sommaire

1.1	La formation du Système Solaire : le contexte général	1
1.2	Les témoins du Système solaire primitif : les petits corps astéroïdes et comètes	3
1.2.1	Les comètes	3
1.2.2	Les astéroïdes	5
1.3	Echantillons en laboratoire des petits corps du Système solaire	6
1.3.1	Le flux de matière extraterrestre sur Terre	7
1.3.2	Les météorites	8
1.3.3	La poussière extraterrestre	13
1.4	Zoom sur les micrométéorites	15
1.4.1	Les collectes	15
1.4.2	Classification des AMMs	17
1.5	Lien de parenté entre échantillons extraterrestres et petits corps du Système solaire	19

1.1 La formation du Système Solaire : le contexte général

L'objectif de cette partie n'est pas de rentrer dans les détails concernant la formation du Système solaire, mais simplement de souligner ce que l'on considèrera comme étant de la "matière primitive" étudiée au cours de cette thèse.

Le Système solaire s'est formé il y a près de 4.567 milliards d'années à partir d'un nuage de gaz et de poussières appelé la nébuleuse proto-solaire. Dans un tel nuage, l'effondrement d'un coeur dense et froid ($T < 10$ K) peut donner naissance à un objet central dense et chaud que l'on appelle proto-étoile. La matière environnante

forme alors une enveloppe dite circumstellaire autour de la proto-étoile. Après cette phase d'effondrement, la proto-étoile continue à accréter la matière circumstellaire tout en se contractant, ce qui engendre une augmentation de la température centrale et de l'enveloppe qui l'entoure. Cette phase de contraction quasi-statique va se poursuivre tout au long de la phase dite de pré-séquence principale (phase durant plusieurs dizaines de millions d'années pour une étoile de type solaire), pour finalement aboutir au démarrage des réactions nucléaires de fusion de l'hydrogène, juste avant d'atteindre la séquence principale : l'étoile est désormais à l'équilibre hydrostatique. Durant cette longue phase de contraction, l'enveloppe est dissipée laissant place à un disque protoplanétaire formé de gaz et de poussières. A des distances éloignées de l'étoile (plusieurs dizaines d'unité astronomiques), les températures dans le disque sont très basses (quelques dizaines de kelvin) ; des restes de glaces interstellaires peuvent être présents et un manteau glacé peut alors se former sur les grains de poussière. Dans le disque protoplanétaire vont se former tous les objets du Système solaire actuel notamment les planètes, les astéroïdes et les comètes. La durée de vie d'un disque protoplanétaire est relativement courte ($10^6 - 10^7$ ans ; e.g. Strom et al. [1989]), elle correspond au temps qu'ont mis les planètes à se former.

La formation planétaire débute par l'agglomération de grains de poussières micrométriques, formant des particules plus grosses (de l'ordre du centimètre) en quelques milliers d'années (e.g. Weidenschilling [1980]). Puis, ces particules évoluent en objets plus gros de taille kilométrique que l'on appelle les planétésimaux. Ces derniers finissent d'évoluer en accréétant de la matière encore disponible dans le disque se trouvant sur leur passage et en s'agglomérant, et peuvent atteindre plusieurs milliers de kilomètres pour former les planètes. Certains objets arrêtent d'évoluer à des tailles plus petites, de l'ordre du kilomètre à la centaine de kilomètres formant les petits corps du Système solaire : les astéroïdes et les comètes.

Depuis leur formation, les corps du Système solaire ont subi plus ou moins de modifications. Les plus gros corps comme les planètes, mais également certains astéroïdes peuvent être différenciés. La différenciation d'un corps est sa réorganisation en des couches de différentes densités. Elle résulte de différentes sources d'énergie (e.g. pression gravitationnelle, impact par les planètes) entraînant une augmentation de la température jusqu'à la fusion des matériaux. Les constituants les plus lourds comme le fer et le nickel ont tendance à tomber au centre du corps, tandis que les constituants les moins lourds, comme les composants organiques et silicatés, migrent vers les couches externes (c'est le cas par exemple de la Terre). Pour les astéroïdes, la pression gravitationnelle est trop faible et ne joue pas un rôle majeur dans la différenciation. Les sources d'énergie principales sont alors les impacts et la désintégration de noyaux radioactifs à courte période (^{26}Al et ^{60}Fe). Cette différenciation entraîne une modification de la structure globale et des matériaux constituant les corps. Les astéroïdes différenciés ne peuvent donc en aucun cas être considérés comme des "fossiles" du Système solaire.

La majorité des petits corps du Système solaire, les comètes et certains astéroïdes, n'ont pas subi de processus de différenciation. Ces objets, dits primitifs, apportent

donc des contraintes sur les matériaux initialement présents dans la nébuleuse proto-solaire et sur les processus opérant dans le Système solaire jeune. Ce sont des témoins du Système solaire primitif.

1.2 Les témoins du Système solaire primitif : les petits corps astéroïdes et comètes

1.2.1 Les comètes

Les comètes sont considérées comme les objets les plus primitifs du Système solaire. Elles se sont a priori formées majoritairement dans le Système solaire externe et sont donc restées dans des régions froides du Système solaire (< 30 K). Leur petite taille et les basses températures subies font qu'elles ont peu évolué thermiquement.

Les comètes proviendraient de deux réservoirs principaux : la ceinture de Kuiper et le nuage d'Oort (figure (1.1)). Le nuage d'Oort n'est pas observé directement. Oort (1950) prédit son existence en étudiant la trajectoire elliptique décrite par les comètes à longue période (> 200 ans). Il se situe approximativement à plus de 30 000 UA et s'étend jusqu'à plus de 100 000 UA définissant la limite du Système solaire externe. La ceinture de Kuiper se situe entre 30 et 60 UA, juste au-delà de l'orbite de Neptune. Les comètes à courte période (< 20 ans pour les comètes de la famille de Jupiter et entre 20 et 200 ans pour les comètes de la famille de Halley) proviennent de la ceinture de Kuiper. Ces comètes peuvent être déviées de leur trajectoire et se diriger vers le Système solaire interne à cause des interactions gravitationnelles avec les planètes géantes environnantes. Elles prennent alors une trajectoire elliptique plus serrée avec une plus courte période orbitale les rapprochant ainsi du soleil. Parmi les comètes à courtes périodes se trouve par exemple la comète Wild 2 pour laquelle il y a eu un retour d'échantillons lors de la mission spatiale Stardust (NASA, e.g. Brownlee et al. [2006], Burnett [2006]), ainsi que la comète 67P/CG récemment visitée par la sonde Rosetta (e.g. Glassmeier et al. [2007]).

Les comètes sont des petits corps de forme irrégulière de quelques kilomètres de diamètre. Elles sont constituées de glace, essentiellement de la glace d'eau, et de poussières. Lorsque les comètes passent proche du soleil (de 1 à 3 UA), elles sont chauffées par le rayonnement solaire. La glace se sublime entraînant avec elle des grains de poussières formant ainsi une coma (ou chevelure), une queue de poussières et une queue d'ions. On appelle cette phase l'activité cométaire. Des multiples passages dans le Système solaire interne provoquent la diminution de la quantité d'éléments volatils. Lorsque cette quantité est trop faible la comète devient inactive.

La poussière cométaire est constituée d'un mélange de grains silicatés et carbonés. Des mesures, depuis le sol, par spectrophotométrie IR ont montré que les grains silicatés se trouvent sous forme amorphe mais également sous forme cristalline (olivine et pyroxène). Le rapport de la fraction silicates cristallins sur silicates amorphes

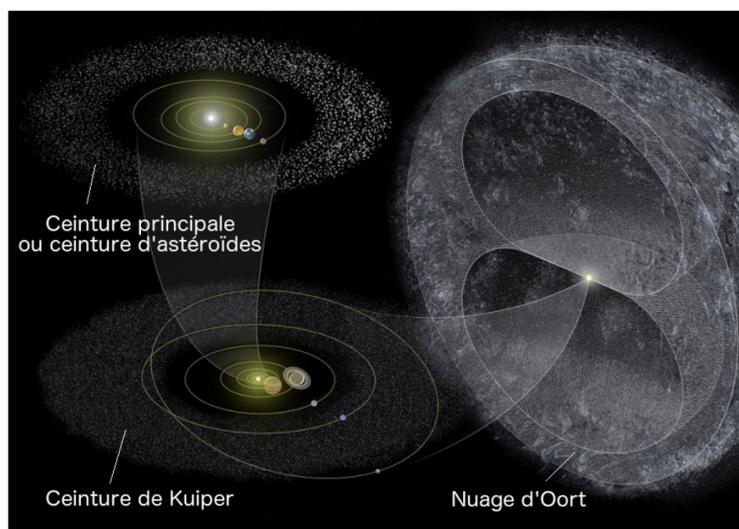


FIGURE 1.1 – *Vue d'artiste représentant les différents réservoirs des petits corps du Système solaire, les comètes et les astéroïdes. Deux réservoirs principaux pour les comètes : le nuage d'Oort situé à plus de 30 000 UA et la ceinture de Kuiper située entre 30 et 60 UA. Les astéroïdes proviennent principalement de la ceinture principale située entre les orbites de Mars et Jupiter entre 2 et 5 UA. Image : A. Dagan / AFA / Ciel et Espace Photos.*

a été estimé entre 1.5 et 3.7 pour la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) [Harker et al., 2004] et à 2.4 pour la comète C/2001 Q4 (NEAT) [Wooden et al., 2004]. La mission Stardust confirme la présence de silicates formés à haute température dans les comètes : des silicates cristallins ainsi que des minéraux réfractaires et des fragments de chondres ont été détectés dans les échantillons de la comète Wild 2 (Zolensky et al. [2006], Nakamura et al. [2008]).

Les grains carbonés des comètes sont composés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote et sont appelés "CHON". Ils ont été observés lors des survols de la comète P/Halley par les sondes Giotto et Vega 1 (Kissel et al. [1986], Kissel et al. [1986], Jessberger et al. [1988]). Un des objectifs de la mission Stardust était d'analyser de façon précise, en laboratoire, la composante carbonée des grains cométaires collectés. Malheureusement, cette étude n'a pas pu être menée à bien en raison de l'altération et de la contamination des grains lors de leur collecte (collecte réalisée par piégeage dans un aérogel de silice).

Lors de la mission ROSETTA, le spectromètre VIRTIS révèle une surface très sombre (albedo de 0.060 ± 0.003 à $0.55 \mu\text{m}$) de la comète 67P/CG (Capaccioni et al. [2015]). Ce faible albedo serait dû à la présence d'une matière organique polyaromatique réfractaire sombre (contenant des groupements fonctionnels volatils tels que $-\text{COOH}$ ou l'ion NH_4^+), mélangée à des minéraux opaques (Quirico et al. [2016]). Les analyses des poussières de la comète 67P/CG, via l'instrument COSIMA (*COmetary Secondary Ion Mass Analyser*), montrent qu'elles ont une teneur en carbone élevée (rapport atomique C/Si = 5.5) [Bardyn et al., 2017]. De plus, les particules de la comète seraient composées de près de 50 % de matière organique en masse [Bardyn

et al., 2017].

1.2.2 Les astéroïdes

Les astéroïdes sont des petits corps du Système solaire, également de forme irrégulière, pouvant avoir des tailles d'une dizaine de mètres jusqu'à quelques centaines de kilomètres. Les plus petits astéroïdes, non différenciés, ont tout de même pu subir des processus secondaires (e.g. métamorphisme thermique, altération aqueuse) modifiant plus ou moins leurs caractéristiques initiales.

La plupart des astéroïdes gravitent dans la ceinture principale entre les orbites de Mars et Jupiter, entre environ 2 et 5 UA (figure (1.1)). Un deuxième groupe se trouve entre le Soleil et Mars, on les appelle "Near-Earth Asteroids". Ils sont dits potentiellement dangereux car ils peuvent entrer en collision avec la Terre. Les Troyens eux, sont situés aux points de Lagrange de Jupiter. Enfin, le groupe des Centaures se situe entre Jupiter et Neptune.

Les astéroïdes, sont moins riches en glace et en éléments volatils que les comètes et sont inactifs. Cependant, de récents résultats montrent que la distinction entre astéroïdes et comètes est de plus en plus délicate. Une activité cométaire a été observée sur plusieurs petits corps de la ceinture d'astéroïdes (Hsieh and Jewitt [2006], Hsieh et al. [2012], Mommert et al. [2014]). De plus, Hartogh et al. [2011] ont montré la présence de glace d'eau sur des objets présents dans la ceinture d'astéroïdes, ce qui montre une similarité avec les comètes. La notion de continuum astéroïdes-comètes est ainsi abordée dans la littérature (e.g. Gounelle et al. [2008], Gounelle [2011], Briani et al. [2011], Hsieh [2017]).

Les astéroïdes ont des compositions variées. On distingue différentes classes, ou différents types spectraux, basés sur des études spectroscopiques dans le visible et dans le proche infrarouge. La taxonomie des astéroïdes, d'après DeMeo et al. [2015] est présentée sur la figure (1.2).

Parmi les astéroïdes non différenciés, les astéroïdes de type "S-complex" (pour Silicatés) sont des objets pauvres en carbone mais riches en silicates (olivines et pyroxènes) et en oxydes métalliques [Gaffey et al., 1993]. Ils ont subi un métamorphisme thermique. Le retour d'échantillons de l'astéroïde Itokawa (type S) lors de la mission Hayabusa-1 a permis de caractériser finement cet astéroïde [Yada et al., 2014]. Les astéroïdes de type "C-complex" (pour Carbonés) sont considérés comme les plus primitifs et représentent la population principale de la ceinture d'astéroïdes (plus de 60 % en masse, DeMeo and Carry [2013]). Ces astéroïdes sont recouverts de matériaux sombres pouvant contenir jusqu'à 5 % en masse de matière organique [Pizzarello et al., 2006]. Les astéroïdes de type "C-complex" se divisent en 6 sous classes (B, C, Cb, Cg, Cgh et Ch). Les Cgh et Ch sont considérés comme étant hydratés (e.g. Cloutis et al. [2011]). Les B, C, Cb, et Cg et également les types P (faisant partie du groupe "X-complex" d'après DeMeo et al. [2015]) et D, sont considérés comme s'apparentant aux comètes. D'après des mesures de densité (Carry [2012], Marchis et al. [2012]) ils semblent contenir une fraction significative de glace. De plus, l'étude de la bande spectrale à 3 μm montre que de la glace d'eau

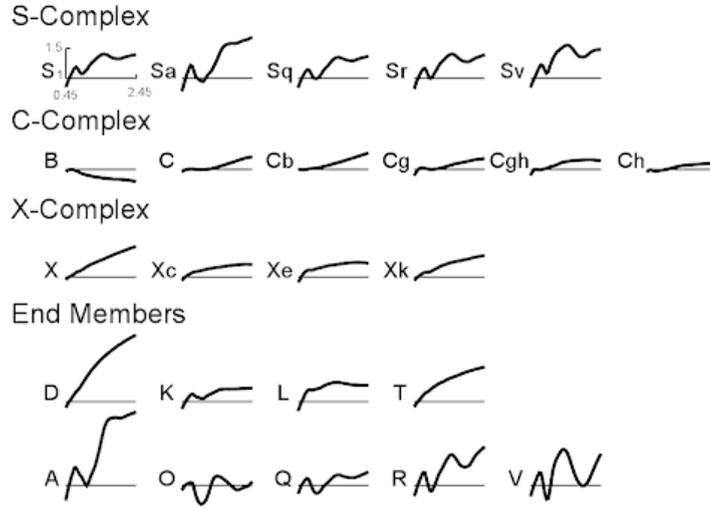


FIGURE 1.2 – Spectres en réflectance (dans le visible et proche IR) présentant la taxonomie des astéroïdes de "Bus-DeMeo", d'après DeMeo et al. [2015]. Les astéroïdes de types "S-complex" se distinguent par des signatures spectrales autour de 1 et 2 μm dans le proche IR. Les "C-complex", sont définis par une chute de la pente du spectre dans la partie UV et/ou par une signature à 0.7 μm . Les "X-complex" sont définis suivant la forme de leur courbure spectrale et/ou par une signature à 0.49 μm . Les autres, les "End members", sont chacun spectralement distincts.

se trouve également en surface de ces objets (Campins et al. [2010], Licandro et al. [2011], Hargrove et al. [2012], Takir and Emery [2012], Hargrove et al. [2015]).

Le lien entre les petits corps (astéroïdes et comètes) et les échantillons d'origine extraterrestre sera développé dans la section §(1.5).

1.3 Echantillons en laboratoire des petits corps du Système solaire

Les principaux matériaux extraterrestres disponibles en laboratoire pour l'étude et la compréhension du Système solaire sont appelés cosmomatériaux. Ils peuvent être collectés directement à la source lors de missions spatiales comme les échantillons de l'astéroïde Itokawa lors de la mission Hayabusa-1 (JAXA, Yada et al. [2014]), de la comète 81P/Wild 2 lors de la mission Stardust (NASA, Brownlee et al. [2006], Burnett [2006]) et prochainement les échantillons de l'astéroïde Ryugu lors de la mission Hayabusa-2 (JAXA) et de l'astéroïde Bennu lors de la mission OSIRIS-REx (Nasa, Lauretta et al. [2017]). Les cosmomatériaux peuvent également être collectés sur Terre, à la surface ou dans son atmosphère. Parmi eux, on distingue les météorites, et principalement les chondrites qui sont les plus primitives, et les poussières extraterrestres : les poussières interplanétaires (IDPs - *Interplanetary Dust Particles*) et les micrométéorites.

Mon travail de thèse étant focalisé sur les micrométéorites, les informations clés seulement relatives aux météorites, aux IDPs et aux micrométéorites seront présentées par la suite.

1.3.1 Le flux de matière extraterrestre sur Terre

Comme le montre la figure (1.3) (d'après Bland [2005]), le flux de matière extraterrestre tombant sur terre se trouve être inversement proportionnel à la masse des particules. Ce flux est dominé par les poussières extraterrestres [Love and Brownlee, 1993].

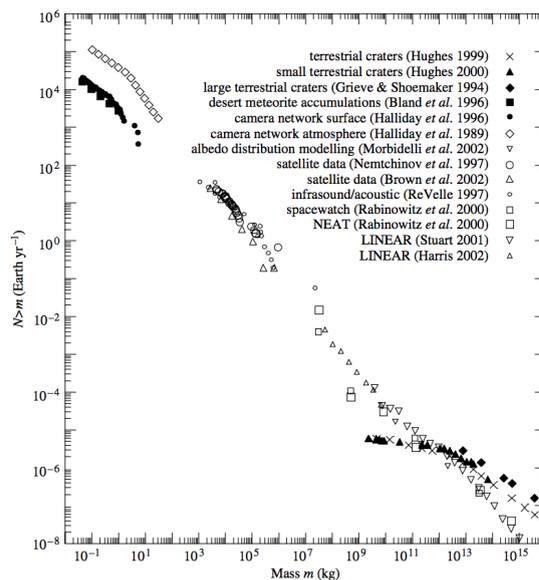


FIGURE 1.3 – Flux de matière extraterrestre, en fonction de la masse des objets, impactant la haute atmosphère (symboles vides) et impactant la surface terrestre (symboles pleins). Figure issue de Bland [2005].

Love and Brownlee [1993] déterminent le flux pré-atmosphérique de poussières (de taille comprise entre 20 et 400 μm) tombant sur Terre, à partir de l'étude des cratères d'impact à hyper-vitesse sur le satellite *Long Duration Exposure Facility*. Ils évaluent ce flux à 40 000 (\pm 20 000) tonnes par an. Le flux des poussières est dominé par les particules ayant des masses d'environ 15 μg et ayant des tailles de l'ordre de 200 μm (Love and Brownlee [1993], figure (1.4)). Cremonese et al. [2012] ré-évaluent ce flux en considérant les vitesses d'impact sur le satellite LDEF suivant la trajectoire et donc l'origine des poussières. Ils l'estiment à 7400 (\pm 1000) tonnes par an si la majorité des poussières provient de la ceinture astéroïdale, et à 4200 (\pm 500) tonnes par an si la poussière cométaire domine. Les flux estimés par Love and Brownlee [1993] et Cremonese et al. [2012] diffèrent alors d'un facteur 10.

Seule une faible fraction des poussières survit à l'entrée atmosphérique. De la "fumée météoritique", constituée de particules nanométriques formées par la recondensation des produits d'ablation de météores, est retrouvée sur Terre (e.g.

dans les glaces au Groenland, Lanci and Kent [2006] et Gabrielli et al. [2004]). D'après Taylor et al. [1998], le flux de micrométéorites tombant sur Terre serait de 2700 (± 1400) tonnes par an, et 90 % (en masse) des particules submillimétriques seraient évaporées durant l'entrée atmosphérique (en se basant sur le flux estimé par Love and Brownlee [1993]).

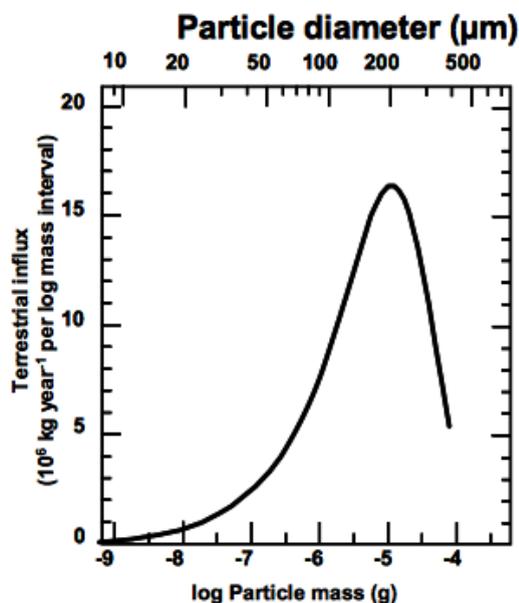


FIGURE 1.4 – Flux des poussières cosmiques arrivant sur Terre. D'après Love and Brownlee [1993].

En se basant sur les observations directes de chutes de météorites détectées entre 1974 et 1985, Halliday et al. [1984] et Halliday et al. [1989] estiment le flux actuel de météorites à 83 météorites de masse égale ou supérieure à 1 g par 10^6 km² et par an. En se basant sur le nombre statistique de météorites dans des zones arides (Nouveau Mexique, Sahara et la région de Nullarbor en Australie) et prenant en compte l'érosion des échantillons dans le temps, Bland et al. [1996] estiment le flux de météorites des 50 000 dernières années entre 36 et 116 météorite de masse supérieure à 10 g par 10^6 km² et par an. Ils évaluent alors le flux massique de météorites entre 2900 et 7300 kg par an, pour les météorites de masse comprise entre 10 g et 1 kg.

Les poussières extraterrestres dominant clairement le flux de matière extraterrestre sur Terre (facteur 1000), il est essentiel de les étudier additionnellement aux météorites.

1.3.2 Les météorites

Les météorites sont des objets naturels d'origine extraterrestre, de taille variant du millimètre à des dizaines de mètres, atteignant la surface terrestre. La majorité

d'entre elles provient d'astéroïdes (plus de 57 000 objets recensés, d'après *Meteoritical Bulletin database*) et moins de 2 % proviennent de Mars (environ 200 objets) et de la Lune (environ 325 objets). Une faible fraction de météorites est collectée à la suite de chutes directement observées, partout à la surface de la Terre (mais très peu dans les déserts car peu de témoins). La majorité des météorites collectées (97 %) sont des "trouvailles". Elles sont en général collectées dans les déserts (25 % dans les déserts chauds et 72 % en Antarctique). Leur couleur sombre et leur densité élevée par rapport aux roches terrestres, due à la croûte de fusion formée lors de leur entrée dans l'atmosphère, permettent de les identifier facilement.

1.3.2.1 Classification des météorites

La classification est présentée figure (1.5). Parmi les météorites, on distingue tout d'abord celles provenant de corps différenciés et celles provenant de corps non différenciés, les chondrites.

Meteorite classification															
Chondrites										Nonchondrites					
Class →	Carbonaceous						Ordinary	Enstatite			Primitive		Differentiated		
Group →	CI	CM	CO	CR	CB	CH	CV	CK	H	L	LL	EH	EL	R	K
Petr. type →	1	1-2	3-4	1-2	3	3	3-4	3-6	3-6			3-6	3-6	3	
Subgroup →					CB _a	CB _b	CV _A	CV _B							
Single asteroid?											Acapulcoites				
											Lodranites				
Single asteroid?											Winonaites				
											IAB silicate inclusions				
											III CD silicate inclusions				
											<u>Achondrites</u>	<u>Stony irons</u>		<u>Irons</u>	
											Angrites	Mesosiderites pallasites		IAB*	
											Aubrites			IC	
											Brachinites			IIAB	
											Ureilites			IIC	
											<u>HED</u>			IID	
Single asteroid? (Vesta?)											Howardites			III*	
											Eucrites			IIIAB	
											Diogenites			III CD*	
											<u>Martian (SNC)</u>			IIIE	
											Shergottites			IIIF	
Mars											Nakhlites			IVA*	
											Chassignites			IVB	
											Orthopyroxenites				
Moon											Lunar				

*irons with silicates

FIGURE 1.5 – Classification des météorites. Figure issue de Krot et al. [2003].

Les météorites achondrites primitives proviennent de corps parents qui ont fortement chauffé mais qui ont subi un processus de différenciation seulement partiel. Les météorites provenant de corps parents différenciés regroupent les achondrites, provenant de la croûte des corps parents ; les météorites de fer (ou météorites métalliques), provenant du noyau des corps parents ; ainsi que des météorites intermédiaires métallo-pierreuses.

Nous nous focaliserons à présent sur les météorites les plus primitives : les chondrites.

Les chondrites sont typiquement composées de chondres et d'inclusions réfractaires (CAIs - *Calcium-Aluminium-rich Inclusions*), cimentées dans une matrice contenant du carbone. Les chondres sont des inclusions minérales sphéroïdales s'étant a priori formées dans le disque protoplanétaire, au tout début de la formation du Système solaire. Ces chondres sont en général composés de silicates ferromagnésiens (olivines et pyroxènes). Seules les chondrites carbonées CI n'en contiennent pas. Les CAIs sont des inclusions minérales dominées par des silicates (e.g. anorthite, mélilite, forstérite) et des oxydes (e.g. perovskite spinelle, hibonite) riches en calcium et en aluminium formées par condensation dans le disque d'accrétion. Les CAIs sont les plus vieux objets du Système solaire (entre 4.567 et 4.568 milliards d'années) datés aujourd'hui. La matrice des chondrites constitue un mélange de phases minérales, hydratées et anhydres (en différentes proportions selon les différentes classes), et de matière carbonée¹ majoritairement sous forme de matière organique² (une faible fraction est sous forme de diamant et de graphite).

Parmi les chondrites trois classes sont distinguées, et chaque classe se divise en plusieurs groupes. Cette classification des chondrites, dite "primaire" est basée sur des critères pétrographiques, minéralogiques et compositionnels. Les trois classes de chondrites sont : les chondrites à enstatite, les chondrites ordinaires (les plus abondantes, environ 80 % en masse) et les chondrites carbonées. Les chondrites carbonées sont considérées comme les plus primitives chimiquement car ce sont celles qui représentent le mieux la composition de la photosphère solaire et donc de la nébuleuse solaire (à part pour les éléments les plus volatils, H, He, C, O, N et Li) (Lodders [2010] et figure (1.6)). Elle représentent seulement moins de 5 % des chondrites.

Une classification dite "secondaire" en 6 types pétrologiques, introduite par Van Schmus and Wood [1967], est attribuée aux différents groupes des chondrites. Elle souligne l'intensité des processus d'altération post-accrétion (métamorphisme thermique et altération aqueuse) subis par les météorites sur le corps parent astéroïdal (figure (1.7)). Du type 1 au type 6 les météorites ont subi un métamorphisme thermique croissant, avec des températures autour de 100 ° C pour les types 1 [Huss and Lewis, 1994] et jusqu'à 900-960 ° C pour des types 6 [McSween Jr and Patchen, 1989]. Les chondrites de types 1 et 2 n'ont pas souffert d'un fort échauffement, mais ont subi une altération aqueuse significative. Les types 3, ayant subi différentes intensités de métamorphisme thermique, sont divisées en sous-types (de 3.0 à 3.9) [Sears et al., 1980]. L'altération aqueuse est principalement liée à une altération sur les corps parents astéroïdaux [Brearley, 2005]. Elle conduit typiquement à la formation de phyllosilicates pouvant être associés à des carbonates, des sulfates, des oxydes et des sulfures secondaires (e.g. Zolensky and McSween Jr [1988], Brearley [2005]). Le métamorphisme thermique peut avoir des conséquences pétrologiques variées comme une modification de la composition silicatée et une modification de

1. La "matière carbonée" est un terme général désignant tous les composants principalement constitués d'atomes de carbone.

2. La "matière organique" est une matière carbonée où des atomes de carbone sont reliés à un ou plusieurs atomes d'hydrogène et où sont insérés des hétéroatomes tel que l'azote et l'oxygène.

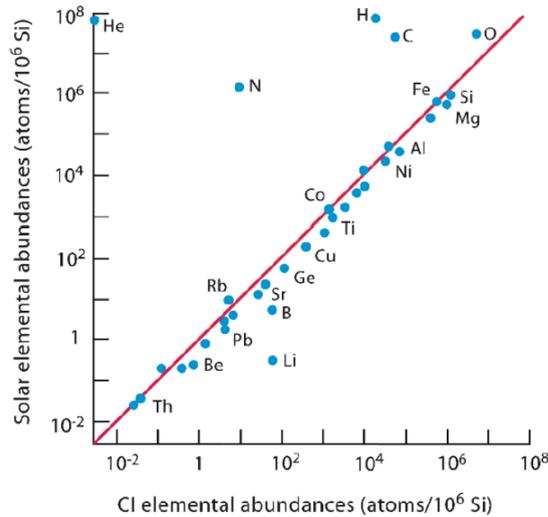


FIGURE 1.6 – Comparaison de la composition élémentaire de la photosphère solaire avec celles des chondrites carbonées de type CI.

la texture de la matrice (Van Schmus and Wood [1967]). Comme nous le verrons par la suite, ce métamorphisme a pu également entraîner une modification de la structure de la matière organique même pour des matériaux de type 3 (e.g. Quirico et al. [2003], Busemann et al. [2007], Bonal et al. [2006]).

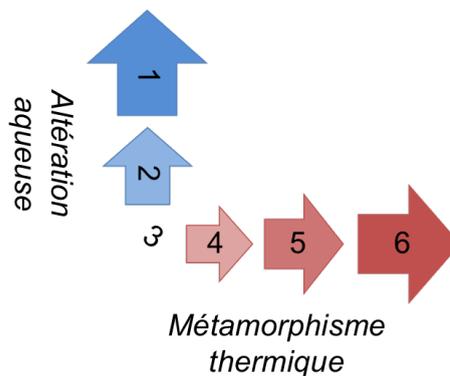


FIGURE 1.7 – Classification secondaire des chondrites prenant en compte les processus astéroïdaux : des types 3 vers les types 6, l'intensité du métamorphisme thermique augmente ; des types 3 vers les types 1, l'intensité de l'altération aqueuse augmente.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons principalement aux chondrites carbonées. Lors de mon travail de thèse, focalisé sur les micrométéorites, les chondrites carbonées CI, CM et CR ont été utilisées comme objets de comparaison.

1.3.2.2 Zoom sur les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées peuvent contenir jusqu'à 5 % de carbone en masse, principalement sous forme de matière organique (e.g. Gilmour [2014]). La matière organique chondritique est présentée dans la section suivante §(1.3.2.3).

Les chondrites carbonées se divisent en 8 groupes : CI, CM, CR, CO, CH, CB, CV et CK. Les CO, CH, CB, CV (type 3) et CK (types 3 à 6) sont peu ou prou hydratées mais ont subi en général un métamorphisme thermique significatif sur leur corps parent. Les CI (de type pétrologique 1), les CM (majoritairement de type 2) et les CR (majoritairement de type 2), sont celles qui ont été les moins modifiées par métamorphisme thermique mais qui ont le plus subi d'altération aqueuse sur leur astéroïde parent. Elles sont composées d'une matrice hydratée contenant notamment des phyllosilicates.

Les chondrites carbonées CI sont les plus primitives chimiquement (Lodders [2010] et figure (1.6)). Néanmoins, des épisodes aqueux intenses sur leur corps ont effacé leurs minéralogie et pétrographie primaires (e.g. McSween Jr [1979], Endreß and Bischoff [1996]). Elles ne contiennent pas de chondres ni d'inclusions réfractaires et sont donc essentiellement composées de matrice (99 % en volume, e.g. Scott et al. [1996]). Leur matrice à grains fins est riche en phyllosilicates (50-60 % en volume, Bostrom and Fredriksson [1965], Kerridge [1968]) et contient également de la magnétite et des carbonates. Les phyllosilicates contenus dans les chondrites CI sont principalement de la serpentine et de la smectite (saponite) (e.g. Tomeoka and Buseck [1988]).

Les chondrites carbonées CM sont caractérisées par une abondante matrice (70 % en volume, e.g. Scott et al. [1996]) composée de phyllosilicates (dominés par la serpentine, e.g. Fuchs et al. [1973]), de magnétite et de carbonates. Les chondrites carbonées CM sont également composées de chondres abondants (environ 20 % en volume, e.g. Scott et al. [1996]) mais ils sont de petite taille (environ 300 μm) et de CAIs (5 % en volume, e.g. Scott et al. [1996]).

Les chondrites carbonées CR contiennent 30 à 50 % en volume de matrice (e.g. Scott et al. [1996]) riche en phyllosilicates (serpentine et saponite, e.g. Zolensky et al. [1993]) et composée également de magnétite, de carbonates et de sulfures. Les chondres sont majoritaires dans les chondrites carbonées CR (50-60 % e.g. Scott et al. [1996]), et elles contiennent peu d'inclusions réfractaires (0.5 % e.g. Scott et al. [1996]).

1.3.2.3 Matière organique

La matière organique est la composante carbonée majoritaire dans les météorites. Cette matière organique est présente sous deux formes : la fraction dite soluble et la fraction dite insoluble (e.g. Gilmour [2014]).

La partie soluble (dans l'eau et dans les solvants chimiques comme le méthanol, le dichlorométhane ou le chloroforme) est constituée de nombreuses espèces comme des acides aminés, des acides carboxyliques, des hydrocarbures, des alcools et des aldéhydes qui sont des composés de bas poids moléculaire.

La matière organique insoluble (IOM - *Insoluble Organic Matter*) est présente

sous la forme d'une macromolécule insoluble de haut poids moléculaire. De nombreuses analyses réalisées sur les chondrites carbonées Orgueil (CI) et Murchison (CM) ont permis de mieux connaître l'arrangement chimique de l'IOM. C'est une matière organique formée de cycles aromatiques reliés entre eux par des chaînes carbonées aliphatiques et contenant des hétéroatomes. L'IOM est proche des charbons terrestres. Un modèle de la structure moléculaire de l'IOM dans les chondrites, proposé par Derenne and Robert [2010], est représenté sur la figure (1.8). Ce modèle s'apparente à des chondrites n'ayant pas ou peu subi de métamorphisme thermique. Pour les chondrites plus matures thermiquement, Cody and Alexander [2005] et Kebukawa et al. [2011] montrent la formation de cycles aromatiques au détriment des chaînes aliphatiques.

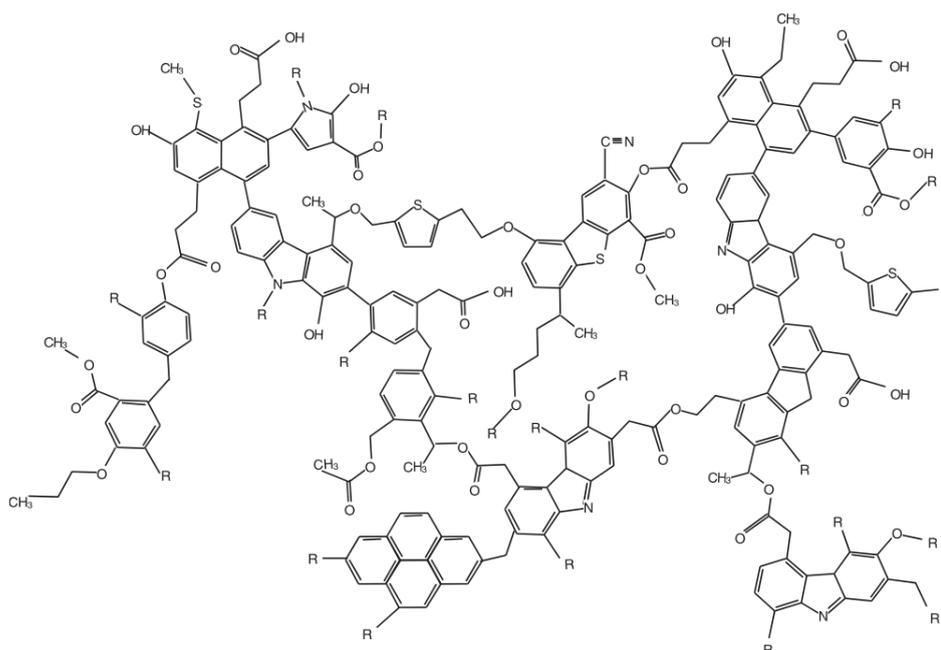


FIGURE 1.8 – *Modèle de la structure moléculaire de l'IOM de Murchison proposé par Derenne and Robert [2010]. Ce modèle a été construit à partir des mesures de composition élémentaire et des paramètres moléculaires de Murchison.*

1.3.3 La poussière extraterrestre

Des particules de poussières sont présentes dans le milieu interplanétaire. Elles semblent provenir à la fois des comètes et des astéroïdes. La poussière astéroïdale peut être produite lors de collisions entre astéroïdes. La poussière cométaire, elle, est libérée lors de la sublimation de la glace lorsque la comète passe proche du soleil.

Lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre, le frottement avec les couches à haute altitude de l'atmosphère (80-120 km) provoque en échauffement des particules de poussière. La majorité des grains est fondue (partiellement ou totalement)

ou évaporée. Une faible fraction de particules non fondues arrive tout de même à atteindre le Terre.

Sous l'effet Poynting-Robertson³, la poussière astéroïdale, depuis la ceinture d'astéroïdes, décrit une orbite spirale se rapprochant peu à peu du soleil. Cette trajectoire dans le Système solaire leur confère des vitesses d'entrée dans l'atmosphère terrestre inférieures à 15 km.s^{-1} (e.g. Flynn [1989], Love and Brownlee [1991]). Du fait des orbites très elliptiques de certaines comètes, les poussières cométaires peuvent entrer dans l'atmosphère terrestre avec des vitesses élevées pouvant aller jusqu'à environ 70 km.s^{-1} (e.g. Flynn [1989]). Love and Brownlee [1991] montrent qu'à cette vitesse là, les particules de plus de $70 \mu\text{m}$ sont fondues (ou évaporées) lors de leur entrée atmosphérique. Néanmoins, Flynn [1989] montre que les particules provenant de comètes avec un périhélie supérieur à 1.2 UA peuvent entrer dans l'atmosphère avec des vitesses comparables à celles des poussières astéroïdales (inférieures à 15 km.s^{-1}). De plus, Nesvorný et al. [2010], étudiant les poussières provenant des comètes de la famille de Jupiter, montrent que la trajectoire des particules entre 10 et $300 \mu\text{m}$ se circularise sous l'effet Poynting-Robertson entraînant des vitesses d'entrée relativement faibles (14.5 km.s^{-1} en moyenne pour des particules de 100 à $200 \mu\text{m}$). Il semblerait donc que les vitesses d'entrée dans l'atmosphère des poussières d'origine astéroïdale et cométaire ne soient pas nécessairement différentes.

Ces poussières sont récoltées soit 1) dans la stratosphère terrestre, on les appelle alors les "IDPs" ; 2) sur la surface terrestre, on les appelle alors les "micrométéorites". En raison de leur lieu et de leur mode de collecte différents, les micrométéorites ont des tailles supérieures aux IDPs.

1.3.3.1 Les IDPs

Les IDPs ont des tailles comprises entre 1 et $50 \mu\text{m}$ typiquement. Elles sont collectées, depuis 1981, dans la stratosphère terrestre à environ 17-19 km d'altitude, par des avions de la NASA ER-2 [Brownlee, 1981]. Les collecteurs sont situés sous les ailes des avions et piègent la poussière dans de la graisse de silicone.

Les IDPs sont répertoriées en deux catégories en fonction de leur composition chimique : les IDPs non chondritiques et les IDPs chondritiques (pour lesquelles les abondances élémentaires sont semblables aux chondrites carbonées).

Les IDPs chondritiques peuvent être classées selon leur minéralogie silicatée, déduite de leur spectre IR. Trois classes sont représentées : ol, px et LLS pour les IDPs riches en olivine, pyroxène ou en silicates à feuillets respectivement (Sandford and Walker [1985]).

Elles peuvent également être classées selon leur texture. On distingue alors principalement les IDPs chondritiques poreux (CP) et les IDPs chondritiques lisses (CS - *Chondritic Smooth*) (figure (1.9)) (e.g. Bradley [2005]). Les CP-IDPs sont caractérisées par une structure fragile. Elles sont principalement composées de phases minérales cristallines anhydres et sont riches en matière organique (de 4 à 45 % en

3. L'effet Poynting-Robertson est l'action du rayonnement solaire sur les particules de poussières ; il conduit à la diminution de la vitesse orbitale des poussières.

masse selon Keller et al. [1994]). Les CS-IDPs sont plus compactes et contiennent des minéraux hydratés et anhydres.

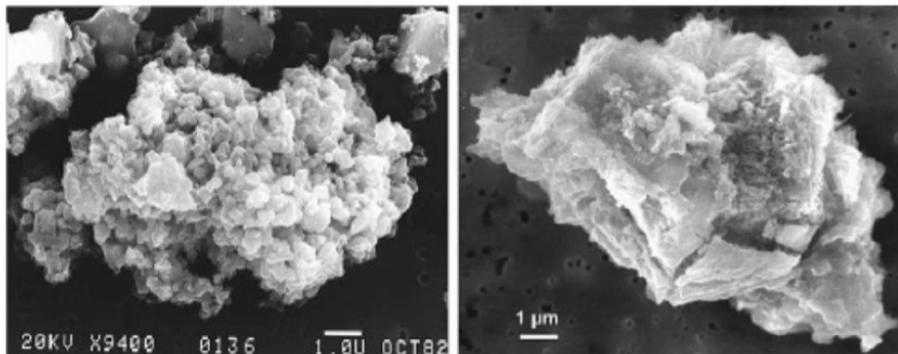


FIGURE 1.9 – *Micrographies en électrons secondaires d'un IDP chondritique poreux (CP) anhydre (à gauche) et d'un IDP chondritique lisse (CS) hydraté (à droite). D'après Bradley [2005].*

Ma thèse portant sur l'étude des micrométéorites, une section à part leur est consacrée.

1.4 Zoom sur les micrométéorites

Les micrométéorites sont les poussières extraterrestres dominant le flux de matière extraterrestre sur Terre (section §(1.3.1)) et qui ont survécu à l'entrée dans l'atmosphère terrestre. Elles ont des tailles comprises entre environ 25 et 500 μm (gamme de taille complémentaire à celle des IDPs). Les micrométéorites sont collectées à la surface de la Terre principalement là où l'abondance de particules terrestres est faible.

1.4.1 Les collectes

Les micrométéorites ont d'abord été collectées dans des sédiments marins de grande profondeur (à partir de 1873, lors de l'expédition du Challenger) où des sphérules cosmiques (voir §(1.4.2)) ont été collectées par extraction magnétique (e.g. Brownlee [1985]). Aujourd'hui encore, des sphérules cosmiques sont collectées dans des sédiments marins de l'océan indien (e.g. Prasad et al. [2013], Prasad et al. [2015]).

Des micrométéorites sont également collectées dans les régions polaires du globe. En 1984 et 1987, Michel Maurette (CSNSM - Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière - Orsay) collecte des micrométéorites, et pour la première fois des micrométéorites non fondues (voir §(1.4.2)), dans les sédiments accumulés au fond des lacs bleus au Groenland (Maurette et al. [1986], Maurette et al. [1987]). Néanmoins, le contact avec l'eau liquide et les organismes biologiques a altéré et contaminé ces échantillons. Les collectes ont ensuite eu lieu à partir de 1987 au pôle sud, en Antarctique, dans la glace ou dans la neige. Les poussières récoltées sont alors appelées micrométéorites antarctiques (AMMs). L'équipe d'Astrophysique du

Solide du CSNSM a réalisé dans un premier temps des collectes à côté de Cap Prudhomme (à quelques kilomètres de la station française Dumont d'Urville). Les AMMs étaient collectées dans la glace qui était ensuite fondue puis filtrée sur 4 tamis métalliques (de 25 à 400 μm) (voir par exemple Maurette et al. [1991] pour plus de détails). Jusqu'à 20 % des grains collectés étaient des AMMs non fondues [Engrand, 1995]. Des équipes japonaises et américaines ont également collecté des micrométéorites en Antarctique à partir de 1995. Les collections de Dôme Fuji (Nakamura et al. [1999], Nakamura et al. [2001]) et de South Pole Water Well (e.g. Taylor et al. [1998]), ont été récupérées par fusion de neige en profondeur dans les puits d'eau potable des stations Antarctique. Des micrométéorites non fondues y sont entre autres récoltées. Récemment (2006), une quantité importante de micrométéorites, incluant des particules non fondues, a été trouvée dans les montagnes transantarctique (Rochette et al. [2008], Van Ginneken et al. [2012]).

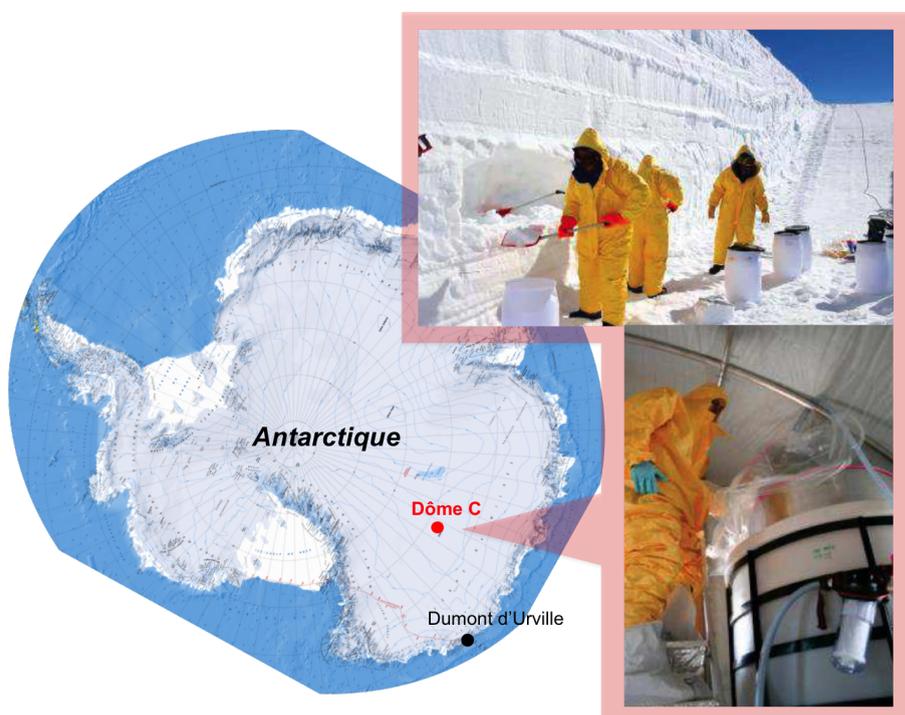


FIGURE 1.10 – Carte de l'Antarctique montrant les différents lieux de collecte d'AMMs : Dumont d'Urville pour les collectes à Cap Prudhomme à partir de 1987 et Dôme C pour les collectes de la collection CONCORDIA à partir de 2000. La photo en haut à droite montre une collecte dans la neige dans une tranchée d'environ 5 m de profondeur. La photo en bas à droite représente un fondoir à double cuve dans lequel la neige est fondue.

Depuis 2000, l'équipe du CSNSM collecte des AMMs dans la neige antarctique à Dôme C, près de la station de recherche franco-italienne CONCORDIA [Duprat et al., 2007]. Dôme C se situe dans une région centrale de l'Antarctique (75 °S, 123 °E) à 3233 m d'altitude. Ce site présente de nombreux avantages pour la collecte

d'AMMs. 1) La neige de surface est isolée des poussières terrestres car elle est située à plus de 1100 km des côtes et est protégée sur une couche de glace de plus de 3 km d'épaisseur. De plus la configuration des vents du site est favorable pour éviter la contamination terrestre. 2) Le taux de chute de neige annuel est faible et régulier ce qui permet, pour une profondeur de neige donnée, de connaître le flux d'AMMs et de dater leur chute. 3) Les processus d'altération aqueuse des AMMs sont limités car, la température du site variant de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, les AMMs piégées dans la neige à très basse température ne sont pas en contact avec de l'eau liquide. 4) Contrairement aux collectes à Cap Prudhomme, les AMMs sont dans la neige et donc ne sont pas soumises aux fortes contraintes mécaniques qui transforment la neige en glace à grande profondeur : les particules les plus friables sont donc préservées.

La méthode de récupération des AMMs de la collection CONCORDIA est la suivante [Duprat et al., 2007] : la neige est extraite de tranchées de plusieurs mètres de profondeur puis est fondue dans des fondoirs à double cuve en acier inoxydable. La neige fondue est ensuite filtrée sans pompage mécanique avec un débit d'eau faible. La poussière se dépose alors doucement sur un filtre en nylon composé d'une maille de $30\text{ }\mu\text{m}$. La durée d'exposition à l'eau liquide pendant le filtrage est de 1 à 20 h.

La collection CONCORDIA apparaît alors parmi les moins contaminées des collections de micrométéorites. En 2006, environ 80 % des grains analysés étaient d'origine extraterrestre, ce qui représente un taux de pureté exceptionnel pour une collection de micrométéorites.

Ma thèse porte sur l'analyse d'une série d'AMMs de la collection CONCORDIA (2006 et 2016). Les échantillons étudiés seront décrits dans le chapitre suivant.

1.4.2 Classification des AMMs

Les preuves quant à l'origine extraterrestre des micrométéorites sont multiples. Les critères suivants ont été validés par des mesures de composition isotopique du Ne [Olinger et al., 1990] : 1) la présence d'une coquille partielle ou totale de magnétite, entourant la micrométéorite, formée durant l'entrée atmosphérique (e.g. Kurat et al. [1994], Toppani et al. [2001], Toppani and Libourel [2003], Genge et al. [2008]) ; 2) La présence de fer métallique riche en Ni et/ ou la présence de sulfures de fer ; 3) Une composition globale chondritique pour les micrométéorites ayant une texture à grain fin.

Les micrométéorites subissent différents degrés de chauffage lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre. La traversée atmosphérique des micrométéorites est développée dans le chapitre 5. Ce chauffage peut affecter leur texture, leur minéralogie ainsi que leurs compositions chimiques. Les principales modifications subies par les micrométéorites lors de leur entrée dans l'atmosphère sont : la formation partielle ou totale d'une coquille de magnétite, la perte d'éléments volatils et la perte de l'eau structurale présente dans les minéraux hydratés entraînant la formation de

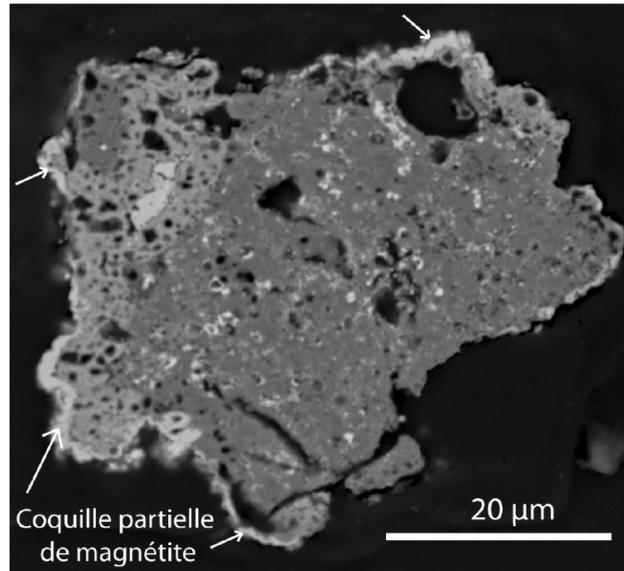


FIGURE 1.11 – Micrographie en électrons rétrodiffusés d'une section polie d'une micrométéorite partiellement fondue (Scorie) avec présence d'une coquille partielle de magnétite. D'après Dobrica [2010].

vésicules sur l'échantillon, la recristallisation des olivines formant une mésostase vitreuse (e.g. Kurat et al. [1994], Engrand and Maurette [1998], Greshake et al. [1998] Toppani et al. [2001], Genge et al. [2008]).

Les AMMs sont classées selon des critères texturaux. Cette classification, dont la plus récente est établie par Genge et al. [2008], reflète leur échauffement durant l'entrée atmosphérique. On distingue alors les micrométéorites non fondues, les partiellement fondues et les complètement fondues. Le tableau (1.1) décrit la classification des micrométéorites établie par [Genge et al., 2008], puis adaptée par [Dobrica, 2010] pour les objets collectés en 2006 à Dôme C.

Les micrométéorites non fondues sont celles qui ont été le moins modifiées lors de l'entrée dans l'atmosphère. On distingue 4 classes de micrométéorites non fondues en fonction de leur texture, de leur composition et de la taille de leur grains (tableau (1.1)) : 1) à grains fins poreuses (FgF - *Fine-grained Fluffy*) ; 2) à grains fins compacts (FgC- *Fine-grained Compact*) ; 3) cristallines (Xtal ou Cg - *Coarse-grained*) ; 4) ultracarbonées (UCAMM - *UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites*).

Les particules à grains fins (Fg) se caractérisent par leur composition élémentaire chondritique (pour la plupart des éléments majeurs et mineurs), similaire aux matrices de chondrites carbonées de types CR, CM et CI (Kurat et al. [1994], Genge et al. [1997]). Elles contiennent des minéraux dont la taille est très petite (inférieure au micromètre). Les FgF ont été découvertes pour la première fois lors des collectes CONCORDIA. Elles sont très poreuses et friables et sont comparables aux CP-IDPs (e.g. Duprat et al. [2007]).

Les micrométéorites cristallines sont caractérisées par une forte abondance de

silicates anhydres dont la taille des grains est supérieure au micromètre.

Les ultracarbonées sont très rares (environ 3% des micrométéorites non fondues) et sont dominées par une matière carbonée (plus de 50% en volume).

Les micrométéorites partiellement fondues sont appelées Scories (Sc - *Scoriaeous*) (tableau (1.1)). Elle sont caractérisées par une surface vésiculée due à la perte d'éléments volatils à cause du chauffage subi lors de l'entrée atmosphérique. Ces particules ont développé une coquille partielle ou totale de magnétite lors de leur entrée dans l'atmosphère (figure (1.11)).

Les micrométéorites les plus altérées lors de leur entrée dans l'atmosphère sont les Sphérules Cosmiques (CS - *Cosmic Spherules*) (tableau (1.1)). Elles ont complètement fondu ce qui les a rendues sphériques et donc très facilement reconnaissables. Elles ont perdu, partiellement ou complètement, leur composition chimique et leur texture initiale. Ces AMMs ne présentent pas de coquille de magnétite.

Au cours de sa thèse, soutenue en 2010, Elena Dobrica distingue une nouvelle classe de micrométéorites dites "intermédiaires" : Fg-Sc. Ces échantillons sont à la fois proches des Fg et des Sc. Elles ont partiellement fondu, mais ont comme les Fg une composition chondritique.

1.5 Lien de parenté entre échantillons extraterrestres et petits corps du Système solaire

La comparaison des spectres en réflectance permet d'attribuer les différents groupes de météorites aux différents types spectraux d'astéroïdes.

La figure (1.13), proposée par Vernazza et al. [2015], illustre et résume les différents cosmomatériaux reliés aux différents types d'astéroïdes. Parmi les météorites associées à des astéroïdes rocheux et/ou métalliques (e.g. Burbine [2014]) : les météorites de fer sont apparentées aux astéroïdes de type M (pour "Métalliques", faisant partie du groupe "X-complex", d'après la taxonomie "Bus-DeMeo, DeMeo et al. [2015]"); les météorites non-chondritiques riches en olivines (e.g. pallasites) seraient reliées aux astéroïdes de type A ; les chondrites ordinaires aux types S, confirmé par la caractérisation d'échantillons de l'astéroïde Itokawa lors de la mission Hayabusa-1 (e.g. Nakamura et al. [2011], Tsuchiyama [2014]) ; les chondrites à enstatites aux types E (faisant partie du groupe "X-complex", d'après la taxonomie "Bus-DeMeo, DeMeo et al. [2015]"); et les chondrites carbonées CO, CK, CV et CR seraient reliées aux astéroïdes de type K. Les chondrites carbonées CM seraient, elles, apparentées aux astéroïdes hydratés de type Ch et Cgh (e.g. Burbine [2014]).

Les astéroïdes "glacés" B, C, Cb, Cg, P et D semblent de pas être représentés par les collections de météorites (figure (1.13)).

D'un point de vue pétrographique, chimique et isotopique, les micrométéorites

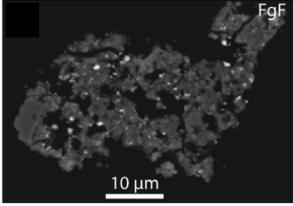
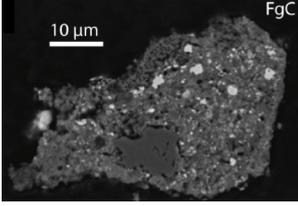
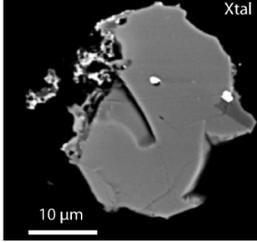
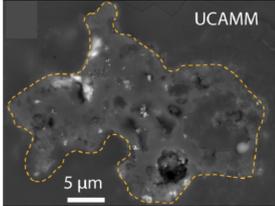
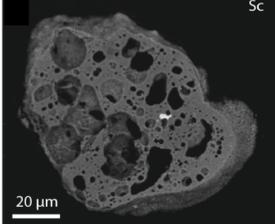
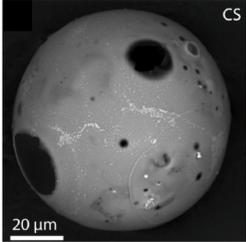
Echauffement	Classe	Description	Image
<i>Non fondues</i>	A grains fins poreuses FgF	Très poreuses. Présence de minéraux de taille inférieure au micron. Composition chondritique.	
	A grains fins compactes FgC	Compactes. Présence minéraux de taille inférieure au micron. Composition Chondritique.	
	Cristallines Xtal/Cg	Présence de silicates anhydres avec taille de grains supérieure au micron, souvent dans une mésostase vitreuse. Composition variable.	
	Ultracarbonées UCAMM	Domination de la matière carbonée. Présence de minéraux contenu dans la matière carbonée. Composition chondritique des agrégats.	
<i>Partiellements fondues</i>	Scories Sc	Surface vésiculée. Présence de minéraux reliques et verres silicatés interstitiels. Coquille de magnétite (partielle ou complète).	
<i>Complètement fondues</i>	Sphérules cosmiques CS	Sphériques. Perte partiel ou totale de la composition chimique initiale.	

TABLE 1.1 – Classification des micrométéorites d'après Genge et al. [2008], puis adaptée par Dobrica [2010]. Les images ont été obtenues en électrons rétrodiffusés et sont issues de Dobrica [2010]. Les images des particules FgF, FgC, Xtal, UCAMM et Sc ont été faites sur des sections polies. L'image de la CS représente sa surface externe.

de petites tailles (de 50 à 400 μm environ), sont proches des chondrites carbonées

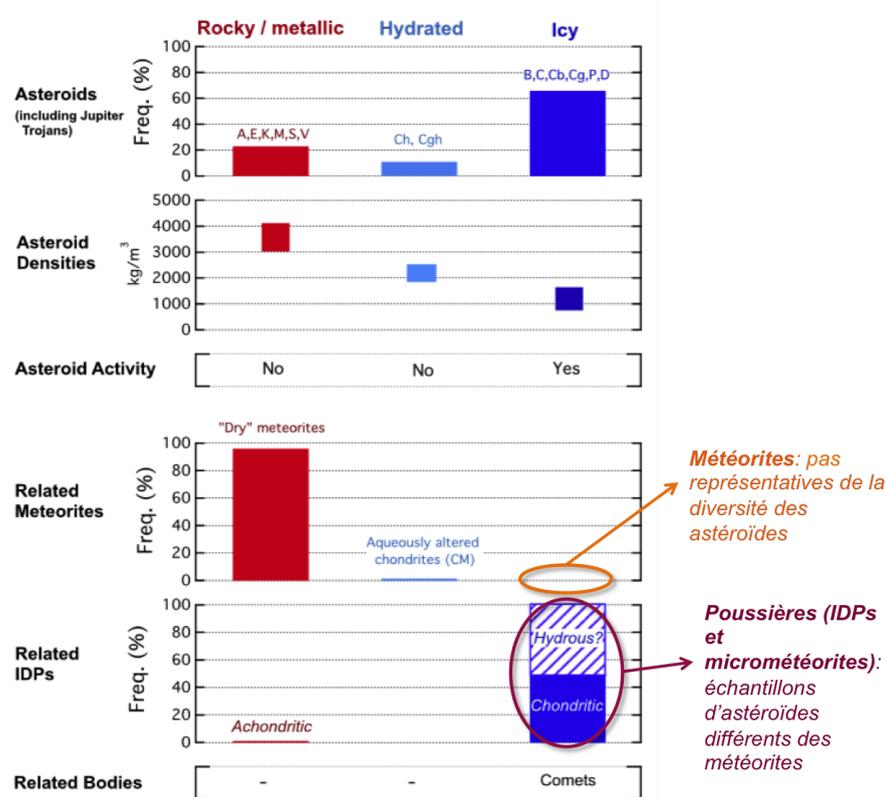


FIGURE 1.12 – Relation entre les différents types d'astéroïdes et les différents cosmomatériaux (météorites et poussières). Les "dry" météorites incluent toutes les météorites mises à part les plus hydratées : les chondrites CI et CM. D'après Vernazza et al. [2015].

et principalement des CM et CR et pourraient être apparentées aux comètes (Kurat et al. [1994], Engrand and Maurette [1998], Genge et al. [1997]). En particulier, les AMMs à grains fins sont constituées d'un assemblage déséquilibré de phyllosilicates, de phases anhydres et de matière carbonée comme les chondrites carbonées CM et CR. Mais il y a des différences entre micrométéorites et chondrites carbonées CM et CR comme une très faible quantité de chondres, un rapport C/O supérieur ou encore un manque d'olivines pauvres en Fe dans les micrométéorites (Kurat et al. [1994], Engrand and Maurette [1998]). Des analyses de composition isotopiques de l'oxygène sur des micrométéorites non fondues et des sphérules cosmiques (Engrand et al. [1999], Engrand et al. [2005], Yada et al. [2005], Taylor et al. [2005]) ont révélé qu'une majorité de micrométéorites qui avaient des tailles inférieures à 400 μm sont liées aux chondrites carbonées avec des rapports isotopiques de l'oxygène en dessous de la ligne de fractionnement terrestre. De plus, la comparaison des compositions isotopiques de l'oxygène des AMMs étudiées par Engrand et al. [1999] et des échantillons de la comète 81P/Wild2 [McKeegan et al., 2006] montrent une similarité entre ces deux types d'objets [Engrand, HDR report, Université Paris-Sud, 2008]. Dobrica [2010] montre que les AMMs CONCORDIA à grains fins ont une composition en éléments majeurs et mineurs comparables aux chondrites carbonées

CI, tout comme la comète 81P/Wild 2.

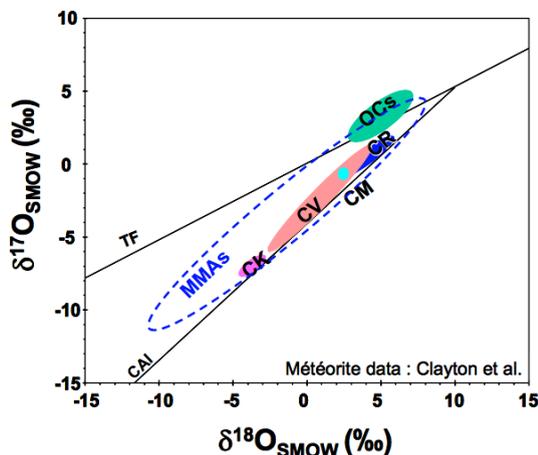


FIGURE 1.13 – Composition isotopique de l’oxygène des minéraux anhydres des micrométéorites (MMAs, en pointillés bleus ; d’après Engrand et al. [1999]) comparée à celle des chondres des chondrites carbonées (d’après Clayton [1993]). Figure d’après Engrand [HDR report, Université Paris-Sud, 2008].

En raison de la distribution des types pétrologiques, de la minéralogie et de la composition en éléments mineurs, Genge et al. [2008] suggèrent que les micrométéorites cristallines pourraient s’apparenter aux chondrites ordinaires. Prasad et al. [2015] identifient également des sphérules cosmiques, de tailles comprises entre environ 200 et 400 μm , comme étant liées aux chondrites ordinaires. Van Ginneken et al. [2012], étudiant la minéralogie et la géochimie de 8 micrométéorites non fondues géantes ($> 300 \mu\text{m}$), montrent que 5 d’entre elles s’apparentent aux chondrites ordinaires. Des mesures récentes de haute précision des compositions isotopiques de l’oxygène sur des sphérules cosmiques avec des tailles supérieures à 500 μm (Suavet et al. [2010], Van Ginneken et al. [2017]) montrent qu’un pourcentage non négligeable (environ 30 %) de ces échantillons sont proches des chondrites ordinaires. De plus, pour les sphérules cosmiques dites géantes ($> 800 \mu\text{m}$), [Suavet et al., 2011] montrent que la majorité d’entre elles sont liées aux chondrites ordinaires.

Des mesures de la concentration en ^{10}Be et ^{26}Al dans des CSs suggèrent qu’elles auraient reçu un bombardement des rayons cosmiques alors qu’elles étaient dans des objets de plus grande taille (typiquement des météorites de quelques cm à 40 cm) [Nishiizumi et al., 1995]. Ces CSs pourraient alors provenir de l’érosion de surface de météoroïdes au cours de leurs orbites ou seraient des gouttelettes fondues, produites lors l’ablation de météorites durant l’entrée atmosphérique. Genge and Grady [1999] montrent également que les produits sphériques de l’ablation des météorites durant leur entrée atmosphérique ont des compositions similaires à certaines CSs.

Comme vu ci-dessus, il semble y avoir un lien entre les micrométéorites et les comètes (e.g. Engrand [HDR report, Université Paris-Sud, 2008], Dobrica [2010]). En particulier, les UCAMMs semblent avoir de bons arguments pour prétendre à une origine cométaire comme le montre une teneur en carbone très élevée (qui semble

être proche de celle des CHON détectées dans la comète 1P/Halley), un excès en deutérium de la matière carbonée ou encore une minéralogie (phases cristallines et anhydres) compatible à celle des poussières cométaires [Dobrica, 2010]. Levison et al. [2009], effectuant des modèles dynamiques, proposent également les astéroïdes glacés de types P et D (objets semblables aux comètes) comme étant des sources potentielles de micrométéorites.

Plusieurs études proposent une origine cométaire pour les CP-IDPs anhydres (e.g. Bradley and Brownlee [1986], Ishii et al. [2008]). Vernazza et al. [2015] et Marsset et al. [2016] suggèrent que les CP-IDPs anhydres aient échantillonné les astéroïdes glacés de types B, C, Cb, Cg, P et D. En particulier, les CP-IDPs riches en pyroxène pourraient être les matériaux s'apparentant le plus à la surface de ces objets [Vernazza et al., 2015]. Vernazza et al. [2017] soulèvent l'hypothèse que les IDPs hydratés, les chondrites carbonées CI et la météorite Tagish Lake (non classée) pourraient être représentatifs des noyaux des petits astéroïdes de type C (< à environ 200 km).

Les sources des poussières extraterrestres semblent ainsi contraster avec celles des chondrites ayant seulement échantillonné des astéroïdes de types S, E, K, Ch et Cgh [Vernazza et al., 2015].

Bien que les micrométéorites soient proches des chondrites et en particulier des chondrites carbonées pour les particules non fondues, elles diffèrent sur un certain nombre de caractéristiques et semblent donc être apparentées à différents corps parents. Il est donc important d'étudier les micrométéorites, en plus des météorites, pour avoir un meilleur échantillonnage des petits corps du Système solaire.

Ma thèse consiste en une multi-analyse d'une série d'AMMs et a pour objectif de contraindre cette possible différence de parenté entre les AMMs et les chondrites carbonées. Cette évaluation sera faite en comparant les caractéristiques de la matière organique et de l'état d'hydratation des échantillons. Afin de comparer les AMMs et les chondrites carbonées, il est essentiel de comprendre l'histoire post-accrétionnelle des AMMs et donc de discriminer les processus secondaires (modifications ayant eu lieu sur le corps parent) et tertiaires (modifications ayant eu lieu lors de la traversée atmosphérique principalement) subis par les AMMs. Les AMMs les plus primitives, les moins modifiées par l'entrée atmosphérique, sont donc les plus à même de me permettre de mener ce travail. Comme nous le verrons par la suite, je me suis focalisée en priorité sur l'étude des AMMs à grains fins (Fgs).

Le chapitre suivant (chapitre 2), décrit les échantillons étudiés ainsi que leur préparation.

Lors de ce travail, j'ai utilisé trois techniques d'analyses complémentaires qui sont les spectroscopies Raman et IR ainsi que la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (NanoSIMS). Les principes physiques fondamentaux de chaque technique, ainsi que les conditions d'acquisition et les protocoles de traitement des données utilisés seront décrits dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 expose et discute les différents résultats obtenus sur les AMMs ainsi que sur les chondrites carbonées CI, CM et CR considérées. Dans ce chapitre 4, seront principalement étudiés : la structure de matière organique polyaromatique, les caractéristiques de la matière organique aliphatique, la minéralogie et l'état d'hydratation et enfin la composition isotopique du carbone et de l'azote des échantillons.

Des expériences de chauffage, sur des grains de matrice chondritique, simulant l'entrée atmosphérique ont été effectuées et sont présentées dans le chapitre 5. Ces expériences ont pour objectif de contraindre les effets du chauffage atmosphérique sur la matière organique (polyaromatique et aliphatique), sur la minéralogie et sur l'état d'hydratation des échantillons, et ainsi d'identifier les caractéristiques propres des AMMs et de conclure quant à un échantillonnage potentiellement différent entre chondrites et AMMs.

Chapitre 2

Les échantillons étudiés et leur préparation

Sommaire

2.1	Une série de micrométéorites antarctiques	25
2.2	Préparation des échantillons	28
2.2.1	Contraintes analytiques	28
2.2.2	Préparation	30

2.1 Une série de micrométéorites antarctiques

Les AMMs étudiées durant ma thèse proviennent de la collection CONCORDIA et ont été fournies à l'IPAG par Cécile Engrand (chercheur au CSNSM et responsable de la collection de micrométéorites du CSNSM). Elles ont été collectées en janvier 2006 et 2016. Les AMMs provenant de la collecte de 2006 ont été extraites dans des tranchées de neige d'environ 4 m de profondeur ce qui correspond à des couches de neige datant de 1955-1970 (avant les premières activités humaines à Dôme C, pour éviter toute contamination). Les AMMs collectées en 2016 proviennent de couches de neiges plus profondes (entre 7 et 8 m environ) ce qui correspond à des micrométéorites tombées entre 1935 et 1950.

Durant ma thèse j'ai eu la chance de pouvoir étudier des fragments de 58 AMMs. Un premier travail fut de classer les échantillons, suivant des critères texturaux, grâce à des images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) SE et BSE (en électron secondaires et rétrodiffusés respectivement) fournies par le CSNSM. La classification a été faite en se basant sur les critères établis par Genge et al. [2008] et Dobrică et al. [2011] décrits dans le chapitre 1. J'ai pu identifier le type textural des 58 AMMs en comparant leurs images MEB avec des échantillons de référence déjà classés dont je disposais également des clichés. Parmi les 58 échantillons à disposition, 4 classes de micrométéorites ont été identifiées : 40 Fgs (dont 35 FgCs, 3 FgFs et 2 FgC-FgFs), 12 Fg-Scs, 1 Sc et 5 CSs. La figure(2.1) représente les images MEB de 3 AMMs : 1 Fg, 1 Fg-Sc et 1 Sc étudiées pendant ma thèse. L'analyse

des AMMs par spectroscopie Raman confirmera a posteriori le degré de chauffage subi lors de l'entrée atmosphérique et donc leur classification texturale. Après leur collecte, les AMMs (sauf les CSs) sont fragmentées afin de pouvoir effectuer des analyses complémentaires et conserver un échantillon témoin de chaque AMM. Les AMMs étudiées ici avaient initialement des tailles comprises entre 50 et 200 μm typiquement (tableau (2.1)). Pour mon travail, je dispose seulement d'un fragment de chaque AMM. Ces fragments ont des tailles variant de 21 à 98 μm . La taille des fragments a été mesurée sous une loupe binoculaire, et correspond ici au diamètre apparent le plus grand. Le tableau (2.1) répertorie les 58 AMMs étudiées avec leur nom, leur type textural identifié, leur taille initiale ainsi que la taille du fragment dont je disposais.

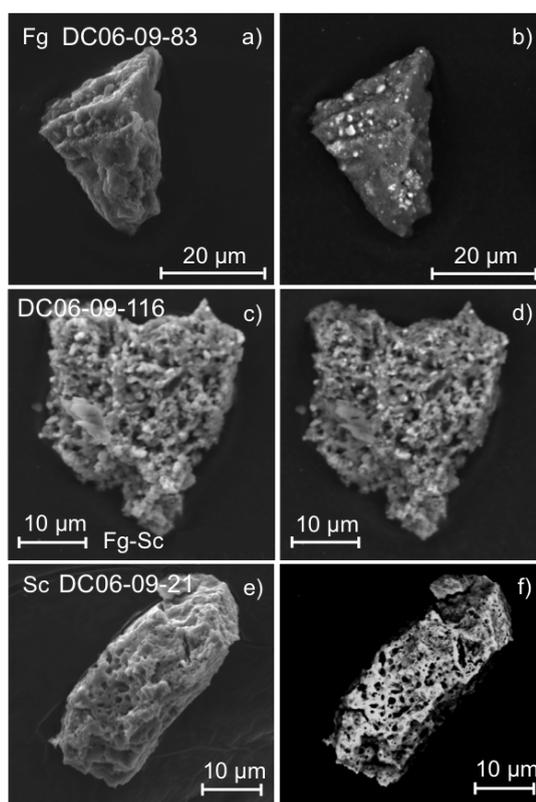


FIGURE 2.1 – Images MEB en électrons (a,c,e) secondaires et (b,d,f) rétrodiffusés : (a,b) d'une Fg DC06-09-83, (c,d) d'une Fg-Sc DC06-09-116 et (e,f) d'une Sc DC06-09-21, étudiées lors de ma thèse. Ces images représentent un fragment de chaque AMM et non pas l'AMM entière.

Mon travail de thèse consiste à comparer les caractéristiques de la matière organique et l'état d'hydratation des AMMs et de chondrites carbonées dans l'objectif de comprendre si ces deux types de cosmomatériaux ont échantillonné ou non les mêmes corps parents. Je me suis alors principalement focalisée sur l'étude d'AMMs non fondues à grains fins (Fgs). Ces particules n'ont pas subi de chauffage significatif durant leur entrée dans l'atmosphère et sont parmi les moins modifiées.

Nom de l'AMM	Type textural	Grand axe de l'AMM (μm)	Grand axe du fragment (μm)
DC06-09-33	FgC	67	35
DC06-09-54	FgC	83	35
DC06-09-61	FgC	129	98
DC06-09-74	FgC	100	35
DC06-09-80	FgC	79	49
DC06-09-82	FgC	54	28
DC06-09-83	FgC	100	35
DC06-09-110	FgC	66	42
DC06-09-144	FgC	96	21
DC06-09-157	FgC	79	28
DC06-09-158	FgC-FgF	79	70
DC06-09-164	FgC	92	28
DC06-09-181	FgF	96	70
DC06-09-187	FgC-FgF	67	35
DC06-09-194	FgF	63	56
DC06-09-201	FgC	33	49
DC06-09-221	FgC	58	42
DC06-09-248	FgF	67	35
DC06-11-58	FgC	169	69
DC06-11-70	FgC	98	-
DC06-11-83	FgC	98	37
DC06-11-93	FgC	130	48
DC06-11-95	FgC	106	33
DC16-11-75	FgC	80	39
DC16-14-119	FgC	80	-
DC16-14-141	FgC	90	39
DC16-14-148	FgC	100	35
DC16-14-153	FgC	140	55
DC16-14-166	FgC	100	33
DC16-14-175	FgC	200	54
DC16-14-184	FgC	100	59
DC16-14-229	FgC	100	42
DC16-14-267	FgC	90	40
DC16-14-270	FgC	60	28
DC16-14-281	FgC	50	32
DC16-14-294	FgC	80	25
DC16-14-295	FgC	70	34
DC16-14-296	FgC	60	29
DC16-14-304	FgC	70	40
DC16-14-311	FgC	50	34
DC06-09-8	Fg-Sc	75	35
DC06-09-36	Fg-Sc	86	35
DC06-09-51	Fg-Sc	229	63
DC06-09-70	Fg-Sc	158	70
DC06-09-109	Fg-Sc	83	35
DC06-09-116	Fg-Sc	104	35
DC06-09-123	Fg-Sc	92	35
DC06-09-153	Fg-Sc	67	42
DC06-09-173	Fg-Sc	63	49
DC06-09-193	Fg-Sc	71	28
DC16-14-237	Fg-Sc	100	31
DC16-14-255	Fg-Sc	160	34
DC06-09-21	Sc	133	35
DC06-07-450	CS	133	-
DC06-07-451	CS	175	-
DC06-07-452	CS	119	-
DC06-07-453	CS	140	-
DC06-07-454	CS	133	-

TABLE 2.1 – *Tableau répertoriant les 58 AMMs étudiées lors de cette thèse avec leur nom, leur type textural, leur taille apparente initiale ainsi que la taille apparente du fragment étudié.*

Afin de comparer les résultats obtenus sur les AMMs, j'ai choisi d'étudier également des grains de matrice de 3 chondrites carbonées de types 1 et 2 : une CR, une CM et une CI qui sont respectivement QUE 99177, Murchison et Orgueil. En effet, comme vu dans le chapitre précédant (chapitre 1), les AMMs de petites tailles ($< 400 \mu m$), sont proches des chondrites carbonées en termes de compositions chimiques et minéralogiques (Kurat et al. [1994], Engrand and Maurette [1998]). En particulier, les Fgs étant dominées par une matrice poreuse à grains fins contenant des minéraux de la taille du micron, sont semblables à la matrice à grains fins des chondrites (Genge et al. [1997], Genge et al. [2008]). De plus, comme il sera développé dans le chapitre 4 §(4.1.5), les AMMs tout comme les chondrites de types 1 et 2 n'ont pas subi de métamorphisme thermique significatif sur leur corps parent tel que celui subi par les chondrites de types 3.

Comme nous le verrons dans la section suivante §(2.2), l'analyse IR des AMMs nécessite leur écrasement. Pour sélectionner les AMMs à écraser, deux critères ont prévalu :

(1) J'ai choisi principalement des Fgs car ce sont celles dont la texture reflète le moins de modification induite par la traversée atmosphérique et donc qui ont le plus conservé leurs propriétés initiales.

(2) J'ai sélectionné en priorité des AMMs présentant les signatures de la matière organique en spectroscopie Raman, celle-ci ayant été effectuée sur les 58 AMMs non écrasées (voir chapitre 4 §(4.1.1)).

Au total 31 AMMs ont été écrasées, 27 sur des fenêtres en diamant, 4 sur des fenêtres en germanium. Parmi elles, 27 Fgs, 3 Fg-Scs et 1 Sc. Plusieurs grains de matrice des trois chondrites carbonées QUE 99177 (CR), Murchison (CM) et Orgueil (CI) ont également été écrasés. Le tableau (2.2) répertorie les échantillons écrasés.

2.2 Préparation des échantillons

Les fragments bruts des AMMs nous ont été transmis par l'équipe du CSNSM entre deux lames de verre et sont ainsi conservés avant une préparation spécifique ultérieure. La lame inférieure est pourvue d'une alvéole dans laquelle se trouve le grain. Entre chaque campagne de mesures, les échantillons sont stockés à l'IPAG dans un dessiccateur sous vide (les AMMs étaient initialement stockées au CSNSM dans des dessiccateurs à air purgé). Comme nous le verrons dans ce qui suit, différentes préparations des échantillons ont été mises en place au cours de ma thèse : échantillons bruts puis échantillons écrasés sur deux types de substrats.

2.2.1 Contraintes analytiques

Pour des mesures en spectroscopie Raman et des mesures préliminaires en spectroscopie IR, les analyses sur les AMMs ont d'abord eu lieu sur les fragments bruts non écrasés. Les mesures Raman sur les AMMs "brutes" n'ont nécessité aucune préparation spécifique, elles ont été effectuées directement sur la lame de verre initiale, en ayant enlevé la lame de verre supérieure. Pour les mesures en spectroscopie IR sur échantillons bruts, chaque fragment a été transféré manuellement avec une aiguille

Nom de l'AMM	Type	Substrat
DC06-09-33	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-54	FgC	Ecrasée sur Ge
DC06-09-61	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-74	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-82	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-83	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-110	FgC	Ecrasée sur Ge
DC06-09-157	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-158	FgC-FgF	Ecrasée sur Ge
DC06-09-164	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-181	FgF	Ecrasée sur diamant
DC06-09-187	FgC-FgF	Ecrasée sur diamant
DC06-09-194	FgF	Ecrasée sur diamant
DC06-09-201	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-248	FgF	Ecrasée sur Ge
DC06-11-70	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-11-83	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-11-75	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-119	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-141	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-153	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-166	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-267	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-294	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-295	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-296	FgC	Ecrasée sur diamant
DC16-14-304	FgC	Ecrasée sur diamant
DC06-09-193	Fg-Sc	Ecrasée sur diamant
DC16-14-237	Fg-Sc	Ecrasée sur diamant
DC16-14-255	Fg-Sc	Ecrasée sur diamant
DC06-09-21	Sc	Ecrasée sur diamant
QUE99177	CR	Ecrasée sur diamant
Murchison	CM	Ecrasée sur diamant
Orgueil	CI	Ecrasée sur diamant

TABLE 2.2 – *Tableau répertoriant les 31 AMMs ainsi que les 3 chondrites carbonées écrasées.*

de micromanipulation en tungstène sur une fenêtre en diamant comme décrit dans ce qui suit.

La qualité des spectres d'absorption IR dépend directement de la préparation des échantillons. En effet, lorsque la taille du grain est proche de longueur d'onde de radiation (ici 2.5 - 20 μm), il se produit un effet de diffusion complexe qui affecte fortement le spectre d'absorption de l'échantillon. La figure (2.2), montre un spectre IR d'une AMM non écrasée : ce spectre est très bruité et est inexploitable principalement à grande longueur d'onde (autour de 10 μm correspondant à 1000 cm^{-1}). Pour s'affranchir de cet effet indésirable, il est nécessaire de travailler avec des échantillons constituant un "film mince". Raynal et al. [2000] proposent alors un protocole où les grains sont écrasés. Dans le cadre ma thèse pour les analyses IR, l'écrasement des grains (fragments d'AMMs et grains de matrice de chondrites carbonées), afin d'obtenir des spectres de qualité, s'est donc avéré nécessaire. La figure (2.2) montre l'amélioration de la qualité des spectres IR après l'écrasement. Cette préparation, essentielle pour la spectroscopie IR, est également compatible avec la spectroscopie Raman et la NanoSIMS pour laquelle il faut une surface d'échantillon plate.

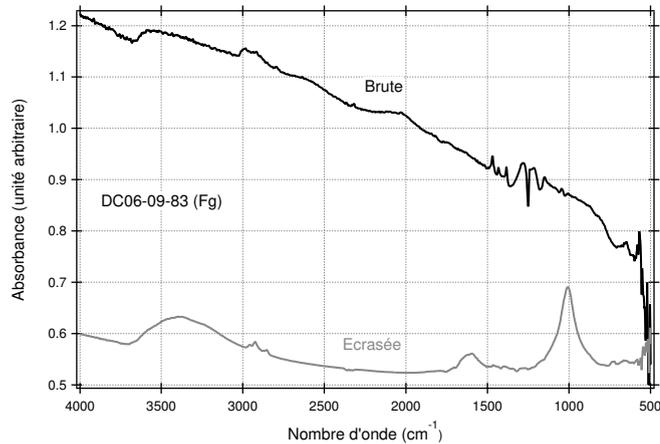


FIGURE 2.2 – Spectres IR de la Fg DC06-09-83 acquis sur l'échantillon brut (en noir) et acquis sur l'échantillon écrasé (en gris). L'écrasement améliore le rapport signal sur bruit des spectres IR et dévoile la présence de bandes d'absorption à bas nombre d'onde.

2.2.2 Préparation

2.2.2.1 Choix du substrat

Le substrat choisi pour l'écrasement et l'analyse des grains doit satisfaire plusieurs propriétés : il doit être suffisamment dur, doit avoir une bonne transmission en IR et doit être compatible avec les autres techniques analytiques utilisées (la spectroscopie Raman et la NanoSIMS). Les matériaux généralement utilisés comme substrats pour la spectroscopie IR sont entre autres : le KBr, le ZnS, le Ge et le diamant. Une autre contrainte est également le prix de ce substrat. En effet, les grains écrasés, après avoir été analysés en spectroscopie IR et Raman (spectroscopies réalisées à l'IPAG et au LGL-TPE à l'ENS de Lyon), sont conservés pour des mesures éventuelles en NanoSIMS. La conservation des grains écrasés (au total 31 AMMs ont été écrasées) nécessite un grand nombre de substrats.

Matériau	Gamme spectrale (cm ⁻¹)	Dureté (Knoop)
KBr	43500 - 400	7
ZnS	50000 - 770	178
Ge	5000 - 550	550
Diamant	40000 - <100	7000

TABLE 2.3 – Tableau répertoriant les matériaux, avec leur gamme spectrale et leur dureté, fréquemment utilisés comme substrat en IR.

Raynal et al. [2000], travaillant sur des grains micrométriques de météorites et d'IDPs, proposaient un protocole dans lequel le grain est écrasé entre deux fenêtres en verre, puis est transféré par pression sur une fenêtre en KBr (transparente à l'IR). Cette technique constitue un risque de perte de matière. Le KBr apparaît comme étant un matériau trop mou (tableau (2.3)) pour réaliser l'écrasement directement

sur ce substrat. Plus tard, d'autres études comme Grossemy [2008], Merouane [2013], Dartois et al. [2013] ou encore Dartois et al. [2018] utilisent le diamant, très dur et avec une bonne transmission en IR (tableau (2.3)), pour l'écrasement des grains et comme substrat pour l'analyse en spectroscopie IR. L'étape du transfert de matière écrasée est donc éliminée, ce qui limite grandement les risques de perte.

Le coût des fenêtres en diamant est non négligeable : entre 700 et 1200 euros la fenêtre. Pour l'écrasement et l'analyse des grains j'ai donc cherché un matériau moins coûteux et mon choix s'est porté sur le germanium (Ge). Le germanium a également une bonne transmission dans l'IR, sa dureté est supérieure à celle du KBr et du ZnS (tableau (2.3)), et les fenêtres sont bien moins coûteuses (100 euros l'une). Des tests préliminaires sur des grains de matrices de chondrites carbonées ont été réalisés. Il s'avère que la qualité de l'écrasement semble moins bonne avec des fenêtres en germanium qu'avec le diamant. Le germanium est plus mou que le diamant (tableau (2.3)). Il semblerait alors que lors de l'écrasement, l'échantillon ait tendance à s'enfoncer dans le germanium. La finesse ainsi que l'état de surface de l'échantillon écrasé sont donc beaucoup moins contrôlés qu'avec le diamant. Ceci a des conséquences directes sur les spectres IR des chondrites carbonées testées : certains spectres ont une ligne de base moins bonne (spectre 2 sur la figure (2.3)) ; des spectres sont bruités au niveau des bandes d'intérêt (notamment les bandes de la matière organique aliphatique autour de 2900 cm^{-1}) (spectres 2 et 4 sur la figure (2.3)) ; certains spectres ont une bande à 1000 cm^{-1} (correspondant à la bande des silicates) déformée et/ou saturée (spectre 4 sur la figure (2.3)). Un spectre sur deux environ semble être de moins bonne qualité que lorsque le grain est écrasé entre des fenêtres en diamant. Sur la figure (2.3) sont représentés des spectres de "bonne" qualité (spectres 1 et 3) et de "moins bonne" qualité (spectres 2 et 4). Malgré son prix, le choix du diamant comme substrat semble donc être la meilleure solution. Sur les 31 AMMs écrasées, seulement 4 ont été écrasées sur du germanium et un ré-écrasement pour certaines a dû être effectué pour avoir des spectres IR exploitables. Les 27 autres AMMs ont été écrasées entre deux fenêtres en diamant (tableau (2.2)).

2.2.2.2 Conception de presses adaptées

La presse *Diamond EX'Press*, utilisée entre autres par Grossemy [2008], Merouane [2013] et Dartois et al. [2013] pour l'écrasement de grains de matrice chondritique, d'IDPs et d'AMMs, n'a pas pu être adoptée pour le présent travail. Dans le cas de la presse *Diamond EX'Press*, les fenêtres en diamants sont solidaires à la presse et donc inamovibles. Or, cette presse est de taille trop importante pour entrer dans les portes-échantillons conventionnels pour les mesures NanoSIMS. Une presse, où le substrat peut être inséré puis retiré est dans notre cas nécessaire.

Le modèle des différentes presses utilisées durant ma thèse a évolué avec l'expérience. Elles ont été conçues à l'IPAG (O. Brissaud) selon nos consignes et ont été réalisées en externe.

Initialement, au début de ma thèse, l'écrasement des grains entre deux fenêtres en diamant était réalisé avec la presse représentée sur la figure (2.4) (a). L'inconvénient

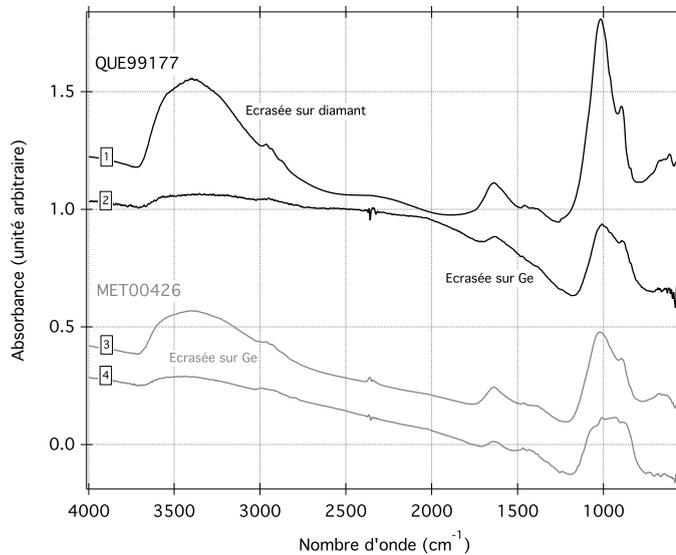


FIGURE 2.3 – En noir, spectres IR obtenus sur des grains de matrice de QUE 99177 écrasés sur du diamant (spectre 1) et écrasés sur du germanium (spectre 2). En gris (spectres 3 et 4), spectres IR de grains de matrice de MET 00426 écrasés sur du germanium. Le spectre 1 est de bonne qualité tandis que le spectre 2 présente une moins belle ligne de base et est plus bruité ce qui empêche d'étudier les bandes d'absorption entre 3700 et 2800 cm^{-1} notamment. le spectre 3 est de bonne qualité tandis que le spectre 4 est bruité entre 3700 et 2800 cm^{-1} et a une bande autour de 1000 cm^{-1} qui semble saturée ou déformée.

de cette presse est le risque de rotation de la partie supérieure par rapport à la partie inférieure et donc le risque de dispersion de l'échantillon. Une nouvelle presse empêchant cette rotation a donc été conçue (figure (2.4) (b)). Concrètement, la partie inférieure est équipée d'un système de deux cylindres qui viennent s'insérer dans la partie supérieure, évitant toute possibilité de rotation lors de l'écrasement. De plus, cette nouvelle presse est plus confortable d'utilisation car elle est plus grande et elle a des rainures laissant passer une pince pour faciliter l'insertion et le retrait des fenêtres en diamant. En revanche, cette presse n'est pas dotée d'un contrôle optique qui peut s'avérer utile lors de l'écrasement et qu'il faudrait implémenter.

Les fenêtres en diamant et en Ge n'ont pas les mêmes dimensions (voir figure (2.6)). Une presse adaptée aux fenêtres en Ge a donc également été conçue (figure (2.4) (c)). Les fenêtres en Ge étant plus grosses, la presse s'avère légèrement différente. La partie supérieure est équipée d'un cylindre "poussoir" permettant d'écraser les échantillons entre deux fenêtres en germanium. L'implémentation d'un contrôle optique s'avère inutile dans le cas de cette presse puisque les fenêtres en germanium sont opaques dans la gamme du visible (la fenêtre du dessus cache le grain).

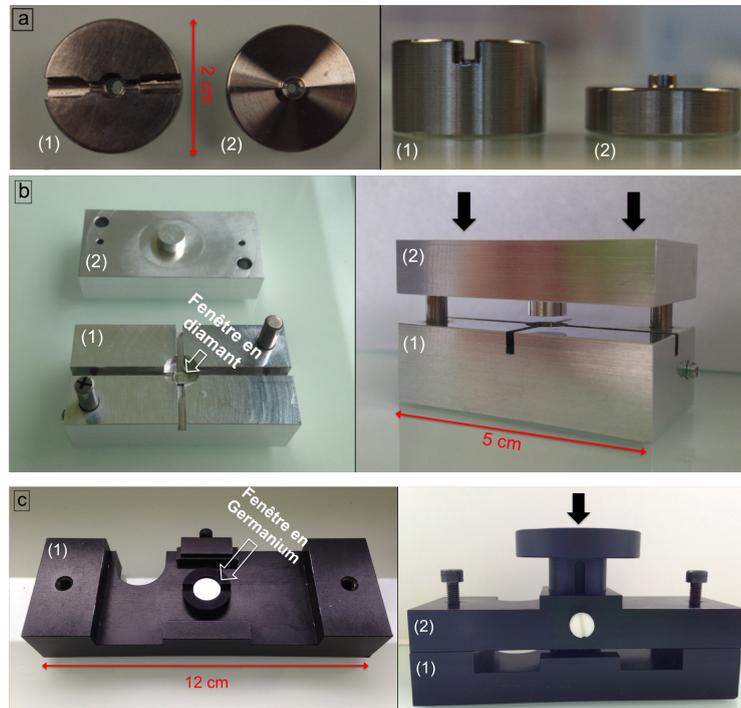


FIGURE 2.4 – Photos des différentes presses utilisées pour l'écrasement des échantillons vues de dessus (à gauche) et vues de face (à droite). (a) Première presse utilisée pour l'écrasement entre deux fenêtres en diamant. (b) Presse conçue pour améliorer la qualité de l'écrasement des grains entre deux fenêtres en diamant. (c) Presse pour l'écrasement des grains entre deux fenêtres en germanium. Chaque presse est composée (1) d'une partie inférieure où est déposé le grain entre deux fenêtres et (2) d'une partie supérieure pour écraser le grain.

2.2.2.3 Micromanipulation : transfert et écrasement des grains

La manipulation des grains micrométriques étudiés s'effectue sous une loupe binoculaire, dans une salle blanche de classe ISO 7, sous une hotte à flux laminaire de classe ISO 5 (figure (2.5)).

Pour sélectionner les grains de matrice des chondrites carbonées étudiées, un morceau de météorite est au préalable écrasé manuellement dans un mortier de taille adaptée pour le réduire en une poudre que l'on transfère sur une lame de verre. On choisit ensuite sous la loupe binoculaire les grains les plus sombres et non brillants à l'aide d'une lame $\lambda/4$ polarisante.

Le grain étudié (le fragment d'AMM ou le grain de matrice) est prélevé sur la lame de verre initiale avec une aiguille de micromanipulation en tungstène pour être transféré et déposé sur une fenêtre en diamant ou en Ge (figure (2.6)). Cette fenêtre est ensuite insérée à l'aide d'une pince dans la partie inférieure de la presse adaptée. Une deuxième fenêtre est alors déposée sur la première, puis le tout est pressé manuellement avec la partie supérieure de la presse afin d'écraser le grain entre les deux fenêtres. Lors de la séparation des deux fenêtres, le grain écrasé se



FIGURE 2.5 – Photo prise dans la salle blanche de classe ISO 7, représentant la loupe binoculaire et la hotte à flux laminaire de classe ISO 5. La loupe binoculaire est équipée d'une caméra optique permettant la visualisation des échantillons sur l'ordinateur.

trouve généralement sur une seule fenêtre. Il arrive que l'échantillon se fragmente sur les deux fenêtres, et dans ce cas, la fenêtre où se trouve la plus grosse partie de l'échantillon est sélectionnée (l'autre partie est en général trop petite et/ou trop dispersée pour l'analyse IR). La figure (2.7) représente une image MEB d'un fragment de micrométéorite écrasé sur du diamant.

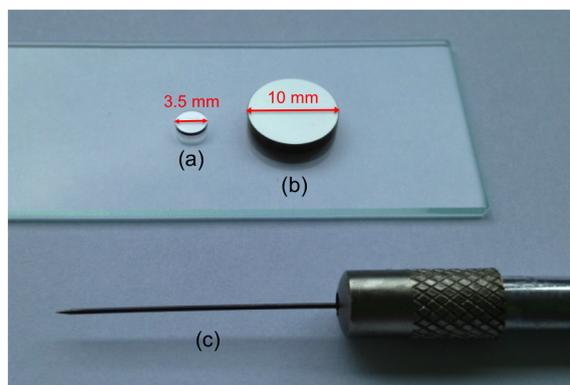


FIGURE 2.6 – (a) fenêtre en diamant (3.5 mm de diamètre et 0.5 mm d'épaisseur); (b) fenêtre en germanium (10 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur); (c) aiguille de micromanipulation en tungstène.

2.2.2.4 Support adapté et métallisation des échantillons pour les mesures NanoSIMS

Les fenêtres en diamant ne sont pas directement compatibles avec les portes échantillons classiques des NanoSIMS (car elles sont trop petites). Un support

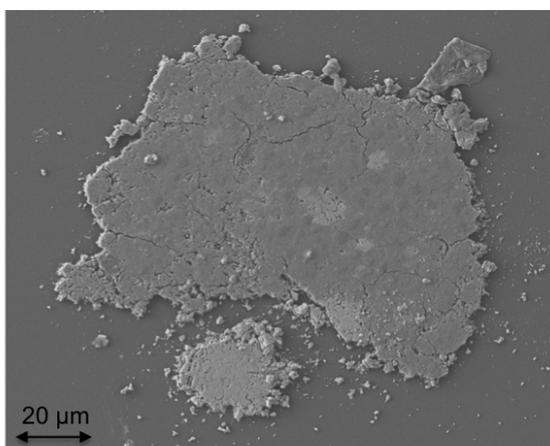


FIGURE 2.7 – Image MEB en électrons secondaires de l'AMM à grains fins DC06-09-194 écrasée sur une fenêtre en diamant.

métallique dans lequel peut être insérée chaque fenêtre en diamant et adapté pour les mesures NanoSIMS est donc utilisé (figure (2.8)). Il a été développé antérieurement à ma thèse et a été testé et approuvé durant mes travaux. Ce support métallique a été conçu pour que sa partie supérieure soit en contact avec la fenêtre en diamant, ce qui est indispensable à l'évacuation des charges lors des mesures NanoSIMS. Ce support n'est pas indispensable aux mesures Raman et IR mais il est compatible avec ces deux techniques d'analyse et présente l'avantage de manipuler facilement l'échantillon. Les fenêtres en germanium sont elles de dimensions compatibles avec les portes-échantillons conventionnels de NanoSIMS.

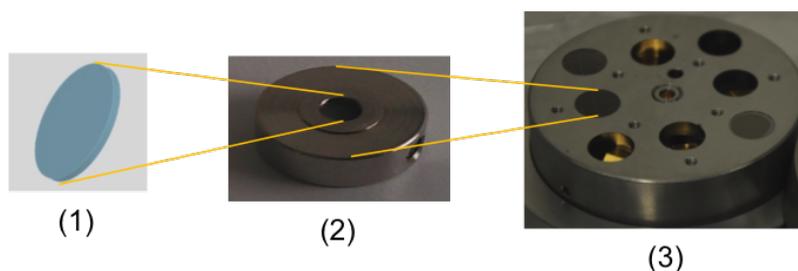


FIGURE 2.8 – (1) Fenêtre en diamant, (2) support dans lequel est inséré la fenêtre en diamant, (3) porte-échantillon pour les mesures en NanoSIMS dans lequel (2) peut s'insérer.

Les mesures NanoSIMS, effectuées après les mesures Raman et IR, nécessitent la métallisation des échantillons pour permettre l'évacuation des charges lors des mesures. L'ensemble échantillon - fenêtre diamant - support (et seulement échantillon - fenêtre en germanium pour les quelques AMMs écrasées sur du Ge) ont été métallisés avec une couche d'environ 20-30 nm d'or.

Chapitre 3

Techniques analytiques

Sommaire

3.1	Spectroscopie Raman	38
3.1.1	Principe général	38
3.1.2	Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique : structure et histoire thermique	38
3.1.3	Protocole expérimental	42
3.1.4	Protocole analytique	44
3.2	Spectroscopie IR	45
3.2.1	Principe général	45
3.2.2	Spectroscopie IR appliquée à la matière organique	47
3.2.3	Spectroscopie IR appliquée à la minéralogie et à l'état d'hy- dratation des échantillons	47
3.2.4	Protocole expérimental	51
3.2.5	Protocole analytique	52
3.3	La NanoSIMS	54
3.3.1	Principe général	55
3.3.2	Protocole expérimental	55
3.3.3	Protocole analytique	56

Lors de ma thèse, j'ai utilisé trois techniques d'analyses qui sont la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR ainsi que la spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires à l'échelle du nanomètre (NanoSIMS). Les spectroscopies Raman et IR, toutes les deux sensibles aux modes vibratoires des molécules, sont complémentaires car elles sont basées sur des règles de sélection différentes. La spectroscopie Raman est particulièrement sensible à la matière organique polyaromatique tandis que la spectroscopie IR permet, dans le cadre de ce travail, d'étudier essentiellement la matière organique aliphatique ainsi que les minéraux (silicatés principalement) et l'état d'hydratation des échantillons. La nanoSIMS permet de réaliser des mesures isotopiques par imagerie ionique avec une haute résolution spatiale. Elle est utilisée ici pour mesurer la composition isotopique du carbone et de l'azote de la matière organique contenue dans les AMMs, préalablement caractérisées par spectroscopies Raman et IR.

Dans ce chapitre, les principes physiques fondamentaux de chaque méthode ainsi que les protocoles d'acquisition et de traitement des données seront successivement décrits.

3.1 Spectroscopie Raman

3.1.1 Principe général

La spectroscopie Raman permet de caractériser la composition d'un échantillon via la détection des modes de vibration des molécules qui le constituent. Elle consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique sur un échantillon et à détecter les photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction lumière-matière. En effet, bien que la majeure partie de la lumière soit réfléchiée ou transmise par l'échantillon, une faible fraction est diffusée (10^{-3} de la lumière incidente). La lumière est diffusée en majorité de façon élastique (à la même fréquence que celle du faisceau incident), c'est la diffusion Rayleigh. Une infime partie (10^{-6} de la lumière incidente) est diffusée de manière inélastique (avec une fréquence différente de celle du rayonnement incident), ce qui induit une interaction vibrationnelle avec l'échantillon, c'est la diffusion Raman. Si la lumière est diffusée avec une fréquence $\nu = \nu_0 + \nu_{vib}$, (avec ν_0 la fréquence du photon incident et ν_{vib} la fréquence d'un état vibrationnel de la molécule) on parle de diffusion Raman Anti-Stokes. En revanche, si le photon est diffusé avec une fréquence $\nu = \nu_0 - \nu_{vib}$, on parle de diffusion Raman Stokes. Les différents mécanismes (excitation de la molécule par un photon incident puis relaxation) de la diffusion Raman sont illustrés sur la figure (3.1) (a). Sur un spectre Raman, l'intensité des bandes est liée à la population de l'état initial de la molécule. Les bandes Stokes sont donc généralement plus intenses que les bandes Anti-Stokes, car l'état fondamental de la molécule ($v=0$) est en général plus peuplé que le premier état vibrationnel excité ($v=1$). Seules les bandes Stokes sont donc en général enregistrées.

En pratique, un spectre Raman représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé (c'est ce qu'on appelle le "Raman shift"). Le passage depuis la fréquence du photon diffusé détectée jusqu'au Raman shift est décrit sur la figure (3.1) (b). Le Raman shift est donné en nombre d'onde qui s'exprime en cm^{-1} et est égal à $\frac{\nu_{vib}}{c}$, où ν_{vib} s'exprime en s^{-1} et c est la vitesse de la lumière dans le vide en $cm.s^{-1}$.

3.1.2 Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique : structure et histoire thermique

3.1.2.1 La matière organique polyaromatique par la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est particulièrement sensible à la fraction polyaromatique de la matière organique. Dans la région spectrale $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, cette fraction présente essentiellement deux bandes caractéristiques, qui sont les bandes de la matière organique polyaromatique du premier ordre : G et D centrées vers 1600

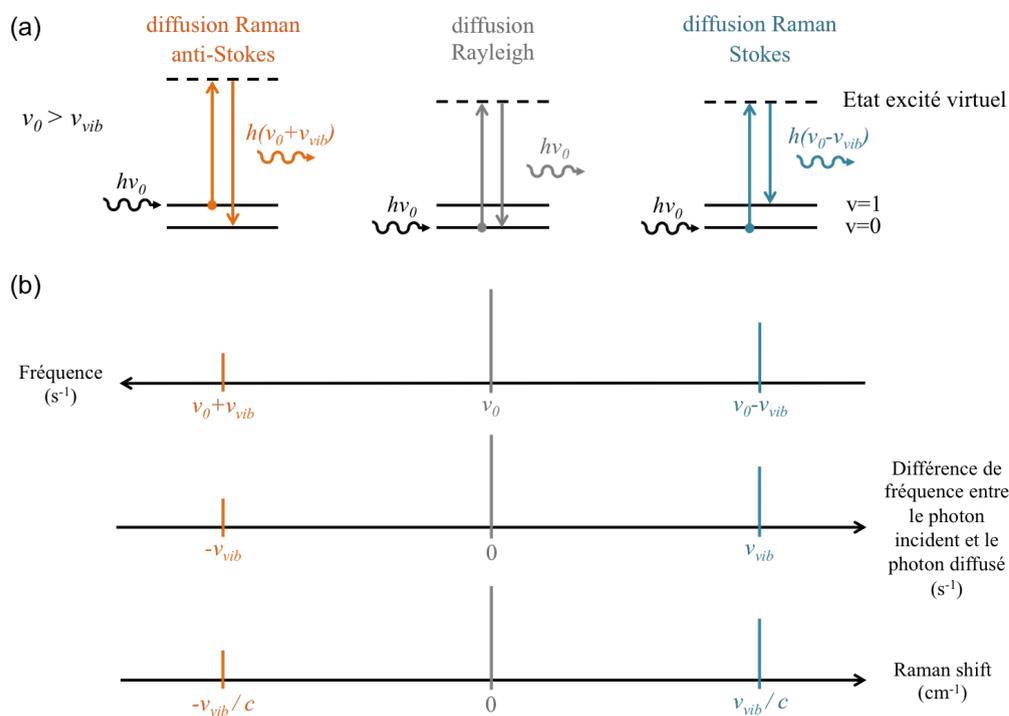


FIGURE 3.1 – (a) Les différents mécanismes de diffusion. (b) Correspondance entre fréquence du signal et Raman shift.

et 1350 cm^{-1} respectivement [Tuinstra and Koenig, 1970]. La bande G (pour "Graphite") correspond à l'ensemble des vibrations d'un graphite idéal. Elle est attribuée au mode de vibration E_{2g2} , correspondant à l'étirement C-C des atomes de carbone de type sp^2 . La bande D (pour "Défaut") apparaît avec le désordre structural par rapport à la structure parfaite du graphite de référence. Elle est attribuée au mode de vibration A_{1g} des cycles aromatiques (Tuinstra and Koenig [1970], Ferrari and Robertson [2000]). Les deux modes de vibrations associés aux bandes G et D sont présentés sur la figure (3.2). Sur la figure (3.3), sont représentés des spectres Raman de différents matériaux carbonés : du graphite ordonné, d'un matériau carboné désordonné, d'une chondrite carbonée CM et d'une AMM Fg. Le spectre du graphite ordonné présente une bande G très fine à 1580 cm^{-1} . La bande D, est présente sur le spectre du matériau carboné désordonné contrairement au graphite ordonné. La matière organique polyaromatique de la chondrite carbonée Murchison et de l'AMM représentées présente des défauts structuraux par rapport à un graphite parfait ce qui induit des changements dans leurs spectres Raman : la bande G est élargie et se déplace vers les plus grands nombres d'onde (1600 cm^{-1}), et la bande D est clairement présente avec une intensité proche de celle de la bande G.

En plus des bandes D et G, la matière organique polyaromatique présente des bandes du second ordre considérées comme des combinaisons ou des harmoniques des bandes du premier ordre, vers $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Nemanich and Solin [1979], Lespade et al. [1984]). L'intensité des bandes Raman du second ordre des matériaux carbonés désordonnés étant faible, il ne sera pas exploité au cours de ce travail.

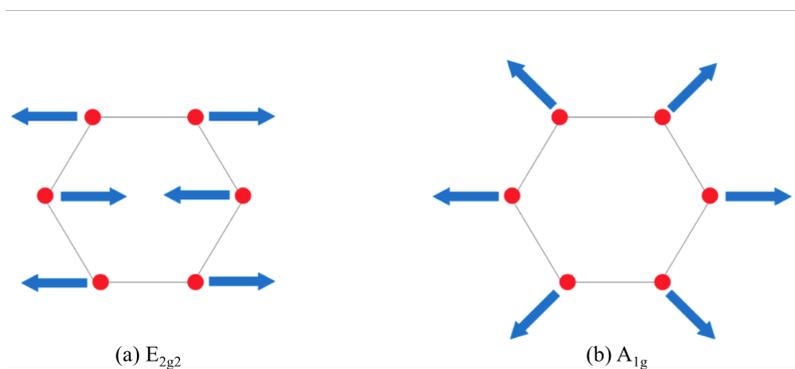


FIGURE 3.2 – Modes de vibrations des matériaux carbonés aromatiques induisant les bandes (a) G et (b) D en spectroscopie Raman.

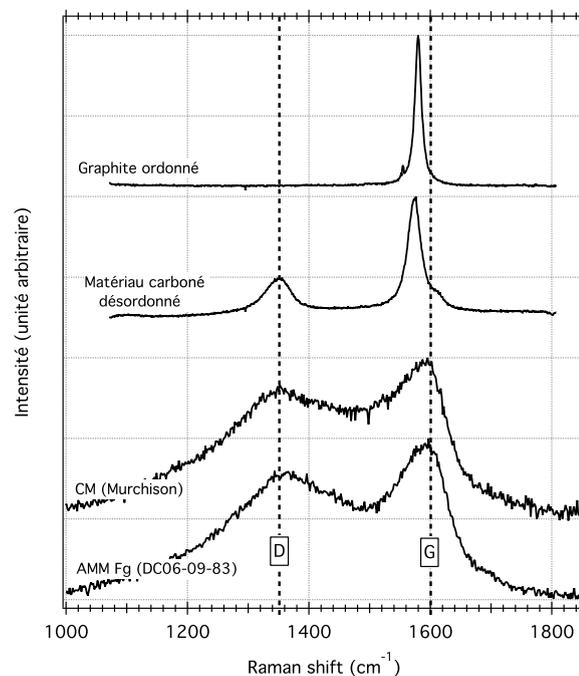


FIGURE 3.3 – Spectres Raman de différents matériaux carbonés. Les spectres du graphite ordonné et du matériau carboné désordonné sont issus de la base de donnée du Laboratoire de Géologie de Lyon TPE ENS-Lyon. Les spectres de la chondrite carbonée Murchison (CM) et celui de l'AMM Fg DC06-09-83 ont été collectés lors de cette thèse. (Les spectres représentés sont corrigés de la ligne de base et normalisés par rapport à l'intensité de la bande G.

L'origine physique d'activation des bandes Raman de la matière organique polyaromatique, et en particulier de la bande D induite par le désordre structural, est complexe et n'est pas totalement déterminée. Le présent travail a une approche empirique, en se basant notamment sur les différents travaux antérieurs de l'équipe

(à l'IPAG). Pour caractériser la matière organique polyaromatique des échantillons carbonés étudiés, seule la sensibilité des bandes D et G au degré d'ordre structural est considérée.

Les matériaux carbonés (comme les AMMs et la matrice de chondrites) sont des échantillons sombres et opaques caractérisés par un fort coefficient d'extinction de la lumière visible. Par conséquent, les photons provenant du faisceau laser pénètrent seulement de quelques centaines de nanomètres dans l'échantillon [Lespade et al., 1984]. La spectroscopie Raman est donc une technique d'analyse de surface pour les matériaux carbonés. En raison d'un processus de résonance de la diffusion Raman pour les matériaux carbonés, l'efficacité Raman de la matière organique polyaromatique est beaucoup plus élevée que celle des minéraux typiques des cosmomatériaux tels que les silicates, les oxydes, les carbonates et les sulfures. En conséquence, le spectre Raman d'un matériaux riche en carbone présente presque exclusivement les bandes D et G de la matière carbonée.

Il est important de noter que les spectres Raman des échantillons carbonés étudiés peuvent avoir des fonds de fluorescence plus ou moins intenses (voir par exemple figure (3.6) (a)). L'origine de cette fluorescence est peu connue. Elle pourrait être liée à la présence de minéraux fluorescents ou à une matière organique polyaromatique peu ordonnée avec des transitions électroniques correspondant à la longueur d'onde du laser (G. Montagnac, *comm. pers.*)

Les bandes Raman de la matière organique polyaromatique, ont un caractère dispersif dû a des effets de résonance (i.e. le photon incident est au préalable absorbé avant d'être diffusé) : les caractéristiques de ces bandes changent en fonction de la longueur d'onde excitatrice (e.g. Matthews et al. [1999], Ferrari and Robertson [2000], Bonal et al. [2016]). Notamment, la fréquence de la bande D augmente avec l'énergie incidente [Pócsik et al., 1998]. De plus, Quirico et al. [2005] ont montré que pour un matériau carboné polyaromatique faiblement ordonné, les paramètres des bandes G et D sont dépendants des conditions expérimentales d'acquisition des spectres : des conditions atmosphériques, du temps d'irradiation par le laser et de la puissance laser à la surface de l'échantillon. Pour notre étude, afin d'avoir une série de données cohérente et directement comparable au travail précédent de Dobrică et al. [2011] sur des AMMs, il est donc nécessaire de garder les mêmes conditions expérimentales (longueur d'onde et puissance du laser, temps d'acquisition, conditions atmosphériques) tout au long des mesures (voir §(3.1.3)).

3.1.2.2 Histoire thermique des échantillons carbonés

La spectroscopie Raman est sensible à l'ordre structural de la matière organique polyaromatique, qui lui même reflète l'histoire thermique d'un échantillon. L'histoire thermique des échantillons extraterrestres est décrite par une cinétique, une température et une pression. La structure de la matière organique polyaromatique serait fortement corrélée à la température maximale métamorphique, subie sur le corps parent, qui est le principal paramètre de contrôle lors d'un métamorphisme radio-

génique. Quirico et al. [2003], Bonal et al. [2006], Busemann et al. [2007], Bonal et al. [2007] et Bonal et al. [2016] montrent notamment qu’il y a un lien entre la structure de la matière organique des chondrites de type 3 (ordinaires et carbonées) et le métamorphisme thermique qu’elles ont subi sur leur corps parent astéroïdal. La structure de la matière organique polyaromatique des chondrites de types 1 et 2, moins matures thermiquement, se distingue alors de celle des chondrites de type 3 (e.g. Busemann et al. [2007], Quirico et al. [2009]). Des études sur des IDPs en spectroscopie Raman (Rotundi et al. [2008], Starkey et al. [2013], Merouane et al. [2014]) leurs suggèrent une matière organique polyaromatique plus primitive (moins graphitisée) que celle des chondrites et ayant pu être désordonnée sous l’effet d’irradiations. Dans le cas des AMMs, Dobrică et al. [2011] montrent que l’histoire thermique tertiaire (ici l’entrée atmosphérique) peut également affecter la structure de la matière carbonée polyaromatique.

Bien que la détermination des paramètres structuraux quantitatifs ne soit pas possible dans des échantillons de faible maturité comme les chondrites, les IDPs et les AMMs, leurs spectres Raman permettent une comparaison de l’ordre structural de leur matière carbonée polyaromatique. En particulier, les caractéristiques spectrales de la bande G sont les plus sensibles dans le cas des AMMs, des IDPs et des chondrites de type 1 et 2 (e.g. Dobrică et al. [2011], Starkey et al. [2013] et Quirico et al. [2014] respectivement). Par exemple, la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM_G) et sa position (ω_G) permettent de discriminer les AMMs non fondues (UCAMM et Fgs) des AMMs partiellement fondues (Fg-Scs et Scs) lors de l’entrée atmosphérique [Dobrică et al., 2011] (voir figure (3.4) (a)). Les IDPs, sont caractérisés en général par une plus grande FWHM_G et une plus faible ω_G par rapport aux chondrites (figure (3.4) (a)), montrant une matière organique polyaromatique moins graphitisée [Rotundi et al., 2008]. En considérant également le rapport d’intensité des deux bandes D et G (I_D/I_G), en plus de FWHM_G et ω_G , Quirico et al. [2014] montrent qu’il est possible d’avoir des informations sur l’histoire thermique d’objets spécifiques tels que des CMs qui ont été chauffées (via des chocs potentiellement) ou encore des chondrites non groupées comme Bells ou Essebi. Pour les échantillons plus matures thermiquement, telles que les chondrites de type 3, la largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM_D) et le rapport I_D/I_G sont plus adéquats pour évaluer l’étendue du métamorphisme thermique (e.g. Bonal et al. [2006], Busemann et al. [2007], Bonal et al. [2016]). La figure (3.4) (b) montre que les chondrites de type 3 suivent une tendance spécifique les distinguant clairement des chondrites de types 1 et 2, des IDPs et des AMMs.

3.1.3 Protocole expérimental

L’objectif de cette étude est de caractériser la matière organique contenue dans les 58 AMMs présentées dans le chapitre précédent §(2.1). La spectroscopie Raman a été utilisée dans le but d’identifier les AMMs présentant de la matière organique polyaromatique et de caractériser leur histoire thermique (chauffage lors de l’entrée dans l’atmosphère terrestre et métamorphisme thermique sur le corps parent) reflétée par l’ordre structural de leur matière organique polyaromatique.

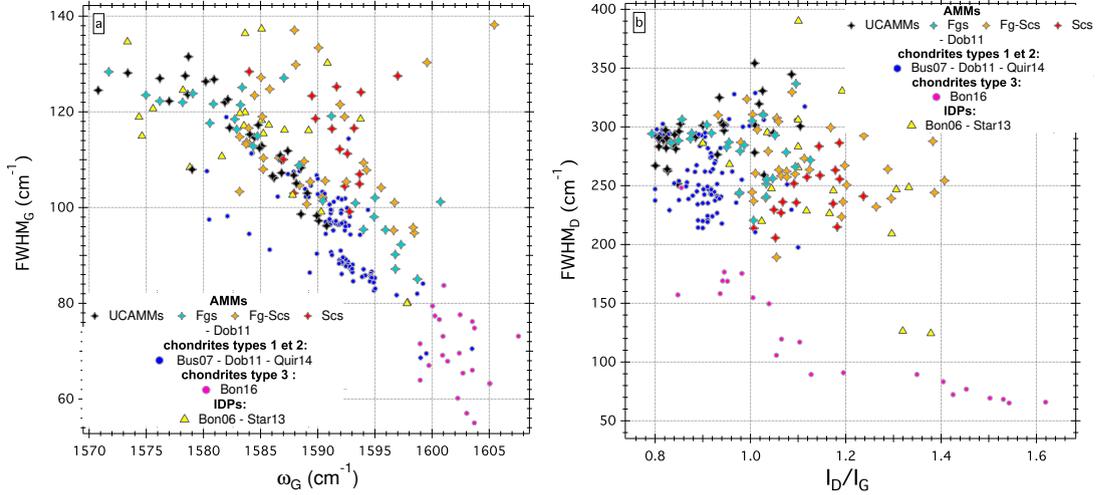


FIGURE 3.4 – *Comparaison des paramètres spectraux (a) FWHM_G en fonction de ω_G et (b) FWHM_D en fonction de I_D/I_G pour les différentes familles de cosmomatériaux : 1) les AMMs [Dobrică et al., 2011], 2) les chondrites de type 1 et 2 (Busemann et al. [2007], Dobrică et al. [2011] et Quirico et al. [2014]), 3) les chondrites de type 3 [Bonal et al., 2016] et 4) les IDPs (Starkey et al. [2013] et données non publiées acquises par Lydie Bonal).*

Durant cette thèse, les mesures Raman ont été réalisées au Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement (ENS-Lyon). Les spectres Raman ont été acquis avec un microspectromètre LabRAM (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un réseau de 600 traits/mm et d'un laser Argon (Ar^+ Spectra Physics) délivrant une longueur d'onde $\lambda = 514.5$ nm. Un schéma du principe du microspectromètre et une photo du dispositif utilisé sont représentés sur la figure (3.5). Le faisceau laser a été focalisé avec un objectif x50, ce qui se traduit par un spot sur l'échantillon de l'ordre de $2\text{-}3 \mu\text{m}$ de diamètre. La longueur d'onde du laser ($\lambda = 514.5$ nm) ainsi que l'objectif (x50) utilisés ont été fixés par Dobrică et al. [2011] pour permettre une comparaison fiable avec leurs données obtenues sur une série d'AMMs. La gamme spectrale d'acquisition est étendue de 500 à 2230 cm^{-1} . La matière carbonée est sensible au chauffage induit par le laser et peut être altérée localement. Pour éviter cet effet, la puissance du laser a été réglée à $300 \mu\text{W}$ sur la surface de l'échantillon. Dans de telles conditions, les spectres successivement acquis en un même point étaient reproductibles dans le temps et aucun cratère correspondant à l'impact du laser à la surface de l'échantillon n'a été observé. Les mesures Raman, comme décrit dans ce qui suit, se sont déroulées en trois temps.

Une première étape fut de réaliser des spectres Raman préliminaires de 54/58 AMMs (4 AMMs avaient été caractérisées précédemment par Dobrică et al. [2011]). Le but ici était d'identifier rapidement les AMMs contenant de la matière organique polyaromatique. Ces mesures ont été réalisées sur des fragments de micrométéorites (non écrasés) les laissant entre leurs deux lames de verre (lames entre lesquelles elles sont stockées). Les mesures ont été réalisées à l'air ambiant, la puissance laser était de $300 \mu\text{W}$ et le temps d'acquisition spectrale de 90 s ($= 3 \times 30 \text{ s}$). Ces

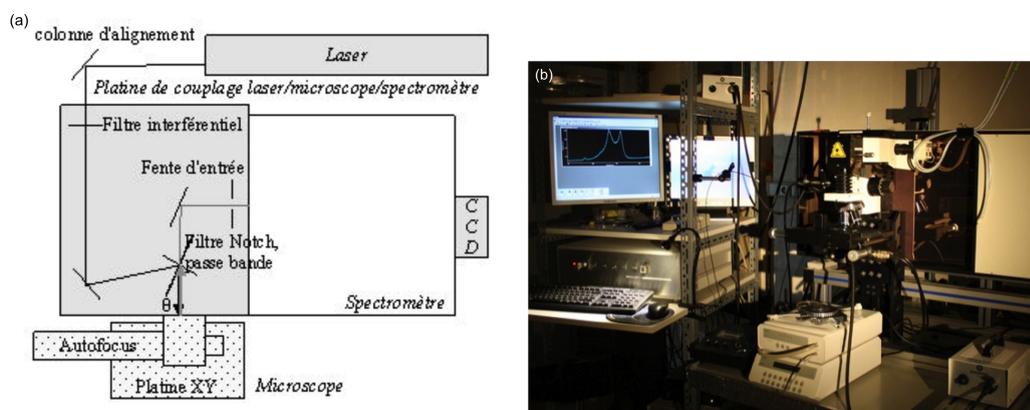


FIGURE 3.5 – (a) Schéma du principe du microspectromètre Raman LABRAM (Horiba Jobin-Yvon). (b) Photographie du dispositif Raman utilisé au Laboratoire de Géologie de Lyon TPE (ENS-Lyon).

acquisitions sont loins d'être optimales pour traiter d'un point de vue qualitatif les spectres obtenus, elles servent seulement à une première sélection rapide.

Dans un second temps, je me suis limitée à l'étude des AMMs contenant de la matière organique polyaromatique (38/58). Le but de cette étape était d'étendre le travail précédent de Dobrică et al. [2011] qui a étudié la matière organique dans 38 AMMs de la collection Concordia 2006 par spectroscopie Raman. Pour une comparaison significative avec le travail de Dobrică et al. [2011], j'ai utilisé les mêmes conditions expérimentales : la puissance du laser était fixée à $300 \mu\text{W}$ sur la surface de l'échantillon et le temps d'acquisition était de 120 s (= 3 x 40 s). Tout comme Dobrică et al. [2011] les mesures ont été effectuées dans une cellule, sous une atmosphère d'argon afin de limiter les processus de photo-oxydation des échantillons [Quirico et al., 2005]. Les spectres Raman ont été réalisés sur les fragments d'AMMs bruts (non écrasés) et sont directement réalisés sur la lame de verre initiale (en ayant enlevé la lame de verre supérieure qui protège la micrométéorite au préalable). Plusieurs spectres à différents endroits sur l'échantillon ont été mesurés pour chaque AMM.

Dans une dernière étape, les mesures Raman ont été faites sur les AMMs écrasées sur des fenêtres en diamant ou en germanium. Les conditions expérimentales étaient les mêmes que celles décrites dans le paragraphe précédent.

3.1.4 Protocole analytique

Comme vu précédemment, les caractéristiques des bandes G et D de la matière organique polyaromatique (largeur, position, intensité) permettent de mettre en évidence des différences structurales entre des séries d'échantillons comme les AMMs et les chondrites. La décomposition spectrale de ces deux bandes a été réalisée avec le logiciel IGOR Pro Wave-Metrics. La contribution du fond de fluorescence a été retirée des spectres en ajustant et en soustrayant une ligne de base linéaire entre 700 et 2000 cm^{-1} . Les spectres ont ensuite été normalisés par rapport à la bande

(D ou G) la plus intense. La figure (3.6) montre un spectre Raman obtenu d'une AMMs avant et après correction de la ligne de base et normalisation. Pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux de Dobrică et al. [2011], j'ai utilisé le même modèle d'ajustement : la bande D est ajustée avec une Lorentzienne et la bande G avec un profil de Breit Wigner Fano (BWF) (figure (3.7)). Dans la suite, on appellera cet ajustement "LBWF". Ce traitement permet d'obtenir divers paramètres spectraux des bandes D et G (figure (3.7)) :

- les positions des maximums ω_D et ω_G
- les largeurs à mi-hauteur FWHM_D et FWHM_G
- les intensités aux pics I_D et I_G et donc le rapport I_D/I_G

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman seront décrits dans le chapitre 4 §(4.1) et leur interprétation sera faite dans la section §(4.4).

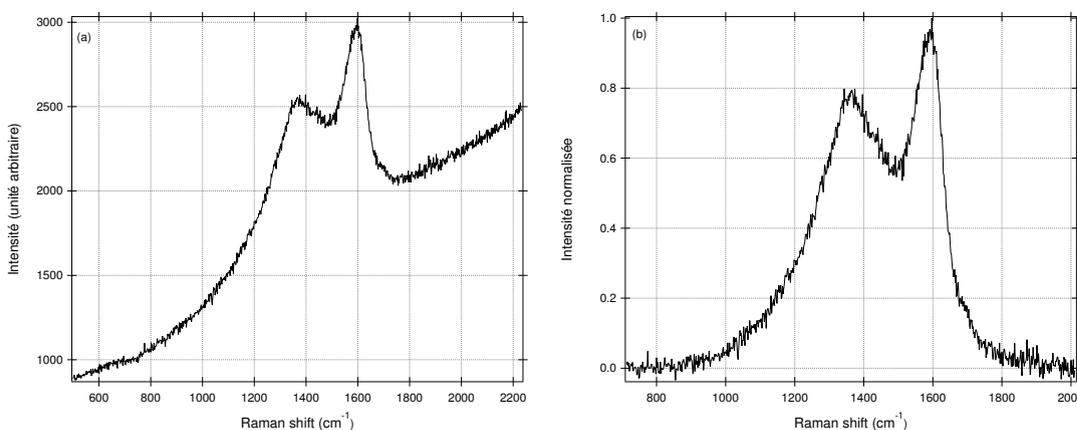


FIGURE 3.6 – (a) Spectre Raman brut obtenu sur une AMMs non écrasée. (b) Même spectre Raman corrigé du fond de fluorescence et normalisé par rapport à la bande G.

3.2 Spectroscopie IR

3.2.1 Principe général

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par l'échantillon. Elle permet de sonder les liaisons chimiques contenues dans un échantillon en détectant les modes de vibration des molécules. Grâce aux différentes signatures vibrationnelles de l'échantillon considéré, il a été possible dans ce travail d'identifier les phases minérales et organiques ainsi que d'évaluer l'état d'hydratation de l'échantillon.

Les liaisons moléculaires ont plusieurs modes de vibrations possibles. Une molécule, ou un groupement atomique au sein d'une molécule, peuvent être soumis à différentes vibrations comme l'étirement symétrique, l'étirement asymétrique et le pliage (figure (3.8)), détectables en spectroscopie IR.

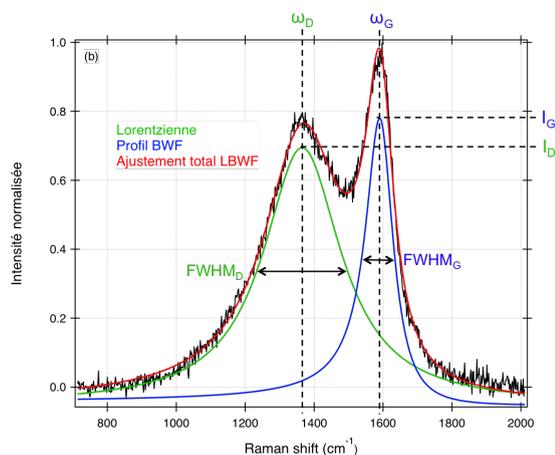


FIGURE 3.7 – Ajustement LBWF des bandes D et G et les différents paramètres spectraux obtenus.

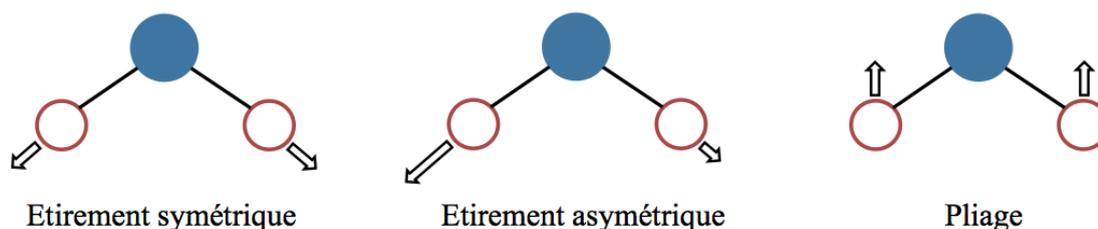


FIGURE 3.8 – Différents modes de vibration des liaisons moléculaires détectables en IR.

Durant ma thèse, la spectroscopie a été réalisée en IRTF (IR à transformée de Fourier), dont le principe sera succinctement décrit dans la section §3.2.4. De plus les spectres IR ont été réalisés en transmission, ce qui permet de sonder tout le volume de l'échantillon (contrairement à la spectroscopie par réflexion où seule la surface de l'échantillon est analysée). Les spectres obtenus sont donnés en absorbance A , qui s'exprime comme :

$$A = -\log T \text{ où } T = \frac{I}{I_0}$$

où T est la transmittance, I_0 l'intensité du rayonnement incident et I l'intensité du rayonnement transmis. Il faut noter que les spectres IR sont donnés en fonction du nombre d'onde σ en cm^{-1} , avec $\sigma = \frac{10000}{\lambda}$ lorsque λ est donnée en μm .

3.2.2 Spectroscopie IR appliquée à la matière organique

Grâce à la spectroscopie IR, il est possible de caractériser la fraction aliphatique de la matière organique au sein d'un échantillon. La spectroscopie IR permet également d'attester la présence de matière organique aromatique, mais les vibrations des liaisons C-H ou C-C aromatiques sont moins actives en IR que celles des liaisons C-H aliphatiques. Comme nous l'avons vu, la matière organique aromatique est en revanche bien mieux décelée en spectroscopie Raman.

Un composé aliphatique est constitué de chaînes carbonées à chaînes ouvertes (linéaires ou ramifiées) et peut également être constitué d'un ou plusieurs cycles non-aromatiques. Les bandes d'absorption IR des composés aliphatiques sont dues aux étirements des liaisons C-H. Ces bandes se trouvent principalement autour de 2900 cm^{-1} et sont causées par 4 vibrations : les étirements symétriques et asymétriques des groupes CH_2 et CH_3 . Les étirements symétriques du CH_2 et CH_3 correspondent respectivement à des nombres d'onde autour de 2850 et 2870 cm^{-1} et les étirements asymétriques autour de 2930 cm^{-1} (pour le CH_2) et 2950 cm^{-1} (pour le CH_3).

En IR, la matière organique aromatique se manifeste essentiellement avec une bande autour de 1600 cm^{-1} due à l'étirement du cycle aromatique (liaisons C-C et C=C). L'étirement de la liaison C-H aromatique correspond lui à une bande autour de 3030 cm^{-1} .

La liaison C=O peut venir de différentes fonctions (comme des cétones, des acides, des aldéhydes) (e.g. Orthous-Daunay [2011]). Son étirement se manifeste sur un spectre IR autour de 1700 cm^{-1} .

Les principaux modes vibrationnels présents dans les matériaux carbonés sont listés dans le tableau (3.9).

Les spectres IR des cosmomatériaux comme les chondrites carbonées, les IDPs ou encore les micrométéorites peuvent contenir ces différentes bandes d'absorption. Sur la figure (3.10) est représenté un spectre d'IOM (matière organique insoluble) d'une chondrite carbonée CI (Orgueil), sur lequel les bandes des aliphatiques, de la liaison C=O et de la liaison C=C des cycles aromatiques sont identifiées [Orthous-Daunay et al., 2013].

3.2.3 Spectroscopie IR appliquée à la minéralogie et à l'état d'hydratation des échantillons

Les minéraux que l'on détecte grâce à la spectroscopie IR dans les cosmomatériaux sont principalement des silicates et également des carbonates. Les silicates ont un squelette formé par des tétraèdres de silicium et d'oxygène [SiO_4] où s'additionnent des atomes tels que Mg, Fe, Ca, Na, Al... Les silicates sont caractérisés en proche IR principalement par une bande d'absorption autour de 1000 cm^{-1} due à l'étirement de la liaison Si-O. Une autre bande autour de 500 cm^{-1} est due au pliage de la liaison Si-O, à laquelle je n'avais pas accès (coupure du détecteur à 600 cm^{-1}). Les silicates majoritairement présents dans les matériaux extraterrestres sont des olivines, des pyroxènes (qui sont des silicates anhydres

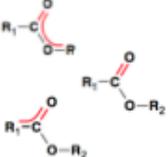
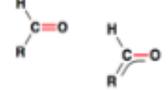
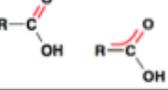
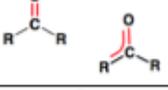
Fonction	Groupe	Formule brute	Mode	Structure	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Aromatique	Hydrure	CH	Etirement CH		3030
Aliphatique	Méthyle	CH ₃	Etirement asymétrique		2950
	Méthylène	CH ₂	Etirement asymétrique		2930
	Hydrure	CH	Etirement		2890
	Méthyle	CH ₃	Etirement symétrique		2870
	Méthylène	CH ₂	Etirement symétrique		2850
Ester	Oxycarbonyl	CO ₂	Etirement CO		1735
Aldéhyde	Carbonyl	CO	Etirement CO		1790 à 1705
Acide carboxylique	Carboxyl	COOH	Etirement CO		1750 à 1690
Cétone	Carbonyl	CO	Etirement CO		1730 à 1650
Aromatique	Benzo	C ₆	Etirement du cycle		1600

FIGURE 3.9 – Liste des principaux modes vibrationnels d'intérêt, détectés en IR, de la matière organique.

typiquement présents dans des chondrites) et les phyllosilicates (qui sont des silicates hydratés présents majoritairement dans les chondrites carbonées de types 1 et 2) (e.g. Papike [1998]).

L'olivine a pour formule (X, Y)₂SiO₄ où X et Y peuvent être du Mg ou du Fe. Le pôle pur magnésien de l'olivine (Mg₂SiO₄) est la forstérite, le pôle pur ferreux (Fe₂SiO₄) est la fayalite. La figure (3.11) représente les spectres IR d'une olivine forstérite Fo92 (i.e. 92 % de forstérite et 8% de fayalite) et d'une olivine fayalite Fo01 (i.e. 1 % de forstérite et 99% de fayalite). On remarque que les bandes IR de l'olivine varient en fonction de sa composition chimique (la fayalite présente des bandes d'absorption décalées vers les plus bas nombres d'onde comparées à celles de

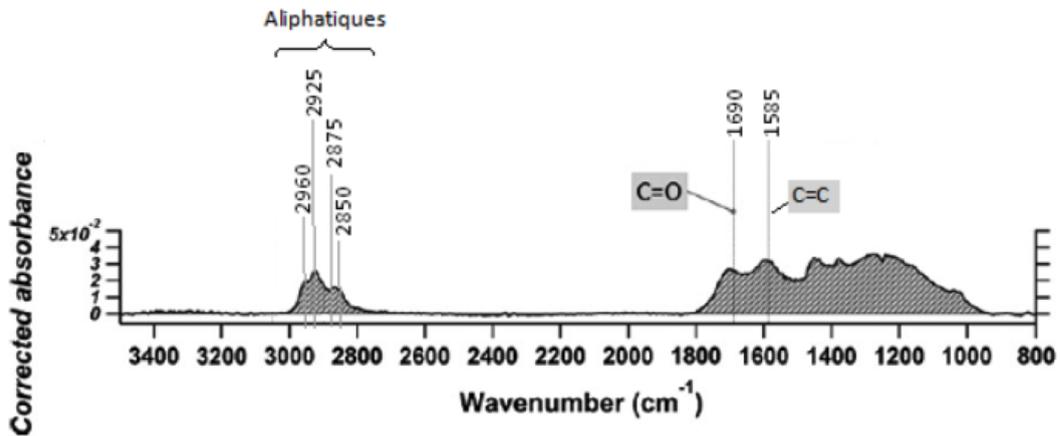


FIGURE 3.10 – Spectre IR d'IOM de Orgueil issu de Orthous-Daunay et al. [2013]. Ce spectre met en évidence la présence de matière organique aliphatique par les groupements CH_2 et CH_3 , de cétones ($\text{C}=\text{O}$) et de cycles aromatiques ($\text{C}=\text{C}$), au sein de l'échantillon.

la forstérite).

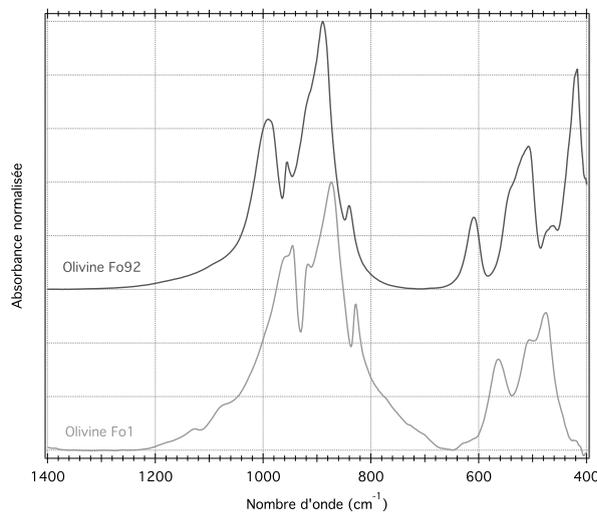


FIGURE 3.11 – Spectres IR, dans la gamme $1400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, d'une forstérite (Fo92) et d'une fayalite (Fo1), issus de Salisbury and Vergo [1991].

Le pyroxène a pour formule $(\text{X}, \text{Y})\text{Si}_2\text{O}_6$ où X peut être, entre autre, du Mg, du Fe ou du Ca. Le pôle pur magnésien du pyroxène (MgSiO_3) est l'enstatite, le pôle pur ferreux (FeSiO_3) est la ferrosilite et le pôle pur calcique (CaSiO_3) est la wollastonite. La figure (3.12) montre les spectres IR de l'enstatite et de la wollastonite. On remarque que la forme des bandes d'absorption est différente suivant la nature du cation (Mg^{2+} ou Ca^{2+}).

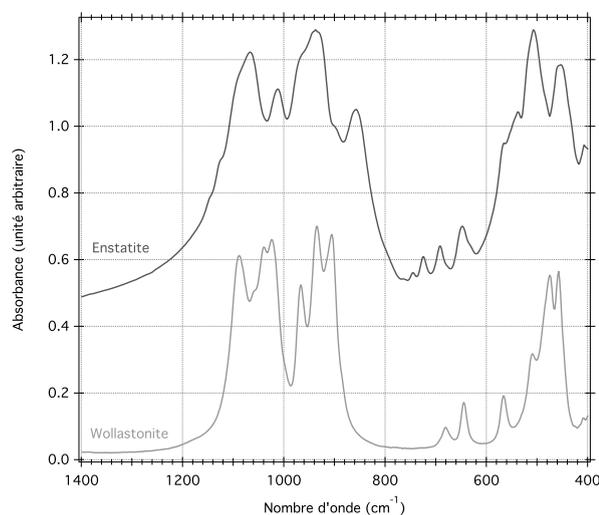


FIGURE 3.12 – Spectres IR, dans la gamme $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, de l'enstatite et de la wollastonite, issus de Salisbury and Vergo [1991].

Les olivines et les pyroxène sont dits "silicates anhydres", c'est à dire qu'ils ne contiennent pas de groupement -OH ou de molécule d'eau dans leur structure. Leurs spectres IR présentent une bande caractéristique autour de 1000 cm^{-1} large et composée de plusieurs pics.

Les phyllosilicates représentent une famille de silicates à feuillets (empilement de couches tétraédriques reliées à des couches octaédriques occupées par des atomes comme Al, Mg, Fe). Les phyllosilicates sont des silicates hydratés, dont la formation par l'altération aqueuse de silicates anhydres fait l'objet d'un consensus au sein de la communauté (e.g. Brearley [2006]). Le groupement -OH ainsi que des molécules d'eau H_2O peuvent s'insérer entre les feuillets. La figure (3.13) représente les spectres IR de trois phyllosilicates : une serpentine (l'antigorite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un talc $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$, et une smectite (la saponite $(\text{Ca}/2, \text{Na})_{0.33}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Les spectres IR des phyllosilicates présentent une bande fine autour de 1000 cm^{-1} due à l'étirement de la liaison Si-O. La présence du groupement OH se traduit par une bande autour de 3680 cm^{-1} . Une large bande entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'une bande de plus faible intensité à environ 1635 cm^{-1} , sont dues respectivement à l'étirement et au pliage des molécules d'eau insérées dans les feuillets des phyllosilicates.

Les cosmomatériaux peuvent également contenir des carbonates (e.g. calcite, dolomite, magnésite), tous caractérisés par la présence de l'ion CO_3^{2-} . Les carbonates sont principalement considérés comme d'origine secondaire dont la formation serait liée à l'altération aqueuse post-accrétion, mais une origine nébulaire est également discutée dans certains cas (e.g. Brearley [2006]). Ils se manifestent en IR principalement avec une bande autour de 1450 cm^{-1} due au mode de vibration ν_3 de la liaison C-O.

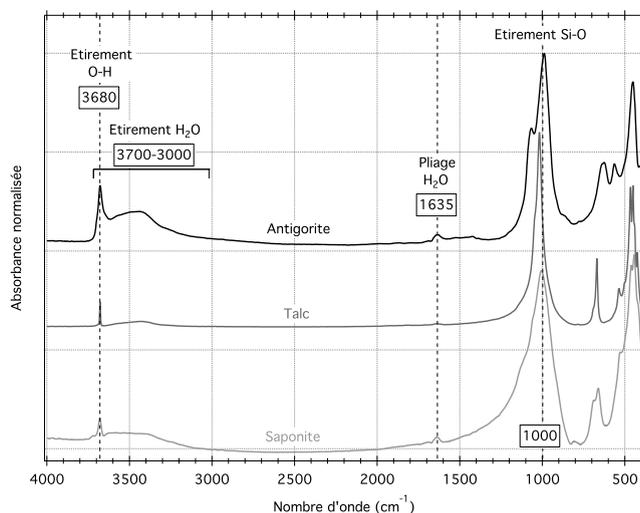


FIGURE 3.13 – Spectres IR, dans la gamme $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, de l'antigorite et du talc et de la saponite, issus de Salisbury and Vergo [1991].

3.2.4 Protocole expérimental

Les mesures spectrales ont été faites à l'IPAG, avec un microscope IR à transformée de Fourier BRUKER HYPERION 3000. Le faisceau IR passe dans un interféromètre de Michelson pour ensuite traverser l'échantillon. Le signal arrivant sur le détecteur est alors un interférogramme et le spectre est obtenu en faisant la transformée de Fourier de celui-ci. Le spectromètre est couplé à un microscope afin de pouvoir sélectionner la zone de l'échantillon à analyser. La figure (3.14) montre le schéma du principe du microscope IR utilisé, ainsi que le schéma de l'interféromètre de Michelson.

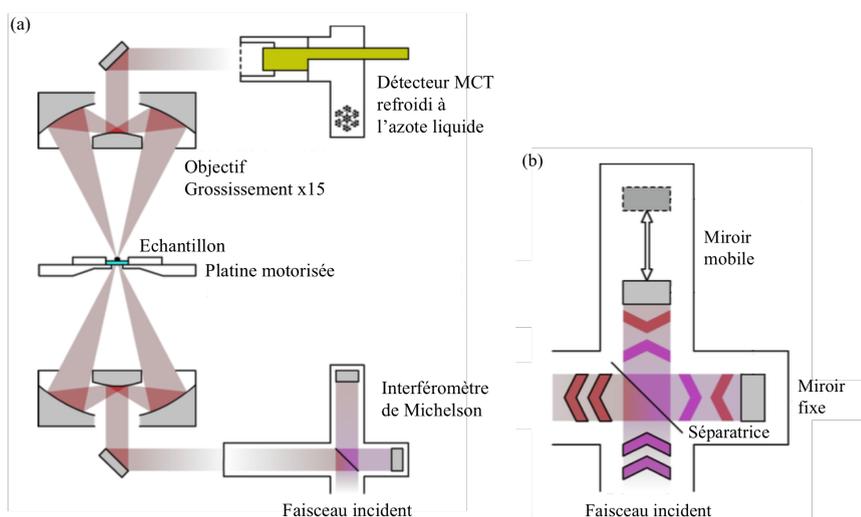


FIGURE 3.14 – (a) Principe du microscope IR BRUKER HYPERION 3000. (b) Principe de l'interféromètre de Michelson. Schémas tirés de Orthous-Daunay [2011].

Dans mon étude, le faisceau IR est focalisé avec un objectif x15 et la gamme spectrale s'étend de 4000 à 600 cm^{-1} . Le nombre de scans était typiquement pour chaque spectre de 400. Les spectres ont été acquis avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} avec un détecteur MCT refroidi avec de l'azote liquide. Avant chaque mesure, un background de référence est réalisé sur le substrat sur une zone proche de l'échantillon.

Les mesures IR ont été effectuées sur les AMMs écrasées décrites dans le chapitre précédent, ainsi que sur des grains écrasés de matrice des chondrites carbonées QUE 99177 (CR), Murchison (CM) et Orgueil (CI) pour comparaison. Lors d'une mesure IR, la taille analytique est ajustée en fonction de la taille et de la forme de l'échantillon écrasé. De plus, étant en transmission, ces mesures constituent une analyse globale puisque l'on sonde tout le volume de l'échantillon considéré. Afin d'étudier l'état d'hydratation des AMMs, chaque échantillon est placé dans une cellule environnementale (figure (3.15)) permettant l'acquisition des spectres IR sous vide ($P = 10^{-6}$ mbar) et avec un chauffage modéré ($T = 80$ °C). Le but est d'éliminer l'eau terrestre adsorbée et de ne visualiser que l'eau structurale des échantillons (e.g. Beck et al. [2010]). Un spectre IR d'une Fg acquis à l'air et un spectre IR du même échantillon sous cellule sont représentés sur la figure (3.16) où l'on voit la nette diminution de l'intensité de la bande de l'eau entre 3700 et 3000 cm^{-1} .

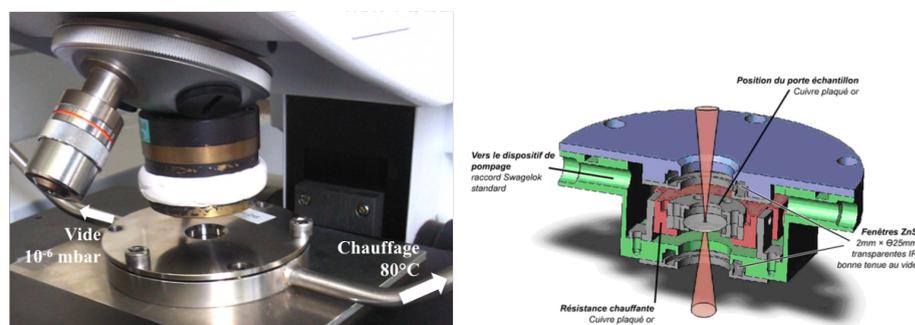


FIGURE 3.15 – Cellule environnementale, où sont placés les échantillons lors d'une mesure IR, reliée à une pompe turbomoléculaire et à un chauffage. Pour permettre l'acquisition des mesures, le cellule est dotée de deux fenêtr en ZnS, matériau ayant une bonne transmission en IR. Le schéma de la cellule à droite est issu de Orthous-Daunay [2011].

3.2.5 Protocole analytique

Une première analyse fut d'étudier l'abondance relative de matière organique aliphatique par rapport à l'abondance en silicates au sein d'un échantillon. Pour cela, j'ai choisi de calculer l'absorbance intégrée du massif aliphatique (autour de 2900 cm^{-1}) par rapport à l'absorbance intégrée de la bande des silicates (autour de 1000 cm^{-1}) : $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$. L'absorbance intégrée $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ a été mesurée

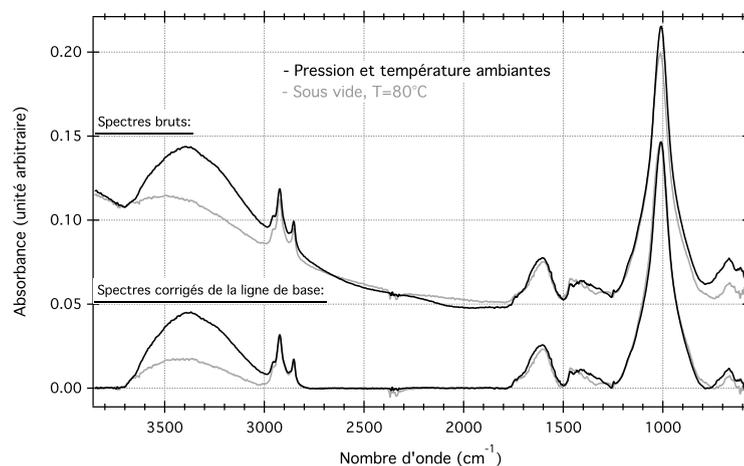


FIGURE 3.16 – Spectres IR obtenus sur une Fg-AMM à l'air ambiant (en noir) et sous vide (avec $P = 10^{-6}$ mbar) avec un chauffage de 80 °C (en gris). Les spectres bruts ainsi que les spectres corrigés de la ligne de base sont représentés.

en appliquant au spectre IR une correction de ligne de base locale, typiquement entre 3400 et 2400 cm^{-1} (figure (3.17) (a)). L'absorbance intégrée de la bande des silicates a également été mesurée après avoir corrigé le spectre IR localement entre 2000 et 600 cm^{-1} (figure (3.17) (b)).

J'ai également déterminé le rapport d'intensités CH_2/CH_3 en appliquant la même correction de ligne de base locale autour des bandes des aliphatiques et en mesurant l'intensité maximale de chaque pic correspondant aux étirements asymétriques des groupes CH_2 et CH_3 ($I(\text{CH}_2)$ et $I(\text{CH}_3)$ à environ 2930 et 2950 cm^{-1} respectivement) (figure (3.17) (a)). Ce rapport permet de caractériser la matière organique aliphatique d'un échantillon. Il nous renseigne sur la longueur des chaînes aliphatiques et leur ramification : plus le rapport CH_2/CH_3 est faible, plus les chaînes aliphatiques sont ramifiées ou courtes.

Dans l'estimation de ces deux rapports : $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ et CH_2/CH_3 , la principale source d'incertitude est liée à la correction locale de la ligne de base. Cette incertitude a été estimée en appliquant le protocole analytique permettant la détermination de ces deux rapports plusieurs fois pour un même échantillon. Elle est d'environ 15 % pour le rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ et d'environ 5 % pour le rapport CH_2/CH_3 . Il faut bien noter que cette étude est une évaluation relative et reste qualitative car ni les ajustements des bandes ni les sections efficaces d'absorption des différents composants n'ont été pris en compte. Cependant, une telle approche, bien que simple, est suffisamment robuste pour mettre en évidence des différences entre les échantillons.

Dans un second temps, afin de pouvoir représenter et comparer les spectres IR de chaque échantillon étudié, une ligne de base "spline" a été soustraite sur tout le spectre IR d'un même échantillon avec des ancrages sur les régions spectrales dépourvues de fortes bandes d'absorption. Deux spectres IR avant et après correction de la ligne de base sont représentés sur la figure (3.16). Les spectres corrigés de la ligne de base ont ensuite été normalisés par rapport à l'intensité maximale de la

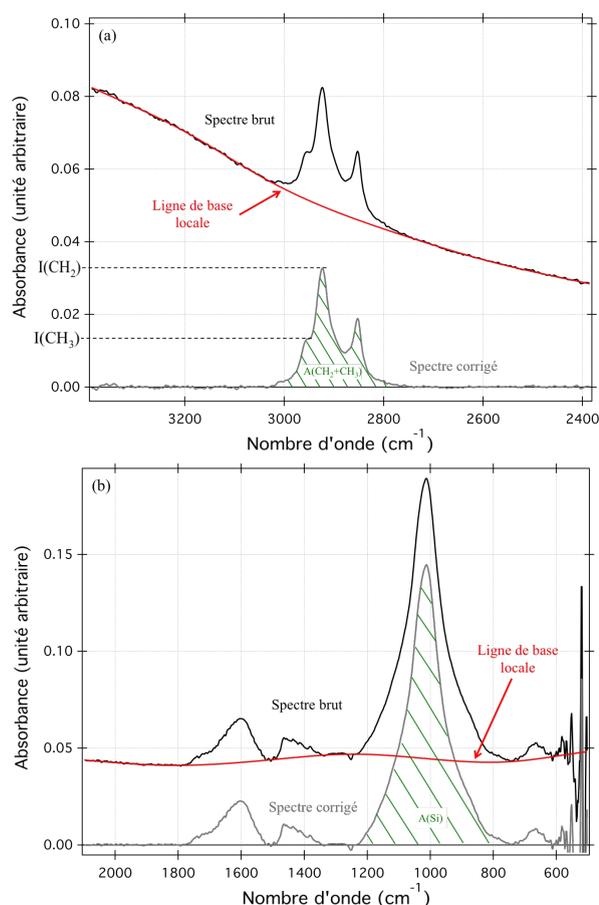


FIGURE 3.17 – *Spectre IR brut d'une Fg-AMM, ligne de base locale et spectre IR corrigé après soustraction de la ligne de base locale (a) autour des bandes des aliphatiques et (b) autour de la bande des silicates. Cette analyse permet d'obtenir (a) l'air du massif aliphatiques $A(CH_2 + CH_3)$ (zone hachurée en vert) ainsi que les intensités aux pics $I(CH_2)$ et $I(CH_3)$ (pointillés) et (b) l'air de la bande des silicates $A(Si)$ (achurée en vert).*

bande des silicates autour de 1000 cm^{-1} .

3.3 La NanoSIMS

L'objectif, dans le cadre de ma thèse, a été de mesurer les rapports isotopiques du carbone et de l'azote (respectivement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), contenus dans la matière organique des AMMs, en bulk (valeur moyenne sur la matrice) et d'identifier d'éventuelles anomalies isotopiques locales appelées hotspots et coldspots. Jusqu'à maintenant dans la littérature, seules des analyses isotopiques en C et N sur des UCAMMs sont reportées (Dartois et al. [2013], Bardin [2015]). Ce travail est donc un travail exploratoire.

Durant ma thèse j'ai eu la chance d'avoir accès à deux NanoSIMS-50L lors de deux campagnes de mesures : 5 jours à Open University à Milton Keynes (UK)

avec Dr. Ian Franchi (programme Europlanet) et 10 jours à Washington University à Saint-Louis (Missouri, USA) avec Dr. Frank Gyngard. Durant ces deux sessions je n'ai eu qu'un rôle d'observatrice tout en essayant de contribuer au maximum aux mesures. Ci-dessous sont donc uniquement données quelques informations générales sur la méthode.

3.3.1 Principe général

La NanoSIMS (Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire à l'échelle Nanométrique) est une technique d'analyse de surface qui permet d'accéder à la composition élémentaire et isotopique d'un échantillon. Cette technique consiste à bombarder la zone de l'échantillon à analyser avec un faisceau primaire d'ions (ici Cs^+). La partie superficielle de l'échantillon (quelques nm) est alors pulvérisée ce qui conduit à une ionisation de la matière et donc à la production d'ions secondaires. Ces ions secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse qui trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Un schéma décrivant le fonctionnement de la NanoSIMS est représenté sur la figure (3.18).

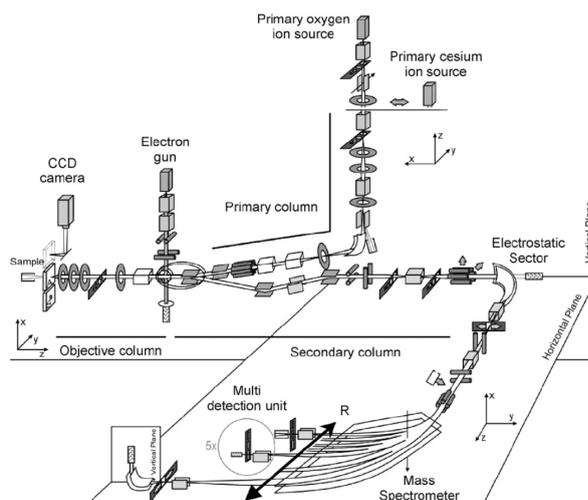


FIGURE 3.18 – *Principe de fonctionnement de la NanoSIMS. On peut voir en particulier la source d'ions primaires dans la colonne primaire ; l'échantillon, la caméra (pour visualisation de la zone à analyser) et le canon à électrons (qui permet de compenser l'accumulation de charges positives due à la source Cs^+) dans la colonne objective ; le secteur électrostatique (qui trie les ions en fonction de leur énergie) et le spectromètre de masse magnétique dans la colonne secondaire.*

3.3.2 Protocole expérimental

Les mesures NanoSIMS ont été réalisées sur une série de 18 AMMs écrasées (6 à Open University et 12 à Washington University). Cette technique d'analyse étant destructive, les AMMs analysées avaient déjà été préalablement caractérisées par

spectroscopies Raman et IR. Le choix des AMMs à analyser a été contraint par leur type textural (en priorité des Fgs), mais également la qualité de l'écrasement de l'échantillon (l'échantillon ne doit pas être ni trop fin ni trop éparse). Les échantillons écrasés sur une fenêtre en diamant ont été au préalable placés dans le support métallique (décrit dans le chapitre 2 §(2.2.2.4)) adapté à la nanoSIMS.

Durant les mesures, les échantillons préalablement dorés sont placés dans un vide très poussé ($< 10^{-7}$ Torr). Les différents éléments analysés étaient : 1) $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$ et ^{16}O à Open University ; et 2) ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ et ^{28}Si à Washington University. La taille d'analyse variait en fonction de l'échantillon entre 10×10 et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. L'intensité du faisceau était réglée entre 0.56 et 2 pA (choisie pour avoir un nombre suffisant de coups sur les détecteurs) donnant une résolution spatiale comprise entre 125 et 300 nm (d'après les opérateurs). Avant chaque analyse, un *pre-sputtering* est réalisé pour éliminer la couche d'or sur la zone à analyser. Au cours des mesures, l'e-Gun n'a pas été systématiquement utilisé à Open University et il n'a pas été utilisé à Washington University. Les analyses étaient effectuées en multi-collection. Pour augmenter la statistique des résultats, les mesures ont été effectuées sur plusieurs cycles. Le nombre de cycles était ajusté en fonction de l'élément comportant le moins de coups. Typiquement 30 cycles minimum pour chaque analyse ont été effectués. Des mesures ont également été réalisées (normalement à chaque début de journée) sur plusieurs standards (HBOt à Open University et SiC à Washington University) pour lesquels les rapport isotopiques en C et N sont connus, afin de corriger nos valeurs du fractionnement instrumental (IMF).

3.3.3 Protocole analytique

Les données ont été traitées avec le logiciel L'Image. Dans un premier temps, pour chaque mesure, il faut sélectionner seulement les cycles pour lesquels les rapports isotopiques sont stables (ils sont souvent instables en début de mesure, quand l'or n'a pas été complètement enlevé lors du "pre-sputtering"). On applique ensuite un masque sur les zones où le signal est inférieur à 5 %, ce qui permet d'enlever les gros minéraux et de s'affranchir des effets topographiques. Les rapports isotopiques mesurés sont ensuite re-calculés en prenant en compte le fractionnement instrumental. Dans la suite du manuscrit, les rapport isotopiques seront donnés en notation delta $\delta^{13}\text{C}$ (‰) et $\delta^{15}\text{N}$ (‰) correspondant à :

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{mesure}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta^{15}\text{N} = \left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{mesure}}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000$$

où $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{ref}}$ et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{ref}}$ sont les valeurs isotopiques de référence (fossile Pee Dee Belemnite pour le carbone et atmosphère terrestre pour l'azote) respectivement égales à 0.0112372 et 0.00367647.

Chapitre 4

AMMs vs. chondrites carbonées : une comparaison basée sur la matière organique et l'état d'hydratation

Sommaire

4.1 Etude de la matière organique polyaromatique par spectroscopie Raman	58
4.1.1 Une abondance variable de matière organique polyaromatique	58
4.1.2 Variabilité du fond de fluorescence des spectres Raman	66
4.1.3 Variabilité de l'oxydation des échantillons	69
4.1.4 Corrélation entre l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique, le fond de fluorescence, l'oxydation et le type textural des AMMs	70
4.1.5 Une structure variable de la matière organique polyaromatique	71
4.2 Etude de l'état d'hydratation et de la matière organique aliphatique par spectroscopie IR	80
4.2.1 Une minéralogie et un état d'hydratation variables	80
4.2.2 Variabilité des caractéristiques IR de la matière organique	83
4.3 Etude de la composition isotopique du carbone et de l'azote des AMMs	91
4.3.1 Variabilité de la composition isotopique parmi les Fgs	91
4.3.2 Comparaison aux chondrites et aux IDPs	94
4.4 Discussion	95
4.4.1 L'absence des bandes de la matière organique polyaromatique en spectroscopie Raman pour certaines AMMs	95
4.4.2 Matière organique et minéralogie des AMMs : processus tertiaires vs. caractéristiques primitives	96
4.4.3 L'effet potentiel de l'irradiation dans l'espace sur les micrométéorites	102

4.4.4	AMMs de la collection CONCORDIA : des échantillons différents des chondrites	104
4.5	Conclusion	106

Dans ce chapitre seront successivement présentés les résultats obtenus grâce aux différentes techniques analytiques utilisées (Raman, IR et NanoSIMS), sur la série d'AMMs ainsi que sur les chondrites carbonées considérées. Une première partie sera consacrée à la description des résultats obtenus par spectroscopie Raman sur la matière organique polyaromatique des échantillons. L'étude de la matière organique aliphatique ainsi que de l'état d'hydratation des échantillons par spectroscopie IR sera présentée dans un deuxième temps. Enfin, les compositions isotopiques du carbone et de l'azote des AMMs obtenues par NanoSIMS seront exposées. Les différents résultats seront ensuite discutés dans une 4^{ème} partie.

Une partie des résultats obtenus en Raman et IR a fait l'objet d'un papier : Battandier et al. [2018] (voir annexe A).

4.1 Etude de la matière organique polyaromatique par spectroscopie Raman

Les mesures par spectroscopie Raman se sont déroulées en deux grandes étapes. Premièrement, elles ont été réalisées sur les 58 AMMs "brutes" (non écrasées). Parmi elles, 4 avaient déjà été mesurées par Dobrică et al. [2011] (les deux Fgs DC06-09-74 et DC06-09-194, la Fg-Sc DC06-09-193, et la Sc DC06-09-21). Pour que mes résultats soient cohérents entre eux, les spectres de ces 4 AMMs obtenus par Dobrică et al. [2011] ont été à nouveau analysés dans le présent travail. Deuxièmement, j'ai caractérisé à nouveau par spectroscopie Raman les 31 AMMs spécifiquement écrasées (voir tableau (4.1)). Les mesures par spectroscopie Raman (sur échantillons bruts comme sur échantillons écrasés) ont été réalisées puis analysées selon les conditions expérimentales et le protocole analytique décrits dans le chapitre 3 (sections §(3.1.3) et §(3.1.4)).

Cette partie décrira les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur ces AMMs. Une comparaison entre les différents types texturaux d'AMMs et entre les AMMs et les chondrites carbonées sera effectuée pour chaque critère d'analyse : amplitude, rapport signal sur bruit et paramètres spectraux des bandes de la matière organique polyaromatique, intensité du fond de fluorescence des spectres et oxydation des échantillons.

4.1.1 Une abondance variable de matière organique polyaromatique

4.1.1.1 Parmi les différents types texturaux d'AMMs

Parmi les 58 AMMs brutes (non écrasées) analysées, 38/58 ont des spectres Raman qui présentent les bandes D et G de la matière organique polyaromatique (figure (4.1) (a)) : 29/40 Fgs (soit 73 %), 6/12 Fg-Scs (soit 50 %), 1/1 Sc (soit 100%) et 2/5 CSs (soit 40 %). La proportion de micrométéorites dans laquelle la matière

organique a été détectée est nettement supérieure pour les AMMs non fondues (Fgs) en comparaison aux AMMs plus ou moins fondues (Fg-Scs, Sc et CSs). Malgré une plus faible quantité de micrométéorites partiellement ou totalement fondues étudiées, il semble y avoir une tendance entre le type textural et la présence de matière organique polyaromatique : la proportion d'AMMs caractérisées par la présence de matière organique polyaromatique est plus faible parmi celles dont la texture reflète un épisode de chauffage atmosphérique, en accord avec Dobrică et al. [2011]. En revanche, contrairement à ce qui a précédemment été montré par Dobrică et al. [2011], les CSs, qui sont des particules totalement fondues d'après leur texture, ne sont pas systématiquement dépourvues de matière organique polyaromatique. Les spectres Raman ne présentant pas les bandes D et G sont soit dominés par un fort fond de fluorescence (masquant potentiellement les signatures Raman), soit par une bande autour de 680 cm^{-1} reflétant la présence d'oxydes. La figure (4.1) montre des spectres Raman : (a) avec les bandes D et G, (b) avec un fort fond de fluorescence et (c) avec une bande d'oxydes.

Parmi les 38 AMMs attestant la présence de matière organique polyaromatique, 26 (22 Fgs, 3 Fg-Scs et 1 Sc) ont été sélectionnées pour être écrasées, puis, ont à nouveau été analysées par spectroscopie Raman. 5 AMMs Fgs (DC06-09-33, DC06-09-61, DC06-09-82, DC06-09-181 et DC06-09-201), qui ne présentaient pas les bandes D et G sur leurs spectres Raman lorsque ceux-ci avaient été réalisés sur échantillons bruts, ont également été écrasées dans le but de voir si l'écrasement permettrait de révéler de la matière organique polyaromatique au sein de ces échantillons (voir §(4.1.1.3)).

Le bilan des AMMs en terme de présence des bandes D et G, sur échantillons bruts et écrasés, est présenté dans le tableau (4.1).

Bien que les abondances absolues de matière organique ne puissent pas être quantitativement déduites directement des spectres Raman, les conditions expérimentales et analytiques étant constantes pour chaque AMM et la spectroscopie Raman étant une analyse de surface pour les échantillons sombres et riches en matière carbonée, l'amplitude ainsi que le rapport signal sur bruit des spectres Raman reflètent l'abondance relative de la matière carbonée polyaromatique d'un échantillon à l'autre.

Afin de quantifier l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique indépendamment du fond de fluorescence, j'ai mesuré l'amplitude de la bande G (Amp_G) à partir de la ligne de base linéaire comme montré sur la figure (4.2) (a). Amp_G a été mesurée sur tous les spectres analytiquement exploitables (i.e. où l'ajustement LBWF a pu être réalisé) 1) des AMMs brutes contenant de la matière organique polyaromatique ainsi que 2) des AMMs écrasées (tableau (4.2)). Pour les mesures réalisées sur AMMs brutes comme sur AMMs écrasées, la figure (4.2) (b) montre une grande dispersion des valeurs moyennes pour les AMMs non fondues (Fgs) contrairement aux AMMs partiellement fondues Fg-Scs. Ce résultat est toutefois à modérer car le nombre de Fgs étudiées est bien supérieur au nombre de Fg-Scs. De plus, en moyenne les Fgs ont des bandes de la matière organique polyaromatique nettement plus amples que les Fg-Scs, la Sc et la CS (figure (4.2)).

Pour les Fgs brutes étudiées il y a une variabilité du rapport signal sur bruit de leurs spectres Raman d'un échantillon à l'autre, contrairement aux Fg-Scs où

Nom de l'échantillon	D et G sur échantillon brut	Préparation	D et G sur échantillon écrasé
<i>Fgs</i>			
DC06-09-33	Non	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-54	Oui	Brut + écrasé sur germanium	Oui
DC06-09-61	Non	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-74	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-80	Non	Brut	-
DC06-09-82	Non	Brut + écrasé sur diamant	Non
DC06-09-83	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-110	Oui	Brut + écrasé sur germanium	Oui
DC06-09-144	Non	Brut	-
DC06-09-157	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-158	Oui	Brut + écrasé sur germanium	Oui
DC06-09-164	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-181	Non	Brut + écrasé sur diamant	Non
DC06-09-187	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-194	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Non
DC06-09-201	Non	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-09-221	Non	Brut	-
DC06-09-248	Oui	Brut + écrasé sur germanium	Oui
DC06-11-58	Oui	Brut	-
DC06-11-70	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-11-83	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC06-11-93	Oui	Brut	-
DC06-11-95	Oui	Brut	-
DC16-11-75	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-119	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-141	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-148	Non	Brut	-
DC16-14-153	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-166	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-175	Non	Brut	-
DC16-14-184	Non	Brut	-
DC16-14-229	Oui	Brut	-
DC16-14-267	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-270	Oui	Brut	-
DC16-14-281	Oui	Brut	-
DC16-14-294	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-295	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-296	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-304	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-311	Oui	Brut	-
<i>Fg-Scs</i>			
DC06-09-8	Non	Brut	-
DC06-09-36	Non	Brut	-
DC06-09-51	Non	Brut	-
DC06-09-70	Non	Brut	-
DC06-09-109	Non	Brut	-
DC06-09-116	Oui	Brut	-
DC06-09-123	Oui	Brut	-
DC06-09-153	Oui	Brut	-
DC06-09-173	Non	Brut	-
DC06-09-193	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-237	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
DC16-14-255	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
<i>Sc</i>			
DC06-09-21	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Non
<i>CSs</i>			
DC06-07-450	Oui	Brut	-
DC06-07-451	Non	Brut	-
DC06-07-452	Non	Brut	-
DC06-07-453	Non	Brut	-
DC06-07-454	Oui	Brut	-
<i>Chondrites carbonées</i>			
Murchison	Oui	Brut + écrasé sur diamant	Oui
QUE 99177	-	écrasé sur diamant	Oui
Orgueil	-	écrasé sur diamant	Oui

TABLE 4.1 – Tableau répertoriant les 58 AMMs (ainsi que 3 chondrites carbonées) étudiées en indiquant 1) les échantillons qui présentaient les bandes D et G sur leurs spectres Raman lorsque l'échantillon était encore brut, 2) les AMMs sélectionnées pour l'écrasement, et 3) les échantillons présentant les bandes D et G après écrasement.

ce rapport est plus homogène (figure (4.3)). Malgré cette variabilité, le rapport signal sur bruit des spectres Raman acquis sur échantillons bruts est en général bien meilleur pour les Fgs que pour les AMMs partiellement et totalement fondues (figure (4.3)). Cette variabilité parmi les Fgs et cette tendance entre les Fgs et Fg-Scs est également vraie pour les AMMs écrasées.

Nom de l'échantillon	Amp _G (1σ)				Intensité de la fluorescence (1σ)				Oxydation
	n	Ech. bruts	n	Ech. écrasés	n	Ech. bruts	n	Ech. écrasés	
<i>Fgs</i>									
DC06-09-33	-	-	5	256 (60)	-	-	5	209 (38)	Non
DC06-09-54	3	231 (150)	-	-	7	130 (19)	5	439 (245)	Oui
DC06-09-61	-	-	2	216 (0)	-	-	3	347 (347)	Non
DC06-09-74	1	143	2	1615 (355)	3	160 (56)	4	2106 (484)	Non
DC06-09-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-83	7	1361 (218)	4	1767 (434)	7	2371 (152)	4	5022 (1433)	Non
DC06-09-110	5	364 (174)	-	-	9	588 (233)	3	489 (149)	Non
DC06-09-144	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-157	9	1871 (533)	5	2759 (759)	9	1932 (898)	5	3895 (1177)	Non
DC06-09-158	8	666 (307)	4	1189 (496)	8	866 (1164)	4	711 (100)	Non
DC06-09-164	10	644 (196)	4	2041 (665)	10	1946 (627)	4	4531 (1827)	Non
DC06-09-181	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-187	8	285 (82)	4	1039 (272)	10	507 (219)	4	1595 (802)	Oui
DC06-09-194	6	254 (53)	-	-	8	380 (207)	-	-	Oui
DC06-09-201	-	-	4	336 (119)	-	-	4	524 (165)	Oui
DC06-09-221	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-248	8	307 (181)	4	416 (128)	9	469 (149)	4	465 (72)	Oui
DC06-11-58	3	162 (70)	-	-	5	277 (233)	-	-	Oui
DC06-11-70	5	882 (156)	5	1619 (361)	5	855 (530)	5	1098 (497)	Oui
DC06-11-83	3	398 (133)	5	992 (203)	5	639 (314)	5	886 (100)	Oui
DC06-11-93	-	-	-	-	5	2029 (750)	-	-	Oui
DC06-11-95	-	-	-	-	4	3395 (2922)	-	-	Oui
DC16-11-75	5	211 (115)	5	180 (100)	5	134 (17)	5	131 (18)	Oui
DC16-14-119	2	269 (65)	5	596 (149)	5	449 (139)	5	264 (20)	Oui
DC16-14-141	1	1201	2	1512 (165)	5	9348 (4670)	3	7946 (531)	Non
DC16-14-148	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC16-14-153	2	598 (154)	4	553 (91)	5	1695 (332)	5	961 (520)	Oui
DC16-14-166	3	289 (109)	1	230	4	748 (285)	3	838 (452)	Oui
DC16-14-175	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC16-14-184	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC16-14-229	-	-	-	-	5	2857 (2143)	-	-	Non
DC16-14-267	5	412 (67)	5	374 (132)	5	416 (102)	6	666 (525)	Oui
DC16-14-270	-	-	-	-	5	625 (217)	-	-	Oui
DC16-14-281	-	-	-	-	5	1133	-	-	Oui
DC16-14-294	4	222 (53)	5	459 (33)	5	389 (113)	5	369 (66)	Oui
DC16-14-295	5	482 (259)	5	413 (209)	5	592 (407)	5	760 (756)	Non
DC16-14-296	2	360 (197)	5	378 (272)	5	668 (297)	6	534 (245)	Oui
DC16-14-304	5	442 (164)	4	539 (142)	5	369 (166)	5	479 (147)	Non
DC16-14-311	-	-	-	-	4	3580 (861)	-	-	Non
<i>Fg-Scs</i>									
DC06-09-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-109	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-116	21	140 (50)	-	-	24	219 (122)	-	-	Oui
DC06-09-123	-	-	-	-	5	113 (15)	-	-	Oui
DC06-09-153	12	139 (75)	-	-	14	157 (52)	-	-	Oui
DC06-09-173	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-09-193	5	87 (48)	4	568 (255)	8	92(25)	4	310 (31)	Oui
DC16-14-237	3	66 (28)	3	80 (9)	5	136 (39)	5	117 (22)	Oui
DC16-14-255	3	300 (41)	1	498	5	1166 (704)	5	945 (382)	Oui
<i>Sc</i>									
DC06-09-21	5	76 (12)	-	-	7	68 (13)	-	-	Oui
<i>CSs</i>									
DC06-07-450	-	-	-	-	4	171 (84)	-	-	Oui
DC06-07-451	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-07-452	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-07-453	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DC06-07-454	1	167	-	-	1	802	-	-	Non
<i>Chondrites carbonées</i>									
Murchison	3	613 (265)	17	1163 (395)	10	2911 (2160)	25	4678 (1424)	Non
QUE 99177	-	-	10	1566 (582)	-	-	23	8435 (5066)	Non
Orgueil	-	-	-	-	-	-	5	17729 (5529)	Non

TABLE 4.2 – Amplitude Amp_G moyenne de la bande G ; intensité moyenne du fond de fluorescence ; et présence ou non d'une bande due à la présence d'oxydes pour chaque échantillon. Amp_G a été mesurée sur les "n" spectres de chaque échantillon (brut et écrasé) où les bandes D et G ont pu être traitées analytiquement. L'intensité du fond de fluorescence a été mesurée sur l'ensemble des "n" spectres de chaque échantillon (brut ou écrasé) présentant les bandes D et G. Lorsque l'oxydation est notée comme "oui", cela signifie qu'un ou plusieurs spectres Raman de l'échantillon brut et/ou écrasé présentent une bande autour de 670-690 cm⁻¹.

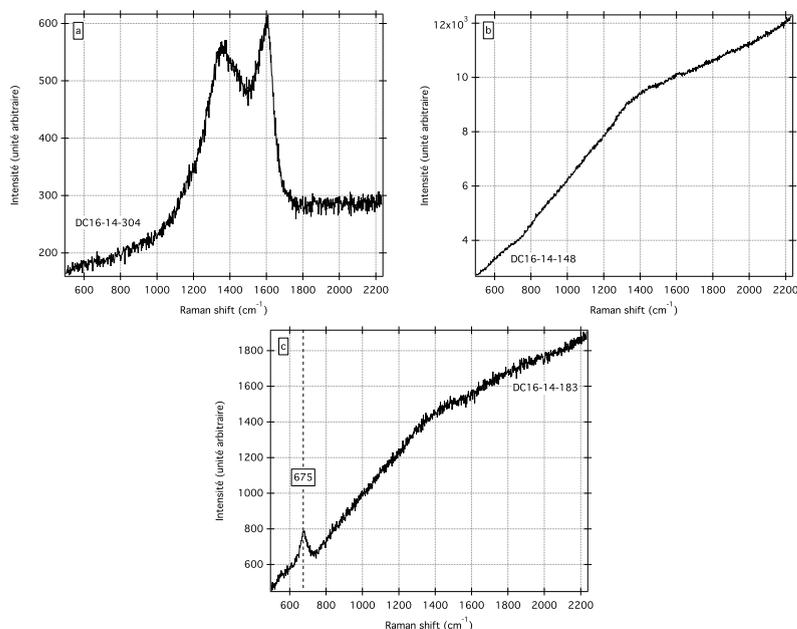


FIGURE 4.1 – Spectres Raman (a) de l’AMM DC16-14-304 avec les bandes D et G attestant la présence de matière carbonée polyaromatique, (b) de l’AMM DC16-14-148 dominé par un fort fond de fluorescence et (c) de l’AMM DC16-14-183 contenant une bande à 675 cm^{-1} due à la présence d’oxydes.

L’amplitude de la bande G et le rapport signal sur bruit des spectres Raman montrent que la quantité de matière organique polyaromatique parmi les Fgs ainsi qu’entre les différents types texturaux d’AMMs est clairement variable. Les Fgs sont celles qui en contiennent le plus en moyenne.

4.1.1.2 Abondance variable entre les AMMs et les chondrites carbonées

Afin de comparer les caractéristiques des bandes D et G de la matière organique polyaromatique des AMMs à celles de la matrice des chondrites carbonées, j’ai réalisé des spectres Raman sur des grains de matrice de : 1) Murchison (CM), grains non écrasés et 2) Murchison (CM), QUE 99177 (CR) et Orgueil (CI), grains écrasés. Les spectres Raman obtenus sur grains de matrice bruts ou écrasés présentent systématiquement les bandes D et G (voir tableau (4.1)). Les spectres d’Orgueil n’ont pas pu être ajustés, à cause d’un trop fort fond de fluorescence. L’obtention de spectres de qualité satisfaisante aurait nécessité soit l’extraction de l’IOM soit la modification des paramètres d’acquisition ; ce qui n’était pas justifié dans le cadre de ce travail.

La figure (4.2) (b), montre que l’amplitude de la bande G (mesurée sur échantillons bruts comme écrasés) des chondrites carbonées est nettement supérieure à celle des AMMs partiellement et totalement fondues (Fg-Scs, Sc et CS), et semble plus proche de celle des AMMs non fondues (Fgs). En moyenne, l’amplitude Amp_G des deux chondrites carbonées Murchison (CM) et QUE 99177 (CR) est tout de même supérieure à celle des Fgs. Néanmoins plusieurs AMMs Fgs ont des amplitudes

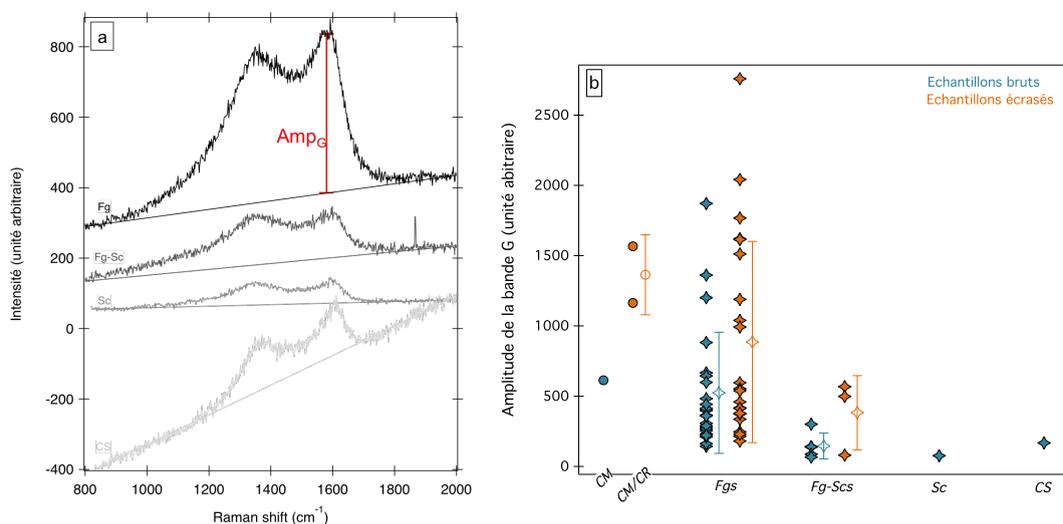


FIGURE 4.2 – (a) Spectres Raman représentatifs de l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique pour chaque type textural d'AMMs. Les spectres représentés ont été mesurés sur échantillons bruts. Pour une lecture plus claire du graphique, un offset a été appliqué sur les spectres. (b) Amplitude de la bande G en fonction du type textural des AMMs. Les symboles "pleins" représentent les valeurs moyennes de Amp_G obtenues pour chaque AMM (à partir de leurs différents spectres Raman). Les symboles "vides" représentent les amplitudes Amp_G moyennes obtenues pour chaque type textural à partir des valeurs moyennes individuelles de chaque AMM ; les barres d'erreur représentent la dispersion des ces valeurs à 1σ . Les points bleus correspondent aux valeurs obtenues sur AMMs brutes, les points oranges sur AMMs écrasées. Pour comparaison, les amplitudes Amp_G obtenues sur Murchison (CM) non écrasée et sur Murchison et QUE 99177 (CR) écrasées sont également représentées.

Amp_G plus grandes que les deux chondrites carbonées considérées, et certaines ont des bandes G au moins deux fois plus amples que les bandes G des chondrites carbonées (voir tableau (4.2)). En particulier pour les échantillons bruts, les Fgs DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-158, DC06-09-164, DC06-11-70 et DC16-14-141 ont une amplitude moyenne de la bande G supérieure à celle de Murchison non écrasée (tableau (4.2)). En ce qui concerne les échantillons écrasés, les Fgs DC06-09-74, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164 et DC06-11-70 ont une amplitude moyenne de la bande G supérieure à celles de Murchison et de QUE 99177 écrasées (et DC16-14-141 est proche de la valeur de QUE 99177) (tableau (4.2)).

Comme le montre la figure (4.3) (représentant des spectres Raman mesurés sur échantillons bruts), Murchison a des spectres Raman avec un rapport signal sur bruit meilleur que les Fg-Scs, la Sc et la CS étudiées. De plus, certaines Fgs (notamment DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-158 et DC16-14-141) ont des spectres Raman avec des rapport signal sur bruit meilleurs que ceux de Murchison. D'autres Fgs présentent des spectres Raman avec des rapport signal sur bruit moins bons ou comparables à ceux de Murchison.

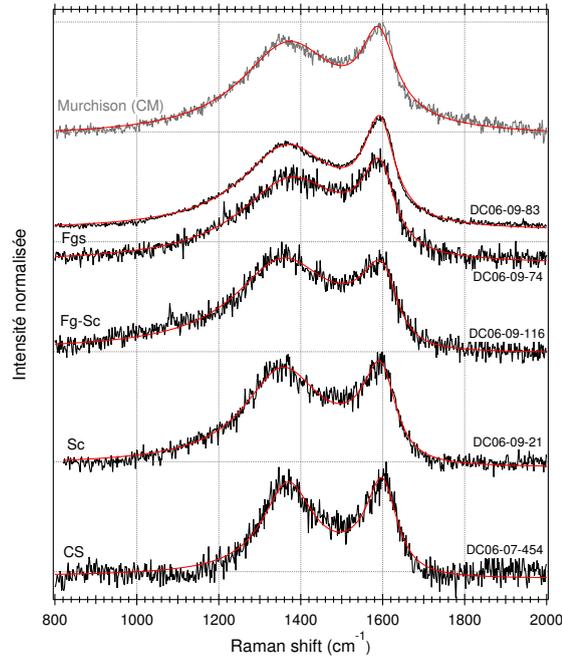


FIGURE 4.3 – *En noir, spectres Raman corrigés du fond de fluorescence et normalisés par rapport à l'intensité la plus grande entre les deux bandes D et G, représentatifs de chaque type textural d'AMMs, non écrasées, analysées. En rouge, ajustement LBWF. Pour les Fgs, il y a une variabilité des rapports signal sur bruit des spectres Raman entre différents échantillons. Les deux extrêmes en termes de rapport signal sur bruit sont donc représentés.*

4.1.1.3 Influence de la préparation des échantillons : bruts vs. écrasés

Les conditions expérimentales et le protocole analytique étant strictement les mêmes pour les mesures réalisées sur échantillons bruts et sur échantillons écrasés, une comparaison directe des résultats est possible. On remarque que pour une même classe d'échantillon l'amplitude de la bande G est en moyenne systématiquement supérieure pour les échantillons écrasés (figure (4.2) (b)). De plus, en regardant chaque échantillon individuellement (figure (4.4)), l'amplitude de la bande G est en général supérieure lorsque la mesure est réalisée sur l'échantillon écrasé. Comme le montre la figure (4.5) pour deux AMMs (1 Fg et 1 Fg-Sc), la qualité du rapport signal sur bruit des spectres Raman s'améliore en général quand l'échantillon est écrasé par rapport aux mesures réalisées sur l'échantillon encore brut. L'écrasement de grains semble donc procurer des spectres Raman de meilleure qualité (bandes D et G plus amples et meilleur rapport signal sur bruit).

5 Fgs qui ne présentaient pas les bandes D et G de la matière organique polyaromatique lorsqu'elles étaient encore non écrasées, ont été écrasées sur des fenêtres en diamant (voir tableau (4.1)). Parmi elles, 3 (DC06-09-33, DC06-09-61 et DC06-09-201) ont des spectres Raman qui présentent dorénavant des bandes D et G exploitables. Les spectres de DC06-09-82 contiennent les bandes D et G à peine visibles (de très faible intensité) et sont dominés par un fort fond de fluorescence ainsi que

par la bande du diamant à 1330 cm^{-1} . DC06-09-82 était donc possiblement trop fine après l'écrasement. DC06-09-181 a des spectres Raman sans les bandes D et G et dominés par un fort fond de fluorescence ou (cela dépend des spectres) une bande d'oxydes à environ 670 cm^{-1} .

Parmi les AMMs qui présentaient les bandes D et G lorsqu'elles n'étaient pas écrasées, 2 d'entre elles (la Fg DC06-09-194 et la Sc DC06-09-21) ont des spectres Raman sans les bandes D et G une fois écrasées (voir tableau (4.1)). Pour la première, son spectre Raman est saturé à cause d'un trop fort fond de fluorescence qui empêche de détecter ou non la présence de matière organique polyaromatique. Pour la Sc, son spectre Raman est dominé par la bande du diamant à 1330 cm^{-1} car l'échantillon était trop fin après l'écrasement.

Plus loin (§(4.1.5.4)), l'effet de la préparation des échantillons sur les paramètres spectraux, en prenant en compte la qualité des spectres Raman, sera discuté.

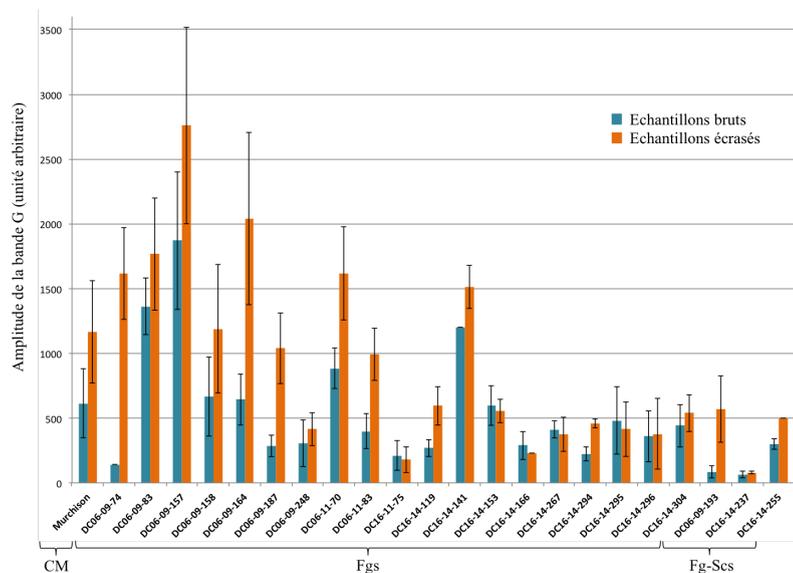


FIGURE 4.4 – Amplitude moyenne de la bande G mesurée pour chaque AMM individuelle (et Murchison) avant (en bleu) et après (en orange) écrasement. Les barres d'erreur représentent la dispersion des valeurs à 1σ mesurées sur les différents spectres Raman pris en compte pour chaque échantillon.

Cette première partie a permis de mettre en évidence une variabilité en terme d'abondance de matière organique polyaromatique : 1) entre les différents types texturaux d'AMMs, les Fgs étant les plus riches en général ; 2) entre les Fgs ; 3) entre les AMMs et les chondrites carbonées, avec notamment certaines Fgs (en particulier DC06-09-74, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-11-70 et DC16-14-141 si l'on considère l'amplitude de la bande G sur échantillons écrasés ainsi que le rapport signal sur bruit des spectres) semblant être plus riches que la matrice des chondrites carbonées étudiées ici Murchison (CM) et QUE 99177 (CR).

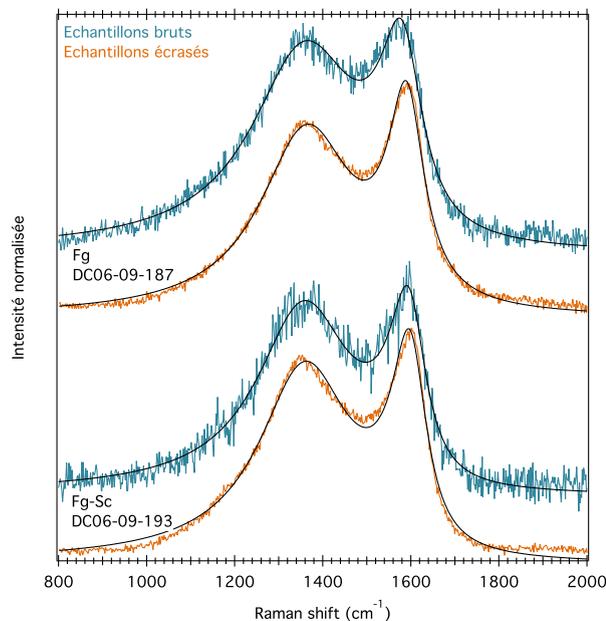


FIGURE 4.5 – Spectres Raman, corrigés du fond de fluorescence et normalisés par rapport à l'intensité de la bande G, d'une Fg et d'une Fg-Sc mesurés avant (en bleu) et après (en orange) écrasement. La courbe en noire correspond à l'ajustement LBWF.

4.1.2 Variabilité du fond de fluorescence des spectres Raman

Les spectres Raman des AMMs étudiées ont des fonds de fluorescence d'intensité variable. L'origine de cette fluorescence est peu connue. Elle pourrait être liée à la présence de minéraux fluorescents ou à une matière organique polyaromatique peu ordonnée avec des transitions électroniques correspondant à la longueur d'onde du laser (G. Montagnac, *comm. pers.*). Dans le but de quantifier et comparer le fond de fluorescence des spectres Raman des différents échantillons étudiés et déterminer s'il y a des variations systématiques, j'ai mesuré l'intensité des spectres à 1800 cm^{-1} comme montré sur la figure (4.6) (a). Ce nombre d'onde (1800 cm^{-1}) a été choisi arbitrairement : il permet d'avoir l'intensité du fond de fluorescence au niveau des bandes D et G sans être gêné par celles-ci. La mesure du fond de fluorescence a été réalisée sur les spectres Raman 1) des 38 AMMs brutes et 2) des 31 AMMs écrasées contenant les bandes D et G (tableaux (4.1) et (4.2)). Cette approche ne nécessitant pas d'ajustement numérique des bandes spectrales, la totalité des spectres Raman acquis pour ces AMMs a été considérée.

4.1.2.1 Fond de fluorescence variable parmi les différents types texturaux d'AMMs

Pour les AMMs brutes comme écrasées, la figure (4.6) (b) montre que l'intensité du fond de fluorescence est beaucoup plus variable pour les Fgs que pour les AMMs partiellement et totalement fondues. De plus, les Fgs ont en moyenne un fond de fluorescence plus intense que les Fg-Scs, la Sc et les CSs (figure (4.6) (a) et (b)).

Certaines Fgs ont en effet des fonds de fluorescence comparables aux Fg-Scs, à la Sc et aux CSs ; autour de 300 pour ces AMMs brutes comme écrasées (tableau (4.2)). En ce qui concerne les échantillons non écrasées, des Fgs, comme DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-93, DC06-09-95, DC16-14-141, DC16-14-153, DC16-14-229, DC16-14-311, ont des fonds de fluorescence beaucoup plus intenses que ceux des Fg-Scs, Sc et CSs pouvant aller jusqu'à presque 10 000 (tableau (4.2)). Pour les AMMs écrasées, les Fgs : DC06-09-74, DC06-09-83, DC06-09-164, DC06-09-187, DC06-11-70, DC16-14-141 et DC06-09-153 présentent des spectres Raman avec un fond de fluorescence moyen supérieur à ceux des Fg-Scs. Il semble donc y avoir corrélation entre l'intensité du fond de fluorescence des spectres Raman et le type textural, et donc l'échauffement atmosphérique, des AMMs étudiées. Des mesures en spectroscopie Raman effectuées à différents endroits sur Murchison confirment cette corrélation : plus les mesures sont réalisées près de la croûte de fusion de la météorite, plus la fluorescence des spectres Raman diminue.

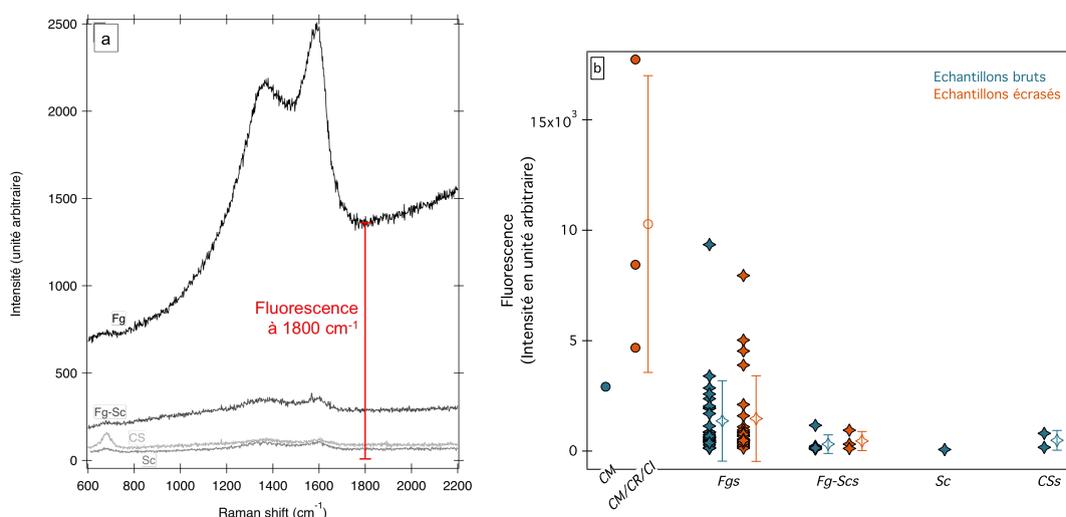


FIGURE 4.6 – (a) Spectres Raman représentatifs de la fluorescence moyenne des spectres Raman pour chaque type textural de micrométéorites. Les spectres représentés ont été mesurés sur échantillons bruts. (b) Fluorescence (intensité) prise à 1800 cm^{-1} en fonction du type textural des AMMs. Les symboles "pleins" représentent les valeurs moyennes de la fluorescence obtenues pour chaque AMM (à partir de leurs différents spectres Raman). Les symboles "vides" représentent la fluorescence moyenne obtenue pour chaque type textural à partir des valeurs moyennes individuelles de chaque AMM ; les barres d'erreur représentent la dispersion de ces valeurs à 1 σ . Les points bleus correspondent aux valeurs obtenues sur AMMs brutes, les points oranges sur AMMs écrasées. Pour comparaison, les valeurs de la fluorescence obtenues sur Murchison (CM) brute et sur Murchison, QUE 99177 (CR) et Orgueil (CI) écrasées sont également représentées.

4.1.2.2 Fond de fluorescence variable entre AMMs et chondrites carbonées

Afin de comparer l'intensité du fond de fluorescence des AMMs à celle de la matrice des chondrites carbonées, j'ai mesuré l'intensité à 1800 cm^{-1} des spectres Raman acquis sur 1) Murchison non écrasée et 2) Murchison, QUE 99177 et Orgueil écrasées (tableau (4.2)). Sur la figure (4.6) (b), nous pouvons voir que, en moyenne, l'intensité du fond de fluorescence est supérieure pour les chondrites carbonées étudiées que pour les Fgs. Néanmoins, pour les échantillons bruts, plusieurs Fgs (DC06-11-95, DC16-14-141, DC16-14-229 et DC16-14-311) ont des fonds de fluorescence supérieurs ou comparables à celui de Murchison. Pour les échantillons écrasés également, plusieurs Fgs (DC06-09-83, DC06-09-164 et DC16-14-141) ont des fluorescences avec une intensité comparable à celle de Murchison et de QUE 99177. Seule Orgueil se détache avec des spectres Raman ayant un fond de fluorescence de deux à trois fois plus intense que celui des deux autres chondrites carbonées étudiées.

4.1.2.3 Une moindre influence de la préparation des échantillons

Lorsque l'on compare, individuellement pour chaque échantillon, les spectres Raman acquis avant et après écrasement (figure (4.7)), on remarque que pour la plupart des échantillons l'intensité du fond de fluorescence est comparable. En tenant compte des barres d'erreur, quelques AMMs (DC06-09-74, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164 et DC06-09-187) ont tout de même des spectres Raman avec un fond de fluorescence en moyenne nettement plus intenses lorsque celles-ci sont écrasées. L'écrasement, néanmoins, ne semble pas influencer de manière significative l'intensité du fond de fluorescence.

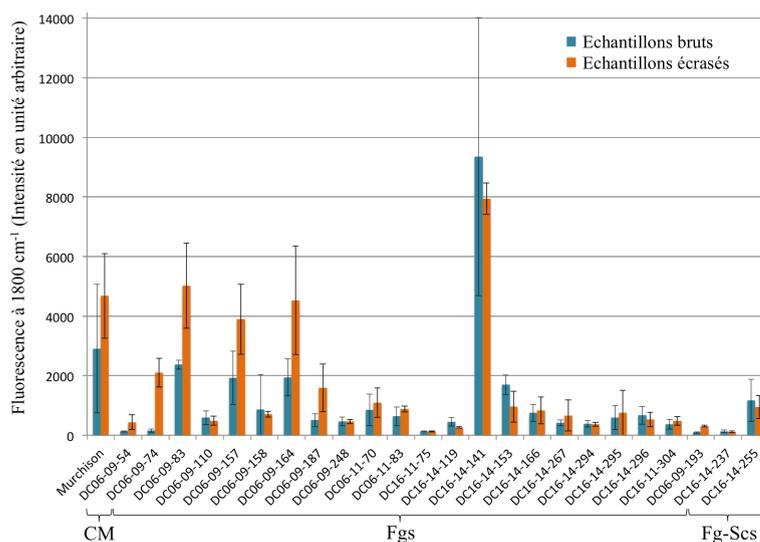


FIGURE 4.7 – Fluorescence moyenne mesurée pour chaque AMM individuelle (et Murchison) avant (en bleu) et après (en orange) écrasement. Les barres d'erreur représentent la dispersion des valeurs à 1σ mesurées sur les différents spectres Raman pour chaque échantillon.

4.1.3 Variabilité de l'oxydation des échantillons

Certaines AMMs étudiées, et même celles présentant les bandes D et G, ont des spectres Raman avec une bande autour de $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ montrant la présence d'oxydes au sein de ces échantillons. Parmi les AMMs, brutes ou écrasées, contenant de la matière organique polyaromatique, 19/32 Fgs (soit 59 %), 6/6 Fg-Scs (soit 100 %), 1/1 Sc (soit 100 %) et 1/2 CS (soit 50 %) ont des spectres Raman présentant la signature (plus ou moins intense) d'oxydes comme montré sur la figure (4.8). Malgré une plus faible quantité de particules partiellement fondues étudiées, les Fg-Scs et Sc semblent être préférentiellement oxydés. Ces oxydes peuvent être dus à une coquille partielle ou totale de magnétite (Fe_3O_4), plus ou moins bien cristallisée, formée durant l'entrée dans l'atmosphère des micrométéorites (e.g. Kurat et al. [1994], Toppani et al. [2001], Toppani and Libourel [2003], Genge et al. [2008]). Un spectre de magnétite est montré sur la figure (4.9). Il présente un pic principal à 670 cm^{-1} qui pourrait correspondre à la bande autour de $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ présente sur les spectres Raman des AMMs.

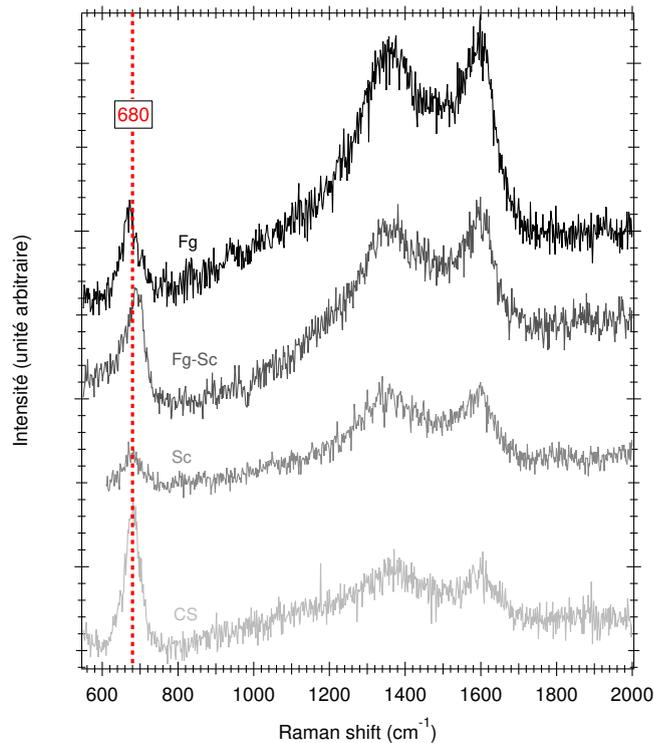


FIGURE 4.8 – Spectres Raman d'une Fg (DC06-09-54), d'une Fg-Sc (DC06-09-193), d'une Sc (DC06-09-21) et d'une CS (DC06-09-450) présentant une bande d'oxydes autour de 680 cm^{-1} . Les spectres ont subi un offset en intensité pour en faciliter la comparaison.

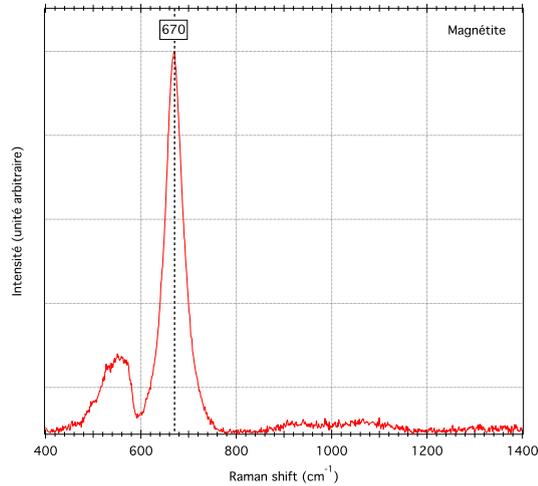


FIGURE 4.9 – Spectre Raman de magnétite (Fe_3O_4) collecté par le Laboratoire de Géologie de Lyon TPE - ENS de Lyon, avec une longueur d'onde du laser à 532 nm.

4.1.4 Corrélation entre l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique, le fond de fluorescence, l'oxydation et le type textural des AMMs

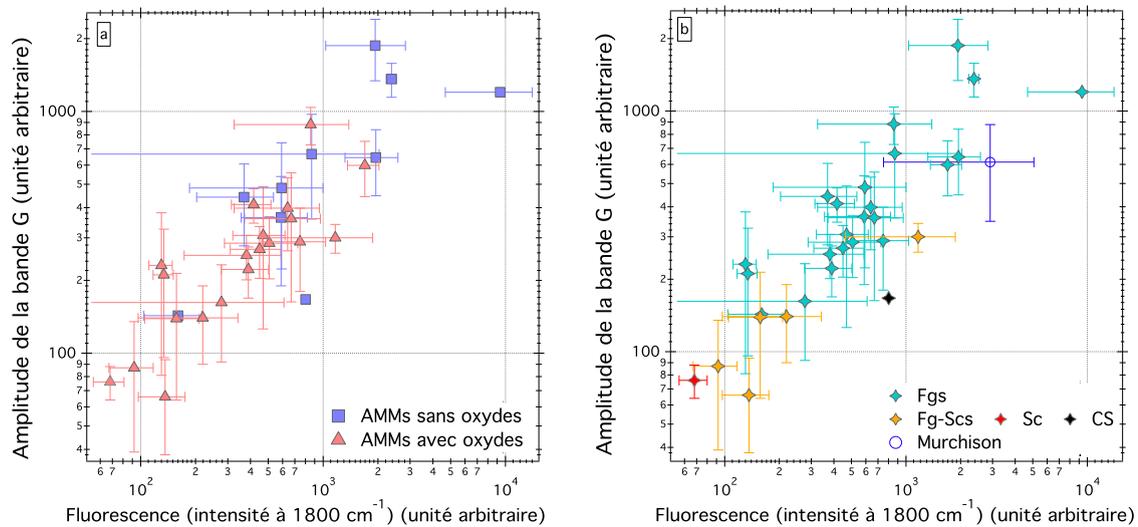


FIGURE 4.10 – Intensité de la bande G en fonction du fond de fluorescence (intensité prise à 1800 cm^{-1}) des spectres Raman acquis sur échantillons bruts. Les valeurs moyennes ainsi que la dispersion des valeurs à 1σ pour chaque échantillon sont représentées. Les axes sont représentés en échelle logarithmique. Le graphique (a) compare les AMMs avec une bande d'oxydes (figure (4.8)) et les AMMs ne présentant pas de marque d'oxydation sur leurs spectres Raman. Le graphique (b) compare les valeurs obtenues pour les différents types texturaux d'AMMs ainsi que pour Murchison.

Les différents résultats en spectroscopie Raman combinés montrent qu'il y a une corrélation entre 1) l'amplitude des bandes de la matière organique polyaromatique, 2) l'intensité du fond de fluorescence, 3) la présence ou non d'oxydes et 4) le type textural des AMMs. Premièrement, nous pouvons remarquer, sur la figure (4.10), qu'il y a une corrélation linéaire claire entre l'amplitude de la bande G et l'intensité du fond de fluorescence des spectres Raman des AMMs : plus l'intensité du fond de fluorescence est grande plus l'amplitude de la bande G est grande, et inversement, les AMMs avec une intensité du fond de fluorescence faible ont des bandes G de plus faible amplitude. De plus, sur la figure (4.10) (a), nous pouvons voir que les AMMs dont les spectres attestent la présence d'oxydes sont en général caractérisées par un fond de fluorescence et des bandes de la matière organique polyaromatique moins intenses que les AMMs ne présentant pas d'oxydes. Enfin, la figure (4.10) (b), montre que les échantillons non fondus (les Fgs et Murchison) ont en général un fond de fluorescence et des bandes de la matière organique polyaromatique plus intenses que les AMMs partiellement et totalement fondues (Fg-Scs, Sc et CS). Le chauffage subi lors de l'entrée dans l'atmosphère semble donc avoir des conséquences directement visibles en spectroscopie Raman : un échantillon ayant subi un chauffage significatif a tendance à être oxydé et à avoir des spectres Raman avec une intensité du fond de fluorescence et des bandes de la matière organique polyaromatique plus faible qu'un échantillon ayant moins chauffé. La simple analyse visuelle des spectres Raman permet donc d'identifier les échantillons les moins altérés par l'entrée atmosphérique.

4.1.5 Une structure variable de la matière organique polyaromatique

Comme vu dans le chapitre 3 §(3.1.2), la spectroscopie Raman est sensible à l'ordre structural de la matière organique polyaromatique, les paramètres spectraux des bandes D et G varient donc avec la maturité de l'échantillon. Lors de mon travail, les paramètres spectraux des bandes D et G ont d'abord été mesurés sur les spectres Raman des 38 AMMs brutes contenant de la matière organique polyaromatique (tableau (4.3)), puis sur les spectres Raman des AMMs écrasées (tableau (4.4)).

4.1.5.1 Variabilité parmi les différents types texturaux d'AMMs : effet de la traversée atmosphérique

Sur la figure (4.3), présentant des spectres Raman représentatifs de chaque type textural d'AMMs, nous pouvons remarquer des différences dans les formes des bandes D et G qui reflètent une variabilité de l'ordre structural de la matière organique polyaromatique parmi les AMMs. Ces différences sont confirmées par la gamme des paramètres spectraux moyens obtenus par l'ajustement LBWF (tableaux (4.3) et (4.4)). Les valeurs moyennes du rapport d'intensité I_D/I_G varient entre 0.87 et 1.42 pour les AMMs brutes et entre 0.81 et 1.54 pour les AMMs écrasées ; les positions de la bande D ω_D moyennes varient entre 1349.5 et 1398.6 cm^{-1} pour les AMMs brutes et entre 1350.4 et 1382.1 cm^{-1} pour les AMMs écrasées ; les positions de la bande G ω_G moyennes varient entre 1580.4 et 1597.5 cm^{-1} pour les AMMs brutes et entre 1586.0 et 1597.8 cm^{-1} pour les AMMs écrasées ; les largeurs

Echantillon	n	I_D/I_G (1σ)	ω_D (1σ) (cm^{-1})	ω_G (1σ) (cm^{-1})	FWHM_D (1σ) (cm^{-1})	FWHM_G (1σ) (cm^{-1})
<i>Fgs</i>						
DC06-09-54	3	1.11 (0.06)	1355.3 (3.6)	1591.4 (3.6)	260.2 (18.0)	112.1 (4.9)
DC06-09-74*	1	1.00	1374.4	1590.4	305.1	101.4
DC06-09-83	7	0.87 (0.04)	1366.8 (1.5)	1592.3 (1.1)	278.4 (5.6)	92.6 (3.5)
DC06-09-110	5	1.09 (0.14)	1362.5 (3.9)	1582.8 (2.7)	284.7 (43.9)	121.7 (4.5)
DC06-09-157	9	0.99 (0.02)	1366.4 (2.8)	1586.1 (1.9)	289.8 (9.6)	117.4 (4.1)
DC06-09-158	8	1.06 (0.03)	1357.4 (1.4)	1581.2 (2.5)	276.7 (13.1)	124.3 (4.2)
DC06-09-164	10	1.09 (0.05)	1374.1 (7.9)	1589.7 (4.3)	305.1 (23.4)	103.8 (12.2)
DC06-09-187	8	1.12 (0.09)	1360.6 (3.6)	1580.4 (4.2)	291.0 (23.8)	116.0 (6.0)
DC06-09-194*	6	1.01 (0.03)	1354.4 (3.4)	1583.0 (1.2)	242.7 (12.3)	119.7 (3.8)
DC06-09-248	8	1.16 (0.09)	1359.7 (3.3)	1588.8 (3.3)	248.7 (22.6)	116.8 (7.6)
DC06-11-58	3	1.29 (0.09)	1371.6 (5.0)	1592.5 (3.6)	241.1 (6.1)	131.3 (6.7)
DC06-11-70	5	1.07 (0.11)	1360.1 (1.8)	1586.7 (1.3)	274.6 (26.2)	112.3 (2.7)
DC06-11-83	3	1.22 (0.11)	1362.4 (3.5)	1587.1 (2.8)	266.9 (11.4)	120.3 (10.8)
DC06-11-93	-	-	-	-	-	-
DC06-11-95	-	-	-	-	-	-
DC16-11-75	5	1.11 (0.07)	1363.0 (5.0)	1587.1 (1.5)	250.8 (11.7)	118.3 (6.8)
DC16-14-119	2	1.17 (0.05)	1358.5 (0.5)	1593.9 (1.5)	294.9 (13.1)	105.3 (0.1)
DC16-14-141	1	1.18	1366.5	1594.6	382.8	84.0
DC16-14-153	2	1.19 (0.10)	1360.0 (0.8)	1588.4 (0.0)	293.9 (16.4)	108.1 (2.3)
DC16-14-166	3	1.36 (0.08)	1357.7 (1.1)	1590.8 (2.8)	293.4 (26.2)	115.0 (1.6)
DC16-14-229	-	-	-	-	-	-
DC16-14-267	5	1.13 (0.04)	1361.8 (2.4)	1586.4 (3.2)	270.7 (10.1)	119.9 (4.1)
DC16-14-270	-	-	-	-	-	-
DC16-14-281	-	-	-	-	-	-
DC16-14-294	4	1.13 (0.08)	1358.2 (4.1)	1587.8 (1.6)	264.4 (17.6)	109.6 (6.5)
DC16-14-295	5	0.98 (0.07)	1360.8 (2.1)	1585.5 (8.8)	252.7 (33.7)	117.0 (12.9)
DC16-14-296	2	1.19 (0.02)	1359.7 (3.0)	1585.5 (1.5)	267.5 (1.5)	122.2 (5.6)
DC16-14-304	5	1.07 (0.02)	1362.7 (2.0)	1593.6 (1.7)	263.0 (16.7)	108.8 (4.7)
DC16-14-311	-	-	-	-	-	-
<i>Fg-Scs</i>						
DC06-09-116	21	1.26 (0.10)	1353.1 (3.4)	1592.8 (3.4)	279.3 (36.1)	117.5 (7.4)
DC06-09-123	-	-	-	-	-	-
DC06-09-153	12	1.20 (0.11)	1349.5 (4.5)	1593.6 (3.5)	246.3 (39.2)	123.7 (9.9)
DC06-09-193*	5	1.17 (0.14)	1356.5 (1.8)	1592.5 (5.6)	271.2 (17.4)	104.3 (5.3)
DC16-14-237	3	1.19 (0.07)	1353.0 (4.5)	1590.2 (1.8)	263.4 (20.7)	102.3 (0.7)
DC16-14-255	3	1.42 (0.24)	1364.8 (1.5)	1590.0 (3.3)	323.4 (31.6)	128.2 (3.2)
<i>Sc</i>						
DC06-09-21*	5	1.09 (0.05)	1353.5 (2.8)	1592.9 (0.8)	232.6 (4.1)	105.5 (4.7)
<i>CSs</i>						
DC06-07-450	-	-	-	-	-	-
DC06-07-454	1	0.98	1398.6	1597.5	152.2	96.6
<i>Chondrite carbonée</i>						
Murchison	3	1.18 (0.10)	1371.3 (3.0)	1590.3 (0.8)	297.0 (24.8)	114.9 (13.0)

TABLE 4.3 – Paramètres spectraux sur AMMs brutes. Paramètres spectraux Raman moyens (I_D/I_G , ω_D , ω_G , FWHM_D et FWHM_G) obtenus par l'ajustement LBWF de "n" spectres pour chaque AMM brute contenant de la matière organique polyaromatique. Les spectres Raman des AMMs avec un astérisque (*) avaient déjà été précédemment acquis par Dobrică et al. [2011] puis ré-analysés dans le présent travail. Pour les AMMs sans valeurs (-), la qualité des bandes Raman (trop bruitées, trop faible intensité, fond de fluorescence trop important) n'a pas permis de faire un ajustement.

à mi-hauteur de la bande D FWHM_D moyennes varient entre 152.2 et 305.1 cm^{-1} pour les AMMs brutes et entre 211.3 et 322.6 cm^{-1} pour les AMMs écrasées ; les largeurs à mi-hauteur de la bande G FWHM_G moyennes varient entre 84.0 et 131.3 cm^{-1} pour les AMMs brutes et entre 92.2 et 136.3 cm^{-1} pour les AMMs écrasées.

Sur les figures (4.11) et (4.12) sont tracés respectivement FWHM_G vs. ω_G et

Echantillon	n	I_D/I_G (1σ)	ω_D (1σ) (cm^{-1})	ω_G (1σ) (cm^{-1})	FWHM_D (1σ) (cm^{-1})	FWHM_G (1σ) (cm^{-1})
<i>Fgs</i>						
DC06-09-33	5	1.04 (0.05)	1358.3 (2.2)	1588.6 (0.6)	258.0 (7.9)	112.5 (4.0)
DC06-09-54	-	-	-	-	-	-
DC06-09-61	2	1.09 (0.02)	1361.2 (2.7)	1589.3 (2.7)	232.5 (1.8)	114.8 (1.9)
DC06-09-74	2	0.91 (0.02)	1360.4 (0.5)	1592.4 (1.7)	211.3 (2.7)	103.7 (4.4)
DC06-09-83	4	0.88 (0.02)	1361.0 (2.8)	1595.3 (0.1)	228.2 (16.5)	95.1 (3.2)
DC06-09-110	-	-	-	-	-	-
DC06-09-157	5	0.81 (0.04)	1366.8 (5.3)	1592.5 (0.8)	243.3 (27.2)	103.8 (5.4)
DC06-09-158	4	0.97 (0.03)	1356.9 (1.0)	1586.0 (0.5)	253.7 (10.9)	111.0 (2.7)
DC06-09-164	4	1.02 (0.10)	1382.1 (5.5)	1592.4 (1.6)	322.6 (19.9)	92.2 (4.9)
DC06-09-187	4	1.05 (0.11)	1363.5 (3.3)	1587.5 (1.8)	270.7 (17.7)	108.5 (6.0)
DC06-09-201	4	1.10 (0.09)	1359.2 (2.9)	1588.0 (1.9)	253.4 (11.3)	111.1 (4.0)
DC06-09-248	4	1.10 (0.08)	1355.6 (1.3)	1589.9 (1.3)	230.0 (12.0)	109.7 (1.2)
DC06-11-70	5	0.94 (0.03)	1365.6 (2.0)	1594.9 (1.9)	290.1 (5.5)	94.8 (4.5)
DC06-11-83	5	1.07 (0.04)	1359.4 (2.1)	1588.9 (1.8)	258.0 (6.0)	113.5 (4.8)
DC16-11-75	5	1.13 (0.03)	1367.3 (1.0)	1586.9 (2.6)	253.3 (9.8)	126.4 (5.6)
DC16-14-119	5	1.03 (0.03)	1359.3 (1.5)	1593.7 (2.5)	256.8 (7.3)	107.5 (5.9)
DC16-14-141	2	1.22 (0.02)	1367.0 (0.3)	1597.8 (0.5)	309.8 (14.2)	98.9 (2.8)
DC16-14-153	4	1.10 (0.06)	1361.3 (2.3)	1591.1 (2.0)	276.6 (11.4)	112.7 (6.2)
DC16-14-166	1	1.54	1350.4	1596.5	308.7	119.8
DC16-14-267	5	1.14 (0.07)	1359.4 (1.8)	1588.5 (2.1)	272.7 (19.9)	118.5 (5.3)
DC16-14-294	5	1.01 (0.02)	1356.3 (1.0)	1590.0 (0.7)	242.9 (6.5)	110.7 (2.6)
DC16-14-295	5	1.07 (0.11)	1362.6 (2.8)	1590.3 (7.3)	254.9 (45.2)	114.0 (1.4)
DC16-14-296	5	1.14 (0.05)	1362.0 (1.9)	1587.8 (1.7)	263.3 (8.7)	117.1 (4.1)
DC16-14-304	4	1.10 (0.08)	1363.2 (1.2)	1597.1 (1.7)	276.6 (30.5)	106.3 (4.4)
<i>Fg-Scs</i>						
DC06-09-193	4	1.02 (0.06)	1359.3 (1.7)	1595.8 (1.2)	250.1 (12.4)	100.7 (2.8)
DC16-14-237	3	1.08 (0.02)	1357.5 (2.1)	1587.2 (2.8)	226.2 (6.2)	107.0 (6.4)
DC16-14-255	1	1.12	1365.3	1592.6	257.5	136.3
<i>Chondrites carbonées</i>						
Murchison	17	1.05 (0.08)	1368.8 (3.2)	1587.0 (2.7)	296.6 (19.5)	105.3 (5.1)
QUE 99177	10	1.00 (0.11)	1367.2 (4.8)	1588.7 (3.9)	274.0 (13.5)	102.2 (9.3)
Orgueil	-	-	-	-	-	-

TABLE 4.4 – *Paramètres spectraux sur AMMs écrasées. Paramètres spectraux moyens (I_D/I_G , ω_D , ω_G , FWHM_D et FWHM_G) obtenus par l'ajustement LBWF de "n" spectres pour chaque AMM écrasée contenant de la matière organique polyaromatique. Pour les AMMs sans valeurs (-), la qualité des bandes Raman (trop bruitées, trop faible intensité, fond de fluorescence trop important) n'a pas permis de faire un ajustement.*

FWHM_D vs. I_D/I_G , des AMMs étudiées dans le présent travail ainsi que des AMMs étudiées par Dobrică et al. [2011], en fonction du type textural des échantillons. Le présent travail complète celui de Dobrică et al. [2011] en étudiant une nouvelle série d'échantillons avec entre autre un plus grand nombre de Fgs. La première observation à faire est la superposition des différents jeux de données. Cela montre une fiabilité des mesures lorsque les conditions d'acquisitions sont finement contrôlées.

L'augmentation de la statistique de mesures présentée sur la figure (4.11) (1.a. et 1.b.) confirme et affine les observations précédentes de Dobrică et al. [2011] : les particules non fondues, les UCAMMs et un grand nombre de Fgs, sont distribuées de façon linéaire (en diagonale) dans le diagramme FWHM_G vs. ω_G tandis que les particules partiellement fondues Fg-Scs, Scs et CS sortent en général de cette tendance en se décalant vers les plus grands ω_G . De plus, la tendance en diagonale des Fgs semble légèrement décalée vers les plus grands ω_G par rapport à celle des UCAMMs. Il faut noter, tout de même, que certaines Fgs se décalent tandis que certaines Fg-Scs s'insère dans la corrélation linéaire formée par les AMMs non fondues. Les résultats

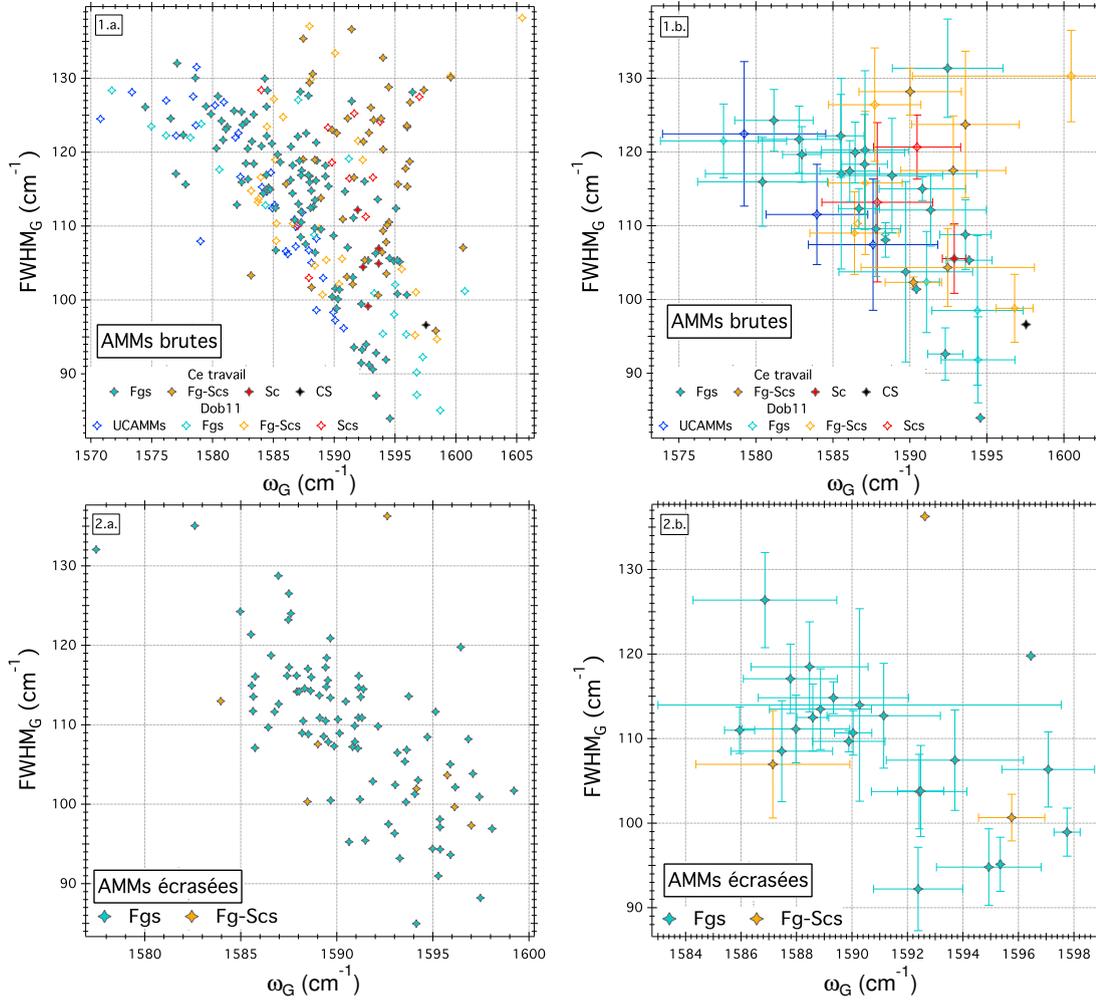


FIGURE 4.11 – *Comparaison des paramètres spectraux $FWHM_G$ en fonction de ω_G en fonction du type textural des AMMs. 1) Données individuelles (sur n spectres) (a) et moyennes (b) obtenues sur chaque AMM brute. 2) Données individuelles (sur " n " spectres (tableaux (4.3) et (4.4))) (a) et moyennes (b) obtenues sur chaque AMM écrasée. Les barres d'erreur correspondent à la dispersion des valeurs à 1σ . Les valeurs obtenues durant ma thèse sont en symboles "pleins" et les valeurs obtenues par Dobrică et al. [2011] sont en symboles "vides".*

sur AMMs écrasées (figure (4.11) (2.a. et 2.b.)) montrent également la tendance en diagonale des Fgs dans le diagramme $FWHM_G$ vs. ω_G mais le petit nombre d'AMMs partiellement fondues écrasées ne permet pas de faire une distinction claire entre les paramètres spectraux des Fgs et des Fg-Scs.

La figure (4.12) (1.a. et 1.b.) montre que les Fgs et les AMMs partiellement fondues (Fg-Scs et Scs) ont en général des bandes D et G avec un plus grand rapport I_D/I_G que les UCAMMs étudiées par Dobrică et al. [2011]. De plus les Fgs et les Fg-Scs semblent également se distinguer légèrement avec un rapport I_D/I_G plus grand pour les Fg-Scs que pour les Fgs. La CS se distingue des autres AMMs avec une largeur $FWHM_D$ plus faible. Cependant, comme un seul spectre Raman satisfaisant

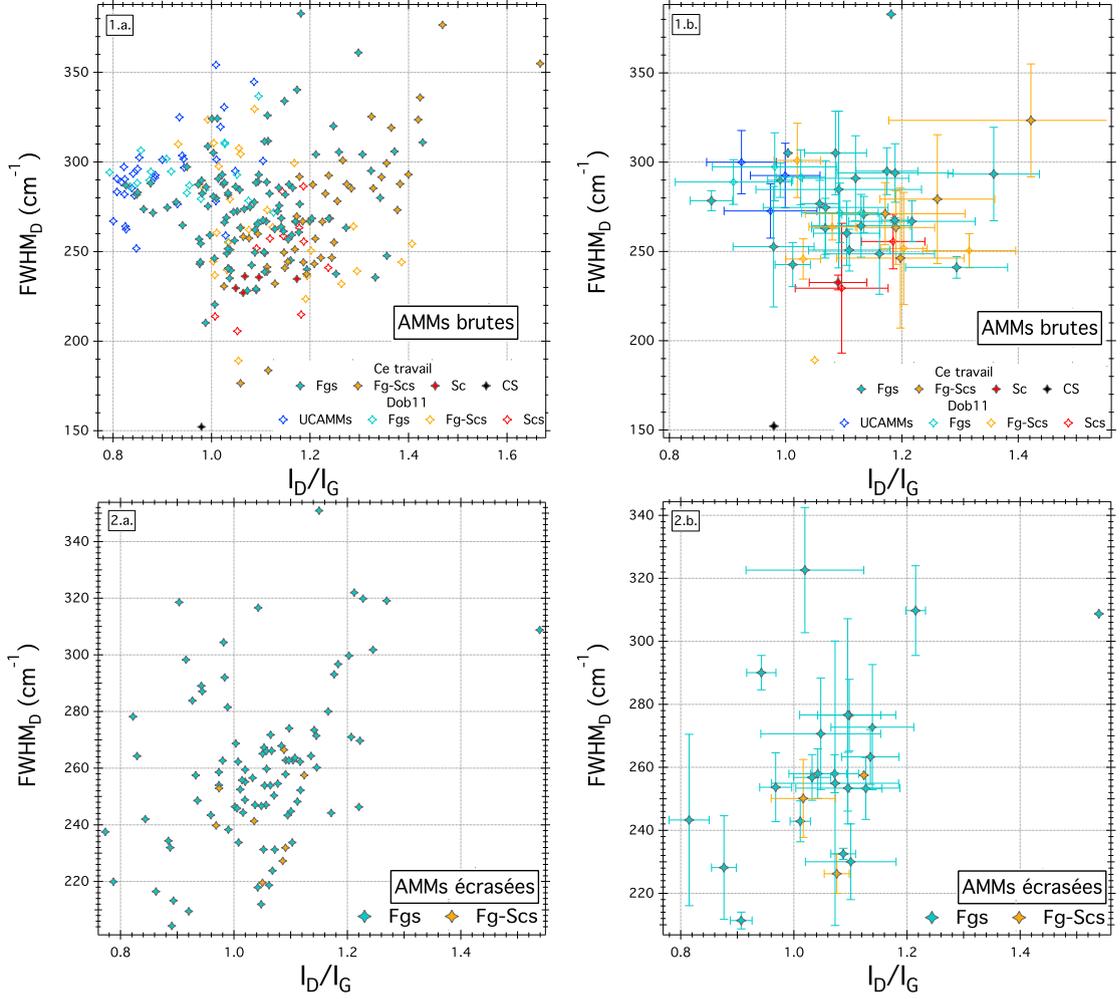


FIGURE 4.12 – Comparaison des paramètres spectraux FWHM_D en fonction de I_D/I_G en fonction du type textural des AMMs. 1) Données individuelles (sur n spectres) (a) et moyennes (b) obtenues sur chaque AMM brute. 2) Données individuelles (sur " n " spectres (tableaux (4.3) et (4.4))) (a) et moyennes (b) obtenues sur chaque AMM écrasée. Les barres d'erreur correspondent à la dispersion des valeurs à 1σ . Les valeurs obtenues durant ma thèse sont en symboles "pleins" et les valeurs obtenues par Dobrică et al. [2011] sont en symboles "vides".

a été obtenu pour cette AMM, il est difficile de faire un lien entre le paramètre FWHM_D et ce type textural d'AMMs.

Dartois et al. [2018] ont effectué des mesures par spectroscopie Raman sur une nouvelle série d'UCAMMs. En comparaison aux données obtenues sur des UCAMMs par Dobrică et al. [2011], les paramètres spectraux FWHM_D , FWHM_G et ω_D semblent être cohérents pour les deux jeux de données ; avec une plus grande dispersion pour les UCAMMs étudiées par Dartois et al. [2018]. N'ayant pas accès aux autres paramètres spectraux I_D/I_G et ω_G , les données mesurées sur la série d'UCAMMs de Dartois et al. [2018] n'ont pas pu être tracées dans les diagrammes FWHM_G vs. ω_G et FWHM_D vs. I_D/I_G du présent travail.

La comparaison des paramètres spectraux des différents types texturaux d'AMMs confirme que le chauffage subi lors de l'entrée atmosphérique peut modifier la structure de la matière organique polyaromatique des AMMs. La spectroscopie Raman, en plus de l'étude de la texture des AMMs, permet donc d'identifier les échantillons ayant subi le moins de modifications lors de leur entrée dans l'atmosphère.

4.1.5.2 Comparaison aux chondrites carbonées et IDPs

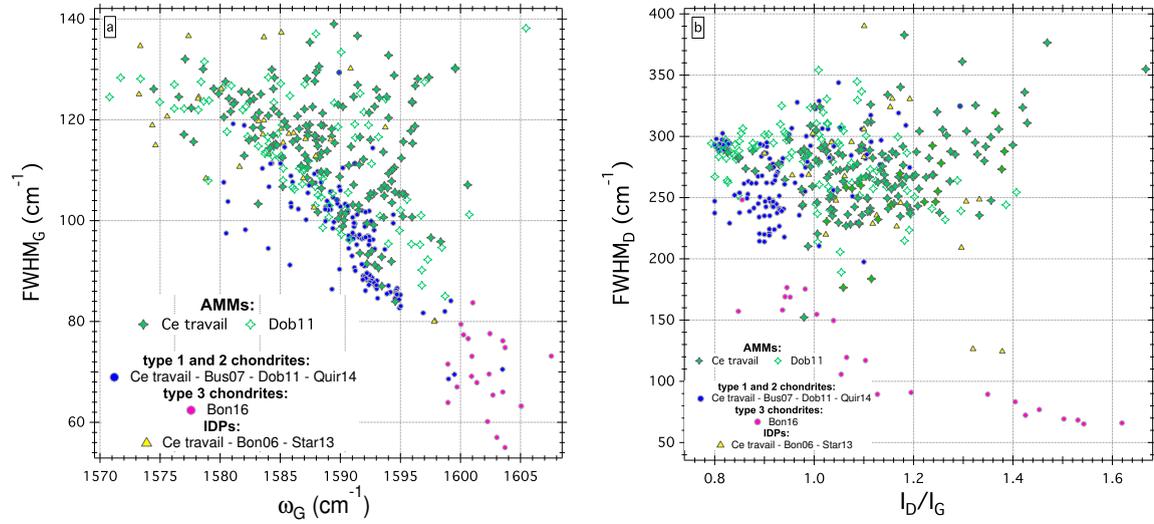


FIGURE 4.13 – *Comparaison des paramètres spectraux individuels, (a) FWHM_G en fonction de ω_G et (b) FWHM_D en fonction de I_D/I_G obtenus 1) sur des AMMs (dans le présent travail et par Dobrică et al. [2011]), 2) sur des IDPs (dans le présent travail avec les données fournies par Zahia Djouadi, par Lydie Bonal avec des données non publiées, et dans la littérature par Starkey et al. [2013]), 3) sur des chondrites de types 1 et 2 (dans le présent travail et dans la littérature par Busemann et al. [2007], Dobrică et al. [2011], et Quirico et al. [2014]), 4) sur des chondrites de type 3 (par Bonal et al. [2016]).*

Pour comparaison, des données ont été obtenues dans le présent travail, avec les mêmes conditions analytiques et expérimentales que sur les AMMs, sur des grains de matrice de Murchison (CM) (grains non écrasés et écrasés) et de QUE 99177 (grains écrasés) (tableaux (4.3) et (4.4)).

De plus, j'ai analysé, avec les mêmes conditions analytiques que pour les AMMs, des spectres Raman acquis sur des IDPs (à 532 nm), donnés par Zahia Djouadi (IAS, Orsay) dont certains sont publiés dans Merouane et al. [2014] et par Lydie Bonal (IPAG, Grenoble) (non publiés).

Enfin les données sur les AMMs seront également comparées avec des données de la littérature : Dobrică et al. [2011] sur des AMMs ; Starkey et al. [2013] sur des IDPs ; Busemann et al. [2007], Dobrică et al. [2011], et Quirico et al. [2014] sur des chondrites de types 1 et 2 ; et Bonal et al. [2016] sur des chondrites de type 3.

La figure (4.13) montre tout d'abord que les AMMs et les chondrites de type 3 prennent des places bien distinctes dans les diagrammes FWHM_G vs. ω_G et FWHM_D vs. I_D/I_G et que les AMMs sont plus proches des chondrites de types 1 et 2. Cependant, il y a un décalage entre les paramètres spectraux des AMMs et des chondrites de types 1 et 2 : les chondrites de types 1 et 2 ont en général une plus faible largeur FWHM_G , une position de la bande G ω_G à plus grand nombre d'onde et un plus faible rapport I_D/I_G . La structure de la matière organique polyaromatique des AMMs et des chondrites de types 1 et 2 peut donc être différente. Les AMMs semblent donc avoir plus d'affinité structurale avec les chondrites de types 1 et 2 qu'avec les chondrites de type 3, mais il y a une plus grande variabilité des paramètres spectraux parmi les AMMs. Ces différences seront discutées en terme d'histoire thermique dans la section (4.4.4). Les paramètres spectraux des IDPs, plus dispersés, sont plus proches de ceux des AMMs que de ceux des chondrites carbonées.

4.1.5.3 Une structure homogène de la matière organique polyaromatique au sein d'une même AMM

Lorsque l'on regarde chaque AMM individuellement (figures (4.14) et (4.15)), on remarque que les paramètres spectraux (FWHM_G , ω_G , FWHM_D , I_D/I_G), sur AMM brute comme écrasée, ne montrent pas une grande variabilité en général : l'ordre structural de la matière organique polyaromatique semble plutôt homogène au sein de chaque AMM. Quelques échantillons sont plus hétérogènes comme DC16-14-295 avec des paramètres spectraux plus dispersés. On remarque que les AMMs partiellement fondues (Fg-Scs) ne se distinguent pas de façon évidente des AMMs non fondues (Fgs) en terme d'homogénéité structurale.

4.1.5.4 Influence de la préparation des échantillons

La comparaison des paramètres spectraux obtenus sur AMMs brutes et sur AMMs écrasées (figures (4.14) et (4.15)) montre, pour une même AMM, des valeurs moyennes différentes mais qui sont en général comparables en prenant en compte la dispersion des mesures à 1σ . Néanmoins, pour certaines les paramètres obtenus sur échantillon brut et échantillon écrasé ne se superposent pas aussi bien (comme pour DC06-09-157 pour les 4 paramètres ou pour DC06-11-70 pour FWHM_G et ω_G par exemple). De plus, il ne semble pas y avoir de différence claire concernant la dispersion des paramètres spectraux entre les mesures effectuées sur AMM brute et sur AMM écrasée. Nous pouvons également remarquer que la position de la bande G ω_G est en général (19/22 AMMs) à plus grand nombre d'onde lorsque l'échantillon est écrasé.

Ces changements de paramètres spectraux observés peuvent révéler une variabilité propre aux échantillons naturels potentiellement hétérogènes : lorsque l'on écrase le fragment d'AMM on ne sonde pas la même partie que lorsqu'il est brut. On peut aussi se demander si ces différences, tout comme le moins bon rapport signal sur bruit et la plus faible amplitude des bandes D et G (§(4.1.1.3)) lorsque l'échantillon

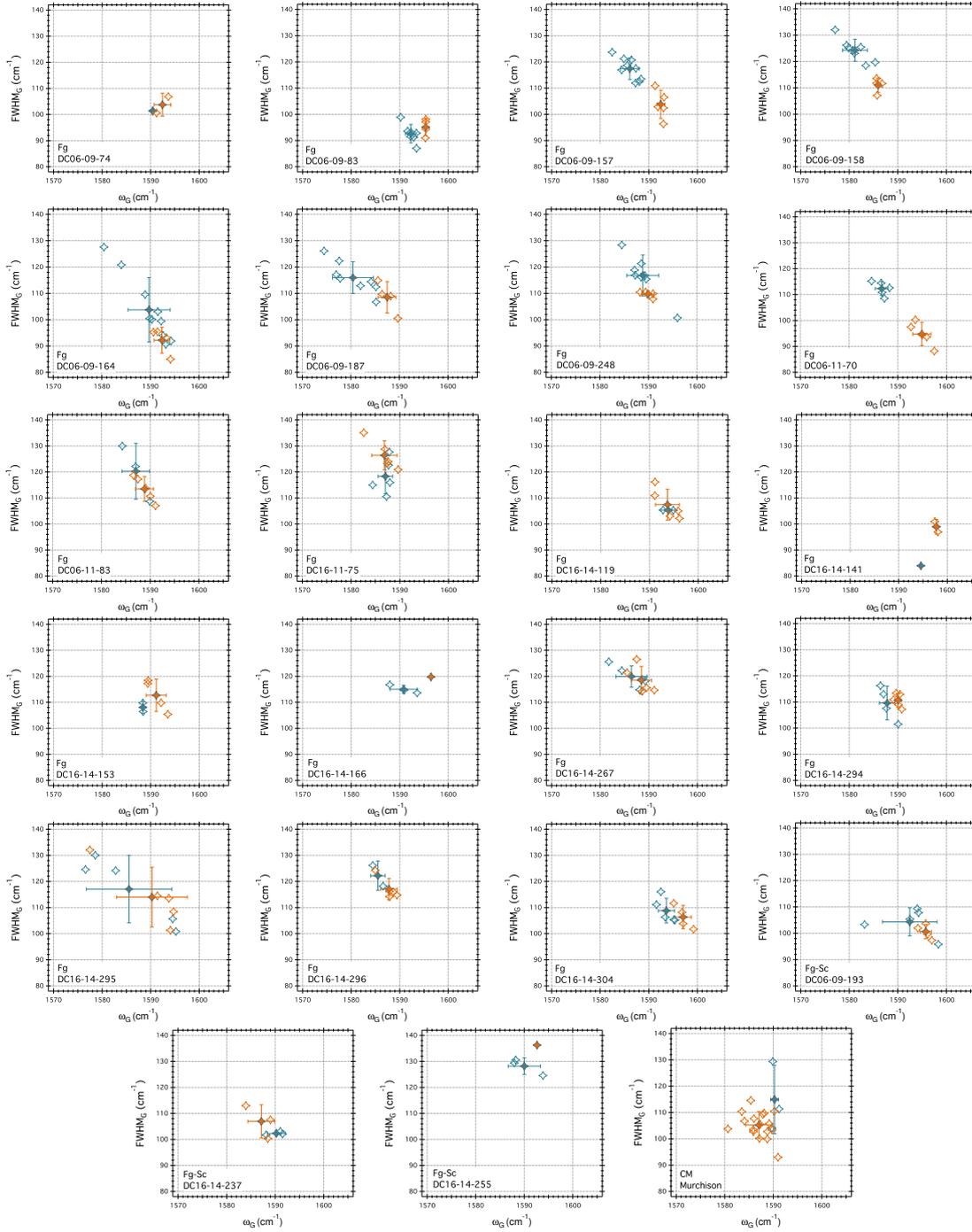


FIGURE 4.14 – Paramètres spectraux FWHM_G en fonction de ω_G obtenus pour chaque échantillon, sur l'échantillon brute (en bleu) et sur l'échantillon écrasé (en orange). Les icônes "vides" représentent les données totales sur "n" spectres (tableaux (4.3) et (4.4)), les icônes "pleines" représentent les valeurs moyennes et les barres d'erreur correspondent à la dispersion des valeurs à 1σ .

n'est pas écrasé, sont liées à une altération thermique induite par le laser de la matière organique polyaromatique. L'instrument et les conditions expérimentales pour

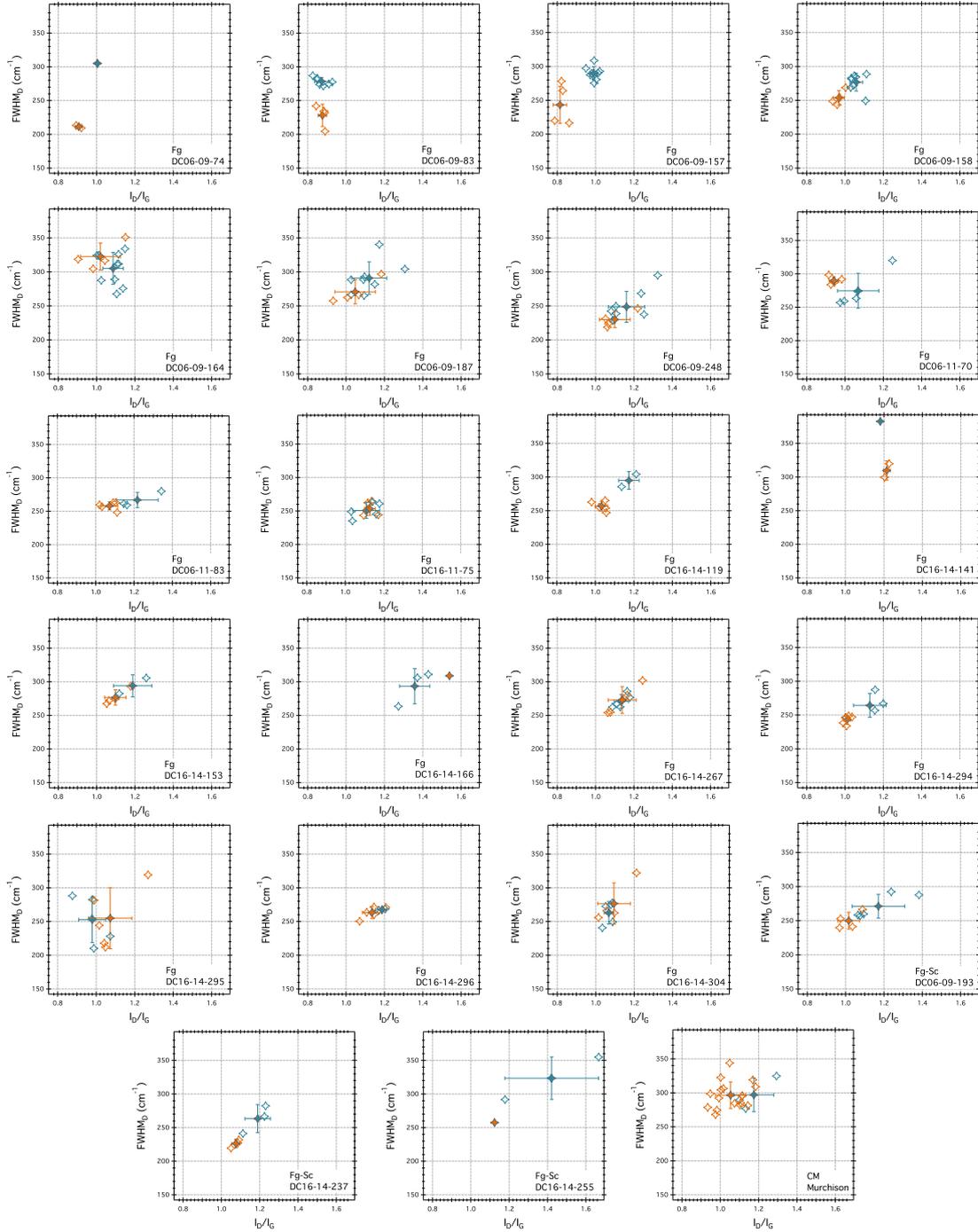


FIGURE 4.15 – Paramètres spectraux $FWHM_D$ en fonction de I_D/I_G obtenus pour chaque échantillon, sur l'échantillon brute (en bleu) et sur l'échantillon écrasé (en orange). Les icônes "vides" représentent les données totales sur "n" spectres (tableaux (4.3) et (4.4)), les icônes "pleines" représentent les valeurs moyennes et les barres d'erreur correspondent à la dispersion des valeurs à 1σ .

acquérir les spectres dans le présent travail étaient exactement les mêmes que [Dobrică et al., 2011] : la puissance du laser a été fixée à $300 \mu\text{W}$ sur un objectif à longue

focale (x50) pour éviter les effets thermiques et les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte d'argon pour réduire les processus de photo-oxydation lors des analyses [Quirico et al., 2005]. L'absence d'évolution des spectres Raman collectés au même endroit sur l'échantillon assure l'absence de dommages. Busemann et al. [2007] ont également effectué une série de tests pour étudier l'altération thermique de la matière organique polyaromatique induite par le laser. Les modifications des paramètres spectraux avec l'augmentation de la puissance du laser et sur des analyses répétées étaient non-systématiques et faibles par rapport aux variations entre les échantillons. Une modification significative de la matière organique polyaromatique des AMMs est alors peu probable dans de telles conditions expérimentales contrôlées. Cependant, une particule écrasée diffuse mieux la chaleur qu'une particule brute, ainsi les AMMs encore brutes (et essentiellement les Fgs qui sont micro-poreuses) peuvent rencontrer des variations locales de température plus élevées à cause de leur moindre efficacité à dissiper la chaleur du laser en comparaison aux Fgs écrasées. Cela n'induit pas nécessairement une modification irréversible de la structure de la matière organique polyaromatique, mais cela pourrait expliquer les modifications de la qualité des spectres Raman et les différences des paramètres spectraux entre les AMMs brutes et les AMMs écrasées. L'écrasement des échantillons semble améliorer la fiabilité des mesures Raman : meilleure planéité de surface à l'échelle du faisceau laser, meilleure focalisation, meilleure dissipation de la chaleur du laser et champ de température à la surface plus homogène.

Les variations observées entre les mesures effectuées sur échantillons bruts et sur échantillons écrasés montrent l'importance de comparer des résultats obtenus sur des échantillons avec le même type de préparation.

4.2 Etude de l'état d'hydratation et de la matière organique aliphatique par spectroscopie IR

Dans cette partie, la diversité de la minéralogie et de l'état d'hydratation des AMMs sera étudiée dans un premier temps §(4.2.1). Ensuite, la caractérisation de la matière organique aliphatique des AMMs sera présentée §(4.2.2). Les données IR des AMMs seront comparées aux résultats trouvés sur les 3 chondrites carbonées étudiées.

L'ensemble des spectres IR des AMMs écrasées ainsi que des trois chondrites carbonées (QUE 99177, Murchison et Orgueil) acquis sous vide ($P=10^{-6}mbar$ et avec un chauffage modéré ($T=80^{\circ}C$) sont présentés sur la figure (4.16).

4.2.1 Une minéralogie et un état d'hydratation variables

4.2.1.1 Variabilité parmi les AMMs et particulièrement parmi les Fgs

Le spectre IR de chaque AMM est caractérisé par la présence d'une bande autour de 1000 cm^{-1} due à la présence de silicates (figure (4.16)). Nous pouvons remarquer que la forme de cette bande varie très largement parmi les AMMs étudiées, ce qui signifie qu'il y a des silicates dominants différents parmi les AMMs. D'après la forme et la position des pics de la bande des silicates, 9 Fgs et 2

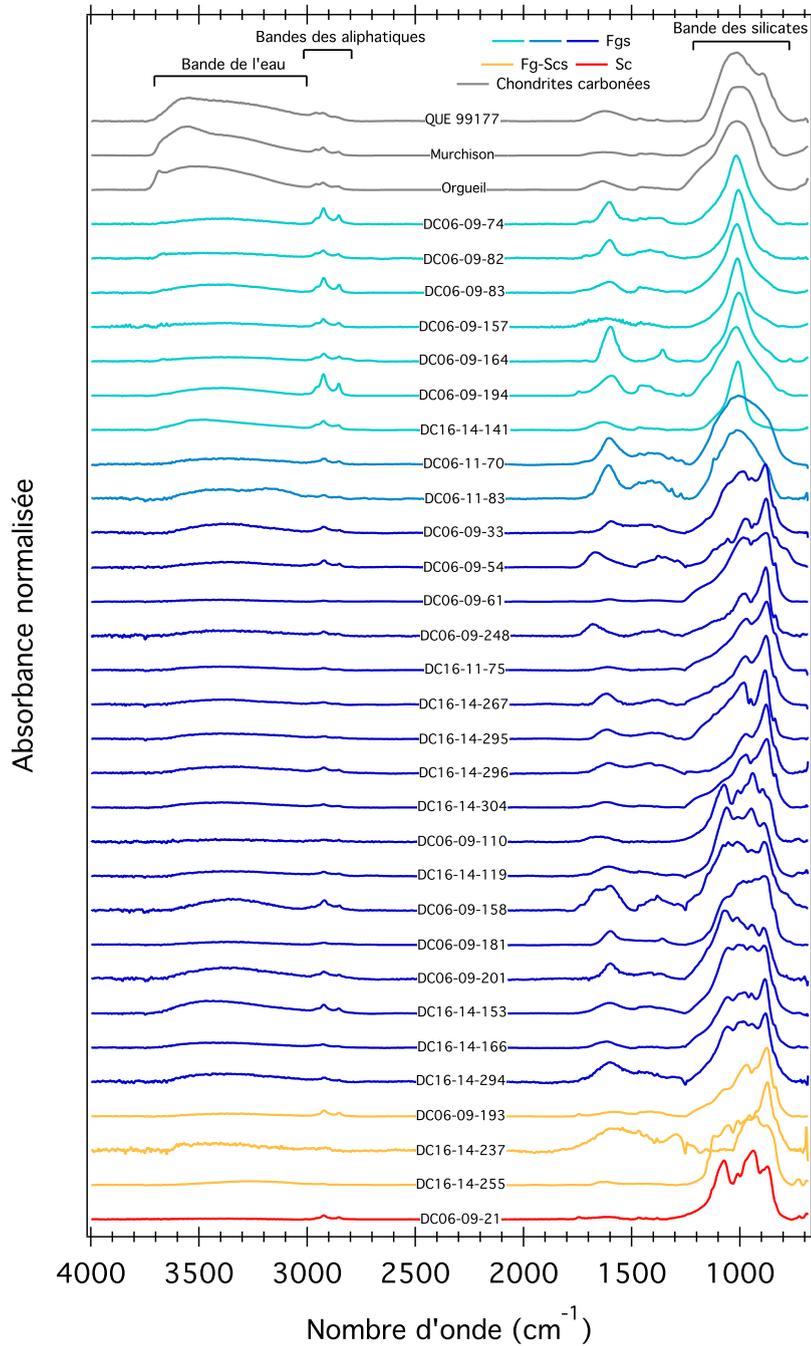


FIGURE 4.16 – Spectres IR, corrigés de la ligne de base et normalisés par rapport à l'intensité de la bande des silicates, obtenus sur l'ensemble des AMMs écrasées ainsi que sur des grains de matrice des trois chondrites carbonées QUE 99177, Murchison et Orgueil. Ces mesures ont été réalisées sous vide ($P = 10^{-6}$ mbar et avec une température modérée ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les spectres sont représentés avec un offset vertical pour faciliter la comparaison. Le spectre IR de DC06-09-187, n'étant pas de qualité satisfaisante, n'est pas représenté et ne sera pas analysé dans le présent travail.

Fg-Scs semblent être composées majoritairement d'olivine (figure (4.17) (b)); 2 Fgs, 1 Fg-Sc et la Sc semblent être composées majoritairement de pyroxène (et en particulier d'enstatite) (figure (4.17) (c)); 6 Fgs semblent être composées d'un mélange d'olivine et de pyroxène (figure (4.17) (d)). Des silicates dits "anhydres" (des olivines et des pyroxènes) de compositions chimiques et d'abondances variables ont donc été identifiés dans 21 AMMs dont 17 Fgs, les 3 Fg-Scs et la Sc étudiées (en bleu foncé, orange et rouge sur les figures (4.16) et (4.17)). 2 AMMs Fgs (DC06-11-70 et DC06-11-83 en bleu intermédiaire sur la figure (4.16)) présentent une bande des silicates autour de $1005-1010\text{ cm}^{-1}$ large, sans sous-structures marquées contrairement aux bandes relatives à l'olivine et au pyroxène. Cette bande large pourrait être associée à la présence de silicates amorphes au sein de ces deux AMMs (figure (4.17)). 7 AMMs Fgs (en bleu clair sur la figure (4.16)) ont une bande des silicates plus fine avec un seul pic dont la position varie entre 1005 et 1020 cm^{-1} . Cette bande fine pourrait être caractéristique de la présence de phyllosilicates. La figure (4.17) montre que la saponite (pointant à 1005 cm^{-1}) semble être le phyllosilicate dont le profil spectral correspond le mieux. Le profil de la bande des silicates des trois chondrites carbonées hydratées étudiées (en gris, figure (4.17)) est différent de celui de la bande fine des silicates des 7 AMMs en bleu clair indiquant des mélanges différents, des compositions chimiques différentes et/ou des structures cristallines différentes.

La figure (4.18) présente un zoom sur la bande due à l'étirement des molécules d'eau à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ des échantillons étudiés. Les AMMs ont des bandes de l'eau d'intensité et de forme variables. L'intensité de cette bande (spectres normalisés par rapport à l'intensité de la bande maximale des silicates) varie 1) entre 0,060 et 0,15 pour les Fgs en bleu clair avec une bande des silicates fine; 2) entre 0,085 et 0,14 pour les Fgs en bleu intermédiaire avec une bande plus large des silicates; 3) entre 0,025 et 0,18 pour les Fgs en bleu foncé contenant majoritairement de l'olivine et du pyroxène; 4) entre 0,040 et 0,10 pour les Fg-Scs en orange et 5) 0,010 pour la Sc en rouge. Le pliage des molécules d'eau à environ 1630 cm^{-1} est bien moins actif en IR d'un facteur 10 que l'étirement des molécules d'eau à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ (e.g. Aines and Rossman [1984]). L'intensité de la bande autour de 1600 cm^{-1} sur les spectres IR des AMMs étant comparable ou supérieure à l'intensité de la bande à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ (figure (4.16)), on considère que cette bande est principalement due à la liaison C=C des cycles aromatiques et non aux molécules d'eau dans les AMMs.

Nous pouvons remarquer que les AMMs majoritairement composées de silicates anhydres (olivine et pyroxène) (les Fgs en bleu foncé, les Fg-Scs et la Sc), contiennent une quantité variable d'eau. La présence d'eau au sein de ces AMMs peut s'expliquer par différentes hypothèses. Pour les AMMs avec une bande de l'eau de très faible intensité (comme DC06-09-61, DC06-09-110, DC06-09-181, DC06-09-193 et DC06-09-21), l'eau atmosphérique adsorbée n'a peut être pas été complètement expulsée de l'échantillon dans la cellule environnementale, ou bien, ces AMMs pourraient contenir des hydroxyles piégés dans les minéraux (comme des oxyhydroxydes). Pour les autres AMMs avec une bande de l'eau plus intense, la présence de phyllosilicates, en plus de l'olivine et du pyroxène, peut également être suspectée.

Pour les deux AMMs où la présence de silicates amorphes est supposée (en bleu

intermédiaire), la bande de l'eau non négligeable pourrait signifier la présence de silicates amorphes hydratés, ou bien, un mélange de silicates amorphes et de phyllosilicates.

Les 7 Fgs présentant une bande des silicates fine (en bleu clair), sont la plupart caractérisées par une bande de l'eau non négligeable. La forme de la bande des silicates associée à la présence d'eau suggère que ces AMMs sont majoritairement composées de phyllosilicates. Néanmoins, la bande de l'eau de ces 7 Fgs est nettement moins intense et a une allure différente que celle des 3 chondrites carbonées hydratées étudiées. La bande de l'eau de DC16-14-141 semble tout de même avoir une structure autour de 3500 cm^{-1} ressemblant à la structure présente sur QUE 99177 et Murchison à environ 3550 cm^{-1} . De plus, un pic très léger semble apparaître sur les spectres de DC06-09-74, DC06-09-82 et DC06-09-164 à 3670 cm^{-1} pouvant être dû à l'étirement du groupement -OH comme sur le spectre de Orgueil à 3685 cm^{-1} . La présence de phyllosilicates au sein de ces 7 AMMs est fortement suspectée mais les signatures (forme de la bande de l'eau et de la bande des silicates) différentes pourraient également suggérer la présence de silicates amorphes hydratés.

Les carbonates, se manifestent principalement à 1450 cm^{-1} (mode de vibration ν_3) et également à 880 cm^{-1} (mode de vibration ν_2). Les signatures autour de 1450 cm^{-1} présentes sur les spectres IR des Fgs en bleu clair et bleu intermédiaire (sauf dans DC06-09-164), ainsi que dans certaines AMMs majoritairement composées d'olivine et de pyroxène (DC06-09-54, DC06-09-248, DC06-09-158, DC06-09-153 et DC06-09-294 principalement), pourraient être dues à la présence de carbonates. Néanmoins, leur signature reste faible et semble être congestionnée avec d'autres bandes et noyée dans le bruit de fond. De plus, aucune AMM ne présente de bande autour de 880 cm^{-1} pouvant confirmer leur présence. La présence de carbonates dans certaines AMMs est donc uniquement suspectée.

4.2.2 Variabilité des caractéristiques IR de la matière organique

4.2.2.1 Variabilité parmi les AMMs

Les spectres IR des AMMs écrasées (qui ont été sélectionnées par la présence des bandes D et G sur leurs spectres Raman) comportent tous les bandes de la matière organique aliphatique autour de 2900 cm^{-1} (figure (4.18)). Nous nous focaliserons principalement sur l'étude de ces signatures dans cette partie. La présence de matière organique se traduit également par une bande autour de 1600 cm^{-1} due à la liaison C=C dans les cycles aromatiques (figure (4.19)). Cette bande semble en général plus intense dans les Fgs que dans les Fg-Scs et la Sc étudiées (le spectre de DC16-14-237 étant très bruité, la forte intensité de la bande à 1600 cm^{-1} est probablement due à un biais de ligne de base). De plus, parmi les Fgs, l'intensité de cette bande est variable. Ce résultat est cohérent avec l'abondance variable de matière organique polyaromatique révélée par les spectres Raman (voir §4.1.1). Le groupe carbonyle C=O, caractérisé par une bande autour de $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, est présent dans les spectres de 6 Fgs (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-164,

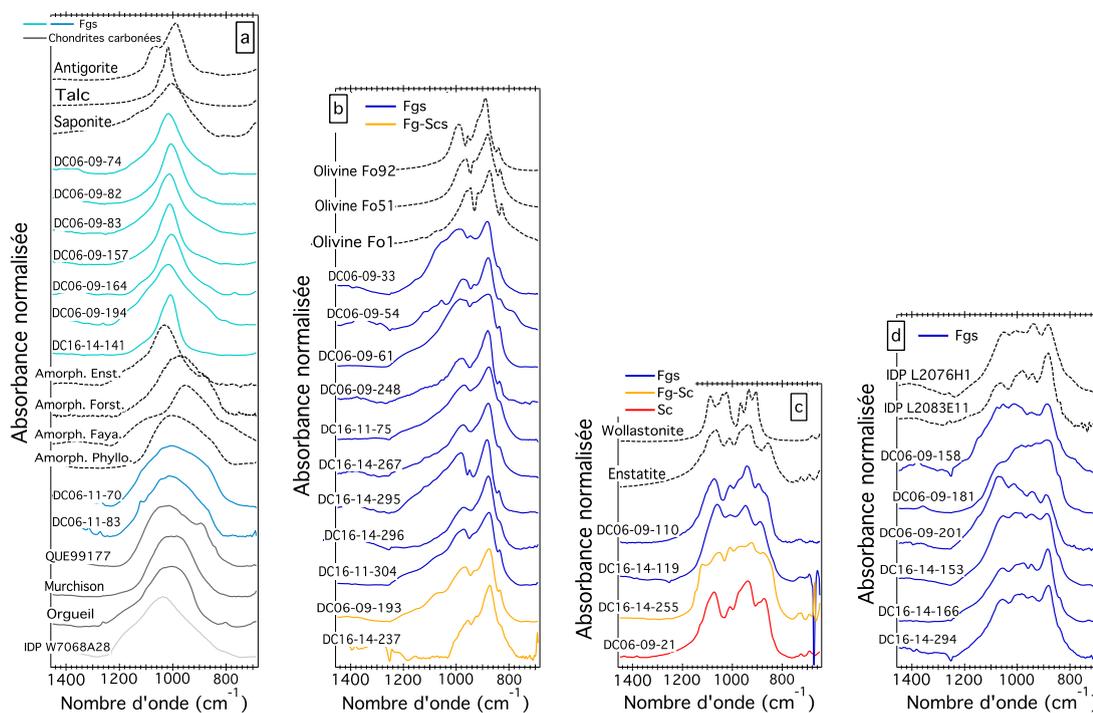


FIGURE 4.17 – *Identification des silicates dominants dans les AMMs étudiées. (a) AMMs et chondrites carbonées présentant une bande des silicates sans sous-structure contrairement à l’olivine (b), au pyroxène (c) et au mélange olivine-pyroxène (d). Les AMMs en bleu clair présentent une bande fine proche de la saponite (phyllosilicate). Les AMMs en bleu intermédiaire semblent être plus proche des silicates amorphes. Les spectres IR de silicates amorphes faits à partir de silicates anhydres (enstatite, forstérite et fayalite) ont été donnés par Zahia Djouadi (IAS). J’ai mesuré le spectre de silicates amorphes fait à partir de phyllosilicates grâce à un échantillon donné par Daiki Yamamoto (université d’Hokkaido). (b) AMMs où l’olivine a été identifiée par comparaison à des olivines terrestres (en pointillés noirs). (c) AMMs où le pyroxène, et en particulier l’enstatite, a été identifié. La bande des silicates de la wollastonite et de l’enstatite (en pointillés noirs) sont représentés pour comparaison. (d) AMMs composées d’un mélange d’olivine et de pyroxène par comparaison à deux IDPs où un mélange avec 30 % d’olivine/70 % de pyroxène pour L2076H1 et 65 % et 35 % d’olivine pour L2083E11 a été identifié par Merouane et al. [2014].*

DC06-09-33, DC16-14-267, et DC06-09-158), de 1 Fg-Sc (DC06-09-193) et de la Sc (DC06-09-21) (figure (4.19)).

Les spectres IR des AMMs étudiées présentent des bandes autour de 2900 cm^{-1} caractéristiques des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ de la matière organique aliphatique. Sur la figure (4.18), nous pouvons d’ores et déjà remarquer que les bandes aliphatiques des Fgs en bleu clair (celles avec phyllosilicates) sont en général plus intenses (relativement à l’intensité de la bande des silicates) que les bandes aliphatiques des autres AMMs. L’intensité de ces bandes est variable parmi les autres AMMs.

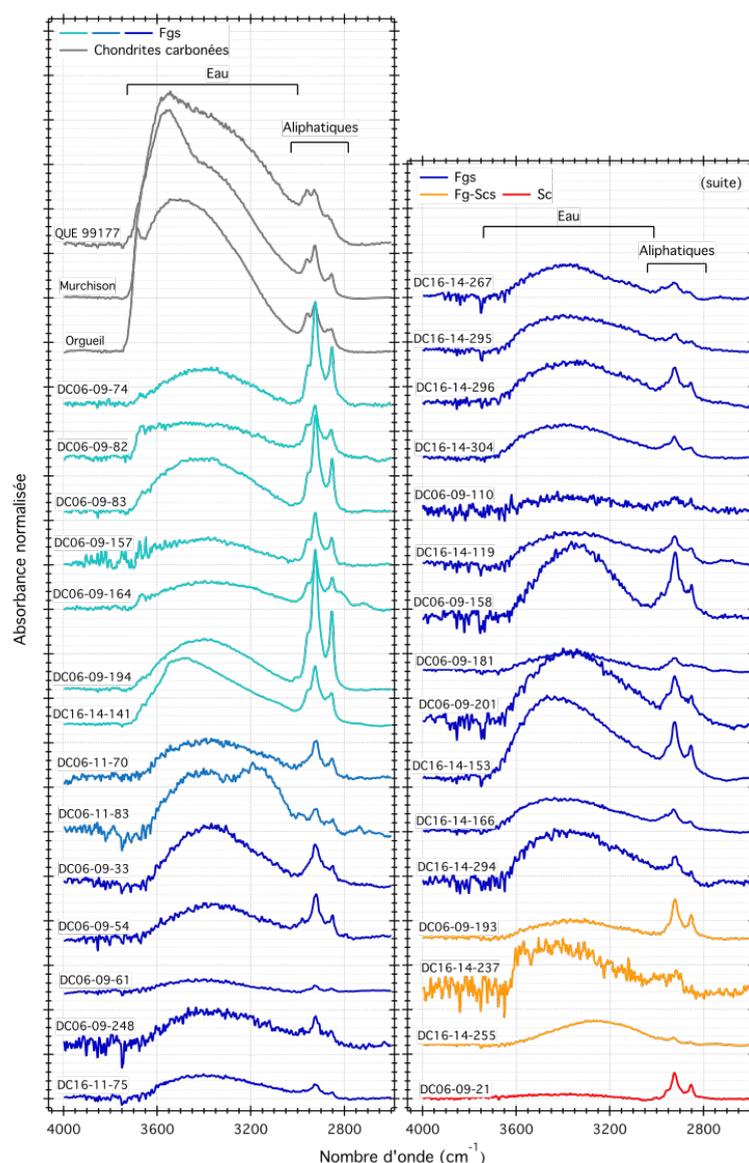


FIGURE 4.18 – Zoom sur la portion $2600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ des spectres IR représentés sur la figure (4.16) afin de mettre en évidence la bande de l'eau à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ (étirement de H_2O) ainsi que les bandes des aliphatiques autour de 2900 cm^{-1} .

Même si les forces d'oscillateur de l'olivine, du pyroxène et du mode d'étirement Si-O des silicates hydratés ne sont pas égales, elles sont suffisamment similaires pour permettre une comparaison au premier ordre des abondances relatives des groupes chimiques distincts. J'ai donc calculé l'absorbance intégrée du massif aliphatiques autour de 2900 cm^{-1} par rapport à celle de la bande des silicates autour de 1000 cm^{-1} ($A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$) comme décrit dans le chapitre 3 §(3.2.5), dans le but d'avoir une indication de l'abondance relative de matière organique aliphatique par rapport à l'abondance en silicates. J'ai également caractérisé la matière organique aliphatique en mesurant le rapport d'intensité des bandes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ (CH_2/CH_3) des étirements asymétriques (comme décrit dans le chapitre 3

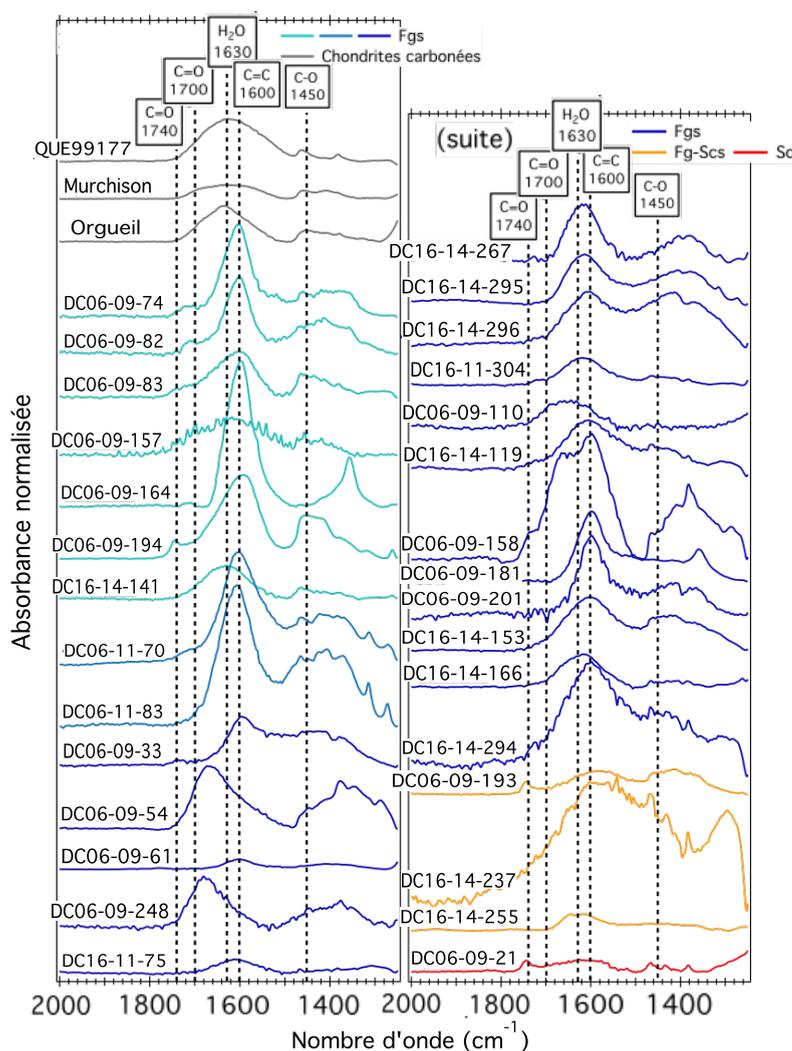


FIGURE 4.19 – Zoom sur la portion $1240\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ des spectres IR représentés sur la figure (4.16). Les lignes en pointillés représentent la position "théorique" en IR des différents groupements : C=O, H₂O (pliage), C=C, et C-O.

§(3.2.5)) qui nous renseigne sur la longueur et le niveau de ramification des chaînes aliphatiques. Ces deux paramètres (tableau (4.5)) ont été évalués sur les spectres IR, des AMMs ainsi que des chondrites carbonées étudiées, réalisés sous vide et à $T=80^{\circ}\text{C}$ dans la cellule environnementale. Ils ont également été évalués à partir des spectres IR acquis à l'air ambiant dans le but de comparer ces valeurs à celles de la littérature. J'ai également estimé ces deux rapports à partir de spectres IR de 8 IDPs, réalisés à l'air ambiant, dont 4 issus de Quirico et al. [2000] et 4 fournis par Zahia Djouadi (IAS). L'intensité moindre de la bande de l'eau à $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres acquis dans la cellule environnementale facilite la détermination de ces deux rapports et en particulier de CH_2/CH_3 , c'est pourquoi le jeu de données est plus important dans ces conditions. La figure (4.20) présente le rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ mesurés pour chaque échantillon étudié.

Echantillon	A(CH ₂ + CH ₃)/A(Si) Conditions ambiantes	CH ₂ /CH ₃	A(CH ₂ + CH ₃)/A(Si) Sous vide avec chauffage modéré	CH ₂ /CH ₃
<i>Fgs - avec phyllosilicates</i>				
DC06-09-74	0.090	2.58	0.11	2.51
DC06-09-82	0.062	1.91	0.078	1.76
DC06-09-83	0.062	1.98	0.12	2.50
DC06-09-157	0.046	1.79	0.071	2.11
DC06-09-164	0.061	1.81	0.064	2.12
DC06-09-194	0.091	2.58	0.10	2.53
DC16-14-141	0.068	1.92	0.088	1.99
<i>Fgs - avec silicates amorphes</i>				
DC06-11-70	0.024	2.24	0.023	2.16
DC06-11-83	-	-	0.028	2.07
<i>Fgs - avec olivine et pyroxène</i>				
DC06-09-33	0.012	-	0.022	-
DC06-09-54	-	-	0.046	3.23
DC06-09-61	-	-	0.0047	2.29
DC06-09-248	0.035	-	0.020	-
DC16-11-75	0.0061	-	0.0083	2.90
DC16-14-267	0.012	-	0.017	1.82
DC16-14-295	-	-	0.010	1.90
DC16-14-296	0.014	-	0.030	2.64
DC16-14-304	0.0083	-	0.013	2.10
DC06-09-110	-	-	-	-
DC16-14-119	0.0081	2.40	0.018	2.40
DC06-09-158	0.051	-	0.047	3.03
DC06-09-181	0.014	-	0.012	-
DC06-09-201	0.019	-	0.028	2.17
DC16-14-153	0.027	2.47	0.028	2.50
DC16-14-166	0.0083	1.70	0.013	1.82
DC16-14-294	0.013	-	0.010	2.83
<i>Fg-Scs et Sc - avec olivine et pyroxène</i>				
DC06-09-193	-	-	0.026	3.58
DC16-14-237	-	-	-	-
DC16-14-255	-	-	0.0020	3.50
DC06-09-21	-	-	0.014	2.96
<i>Chondrites carbonées</i>				
QUE 99177	0.023	1.19	0.026	1.26
Murchison	0.027	1.65	0.028	1.68
Orgueil	0.022	1.31	0.028	1.47

TABLE 4.5 – *Rapports $A(CH_2 + CH_3)/A(Si)$ et CH_2/CH_3 mesurés à partir des spectres IR des échantillons étudiés acquis à l'air ambiant et acquis dans la cellule environnementale. La principale source d'incertitude dans la mesure de ces deux paramètres est la correction locale de la ligne de base (voir chapitre 3 §(3.2.5)). Cette incertitude est estimée à environ 15 % pour les rapports $A(CH_2 + CH_3)/A(Si)$ et à environ 5 % pour les rapports CH_2/CH_3 . Certains rapports n'ont pas pu être calculés lorsque les bandes de la matière organique aliphatique étaient de trop faible intensité et/ou trop bruitées.*

Sur la figure (4.20) (a) et dans le tableau (4.5) (colonnes "sous vide avec chauffage modéré"), nous pouvons remarquer que les 7 Fgs hydratées contenant des phyllosilicates (en bleu clair) : DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141, sont caractérisées par un rapport $A(CH_2 + CH_3)/A(Si)$ systématiquement supérieur à 0.060 et pouvant aller jusqu'à 0.12. Toutes les autres AMMs, à savoir les Fgs contenant des silicates amorphes et les AMMs (Fgs, Fg-Scs et Sc) dominées par une minéralogie non hydratée (olivine

et/ou pyroxène), sont caractérisées par un rapport inférieur à 0.050 et la majorité par un rapport inférieur à 0.030. Les 7 Fgs hydratées contenant des phyllosilicates apparaissent donc plus riches en matière organique aliphatique (relativement en l'abondance en silicates) par rapport aux autres AMMs. Cette tendance est également observée sur les spectres réalisés à l'air ambiant.

Le rapport d'intensités CH_2/CH_3 dans les spectres acquis sous vide des AMMs varie de 1.76 à 3.58. Il ne semble pas y avoir de tendance claire entre le silicate dominant des AMMs et le rapport CH_2/CH_3 . Néanmoins, ce rapport est très variable parmi les Fgs (avec une minéralogie hydratée comme non hydratée) et il semble être en général supérieur pour les particules partiellement fondues (malgré une statistique faible pour ces particules).

4.2.2.2 Comparaison aux chondrites carbonées et aux IDPs

La figure (4.20) et le tableau (4.5), montrent que les matrices des 3 chondrites carbonées étudiées sont caractérisées par un rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ largement inférieur à celui des 7 Fgs hydratées contenant des phyllosilicates (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) et est plus proche des autres AMMs. Les 7 Fgs hydratées contenant des phyllosilicates apparaissent clairement enrichies en matière organique aliphatique par rapport aux chondrites carbonées considérées (QUE 99177, Murchison et Orgueil). De plus, le rapport des intensités des bandes aliphatiques CH_2/CH_3 des chondrites carbonées étudiées est en général inférieur à celui des AMMs.

Pour avoir des valeurs cohérentes et comparables, les rapports mesurés sur les 8 IDPs considérés (dont les spectres IR ont été acquis à l'air ambiant) sont comparés aux rapports calculés sur les spectres acquis à l'air des AMMs et des chondrites carbonées étudiées (figure (4.20) (b)). Nous pouvons constater que les IDPs composés de silicates non hydratés (olivine et/ou pyroxène) ont des rapports $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ comparables à ceux des AMMs majoritairement composées de silicates non hydratés et de silicates amorphes, et inférieurs à ceux des Fgs hydratées contenant des phyllosilicates. Deux IDPs semblent avoir une minéralogie hydratée avec présence de phyllosilicates (voir L2021C8 dans Quirico et al. [2000] et W7068A28 sur la figure (4.17) (a)). L'un d'eux (L2021C8) est caractérisé par un rapport proche des Fgs hydratées composées de phyllosilicates, l'autre en revanche est caractérisé par un rapport nettement inférieur et plus proche des autres IDPs, AMMs et chondrites carbonées. Le rapport CH_2/CH_3 des IDPs considérés est variable et deux IDPs ont des rapports inférieurs à 1.

Le tableau (4.6) résume les valeurs, issues de la littérature, du rapport CH_2/CH_3 pour différents cosmomatériaux. Différentes méthodes analytiques sont utilisées pour évaluer le rapport CH_2/CH_3 , une comparaison directe n'est donc pas strictement significative. Néanmoins, les valeurs rapportées dans le tableau (4.6) révèlent une grande variabilité de ces rapports pour les IDPs tout comme pour les AMMs. Pour les chondrites carbonées, les rapports trouvés par Kebukawa et al. [2011] sont proches de ceux du présent travail avec des valeurs plutôt homogènes. Les valeurs trouvées par Orthous-Daunay et al. [2013] pour QUE 99177, Murchison et Orgueil (entre 1.7 et 2) sont cohérentes avec celles du présent travail. En

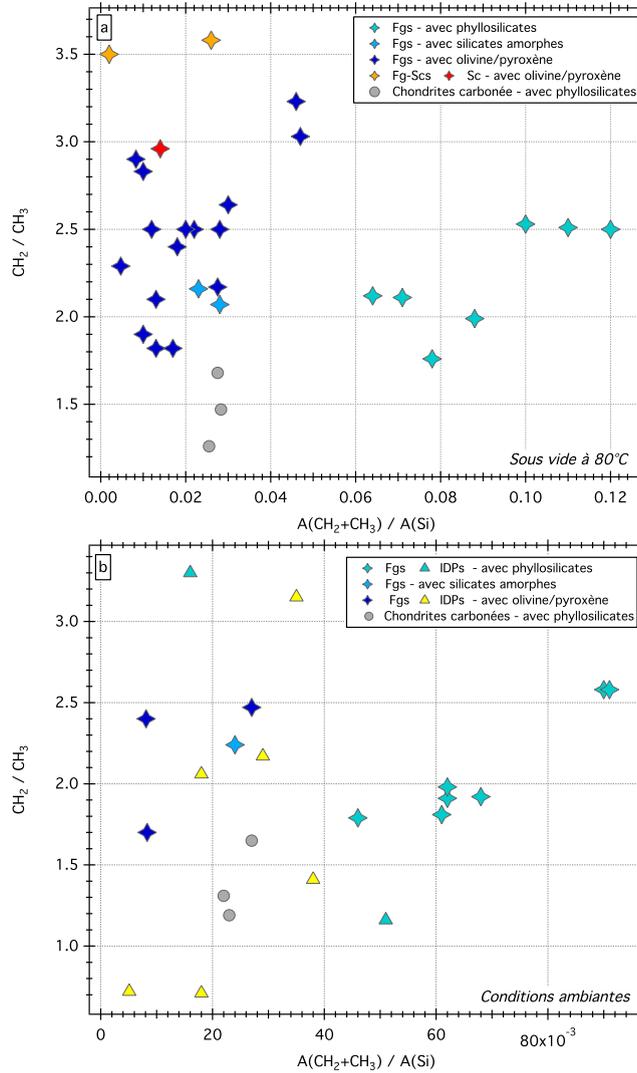


FIGURE 4.20 – Rapport des intensités aux pics CH_2/CH_3 en fonction du rapport des absorbances intégrées $A(CH_2 + CH_3)/A(Si)$ mesurés sur les spectres IR de chaque échantillon (a) acquis dans la cellule environnementale et (b) acquis à l'air ambiant. (a) Pour les AMMs DC06-09-33, DC06-09-248 et DC06-09-181, les rapports CH_2/CH_3 qui n'ont pas pu être calculés ont été mis arbitrairement égaux à 2.5 sur ce graphique pour une meilleure visibilité des résultats. (b) Les rapports sur les IDPs ont été mesurés, dans le présent travail, à partir des spectres IR (des IDPs L2021C8, L2021C18, L2021D3 et L2021D7) issus de Quirico et al. [2000] et à partir de spectres IR (des IDPs W7068A28, L2076H1, L2071E36 et L2083E11) fournis par Zahia Djouadi (IAS).

revanche, Orthous-Daunay et al. [2013] considèrent au total un plus grand nombre de chondrites carbonées (14) que dans le présent travail (3). Leurs valeurs obtenues sur les 14 chondrites carbonées étudiées présentent une grande variabilité et ne se distinguent pas des AMMs et des IDPs, ce qui contraste avec la distinction observée (figure (4.20)). Les résultats obtenus par Yesiltas and Kebukawa [2016]

Cosmomatériaux	CH ₂ /CH ₃	Méthode analytique	Conditions expérimentales	Référence
<i>Rapports d'intensités</i>				
IOM chondritique (CR, CM, CI)	[1.2 – 1.4]	intensités aux pics	air ambiant	Kebukawa et al. [2011]
Matrice chondritique (CR, CM, CI)	[1.19 – 1.65]	intensités aux pics	air ambiant	Ce travail
8 IDPs	[0.71 – 3.30]	intensités aux pics (ce travail)	air ambiant	Quirico et al. [2000] et donnés par Z. Djouadi
16 IDPs	[1.0 – 5.6]	intensités aux pics	air ambiant	Flynn et al. [2003]
AMMs	[1.70 – 2.58]	intensités aux pics	air ambiant	Ce travail
AMMs	[1.76 – 3.58]	intensités aux pics	sous vide	Ce travail
<i>Rapports des bandes d'absorption</i>				
IOM chondritique (CI, CM)	[1.7 – 3.5]	Fits gaussien - absorbance intégrée	sous vide	Orthous-Daunay et al. [2013]
Tagish Lake	[1.79 – 2.70]	rapport des aires des bandes	air ambiant	Yesiltas and Kebukawa [2016]
6 IDPs	[2.8 – 5.5]	densités de colonnes + fits Gaussien	air ambiant	Matrajt et al. [2005]
12 IDPs	[2.5 – 6.1]	densités de colonnes + fits Gaussien	air ambiant	Merouane et al. [2014]

TABLE 4.6 – *Comparaison des rapports CH₂/CH₃, des données de la littérature, de cosmomatériaux primitifs à partir de spectres IR. Les rapports ont été calculés avec différentes méthodes analytiques, sur des spectres IR acquis dans différentes conditions expérimentales.*

montrent une variabilité au sein de Tagish Lake, qui est une météorite caractérisée par la présence de différentes lithologies (plus ou moins d'altération aqueuse). Cette variabilité n'est pas observée au sein des chondrites carbonées étudiées dans le présent travail.

Les données spectrales publiées dans la littérature ont été principalement collectées sous atmosphère ambiante à température ambiante. La bande de l'eau à 3000-3400 cm⁻¹ est large et peut chevaucher les bandes liées aux aliphatiques à 2800-3000 cm⁻¹. La comparaison entre les spectres IR réalisés sur les AMMs dans des conditions ambiantes et dans la cellule environnementale révèle des différences des rapports CH₂/CH₃ et A(CH₂ + CH₃)/A(Si) (tableau (4.5)). La figure (4.21) (a) montre que les deux ensembles des rapports CH₂/CH₃ sont relativement corrélés exceptés quelques points. Les rapports A(CH₂ + CH₃)/A(Si) semblent avoir tendance à être plus élevés lorsque le spectre IR est réalisé sous vide à 80 °C (figure (4.21) (b)). Des tests complémentaires sur un même grain de matrice ont montré que cet effet (augmentation du rapport A(CH₂ + CH₃)/A(Si)) est irréversible et est plus important pour la matrice d'Orgueil (CI) que pour d'autres CM et CR (figure (4.22), Beck et al. [2010], Bonal et al. [2013]). Takir et al. [2013] ont également souligné cet effet sur des spectres en réflectance mesurés sur des chondrites CI et CM et l'ont interprété comme dû à un effet de masquage par la large bande de l'eau. Cette interprétation n'est cependant pas cohérente avec l'irréversibilité spectrale observée (figure(4.22)). Une hypothèse pourrait être que certaines molécules organiques solubles peuvent être expulsées avec l'eau pendant les mesures sous vide à basse température, modi-

fiant les propriétés d'absorption de l'échantillon. Après des mesures de réflectance répétées, réalisées par des membres de mon équipe de travail, similaires à celles de Takir et al. [2013] sur des chondrites CI et CM, la formation de dépôts blancs de type cire organique, probablement constituée de molécules organiques volatiles, a effectivement été observée autour des échantillons (e.g. Krebsz et al. [2013]).

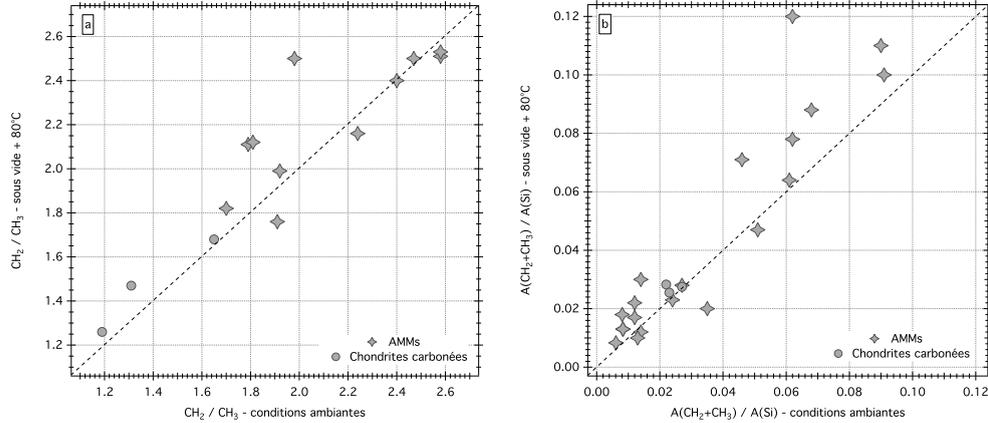


FIGURE 4.21 – *Comparaison des rapports (a) CH_2/CH_3 et (b) $A(CH_2+CH_3)/A(Si)$ calculés à partir des spectres IR, des AMMs et des chondrites carbonées étudiées, acquis à l'air ambiant et acquis dans la cellule environnementale. La ligne en pointillés représente une droite de pente égale à 1 pour faciliter la comparaison.*

4.3 Etude de la composition isotopique du carbone et de l'azote des AMMs

4.3.1 Variabilité de la composition isotopique parmi les Fgs

L'objectif ici a été d'étudier les rapports isotopiques du carbone et de l'azote (respectivement $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$) de la matière organique de 18 Fgs écrasées ((4.7)). Les compositions isotopiques moyennes sur l'ensemble de la matrice (valeurs en "bulk", voir figure (4.23)) des AMMs étudiées ont été mesurées. La figure (4.24) montre que les 18 Fgs étudiées ont des rapports isotopiques "bulk" variables : $\delta^{13}C$ (‰) allant de -51 à +52 et $\delta^{15}N$ (‰) de -106 à +176 (tableau (4.7)). Une majorité des Fgs semble être tout de même enrichie en ^{15}N par rapport aux composés terrestres (lignes à 0 sur la figure (4.24)). Nous pouvons remarquer qu'il y a une dichotomie entre les valeurs "bulk" acquises à Open University et celles acquises à Washington University (figure (4.24) (a)). En effet, les AMMs analysées à Open university sont systématiquement déplétées en ^{13}C et enrichies en ^{15}N par rapport aux composés terrestres, tandis que les AMMs analysées à Washington University sont plus hétérogènes. Nous pouvons donc nous demander si cette différence est propre aux AMMs ou si elle est due à un biais analytique. La figure (4.24) (b), qui compare les 3 Fgs hydratées composées de phyllosilicates analysées aux autres Fgs, montre

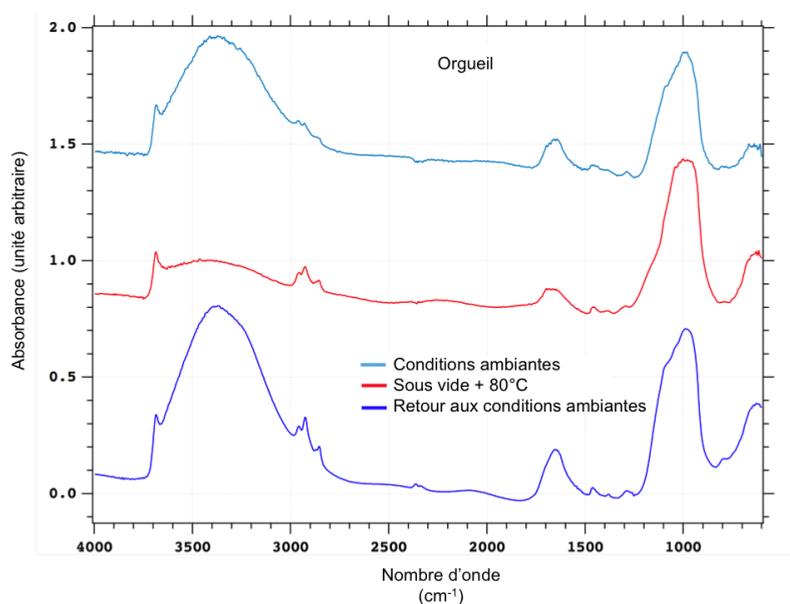


FIGURE 4.22 – Spectres IR, corrigés de la ligne de base, de la chondrite Orgueil, mesurés dans différentes conditions expérimentales : à l'air ambiant (en bleu clair), dans la cellule environnementale ($P=10^{-6}$ mbar, $T=80$ °C, en rouge), puis de nouveau à l'air ambiant (en bleu foncé). Les profils spectraux des bandes aliphatiques varient le long de l'expérience. Commentaire : le spectres présentés ici n'ont pas été mesurés sur le même grain de matrice de Orgueil d'où la variation au niveau de la forme de la bande des silicates. En revanche la variation des profil spectraux des bandes aliphatiques et de la bande de l'eau est bien représentative de la variation observée pour un même grain.

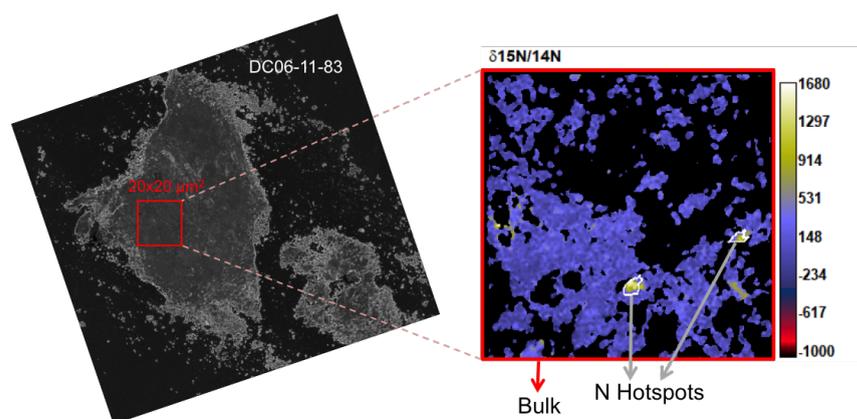


FIGURE 4.23 – Cartographie du rapport isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$) de la zone analysée en NanoSIMS de l'AMM DC06-11-83. Le "bulk" représente toute la zone analysée de l'échantillon après soustraction de la zone où le signal est inférieur à 5 % (masque en noir). Deux N hotspots ont été détectés sur cette AMM.

qu'il ne semble pas y avoir de lien entre la composition isotopique et la minéralogie

Echantillon	Zone	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (2σ)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰) (2σ)	Lieu de mesures
<i>Fgs - avec phyllosilicates</i>				
DC06-09-83 zone 1	Bulk	-25 (5)	108 (20)	OU
DC06-09-83 zone 1	C hotspot	422 (326)	-5 (995)	
DC06-09-83 zone 2	Bulk	-25 (4)	82 (9)	
DC06-09-194	Bulk	-51 (7)	102 (25)	OU
DC16-14-141	Bulk	11 (7)	-106 (10)	WashU
<i>Fgs - avec silicates amorphes</i>				
DC06-11-70	Bulk	15 (6)	-27 (11)	WashU
DC06-11-83	Bulk	-24 (4)	112 (9)	WashU
DC06-11-83	N hotspot 1	-81 (27)	1005 (36)	
DC06-11-83	N hotspot 2	-18 (46)	813 (52)	
<i>Fgs - avec olivine et pyroxène</i>				
DC06-09-54	Bulk	-35 (11)	107 (10)	OU
DC06-09-54	N hotspot 1	-33 (59)	628 (90)	
DC06-09-54	N hotspot 2	-68 (43)	647 (52)	
DC06-09-54	N hotspot 3	-12 (119)	399 (112)	
DC06-09-110	Bulk	-26 (11)	70 (8)	OU
DC06-09-110	N hotspot	51 (34)	940 (52)	
DC06-09-248	Bulk	-12 (17)	58 (18)	OU
DC06-09-248	N hotspot	43 (59)	488 (116)	
DC16-11-75	Bulk	-18 (13)	96 (11)	WashU
DC16-14-119	Bulk	-7 (11)	60 (7)	WashU
DC16-14-153	Bulk	4 (11)	56 (7)	WashU
DC16-14-153	N hotspot	3 (15)	835 (38)	
DC16-14-166	Bulk	16 (7)	47 (12)	WashU
DC16-14-267	Bulk	0 (7)	-31 (11)	WashU
DC16-14-267	N hotspot	-	183 (26)	
DC16-14-267	C coldspot	-233 (9)	-55 (13)	
DC16-14-294	Bulk	52 (7)	176 (13)	WashU
DC16-14-294	N hotspot 1	45 (11)	1374 (31)	
DC16-14-294	N hotspot 2	14 (12)	1089 (30)	
DC16-14-294	N hotspot 3	37 (9)	633 (22)	
DC16-14-294	N hotspot 4	90 (16)	1119 (42)	
DC16-14-294	C coldspot	-668 (23)	-19 (68)	
DC16-14-294	C et N hotspot	159 (10)	748 (24)	
DC16-14-295	Bulk	31 (7)	146 (13)	WashU
DC16-14-295	N hotspot 1	55 (38)	772 (49)	
DC16-14-295	N hotspot 2	63 (32)	856 (63)	
DC16-14-295	N hotspot 3	15 (17)	467 (32)	
DC16-14-295	C et N spot	-124 (20)	617 (57)	
DC16-14-296	Bulk	-1 (6)	-15 (11)	WashU
DC16-14-296	N hotspot	21 (14)	247 (21)	
DC16-14-304	Bulk	3 (6)	-11 (11)	WashU
DC16-14-304	N hotspot	19 (13)	373 (38)	
DC16-14-304	C et N hotspot 1	98 (13)	426 (44)	
DC16-14-304	C et N hotspot 2	79 (14)	472 (45)	
<i>Fgs - minéralogie non connue</i>				
DC06-09-187	Bulk	-38 (2)	174 (3)	OU
DC06-09-187	N hotspot 1	-11 (20)	806 (56)	
DC06-09-187	N hotspot 2	-67 (15)	726 (41)	
DC06-09-187	N hotspot 3	-32 (10)	598 (21)	
DC06-09-187	N hotspot 4	-63 (13)	732 (30)	
DC06-09-187	N hotspot 5	-60 (16)	706 (36)	
DC06-09-187	N hotspot 6	-103 (21)	405 (44)	
DC06-09-187	C et N hotspot	33 (16)	711 (44)	

TABLE 4.7 – *Rapports isotopiques du carbone et de l'azote (en notation delta, respectivement $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) des 18 Fgs analysées. Les valeurs du bulk ainsi que des anomalies isotopiques sont données. "OU" désigne Open University et "WashU" désigne Washington University.*

dominante des AMMs.

Certaines anomalies locales du carbone ou de l'azote ont également été détectées dans plusieurs Fgs (tableau (4.7)). Nous appellerons ces zones sur l'échantillon C ou N hotspots et coldspots où le rapport isotopique est significativement supérieur et inférieur (respectivement) au rapport isotopique "bulk" de l'AMM considérée (voir figure (4.23)). 11 Fgs sont caractérisées par la présence de une ou plusieurs zones enrichies en ^{15}N (N hotspots) par rapport au bulk. 6 Fgs contiennent des

C hotspots. Des zones déplétées en ^{13}C (C coldspots) ont été détectées dans 2 Fgs. Nous pouvons remarquer (tableau (4.7)) qu'aucune des 3 AMMs hydratées contenant des phyllosilicates (DC06-09-83, DC06-09-194 et DC16-14-141) ne contient de N hotspots.

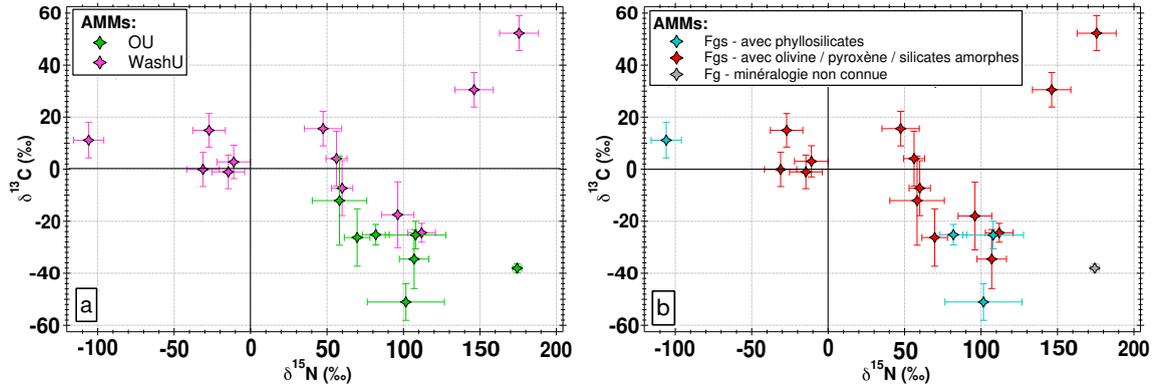


FIGURE 4.24 – $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{15}\text{N}$ des AMMs Fgs analysées. Les valeurs "bulk" sont représentées. (a) Comparaison des données obtenues à Open University (en vert) et à Washington University (en rose). (b) Comparaison des données en fonction de la minéralogie des échantillons : 1) hydratées et composées principalement de phyllosilicates (en bleu clair); et 2) avec une minéralogie dominée par de l'olivine et/ou du pyroxène ou des silicates amorphes (en rouge).

4.3.2 Comparaison aux chondrites et aux IDPs

La figure (4.25) compare les compositions isotopiques "bulk" mesurées sur les 18 AMMs Fgs aux compositions isotopiques "bulk" issues de la littérature mesurées sur des chondrites carbonées (mesures "bulk" et non IOM) et des IDPs.

Contrairement aux AMMs, les chondrites carbonées ont une composition isotopique du carbone plutôt homogène et déplétée en ^{13}C par rapport aux composés terrestres ($\delta^{13}\text{C}$ allant de -20 à +5 environ). De plus, chaque classe de chondrites carbonées (CR, CI, CM et CV) tient une place bien précise dans le graphique (4.25) tandis que les Fgs sont très dispersées. En revanche, les chondrites carbonées tout comme les AMMs ont tendance à être enrichies en ^{15}N par rapport aux composés terrestres. Il faut noter que, contrairement aux mesures isotopiques sur les AMMs (et les IDPs), les mesures SIMS (ou NanoSIMS) sur la matrice de chondrites sont très rares. Ici, seuls Floss et al. [2014] utilisent cette technique pour mesurer la composition isotopique de matrices de chondrites de type CR3. Les valeurs obtenues sur les AMMs (et les IDPs) sont donc à comparer avec modération avec les valeurs obtenues sur les chondrites carbonées.

Les IDPs semblent être plus proches des AMMs avec des compositions isotopiques très variables et avec une tendance à être enrichis en ^{15}N bien marquée.

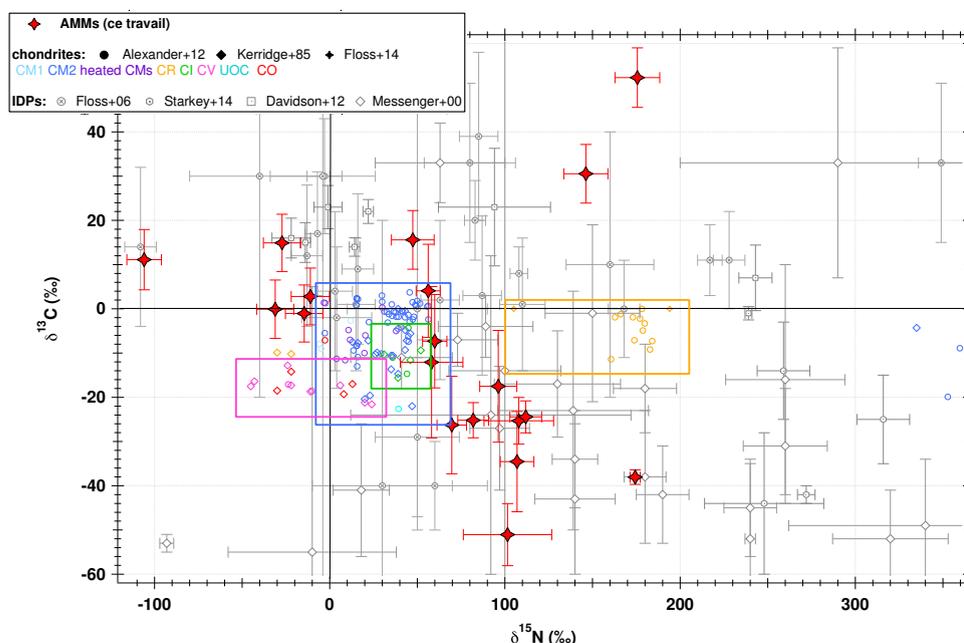


FIGURE 4.25 – $\delta^{13}\text{C}$ en fonction de $\delta^{15}\text{N}$ des Fgs analysées (en rouge) comparées à des valeurs issues de la littérature : 1) sur des chondrites carbonées CM, CR, CI, CV et des UOCs (unequilibrated ordinary chondrites) (Alexander et al. [2012], Kerridge [1985], Floss et al. [2014]) et 2) sur des IDPs (Floss et al. [2006], Starkey et al. [2014], Davidson et al. [2012], Messenger [2000])

4.4 Discussion

4.4.1 L'absence des bandes de la matière organique polyaromatique en spectroscopie Raman pour certaines AMMs

Les bandes Raman D et G de la matière organique polyaromatique ont été observées sans ambiguïté dans 38 échantillons parmi les 58 fragments bruts d'AMMs étudiés. Différentes hypothèses pourraient expliquer la non détection de ces bandes dans les 20 autres fragments d'AMMs (11/40 Fgs, 6/12 Fg-Scs et 3/5 CSs) : 1) Une coquille de magnétite formée lors de l'entrée atmosphérique (e.g. Kurat et al. [1994], Toppani et al. [2001], Toppani and Libourel [2003], Genge et al. [2008]) cachant la matière organique située en dessous ; 2) la destruction de la matière organique polyaromatique induite par un chauffage significatif à travers l'entrée atmosphérique ; 3) la réelle absence ou faible quantité de matière organique polyaromatique au sein de ces échantillons ; 4) une qualité non optimale des spectres Raman sur échantillons bruts ; 5) un fond de fluorescence intense noyant les bandes D et G.

La proportion d'AMMs contenant de la matière organique polyaromatique est significativement plus élevée pour les particules non fondues (les Fgs) que pour les particules partiellement et totalement fondues (les Fg-Scs, Sc et CSs). La seconde hypothèse semble raisonnable pour expliquer l'absence de signature de la matière

organique polyaromatique dans les particules partiellement et totalement fondues, car leur texture révèle clairement les effets d'un chauffage atmosphérique significatif.

3/5 Fgs (DC06-09-33, DC06-09-61 et DC06-09-201), qui ne présentaient pas les bandes D et G lorsqu'elles étaient encore brutes, ont des spectres Raman présentant clairement ces deux bandes une fois écrasées. Comme nous l'avons vu dans la section §4.1.1.3, l'écrasement des échantillons améliore la qualité des spectres Raman avec une augmentation de l'amplitude de bandes D et G et du rapport signal sur bruit. L'hypothèse 4 pourrait donc expliquer la non détection des bandes D et G sur certains échantillons bruts notamment pour les particules (DC06-09-33, DC06-09-61, DC06-09-80, DC06-09-82, DC06-09-144, DC06-09-201, DC06-09-221, DC16-14-148, DC16-14-175 et DC16-14-184) qui n'ont pas subi de fort chauffage lors de l'entrée dans l'atmosphère. L'hypothèse 1 est également envisageable : l'écrasement pourrait avoir révélé la matière organique dissimulée sous une couche de magnétite. Cette hypothèse ne paraît toutefois pas la plus probable car i) ce sont des fragments qui sont étudiés (mis à part pour les CSs) et non pas les AMMs entières : la probabilité d'analyser en Raman seulement la partie externe de l'échantillon brut est assez faible ; et ii) la présence d'oxydes n'est pas observée sur tous les spectres Raman ne présentant pas les bandes D et G, parfois seul le fond de fluorescence domine.

La Fg DC06-09-181 brute comme écrasée ne présente pas les bandes D et G. Le spectre IR de cette particule présente des bandes de la matière organique aliphatique de faible intensité (figure (4.18)). Cette Fg semble donc contenir une quantité faible de matière organique polyaromatique et aliphatique. Il reste à déterminer si cette faible abondance de matière organique est une propriété intrinsèque à la Fg DC06-09-181 ou si elle est induite par la traversée atmosphérique.

L'hypothèse 5 est également à prendre en considération. Par exemple, comme le montre la figure (4.26), la Fg DC16-14-141 et la matrice d'Orgueil (CI) ont certains de leurs spectres Raman où les bandes D et G semblent noyées dans un intense fond de fluorescence. Or, ces deux échantillons contiennent clairement de la matière organique comme le montre leur spectre IR (figure (4.18)). La non détection ou la faible détection des bandes D et G se semble pas forcément impliquer l'absence de matière organique polyaromatique. En revanche, lorsque les bandes D et G ont pu être analysées par l'ajustement LBWF, on observe une corrélation entre l'intensité de la bande G et l'intensité du fond de fluorescence (figure (4.10)). Ceci montre qu'un fort fond de fluorescence n'induit pas forcément une faible intensité des bandes Raman D et G et que ce sont les AMMs avec une fluorescence intense qui semblent être les plus riches en matière organique polyaromatique.

4.4.2 Matière organique et minéralogie des AMMs : processus tertiaires vs. caractéristiques primitives

Les processus tertiaires se réfèrent ici aux effets d'altération qui se sont produits soit pendant l'entrée atmosphérique des micrométéorites, soit sur Terre avant, pendant et après leur collecte. L'interaction avec l'environnement terrestre peut conduire à l'altération des composants originaux de la poussière extraterrestre en des phases plus stables à la surface de la Terre. Afin de déduire les caractéristiques des AMMs étudiées en termes de propriétés primordiales, il est important de déchiffrer 1) les

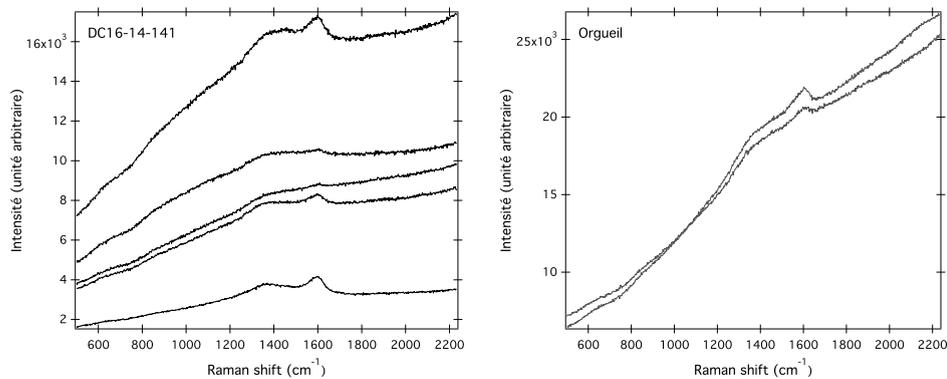


FIGURE 4.26 – Spectres Raman acquis sur la Fg DC16-14-141 brute (à gauche) et sur Orgueil écrasée (à droite). Les spectres Raman de ces deux échantillons présentent un intense fond de fluorescence.

effets du chauffage subi pendant l'entrée atmosphérique des AMMs et 2) les effets de l'interaction potentielle avec l'eau dans la neige antarctique et lors du processus de fonte ; à la fois sur leur composante organique et minérale.

4.4.2.1 Altération terrestre potentielle en Antarctique

Les AMMs de la collection CONCORDIA, qui ont passé plusieurs décennies dans la neige antarctique, ont été collectées après un processus de fonte et de filtration de cette neige. Il est donc légitime de se demander si les signatures liées à l'hydratation observées en spectroscopie IR reflètent une altération aqueuse se produisant sur le(s) corps parent(s) originel(s) ou bien se produisant en antarctique.

Premièrement, il a été montré que le nombre de micrométéorites contenant des sulfures de fer est significativement plus élevé dans la collection CONCORDIA que dans d'autres collections de micrométéorites [Duprat et al., 2007]. Les sulfures de fer s'altérant extrêmement facilement au contact de l'eau, leur abondance démontre que les AMMs CONCORDIA n'ont pas subi d'altération aqueuse significative lors de leur séjour dans la neige. De plus, des mesures de la composition isotopique de l'hydrogène effectuées par Engrand [HDR report, Université Paris-Sud, 2008] montrent que la valeur du rapport D/H de l'eau antarctique est plus faible que celles des AMMs, ce qui montre qu'elles n'ont pas été contaminées par l'eau terrestre.

Enfin, des expériences d'altération aqueuse sur des IDPs (qui ont des tailles encore plus petites que les AMMs) n'ont pas montré de changements de leur minéralogie après avoir passé 24h dans de l'eau déionisée à 120 °C [Nakamura-Messenger et al., 2011]. Lors du prélèvement des échantillons, le temps de résidence des AMMs de la collection CONCORDIA dans l'eau liquide au cours du processus de filtrage de la neige varie de 1 à 20h avec une température maximale de 30 °C [Duprat et al., 2007]. Par conséquent, sur la base des expériences de Nakamura-Messenger et al. [2011], aucun changement significatif de la minéralogie des AMMs n'est à attendre durant cette étape.

Les interactions chimiques des AMMs avec la neige antarctique semblent ainsi

être limitées suggérant un degré limité d'altération aqueuse terrestre subi par les échantillons étudiés dans le présent travail. Les silicates hydratés identifiés dans certaines AMMs (§4.2.1) se seraient donc formés par la circulation de fluides sur le corps parent.

Sur la base d'une comparaison de la matière organique dans les météorites antarctiques et dans des chutes de météorites, il a été montré que l'altération antarctique conduit à des signatures organiques similaires à celles obtenues par altération aqueuse pré-terrestre [Sephton et al., 2004]. En particulier, une réduction des quantités d'alkylation des chondrites CM2 antarctiques a été observée [Sephton et al., 2004]. Ainsi, à la fois le chauffage par l'entrée atmosphérique (voir ci-dessous) et l'altération antarctique auraient tendance à diminuer l'abondance de la matière organique dans les AMMs. L'abondance estimée en matière organique aliphatique des 7 AMMs hydratées contenant des phyllosilicates (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) (en bleu clair sur la figure (4.20)) doit donc être considérée comme une limite inférieure et leur enrichissement par rapport aux chondrites carbonées étudiées reflète donc une signature primordiale.

4.4.2.2 Chauffage durant l'entrée atmosphérique

Effets sur la matière organique des AMMs

Les résultats obtenus en spectroscopies Raman et IR montrent une variation systématique de l'abondance en matière organique avec le type textural des AMMs. Cette abondance est donc contrôlée par le chauffage subi lors de l'entrée atmosphérique. En effet, les spectres Raman des Fgs (particules non fondues) ont en général des bandes D et G de la matière organique polyaromatique plus intenses et avec un meilleur rapport signal sur bruit que les Fg-Scs, la Sc et les CSs (particules partiellement et totalement fondues) étudiées. De plus, l'analyse des spectres IR des AMMs écrasées a montré que 7 Fgs (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) sont enrichies en matière organique aliphatique par rapport aux autres AMMs (figure (4.20)). Ces 7 Fgs se trouvent être celles qui sont hydratées et dont l'interprétation du spectre IR est cohérente avec la présence de phyllosilicates. La figure (4.27) montre que l'amplitude de la bande G est en moyenne nettement supérieure pour les Fgs hydratées avec phyllosilicates que pour les autres AMMs. Les 2 Fgs dominées par des silicates amorphes hydratés (DC06-11-70 et DC06-11-83) (§4.2.1) ont en moyenne une intensité de la bande G comprise entre les Fgs avec phyllosilicates et les autres Fgs et Fg-Scs dominées par une minéralogie anhydre. Les résultats Raman et IR (figure (4.27)) montrent que les Fgs contenant majoritairement des phyllosilicates sont plus riches en matière organique (polyaromatique et aliphatique) que les autres AMMs étudiées.

L'analyse des spectres Raman a également montré que les paramètres spectraux des bandes D et G des AMMs étudiées sont très dispersés avec une distribution reflétant leur classification texturale, appuyant et complétant le travail de Dobrică et al. [2011]. Notamment dans le diagramme FWHM_G vs. ω_G (figure (4.11)) la

majorité des Fgs et les UCAMMs (particules non fondues) forment une tendance linéaire (en diagonale) tandis que les Fg-Scs, Scs et CS (particules partiellement et totalement fondues) sortent en général de cette tendance. De plus, on observe sur la figure (4.28) (a) que dans le diagramme FWHM_G vs. ω_G les Fgs dominées par une minéralogie anhydre (en rouge) se distinguent des Fgs hydratées dominées par les phyllosilicates (en bleu clair) en se rapprochant des particules Fg-Scs, Scs et CS. Dans le diagramme FWHM_D vs. I_D/I_G (figure ((4.28) (b)), les Fgs anhydres se distinguent également des Fgs hydratées avec phyllosilicates avec en général un plus grand rapport I_D/I_G les rapprochant des AMMs partiellement fondues.

Les rapports d'intensité CH_2/CH_3 des spectres IR sont variables parmi les AMMs étudiées, sans corrélation claire avec la minéralogie des échantillons (figure (4.20)). En revanche, les Fg-Scs et la Sc ont en moyenne des rapports CH_2/CH_3 supérieurs aux Fgs. Le chauffage à travers la traversée dans l'atmosphère pourrait induire un changement dans la structure de la matière organique aliphatique des AMMs conduisant à une augmentation du rapport CH_2/CH_3 .

Le chauffage subi durant l'entrée atmosphérique semble donc avoir des conséquences directes sur l'abondance ainsi que sur la structure de la matière organique (polyaromatique et aliphatique) des AMMs. De plus, le couplage des résultats Raman et IR suggère qu'il y a un lien entre la minéralogie des échantillons et le chauffage subi lors de l'entrée atmosphérique : les AMMs dominées par une minéralogie non hydratées (olivine et/ou pyroxène) auraient plus chauffé et même certaines Fgs (en rouge sur les figures) auraient subi des modifications. La matière organique ainsi que l'état d'hydratation sont donc des traceurs très sensibles au chauffage atmosphérique. En effet, il peut ne pas y avoir de modification texturale significative avec pourtant un effet du chauffage visible sur la matière organique et l'hydratation des AMMs.

Effets sur la minéralogie des AMMs

Les spectres Raman ont montré la présence d'oxydes, dans 59 % des Fgs, dans 100% des particules partiellement fondues (Fg-Scs et Sc) et dans 50 % des CSs, avec une bande autour de $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (§4.1.3). Cette oxydation pourrait être due à une coquille partielle ou complète de magnétite, entourant la particule, formée à cause du chauffage subi lors de l'entrée dans l'atmosphère. En effet, il a été montré que cette coquille de magnétite est plus développée sur les Scs, qui ont subi un degré de chauffage plus important, que sur les Fgs (Kurat et al. [1994], Genge et al. [1997], Toppani et al. [2001]). De plus, la plupart des CSs n'ont pas de coquille de magnétite à cause d'une trop fort chauffage durant l'entrée atmosphérique entraînant l'évaporation de fer et la diminution de la concentration en fer périphérique lors de la fusion de l'échantillon (Genge et al. [1997], Toppani et al. [2001]). Lorsque l'on fait le lien entre cette oxydation et le silicate dominant des échantillons on remarque que 1/7 Fg hydratées avec phyllosilicates (soit 14 %), 2/2 Fgs hydratées avec silicates amorphes (soit 100 %), 12/17 Fgs avec silicates anhydres (soit 71 %) et 4/4 Fg-Scs et Sc avec silicates anhydres (soit 100 %) ont des spectres Raman attestant la présence d'oxydes (tableau (4.8)). Les Fgs hydratées avec phyllosilicates semblent

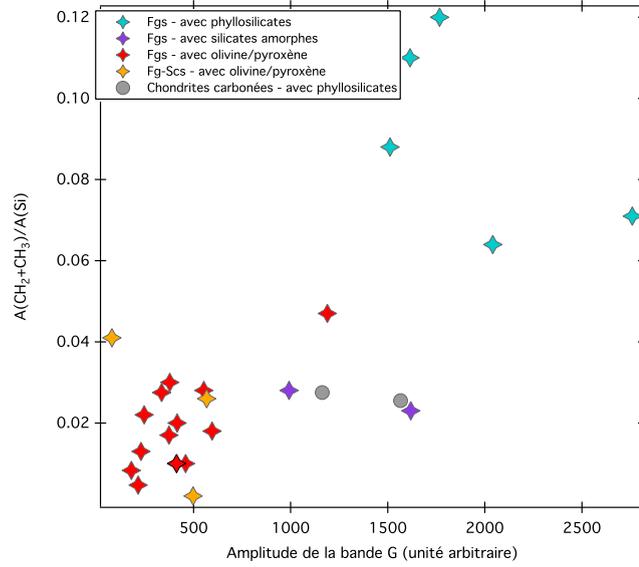


FIGURE 4.27 – Comparaison du rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ obtenu à partir des spectres IR en fonction de l'intensité de la bande G des spectres Raman des AMMs écrasées ; en fonction du silicate dominant identifié. Les valeurs obtenues à partir des spectres (IR et Raman) des chondrites carbonées QUE 99177 et Murchison écrasées sont également représentées.

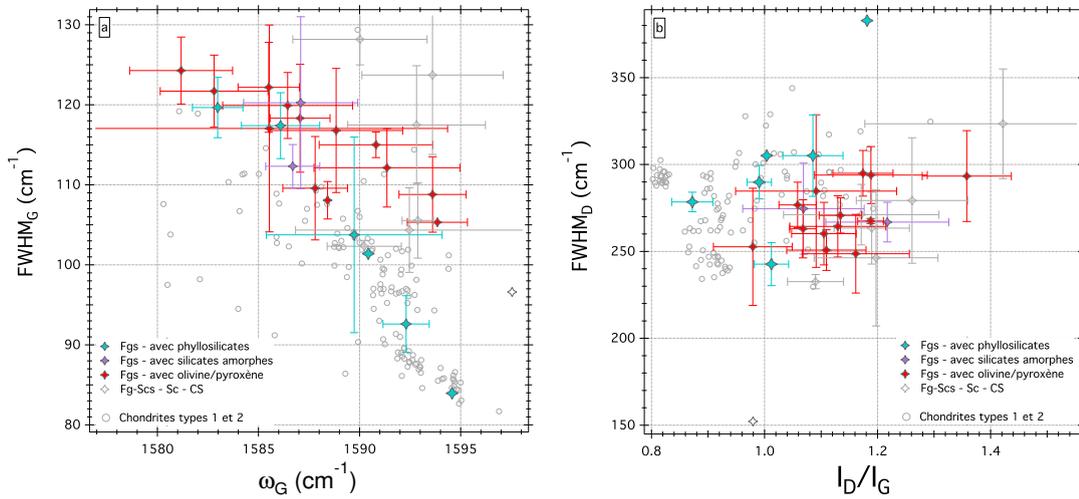


FIGURE 4.28 – Comparaison des paramètres spectraux moyens, obtenus sur les échantillons écrasés, (a) FWHM_G en fonction de ω_G et (b) FWHM_D en fonction de I_D/I_G en fonction du silicates dominant identifié chez les Fgs étudiées. Les paramètres spectraux de chondrites de types 1 et 2 mesurés dans le présent travail et issus de la littérature (Busemann et al. [2007], Dobrică et al. [2011], et Quirico et al. [2014]) sont également représentés.

être moins oxydées et donc avoir souffert d'un degré de chauffage moins important que les autres Fgs, Fg-Scs et Sc étudiées.

Echantillon	Spectres Raman avec oxydes
<i>Fgs - avec phyllosilicates</i>	
DC06-09-74	Non
DC06-09-82	Non
DC06-09-83	Non
DC06-09-157	Non
DC06-09-164	Non
DC06-09-194	Oui
DC16-14-141	Non
<i>Fgs - avec silicates amorphes</i>	
DC06-11-70	Oui
DC06-11-83	Oui
<i>Fgs - avec olivine et pyroxène</i>	
DC06-09-33	Non
DC06-09-54	Oui
DC06-09-61	Non
DC06-09-248	Oui
DC16-11-75	Oui
DC16-14-267	Oui
DC16-14-295	Non
DC16-14-296	Oui
DC16-14-304	Non
DC06-09-110	Oui
DC16-14-119	Oui
DC06-09-158	Non
DC06-09-181	Oui
DC06-09-201	Oui
DC16-14-153	Oui
DC16-14-166	Oui
DC16-14-294	Oui
<i>Fg-Scs et Sc - avec olivine et pyroxène</i>	
DC06-09-193	Oui
DC16-14-237	Oui
DC16-14-255	Oui
DC06-09-21	Oui

TABLE 4.8 – AMMs présentant ou non la présence d’oxydes autour de 670-690 cm^{-1} sur leurs spectres Raman en fonction du silicate dominant identifié en IR.

Les Fgs sont communément comparées à la matrice à grains fins des chondrites primitives (e.g. Genge et al. [2008]), où un mélange de phyllosilicates (tel que saponite-serpentine) est typiquement présent (e.g. Brearley [2014]). La présence de phyllosilicates a été suggérée dans les AMMs de la collection japonaise [Noguchi et al., 2002] et également dans des IDPs (e.g. Keller et al. [1992]). La présence de phyllosilicates dans 7 Fgs (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) (figure (4.17)) est fortement suspectée. Néanmoins, la présence de silicates hydratés (car présence de la bande de l’eau à 3000-3700 cm^{-1}) amorphes au sein de ces 7 Fgs, est également une hypothèse à prendre en considération. La bande fine des silicates de ces 7 Fgs hydratées reste tout de même différente de celle des 2 Fgs DC06-11-70 et DC06-11-83 où la présence de silicates hydratés amorphes est supposée (figure (4.17)).

Des expériences de chauffage de fragments d’Orgueil et Alais (chondrites CI) ont montré que les phases serpentines et saponites sont déshydratées et transformées en mélanges équilibrés de minéraux olivine et pyroxène, le processus de transformation étant presque terminé à 800 °C [Greshake et al., 1998]. L’étude spectroscopique de la déshydratation et/ou de la déshydroxylation des phyllosilicates montre

également la nette modification des bandes IR à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ et 1000 cm^{-1} à partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: selon le phyllosilicate, la structure cristalline n'est pas nécessairement détruite à cette température, mais une amorphisation progressive est systématiquement observée jusqu'à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Koike and Tsuchiyama [1992], Frost and Vassallo [1996], Che et al. [2011]). De plus, Tonui et al. [2014], ont proposé un procédé de déshydratation thermique pour les chondrites métamorphisées du type "CI-like" (e.g. Y-86029) et "CM-like" (e.g. WIS 91600, PCA 91008) par différentes étapes : 1) les silicates hydratés sont à l'origine sous forme de phyllosilicates; puis 2) lorsque l'échantillon est chauffé ($250\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$), les silicates hydratés sont amorphisés (comme la serpentine amorphe); et 3) à haute température ($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$), les silicates sont recristallisés en silicates anhydres (ici en olivine). La présence initiale de phyllosilicates, l'amorphisation, la déshydratation et la recristallisation par un chauffage durant l'entrée atmosphérique pourrait alors expliquer une minéralogie silicatée distincte et un degré variable d'hydratation parmi les AMMs étudiées. Le long de la séquence Fgs hydratées avec phyllosilicates - Fgs hydratées avec silicates amorphes - Fgs anhydres avec olivine et pyroxène - FgScs et Sc anhydres avec olivine et pyroxène, les AMMs auraient subi un chauffage de plus en plus important. Cette séquence est en accord avec les différences d'abondance et de structure de la matière organique de ces AMMs (figures (4.27) et (4.28)).

Les Fgs hydratées semblent avoir pour la plupart échappé à un chauffage atmosphérique. Leur minéralogie était à l'origine hydratée et l'est restée. Ces AMMs auraient donc subi un épisode d'altération aqueuse sur leur(s) corps parent(s). Les 7 Fgs hydratées contenant des phyllosilicates (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141), de par leur minéralogie, leur structure et leur abondance en matière organique, sont celles qui conservent le mieux leurs signatures pré-atmosphérique.

La présence d'olivine et de pyroxène dans les autres AMMs, ainsi que leur plus faible abondance en matière organique pourraient donc être directement liées à l'entrée atmosphérique et ne reflètent pas nécessairement une variabilité du/des corps parent(s) échantillonnés par les AMMs. Ce point sera discuté dans le chapitre suivant au regard des simulations expérimentales thermiques que j'ai menées.

4.4.3 L'effet potentiel de l'irradiation dans l'espace sur les micrométéorites

Durant leur voyage interplanétaire depuis leur corps parent jusqu'à la Terre, les particules de poussières extraterrestres subissent potentiellement de l'irradiation via le vent solaire et par le rayonnement cosmique galactique. L'irradiation des AMMs, pourrait potentiellement altérer leur matière organique. Selon des calculs théoriques, une particule chondritique de $200\text{ }\mu\text{m}$ (densité environ 2 g.cm^{-3}) a une orbite en spirale autour du soleil qui dure environ 5×10^6 ans [Robertson, 1937]. Les estimations des âges d'exposition spatiale fournissent des valeurs cohérentes allant de 10^5 à 10^7 ans [Nishiizumi et al., 1991]. Ces âges doivent cependant être considérés comme des limites supérieures, car ils peuvent également inclure l'exposition à la surface du corps planétaire. Les particules peuvent également avoir été incorporées dans un

agrégat plus gros, dans lequel les fractions internes peuvent avoir été protégées du champ d'irradiation externe.

Les photons UV venant du Soleil ne pénètrent pas profondément dans une particule chondritique de 200 μm (seulement dans quelques centaines de nm) et les deux sources principales d'irradiation sont le vent solaire et les rayons cosmiques galactiques. Le vent solaire, dans la plage de 10^3 à 10^4 eV/uma, irradie principalement les couches supérieures de la particule ($<$ à 200 nm). Les doses déposées sont très importantes pour les régimes électronique et nucléaire, et des simulations expérimentales montrent que la matière organique insoluble est amorphisée en 10^3 ans (Lantz et al. [2015], Brunetto et al. [2014]).

Pour déduire les effets des processus supérieurs à 10^4 eV/uma, Eric Quirico (IPAG) a réalisé des calculs simples pour les éléments les plus abondants (H, He, C, O, Mg, Fe; abondances d'après Asplund et al. [2009]) en utilisant la distribution d'énergie du vent solaire de Mewaldt et al. [2007]. La contribution des rayons cosmiques galactiques (significative au-dessus de 10 MeV/uma) a été calculée à partir de la distribution d'énergie de Webber and Yushak [1983], corrigée du blindage héliosphérique [Usoskin et al., 2005]. A 3 AU et pour une exposition spatiale de 10^6 ans, la dose déposée reste significative jusqu'à 1 MeV/uma (345 et 88 eV.at⁻¹, respectivement pour les plages 10^4 - 10^5 et 10^5 - 10^6 eV/uma) en terme d'altération de la matière organique (Godard et al. [2011], Faure [2016]). La profondeur de pénétration maximale est de 16 μm (dans le cas des protons), ce qui est significatif en terme de rapport volumique d'une AMM (plusieurs dizaines de %). Les ions s'implantent, favorisent de fortes interactions nucléaires à la fin de leur trajectoire, puis pourraient générer une couche amorphe sur la partie supérieure de la particule. Entre 1 et 10 MeV/uma, la dose déposée est plus faible mais encore assez importante (3 eV.at⁻¹) pour induire des modifications chimiques de la matière organique polyaromatique insoluble [Faure, 2016]. Les ions légers traversent la particule entière (par exemple H, He), tandis que les éléments lourds comme Fe ont une profondeur de pénétration de quelques micromètres. Au dessus de 10 MeV/uma, les ions les plus abondants composant le vent solaire traversent complètement la particule ou s'implantent à une profondeur de plusieurs dizaines de micromètres. La dose est faible (environ 0.2 eV.at⁻¹). Cependant les calculs effectués sont simples et comportent une grande incertitude. Cette valeur est donc critique en terme d'altération de la matière organique : [Faure, 2016] montre un effet à partir de 1 eV.at⁻¹. Nous ne pouvons donc pas conclure d'un effet ou non sur la matière organique des AMMs.

Les analyses Raman sur la série d'AMMs n'ont pas révélé la présence de carbone amorphe. Il se peut que les AMMs étudiées aient échappé à l'irradiation par le vent solaire, ou que les parties les plus externes des AMMs (ou des agrégats) d'origine n'aient pas été analysées : elles ont été ablatées lors de la traversée atmosphérique ou sont absentes de nos fragments. Cela signifie également qu'il n'y a aucun enregistrement d'amorphisation par implantation, suggérant un événement d'irradiation modéré ou faible. Néanmoins, des effets chimiques et structurels modérés ne peuvent pas être exclus, car leurs signatures chimiques sont ambiguës. Par exemple, la déshydrogénation partielle est plausible car elle se produit très tôt au cours du processus d'irradiation (Godard et al. [2011], Faure [2016]). Cependant, il n'est pas possible de conclure ici en raison du manque d'autres traceurs d'irradiation, par exemple la

présence de groupes acétyliniques. A cet égard, il semble plus prudent de considérer les intensités des bandes IR aliphatiques comme des valeurs inférieures. De même, les différences structurales mises en évidence par la spectroscopie Raman entre les AMMs et les chondrites carbonées doivent être considérées avec précaution (figures (4.11) et (4.12)). Notamment, Rotundi et al. [2008] et Faure [2016], par exemple, montrent que l’irradiation des particules entraîne un décalage des paramètres Raman vers une plus faible position ω_G et une plus grande largeur FWHM_G .

4.4.4 AMMs de la collection CONCORDIA : des échantillons différents des chondrites

Les analyses en spectroscopie IR ont révélé que les Fgs hydratées avec phyllosilicates sont plus riches en matière organique aliphatique que les autres AMMs étudiées et également que la matrice des trois chondrites carbonées QUE 99177 (CR), Murchison (CM) et Orgueil (CI) (figure (4.20)). La figure (4.27) montre que l’amplitude des bandes D et G en spectroscopie Raman est en moyenne supérieure pour les Fgs hydratées avec phyllosilicates que pour QUE 99177 et Murchison. Comme vu précédemment (§4.4.2.2), ces Fgs hydratées avec phyllosilicates sont celles qui ont le mieux préservé leurs propriétés initiales. L’enrichissement en matière organique aliphatique et polyaromatique de ces Fgs par rapport aux chondrites carbonées est un caractère primitif.

La structure de la matière organique polyaromatique dans les AMMs reflète les effets du chauffage atmosphérique (§4.4.2.2) mais révèle également une certaine distinction structurale par rapport aux chondrites de types 1 et 2 (figure (4.13)). La structure de la matière organique polyaromatique est contrôlée par le précurseur organique et l’épisode thermique post-accrétion ultérieur potentiel (température maximale, cinétique, pression) (e.g. Wopenka and Pasteris [1993]). Dans le cas des chondrites primitives, les précurseurs organiques sont suffisamment similaires et il a été montré que la température maximale métamorphique est le principal paramètre de contrôle dans le cas d’un métamorphisme de longue durée. Il en résulte que les paramètres spectraux des chondrites de types 3 sont distribués selon une tendance spécifique (e.g. Bonal et al. [2016]) distincte de celles des chondrites de types 1 et 2 (e.g. Quirico et al. [2014]). Les AMMs considérées dans le présent travail ont échappé à un métamorphisme thermique important : leurs paramètres spectraux sont clairement distincts de ceux des chondrites de type 3 (figure (4.13)). Les AMMs, et surtout les Fgs hydratées avec phyllosilicates, ont des paramètres spectraux plus proches des chondrites de types 1 et 2 (figure (4.28)). Néanmoins les paramètres spectraux des chondrites de type 1 et 2 et des Fgs hydratées ne se chevauchent pas strictement : certaines Fgs hydratées ont une bande G plus large et à plus faible nombre d’onde et le rapport I_D/I_G tend à être plus élevé pour les AMMs que pour les chondrites de type 1 et 2 (figures (4.13) et (4.28)). Ce décalage pourrait être dû à un changement structural induit par le chauffage atmosphérique subi par les AMMs. Dans les chondrites de type 2, FWHM_G semble être corrélé avec le rapport O/C de la matière organique dite insoluble [Quirico et al., 2014]. Les paramètres spectraux représentant la bande G des IDPs et des Fgs hydratées avec phyllosilicates étant soit mélangés soit décalés par rapport aux chondrites de type 2, ceci pourrait refléter une oxygénation

distincte des composés organiques primordiaux. L'irradiation par le vent solaire et les rayons cosmiques galactiques des poussières pourraient également expliquer ce décalage par rapport aux chondrites de types 1 et 2 dans le diagramme FWHM_G vs ω_G §(4.4.3).

La caractérisation de la matière organique aliphatique a montré que les rapports CH_2/CH_3 sont systématiquement supérieurs pour les AMMs que pour les chondrites carbonées étudiées. La longueur et le niveau de ramification des chaînes aliphatiques peuvent être modifiés par un processus d'oxydation chimique ou des processus thermiques [Kebukawa et al., 2011]. Le chauffage subi par les AMMs aurait pu entraîner une modification de la matière organique. Néanmoins les Fgs hydratées avec phyllosilicates qui n'ont a priori pas souffert de ce chauffage ont également un rapport CH_2/CH_3 supérieur aux chondrites carbonées. Une question se pose : la différence chimique de la matière organique aliphatique entre les Fgs hydratées avec phyllosilicates et les chondrites carbonées est-elle une caractéristique primitive ?

Les chondrites de types 1 et 2 ont connu une gamme d'altération aqueuse, entraînant une diversité spectrale IR [Beck et al., 2010]. En particulier, parmi les chondrites CM, il semble y avoir une évolution spectrale continue entre Murchison (la moins altérée) et Cold Bokkeveld (la plus altérée). Alors que les spectres IR des CMs de type Murchison montrent une large bande asymétrique à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum autour de 3580 cm^{-1} ((4.18), Beck et al. [2010]), les spectres des CMs de type Cold Bokkeved présentent une forte asymétrie avec un pic bien défini à 3675 cm^{-1} [Beck et al., 2010]. Le spectre IR d'Orgueil est représentatif des autres chondrites du groupe CI et se caractérise également par un pic aigu à 3675 cm^{-1} . Les spectres IR des chondrites CR présentent également une certaine variabilité [Bonal et al., 2013], mais le pic aigu à 3675 cm^{-1} observé dans les CMs fortement altérées et les CIs fait systématiquement défaut. Cependant, leurs bandes à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ présentent certaines sous-structures visibles dans la bande de l'eau des spectres IR de certaines AMMs. La bande à 1000 cm^{-1} des Fgs hydratées avec phyllosilicates est également nettement différente de celles des chondrites CI, CM et CR (figure (4.17) (a), Bonal et al. [2013], [Beck et al., 2014]). Les données IR acquises dans le présent travail et présentes dans la littérature montrent que les assemblages de silicates hydratés présents dans les Fgs en question sont distincts de ceux présents dans les chondrites CI, CM et CR. Noguchi et al. [2002] ont caractérisé la minéralogie des micrométéorites riches en phyllosilicates par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission. Ils ont montré la présence de saponite cristalline avec un espacement plus ou moins large en raison de la déshydratation via la libération de l'eau inter-couche lors de l'entrée atmosphérique. La différence de forme de la bande à 1000 cm^{-1} des Fgs hydratées avec phyllosilicates pourrait éventuellement être due à un changement de structure lors de l'entrée atmosphérique. Noguchi et al. [2002] ont également effectué quelques expériences de chauffage sur des fragments de matrice chondritique et ont montré que les principaux assemblages minéraux estimés des micrométéorites riches en saponite avant l'entrée atmosphérique sont très similaires à ceux de la lithologie riches en carbonates de Tagish Lake ; les carbonates étant décomposés en agrégats d'oxydes à une température à laquelle la saponite n'est pas significativement décomposée. Fait intéressant, les spectres IR de certains grains de matrice de Tagish Lake sont en effet caractérisés par une bande à 1000 cm^{-1} plus

fine que les chondrites CM de type Murchison (Matrajt et al. [2004], Quirico et al. [2014], Yesiltas and Kebukawa [2016], figure (4.29)). Une similitude spectrale des Fgs hydratées avec phyllosilicates et Tagish Lake est alors suggérée.

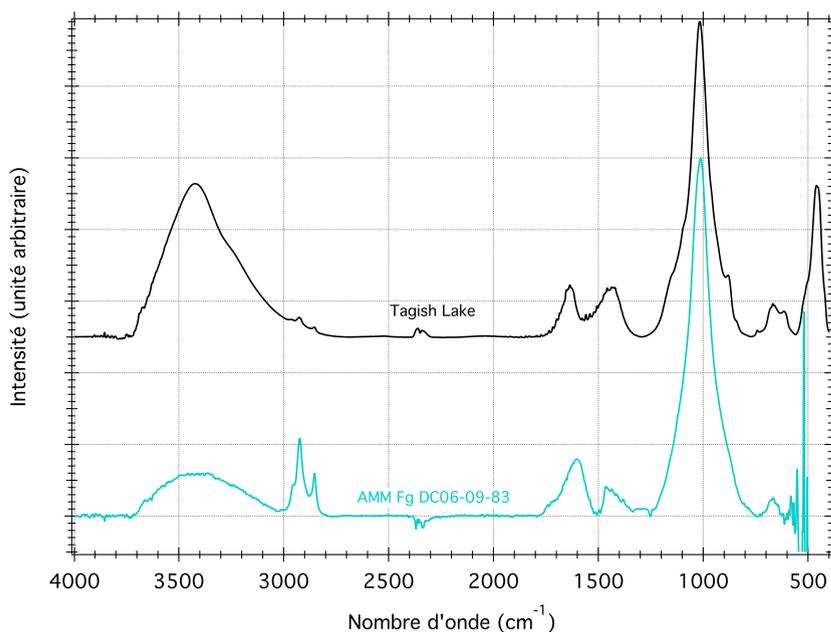


FIGURE 4.29 – Comparaison des spectres IR, corrigés de la ligne de base, de Tagish Lake (en noir; pastille mesurée à l'air) et d'une Fg DC06-09-83 hydratée avec phyllosilicates (en bleu; spectre réalisé sous vide).

Les résultats des mesures NanoSIMS montrent que les AMMs tout comme les IDPs et les chondrites, ont tendance à être enrichies en ^{15}N par rapport à la nébuleuse solaire. En revanche, il y a une grande variabilité des rapports isotopiques du carbone et de l'azote pour les 18 Fgs étudiées, ainsi que pour les IDPs (figure (4.25)). Au contraire, les rapports isotopiques obtenus sur des chondrites sont regroupés suivant les différentes classes (CM, CR, CI, CV, CO) (figure (4.25)). Les variations isotopiques peuvent être attribuées en partie aux différents processus (altération aqueuse et métamorphisme thermique) ayant lieu sur le corps parent [Alexander et al., 1998]. Les AMMs étudiées ne semblent pas avoir subi de métamorphisme significatif sur leur corps parent, en revanche une altération aqueuse est fortement suspectée. Le fait que les chondrites forment des groupes dans le diagramme $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ suggère des modifications homogènes sur leurs corps parents respectifs. La variabilité observée parmi les AMMs, si elle n'est pas liée à un biais instrumental, pourrait être due : 1) à un corps parent ayant subi des modifications hétérogène ou 2) à une diversité de corps parents parmi les AMMs et également les IDPs.

4.5 Conclusion

Les analyses Raman et IR ont révélé des différences de structure et d'abondance de la matière organique ainsi qu'une minéralogie silicatée et un état d'hydratation

différents parmi les AMMs étudiées. Ces différences seraient potentiellement dues à des degrés de chauffage différents subis lors de l'entrée atmosphérique des AMMs. Ces changements, et notamment la déshydratation potentielle des AMMs lors de leur passage dans l'atmosphère seront étudiés dans le chapitre suivant.

Cette étude montre donc que certaines particules à grains fins, non fondues d'après leur texture, auraient subi un chauffage non négligeable entraînant notamment une diminution de la quantité de matière organique, un changement structural de la matière organique polyaromatique ainsi que des modifications minéralogiques. En plus de la texture, une étude de la matière organique et de la minéralogie des échantillons semble être essentielle pour identifier les échantillons les moins modifiés par l'entrée atmosphérique.

7 Fgs (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141), où les effets du chauffage atmosphérique sont minimaux, ont été identifiées. Ces Fgs "primitives" apparaissent différentes des chondrites carbonées sur plusieurs critères :

1) Elles sont enrichies en matière organique aliphatique et polyaromatique. Ce caractère semble primitif, ne provenant pas de l'effet de la traversée atmosphérique.

2) Elles ont une structure polyaromatique et aliphatique présentant des caractéristiques différentes. Ces différences structurales et chimiques (paramètres spectraux de la matière organique polyaromatique et rapport aliphatique CH_2/CH_3 différents) peuvent être primitives ou bien dues à des modifications i) durant l'entrée atmosphérique malgré un chauffage faible ou ii) dues à l'irradiation lors de leur voyage dans le Système solaire.

3) Ces 7 Fgs sont hydratées et seraient composées de phyllosilicates. Néanmoins, leurs signatures d'hydratation (forme des bandes à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ et 1000 cm^{-1}) sont différentes des chondrites carbonées CR, CM, CI et se rapprocheraient plutôt de Tagish Lake. Ces différences peuvent être dues à des processus d'hydratation différents subis sur le corps parent. Une modification des signatures spectrales lors de l'entrée atmosphérique peut également être envisagée.

4) Leurs compositions isotopiques du carbone et de l'azote sont variables et se distinguent des chondrites carbonées.

Les différences a priori primitives (abondance en matière organique et rapports isotopiques différents) suggèrent des corps parents différents entre les AMMs et les chondrites carbonées. Le caractère primitif ou induit par la traversée atmosphérique des autres caractéristiques (caractéristiques de la matière organique et formes des bandes d'hydratation) sera étudié dans le chapitre suivant via des simulations expérimentales.

Chapitre 5

Simulation en laboratoire des effets de la traversée atmosphérique

Sommaire

5.1	Les problématiques	109
5.2	La traversée atmosphérique	110
5.2.1	Les modèles	111
5.2.2	Approche expérimentale	112
5.3	Stratégie mise en place : chauffage en laboratoire de matrices chondritiques	114
5.4	Résultats	117
5.4.1	Etude par spectroscopie IR de la minéralogie, de l'état d'hydratation et de la matière organique des grains chauffés en laboratoire.	117
5.4.2	Etude par spectroscopie Raman de la matière organique polyaromatique des grains chauffés en laboratoire	127
5.5	Discussion : simulations expérimentales vs. entrée atmosphérique	136
5.5.1	Une modification plus rapidement visible de la matière organique que de la minéralogie	136
5.5.2	Modifications des AMMs par l'entrée atmosphérique	136
5.5.3	Fgs hydratées et chondrites carbonées : des différences propres	138

5.1 Les problématiques

Lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre, les AMMs subissent des degrés de chauffage variables jusqu'à la fonte pour les sphérules cosmiques (CSs). Ici, nous nous intéressons au chauffage de moindre intensité, en particulier celui subi par les AMMs à grains fins (Fgs). Il est ainsi légitime de se demander les effets de ce chauffage sur la matière organique, les minéraux et de l'état d'hydratation des AMMs qui sont les principaux traceurs utilisés pour la comparaison aux chondrites (chapitre 4).

Dans ce chapitre, l'objectif est de répondre à différentes questions soulevées dans le chapitre précédent : le chauffage induit durant l'entrée atmosphérique est-il un processus contrôlant :

- L'état d'hydratation et la minéralogie silicatée des AMMs et particulièrement des Fgs ? Les AMMs ayant une minéralogie anhydre étaient-elles hydratées avant l'entrée dans l'atmosphère puis auraient-elles subi une déshydratation ? Les Fgs anhydres ont-elles, malgré une texture à grains fins, souffert d'un chauffage significatif ?
- L'abondance de matière organique dans les AMMs ? En effet, celle-ci est plus faible dans les AMMs anhydres que dans les Fgs hydratées.
- La structure de matière organique polyaromatique dans les AMMs ? En effet, des différences sont observées entre les paramètres spectraux Raman des Fgs hydratées, des Fgs anhydres et également des chondrites carbonées.
- Les signatures d'hydratation ? En effet, différentes signatures (formes des bandes à $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ et à 1000 cm^{-1} différentes) entre les Fgs hydratées et les chondrites carbonées hydratées sont observées.
- Le rapport CH_2/CH_3 ? Celui-ci étant plus grand pour les AMMs que pour les chondrites carbonées.

J'ai suivi une approche expérimentale pour contraindre les effets du chauffage subi par les AMMs lors de leur entrée dans l'atmosphère. Pour ce faire, j'ai mis en place une expérience qui consiste à chauffer des grains de matrice de chondrites carbonées (considérés comme matériaux analogues aux AMMs non chauffées), à températures fixées pendant différents temps. Ces échantillons chauffés artificiellement ont ensuite été analysés par spectroscopies IR et Raman afin de contraindre les effets d'un chauffage "court" (par opposition à un chauffage radiogénique) sur leur matière organique, leur minéralogie et leur état d'hydratation. Le but ici n'a pas été de simuler les conditions (température, pression, temps d'exposition) de la traversée atmosphérique avec précision, les résultats obtenus permettront seulement de dégager des "tendances" sur les modifications potentielles de la matière organique et de l'état d'hydratation des échantillons.

5.2 La traversée atmosphérique

Lors de leur décélération pendant leur entrée dans l'atmosphère, les micrométéorites subissent différents degrés de chauffage, dus au frottement avec les couches à haute altitude de l'atmosphère (80-120 km), suivant leur masse, leur taille, leur vitesse et leur angle d'incidence. Ce chauffage peut affecter la texture, la minéralogie et la composition chimique des micrométéorites. Comme évoqué dans le chapitre 1, les principales modifications subies par les micrométéorites lors de leur entrée dans l'atmosphère sont : la formation partielle ou totale d'une coquille de magnétite, la perte d'éléments volatils et la perte de l'eau structurale présente dans les minéraux hydratés entraînant la formation de vésicules sur l'échantillon, ou encore la recristallisation des olivines formant une mésostase vitreuse (e.g. Kurat et al. [1994], Engrand and Maurette [1998], Greshake et al. [1998], Toppani et al.

[2001], Genge et al. [2008]).

5.2.1 Les modèles

Le premier modèle théorique sur les conditions d'entrée dans l'atmosphère des micrométéorites non fondues fut développé par Whipple en 1950 et 1951 (Whipple [1950], Whipple [1951]). Le résultat clé de son étude est une expression de la température maximale subie par une particule durant sa décélération dans l'atmosphère en fonction de sa vitesse et de son angle d'entrée dans l'atmosphère. Cette expression dépend également de la masse et de la taille de la particule, de la fraction de l'énergie cinétique des molécules d'air qui est absorbée par la particule, de la nature des collisions avec les molécules d'air, de l'émissivité thermique effective de la particule et de l'échelle de densité atmosphérique.

Plus tard, Fraundorf [1980], en étudiant la distribution des vitesses et des angles d'entrées des micrométéorites dans l'atmosphère (paramètres clés selon Whipple [1950] et Whipple [1951]), en déduit la probabilité qu'a une particule d'être chauffée au dessus d'une certaine température en fonction des tailles et densités de la particule. Il montre notamment que pour des particules de $10 \mu\text{m}$, 50 % des particules avec une densité de 1 g.cm^{-3} sont chauffées au-dessus de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et 50 % des particules avec une densité de 3 g.cm^{-3} sont chauffées au dessus de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Flynn [1989] propose une modélisation de l'évolution orbitale des poussières provenant de sources astéroïdales et cométaires. Il calcule l'âge d'exposition spatiale des poussières et les températures maximales atteintes à l'entrée de l'atmosphère. Ces températures serviraient d'indicateurs de la source de la particule. La trajectoire en orbite spirale autour du soleil des poussières astéroïdales leur confère des vitesses d'entrée dans l'atmosphère inférieures à 15 km.s^{-1} . D'après Flynn [1989], les poussières de 10 à $20 \mu\text{m}$ et ayant une densité de 1 g.cm^{-3} atteignent alors des températures maximales inférieures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ lorsque celles-ci proviennent d'astéroïdes. Il montre également que les poussières (de $20 \mu\text{m}$ et de densité 1 g.cm^{-3}) provenant de comètes avec un périhélie supérieur à 1.2 UA peuvent entrer dans l'atmosphère avec des vitesses comparables à celles des poussières astéroïdales et subissent des températures entre 600 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$; tandis que les poussières provenant de comètes avec un périhélie inférieur à 1.2 AU ont des vitesses d'entrée supérieures (pouvant aller jusqu'à 65 km.s^{-1}) et sont donc généralement chauffés à plus de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Love and Brownlee [1991] traitent les conditions d'entrée dans l'atmosphère pour des particules de $10 \mu\text{m}$ à 1 mm en considérant notamment leur perte de masse ablativité et avec des vitesses d'entrée variant de 11.2 à 72 km.s^{-1} . Les poussières peuvent en effet subir une ablation de matière lors de leur traversée atmosphérique. D'après ces auteurs, une particule fondue (CS) typique était a priori 1.5 à 2 fois plus grande en diamètre avec une masse de 3 à 10 fois plus importante initialement. Les particules de taille inférieure à $50 \mu\text{m}$ subissent en général une faible perte de

masse et seule une faible fraction des survivantes sont fondues. Les plus grosses particules sont celles qui subissent le plus le chauffage atmosphérique. En particulier, parmi les particules survivant à l'entrée atmosphérique, Love and Brownlee [1991] montrent que la moitié de celles dont la taille est supérieure à $70 \mu\text{m}$ sont fondues et au dessous de $70 \mu\text{m}$, seules 1 % des particules sont fondues. Au delà de $300 \mu\text{m}$ quasiment aucune des particules ne survit (moins de 1 %). De plus, à une vitesse d'entrée maximale (72 km.s^{-1}), toutes les poussières de plus de $70 \mu\text{m}$ sont fondues ou évaporées. La durée de la traversée atmosphérique dépend de la vitesse et de l'angle d'entrée des particules. Typiquement pour une vitesse d'entrée de 12 km.s^{-1} , elle dure un peu plus d'une dizaine de secondes pour un angle d'incidence de 0° et autour de 90 s pour un angle d'entrée de 80° . Love and Brownlee [1991] montrent que le pic de température est atteint, pendant environ 1 s, à des altitudes comprises entre 85 et 90 km et dépasse rarement 1700°C . La figure (5.1) montre la température subie lors de la traversée atmosphérique en fonction du temps par une particule de $100 \mu\text{m}$ ayant une vitesse de 12 km.s^{-1} et un angle d'entrée de 45° .

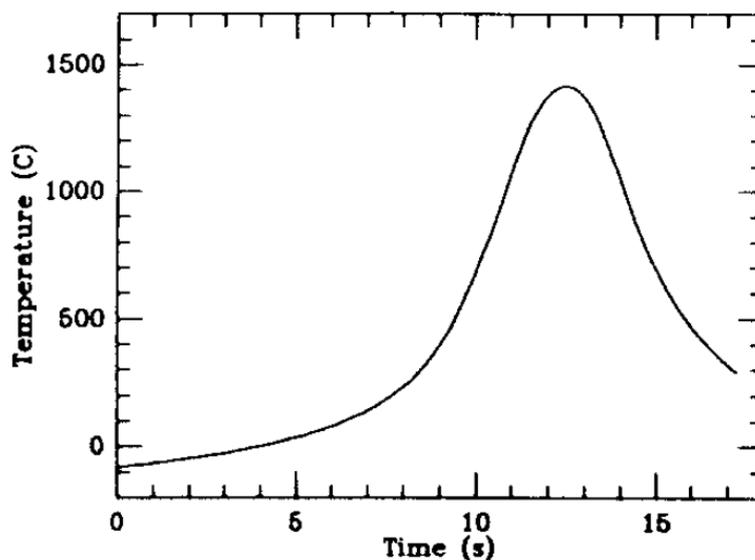


FIGURE 5.1 – *Température subie lors de la traversée atmosphérique en fonction du temps, pour une particule de $100 \mu\text{m}$ ayant une vitesse de 12 km.s^{-1} et un angle d'entrée de 45° . D'après Love and Brownlee [1991].*

5.2.2 Approche expérimentale

Dans le but de simuler le chauffage subi par les micrométéorites lors de leur entrée atmosphérique, Greshake et al. [1998] ont réalisé des expériences de chauffage sur des grains de deux chondrites carbonées CI (Orgueil et Alais). Des grains de 50 et $100 \mu\text{m}$ ont été chauffés à des températures comprises entre 600 et 1250°C pendant 10 à 60 s. Le chauffage des grains a été effectué dans un four à haute température.

L'analyse des éléments majeurs et éléments traces a été réalisée par émission de rayons X induite par photons (PIXE) et par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SXRF). La minéralogie des échantillons a été analysée par microscopie optique en lumière réfléchissante, microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). Leur étude montre la perte d'éléments volatils (S, Zn, Ga, Ge, et Se) dans les grains. Une modification de la minéralogie avec le chauffage est également observée : 1) pour les grains chauffés à 700 °C, le caractère fibreux des cristaux de phyllosilicates est encore visible mais l'analyse en TEM montre une amorphisation des matériaux, 2) à partir de 800 °C la phase minérale initialement hydratée est presque entièrement transformée en olivine et pyroxène. Leurs résultats, comparés à la composition et à la minéralogie de micrométéorites antarctiques non fondues (comparaison basée sur la déplétion en Zn et Ge, la taille des grains des silicates formés avec le chauffage ainsi que la composition des olivines) ont montré que la température maximale subie par ces AMMs lors de leur entrée dans l'atmosphère est comprise entre 1100 et 1200 °C.

Toppani et al. [2001] réalisent également des expériences de chauffage, pour simuler l'entrée atmosphérique des micrométéorites, sur des fragments de Murchison et de Orgueil de tailles comprises entre 200 et 400 μm (supérieures à celles de Greshake et al. [1998]). Le chauffage des grains est réalisé dans un premier temps avec une durée fixée à 20 s avec des températures comprises entre 500 et 1500 °C, puis à température fixée à 1200, 1350, 1425 et 1500 °C entre 5 et 120 s. Leurs expériences ont été réalisées sous pression atmosphérique fixée à 1 bar, dans un four vertical fermé (GERO HTVR 70-250 1700 °C) contenant un tube à moufle en alumine. La fugacité de l'oxygène était contrôlée par l'insertion des mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ou $\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{N}_2$ dans le four. Les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (SEM) avec l'imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE). Leur composition minéralogique a été analysée par microsonde électronique. Ils observent pour la première fois la formation d'une coquille de magnétite sur des échantillons analogues aux micrométéorites. Ils suggèrent que cette coquille serait formée par fusion partielle périphérique avec une cristallisation de la magnétite à la surface de la micrométéorite. Leurs résultats montrent également que le chauffage modifie la minéralogie et la texture des échantillons et que ces deux dernières sont fortement dépendantes de la durée du chauffage à une température donnée. Ils comparent la texture et la minéralogie des chondrites chauffées et des différentes classes texturales de micrométéorites. Ils montrent que lorsque l'on chauffe (augmentation de la température ou augmentation du temps d'exposition) les fragments de météorites sont tout d'abord analogues, en termes de textures et de minéralogie, aux Fgs sans vésicule, puis aux Fgs avec vésicules, puis aux Scs et enfin aux CSs. La figure (5.2) montre les conditions de chauffage subi par des micrométéorites de 200-400 μm , en fonction de leurs différents types texturaux, déduites à partir de leur texture et de leur minéralogie. A 1100 °C par exemple, de 0 à 15 s l'échantillon est analogue aux Fgs sans vésicules et de 15 à 20 s il est analogue aux Fgs avec vésicules.

Les expériences dans la littérature, simulant le chauffage des micrométéorites lors de leur passage dans l'atmosphère, sont principalement focalisées sur l'analyse

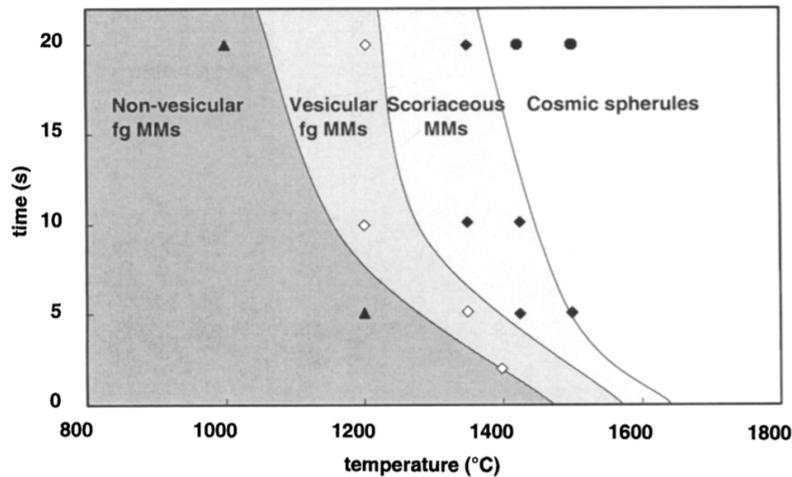


FIGURE 5.2 – *Figure extraite de Toppani et al. [2001] représentant les conditions du chauffage, subi par des micrométéorites de 200-400 μm durant l'entrée atmosphérique, déduites de leur texture et de leur minéralogie. Les symboles représentent les différentes expériences : les triangles pleins (partie "Fgs sans vésicules") indiquent des échantillons avec seulement une mineure déshydratation et sans coquille de magnétite ou vésicule ; les losanges vides (partie "Fgs avec vésicules") indiquent des échantillons avec une légère vésiculation et une coquille de magnétite fine ; les losanges pleins (partie "Scs") indiquent des échantillons montrant des signes de fusion partielle se développant vers l'intérieur, une vésiculation bien développée et une coquille de magnétite épaisse ; les cercles pleins (partie "CSs") indiquent des échantillons complètement fondus sans vésicule et sans coquille de magnétite.*

de la minéralogie et de la texture des échantillons ; ce qui ne permet pas de répondre aux questions soulevées en début de chapitre §(5.1). La réalisation d'expériences de chauffage spécifiques et d'analyses focalisées sur la matière organique et l'état d'hydratation, par spectroscopies IR et Raman, des échantillons chauffés, s'est donc avérée nécessaire dans le cadre de ce travail.

5.3 Stratégie mise en place : chauffage en laboratoire de matrices chondritiques

Dans le but de contraindre l'interprétation des résultats obtenus sur les AMMs dans le chapitre précédent (en termes structure et de composition fonctionnelle de la matière organique, de minéralogie et d'état d'hydratation), j'ai mis en place une expérience de chauffage de matrice chondritique pour ensuite les analyser en spectroscopies Raman et IR. Les grains ont été chauffés à une température fixée à 1100 °C pendant différents temps allant de 15 à 120 s. Puis dans une second temps à 500 °C avec des temps d'expositions allant jusqu'à 30 min. J'ai choisi ces deux températures (1100 et 500 °C) car elles constituent les limites haute et basse du chauffage subi par les AMMs Fgs lors de leur entrée dans l'atmosphère (après

recoupage des données issues de la littérature, voir §(5.2)). De plus, j'étais limitée par la température maximale du four utilisé qui est de 1200 °C. Les temps de chauffage à 1100 °C ont été choisis pour être cohérents avec les travaux de Toppani et al. [2001]. A 500 °C, des expériences tests n'ayant montré aucune modification des différents paramètres analysés lors de temps de chauffage cohérents avec la durée de la traversée atmosphérique des AMMs, un temps beaucoup plus long (30 min) a été pris en compte. Nous ne pouvons pas parler ici de "simulation de l'entrée atmosphérique" car les conditions d'entrée dans l'atmosphère des micrométéorites ne sont pas parfaitement respectées notamment en terme de pression et de temps de chauffage pour les expériences à 500 °C. En effet, les expériences de chauffe sont réalisées à pression ambiante (environ 1 bar) alors que la pression varie de 10^{-4} à 10^{-7} bar aux altitudes de décélération de la micrométéorite. La fugacité de l'oxygène, qui varie suivant l'altitude, n'est ici pas respectée puisque les expériences sont réalisées à l'air ambiant.

Les échantillons sont des grains de matrice des trois chondrites carbonées : QUE 99177 (CR), Murchison (CM) et Orgueil (CI). Ils sont utilisés comme analogues aux micrométéorites n'ayant pas souffert d'un chauffage lors de la traversée atmosphérique. L'expérience se déroule suivant ces différentes étapes :

- 1- Prélèvement de grains de matrice de taille adéquate (voir ci-dessous).
- 2- Chauffage des grains bruts (non écrasés) à une température et un temps donnés.
- 3- Ecrasement des grains sur fenêtres en diamant pour optimiser leur analyse.
- 4- Spectroscopie IR.
- 5- Spectroscopie Raman.

Le prélèvement des grains de matrice s'effectue comme décrit dans le chapitre 2 §(2.2.2.3). Les grains sont transférés manuellement, sous une loupe binoculaire, avec une aiguille de micromanipulation depuis la lame de verre vers une lame en quartz. Pour chaque expérience, j'ai prélevé une dizaine de grains avec des tailles entre environ 70 et 100 μm , pour être représentatif des AMMs qui ont des tailles variant de 50 à 200 μm (chapitre 2, tableau (2.1)) lors de leur collecte (avant leur fragmentation).

Le four utilisé pour le chauffage des grains est un four tubulaire Carbolite MTF 12/38/250, équipé d'un tube en quartz de 3,5 mm de diamètre (figure (5.3) (a)). Les grains sont insérés dans le tube, une fois la température désirée atteinte, grâce à une nacelle en quartz spécialement conçue à cet effet pour ces expériences (figure (5.3) (b)). Les grains ont été chauffés pendant 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 s à 1100 °C dans un premier temps puis pendant 30 min à 500 °C. Les températures indiquées sont les températures fixées lors de l'expérience mais pas nécessairement exactement celles subies par les grains. En effet, les grains ne sont pas en contact direct avec le tube mais avec la nacelle dédiée, ils ne sont donc pas forcément thermalisés pour des temps de chauffage courts. Le chauffage s'effectue à pression ambiante et à l'air ambiant.

Les grains, après avoir été écrasés entre deux fenêtres en diamant, sont ensuite analysés en spectroscopie IR puis en Raman. Comme décrit dans le chapitre 3 §(3.2.4), la spectroscopie IR se fait sous vide et avec un chauffage de 80 °C, dans

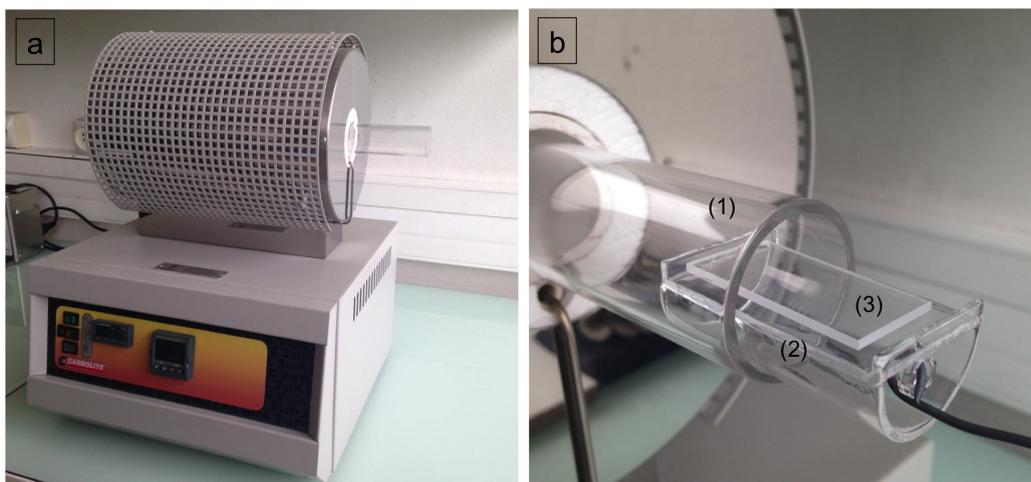


FIGURE 5.3 – (a) Four tubulaire utilisé pour le chauffage des grains. (b) (1) Tube en quartz. (2) Nacelle en quartz équipée d'un crochet permettant de pousser la nacelle dans le tube et de la retirer lorsque le chauffage est terminé. (3) Plaque en quartz sur laquelle sont posés les grains non écrasés.

le but d'éliminer l'eau terrestre adsorbée par les grains. Les mesures IR sont des mesures globales pour chaque grain (la taille d'analyse est ajustée en fonction de la taille du grain comme décrit précédemment). Pour la spectroscopie Raman, comme les AMMs, les grains de matrice des chondrites carbonées sont placés sous atmosphère d'argon. Lors des mesures Raman, plusieurs spectres ont été effectués pour chaque grain de matrice à différents endroits sur l'échantillon. Les paramètres des mesures, ainsi que l'analyse spectrale des données, IR et Raman, sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 3, utilisés pour les AMMs.

Les chondrites carbonées de types 1 et 2 sont des échantillons naturels, dont la matrice n'est pas nécessairement homogène à l'échelle d'échantillonnage considérée, en terme de degré d'hydratation et de minéralogie par exemple. Il est donc nécessaire, pour chaque expérience, de travailler sur un certain nombre de grains dans le but d'être représentatif des caractéristiques de chaque chondrite étudiée. De plus, plusieurs difficultés peuvent survenir lors de la manipulation des grains. Avant, pendant et après le chauffage, certains grains peuvent être perdus. Puis, l'opération d'écrasement n'est pas nécessairement optimale : certains grains peuvent 1) être trop épais (ce qui peut saturer le spectre IR), 2) s'éclater (les grains peuvent être trop fins ou trop éparses pour l'analyse), 3) se retrouver au-delà de la zone d'analyse sur la fenêtre en diamant (zone limitée par le porte échantillon), ou encore 4) se retrouver sur les deux fenêtres en diamant (obligation de n'en utiliser qu'une dans certains cas où je manque de fenêtres). Il a été nécessaire dans certains cas de refaire l'expérience avec les mêmes paramètres (température et temps d'exposition) pour avoir une statistique suffisante. Le tableau (5.1) présente, pour chaque chondrite carbonée, une température et un temps d'exposition donnés, le nombre de grains analysés en IR et en Raman.

Température Temps	0 °C	1100 °C							500 °C
	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	120 s	30 min
<i>Spectroscopie IR</i>									
QUE 99177	6	5	5	8	8	7	7	5	-
Murchison	9	4	4	6	4	-	-	-	8
Orgueil	5	6	4	5	3	-	9	6	7
<i>Spectroscopie Raman</i>									
QUE 99177	7	3	3	3	2	-	-	-	-
Murchison	5	3	3	2	3	-	-	-	-
Orgueil	2	3	3	2	3	-	-	-	-

TABLE 5.1 – Nombre de grains analysés en spectroscopies IR et Raman, pour chaque chondrite carbonée, chaque température et chaque temps de chauffage. Certaines expériences ou mesures n’ont pas été réalisées (-) soit à cause de divers problèmes survenus lors du déroulement des expériences (comme perte de grains ou nacelle coincée dans le four tubulaire) soit par manque de temps.

5.4 Résultats

Dans cette partie seront présentés les différents résultats obtenus par spectroscopie IR et Raman sur les grains de matrice chondritique chauffés. Dans un premier temps, l’analyse de l’état d’hydratation, de la minéralogie et de la matière organique par spectroscopie IR sera développée. Dans un second temps, les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur la matière organique polyaromatique des échantillons chauffés seront présentés.

Des expériences "tests" à 500 °C ont montré qu’aucun changement des signatures minéralogiques et de la matière organique n’ont lieu avec des temps courts (jusqu’à 120 s). Seuls les résultats obtenus sur des grains de Murchison et Orgueil chauffés à 500 °C pendant 30 min seront présentés.

5.4.1 Etude par spectroscopie IR de la minéralogie, de l’état d’hydratation et de la matière organique des grains chauffés en laboratoire.

5.4.1.1 Evolution des bandes de l’eau et des silicates

Chauffage à 1100 °C

Des différences spectrales sont visibles sur les spectres IR des grains chauffés à différents temps (figure (5.4)). En particulier, la figure (5.5) montre la disparition progressive de la bande de l’eau entre 3000 et 3700 cm^{-1} , entre les spectres IR des grains non chauffés et chauffés pendant 120 s, pour les trois chondrites. Cette bande disparaît quasiment totalement à partir de 75 s pour QUE 99177 et 90 s pour Orgueil. La diminution de l’intensité de la bande de l’eau s’accompagne également de la disparition, avec le chauffage, de la structure de cette bande à environ 3550 cm^{-1} pour QUE 99177 et Murchison et également de la disparition de la bande fine liée à la présence du groupement -OH à environ 3685 cm^{-1} pour Orgueil. Les spectres des trois chondrites carbonées non chauffées présentent une bande assez large centrée autour de 1630 cm^{-1} (figure (5.6)). Cette zone autour 1630 cm^{-1} est congestion-

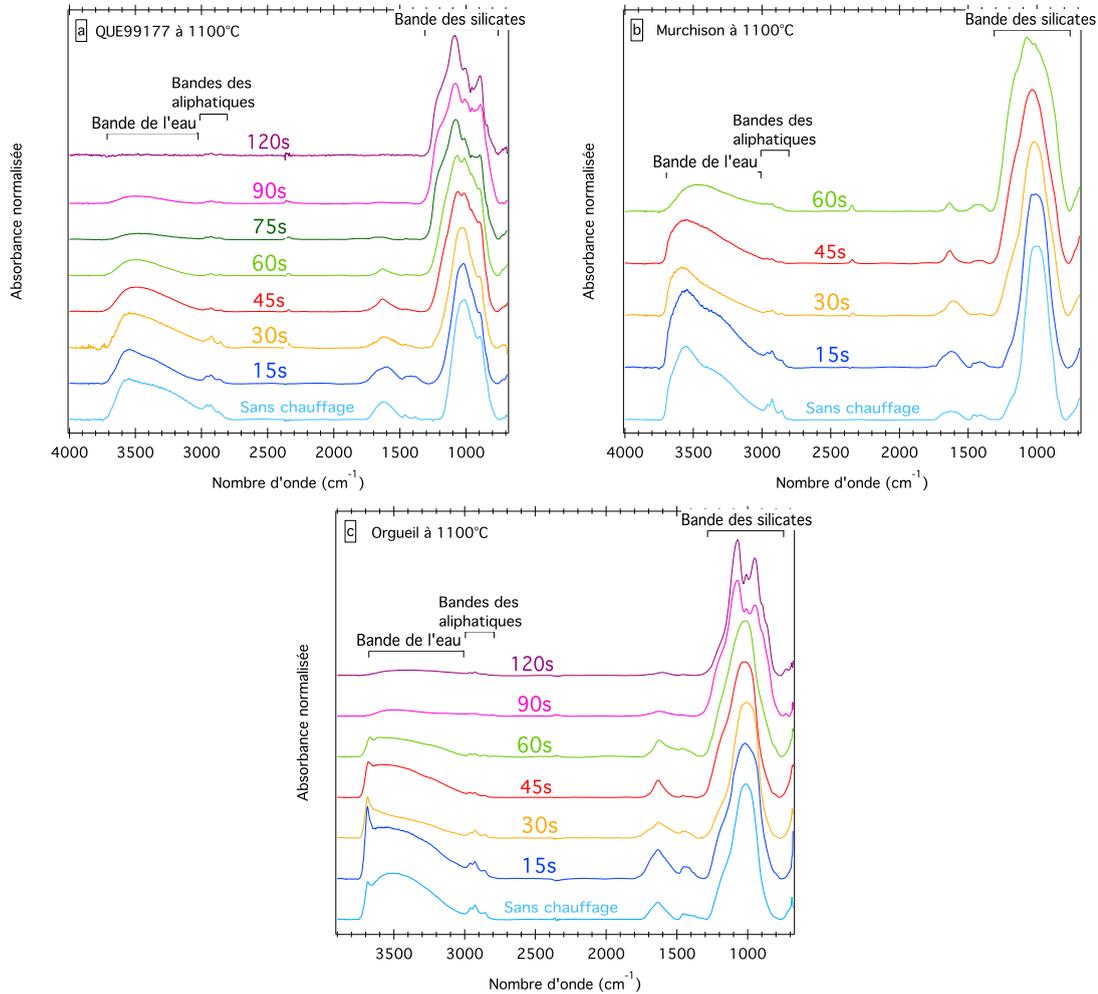


FIGURE 5.4 – Spectres IR, corrigés de la ligne de base et normalisés, de grains de matrice de (a) QUE 99177, (b) Murchison et (c) Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100 °C pendant différents temps. Les spectres présentés sont des spectres individuels représentatifs de chaque temps de chauffage.

née par la convolution de plusieurs bandes dont notamment celle correspondant au mode de vibration de pliage des molécules d'eau (e.g. Aines and Rossman [1984]). Cette bande s'affine avec le chauffage à 1100 °C (à partir de 45 s de chauffage) puis disparaît quasiment totalement au même moment que la bande de l'eau (après 60 s de chauffage).

Initialement, d'un point de vue minéralogique, les spectres IR des matrices des trois chondrites carbonées sont dominés par la présence de phyllosilicates (en témoignent la bande de l'eau à 3000-3700 cm^{-1} et la forme et la position de la bande des silicates à environ 1010 cm^{-1}). Avec le chauffage (figure (5.4)), à partir de 45 s pour QUE 99177 et 60 s pour Murchison, la bande des silicates s'élargit et plusieurs pics commencent à émerger de cette bande : la forme de la bande des silicates et la présence de la bande de l'eau (d'intensité plus faible que sur les spectres sans chauffage mais présente tout de même), montrent que l'on a un mélange de silicates

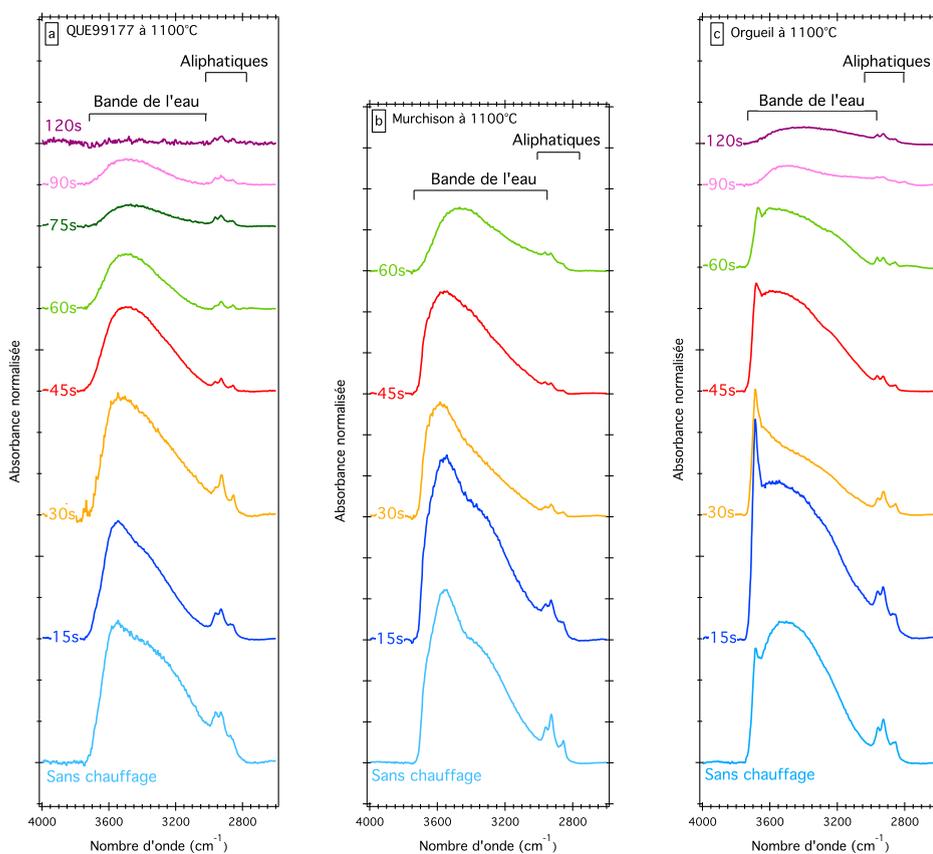


FIGURE 5.5 – Zoom sur la zone $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ des spectres IR, corrigés de la ligne de base et normalisés par rapport à la bande maximale des silicates, de grains de matrice de (a) QUE 99177, (b) Murchison et (c) Orgueil, non chauffés et chauffés à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant différents temps.

hydratés et de silicates anhydres au sein de ces chondrites. A partir de 75 s pour QUE 99177 et 90 s pour Orgueil, la bande des silicates est plus large et est composée de plusieurs pics bien distincts et la bande de l'eau a quasiment disparue ce qui montre la présence de silicates principalement anhydres (figures (5.4) et(5.5)). La position des pics et la forme de la bande des silicates attestent une minéralogie composée majoritairement de pyroxènes pour les matrices de QUE 99177 et Orgueil (figure (5.7)).

Chauffage à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Les grains de Orgueil chauffés à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min ont une bande de l'eau à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ d'intensité comparable aux grains non chauffés et comporte toujours la bande fine à 3685 cm^{-1} (figure (5.9)). Pour Murchison, après 30 min à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, la bande de l'eau à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ est moins intense mais reste nettement présente, elle a en revanche perdu sa structure dissymétrique autour de 3550 cm^{-1} . La bande du pliage des molécules d'eau à 1630 cm^{-1} s'affine pour les deux chondrites après le chauffage. Cette bande n'est plus présente sur certains spectres de Murchison alors qu'elle reste systématiquement intense sur les spectres d'Orgueil.

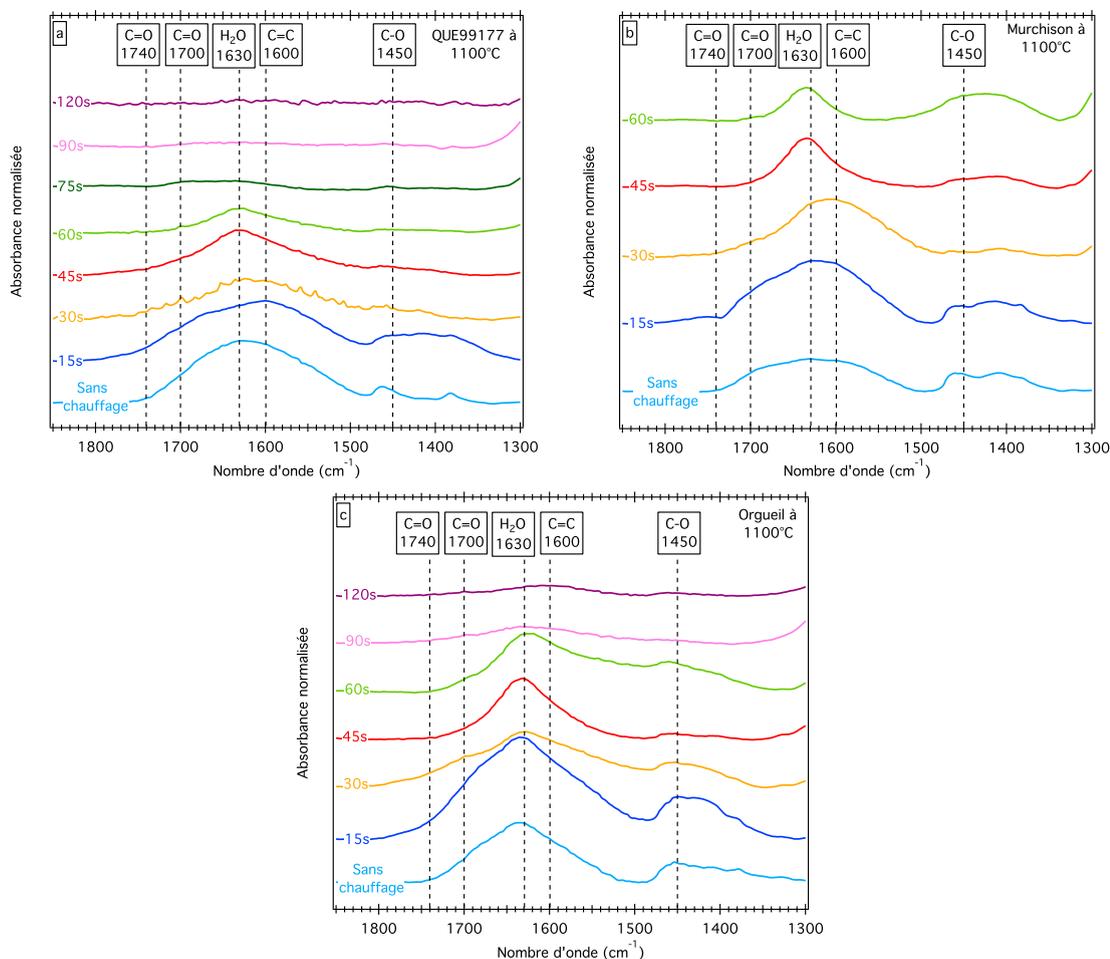


FIGURE 5.6 – Zoom sur la zone $1300\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ des spectres IR, corrigés de la ligne de base et normalisés, de grains de matrice de (a) QUE99177, (b) Murchison et (c) Orgueil, non chauffés et chauffés à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant différents temps. Les lignes en pointillés représentent la position "théorique" en IR des différents groupements : C=O, H₂O, C=C et C-O.

Lorsque l'on chauffe les grains de Murchison et Orgueil dans ces conditions, leur bande des silicates à 1000 cm^{-1} a tendance à s'élargir mais reste caractérisée par l'absence de plusieurs pics liés à la présence de silicates anhydres cristallisés (figure (5.8)). Des structures apparaissent dans cette bande, comme un épaulement autour de $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pour Orgueil. L'élargissement de la bande des silicates pourrait être dû à la présence de silicates anhydres mélangés aux phyllosilicates initialement présents et/ou à la présence de silicates amorphes possiblement hydratés (figure (5.8)). Des mesures complémentaires (diffraction des rayons X ou IR lointain) sont nécessaires pour conclure.

La présence de la bande de l'eau à $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ et la forme de la bande des silicates montrent que Murchison et Orgueil sont encore hydratées après 30 min de chauffage à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

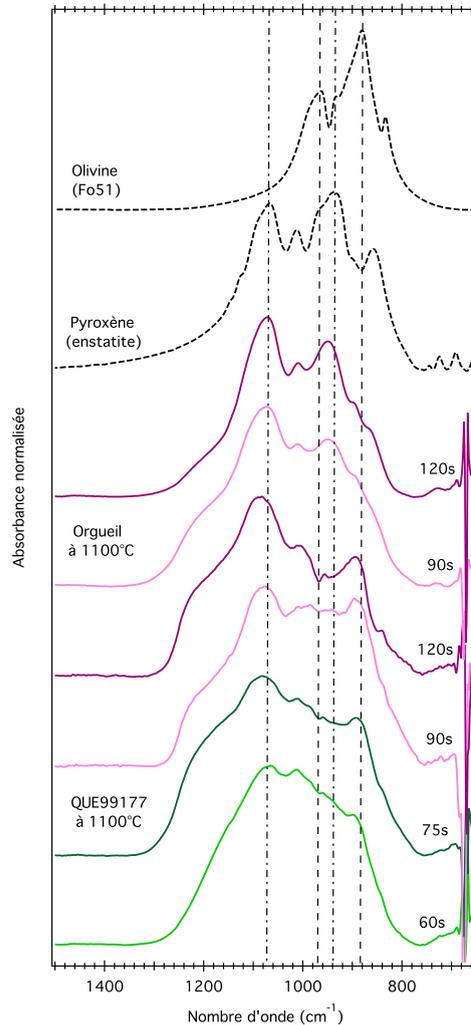


FIGURE 5.7 – *Bande des silicates, des spectres IR corrigés de la ligne de base et normalisés, de QUE 99177 et de Orgueil chauffées à 1100 °C présentant une minéralogie en partie anhydre (QUE 99177 chauffée pendant 60s) et majoritairement anhydre (QUE 99177 chauffée pendant de 75 à 120 s et Orgueil chauffée pendant 90 et 120 s). Ces spectres sont comparés à des spectres IR de minéraux terrestres anhydres l'enstatite et la forstérite 51. Le silicate dominant de la matrice chauffée des 2 chondrites s'apparente plus à l'enstatite qu'à la forstérite.*

5.4.1.2 Disparition des carbonates

En IR, les ions carbonates CO_3^{2-} , minéraux secondaires dont la formation est liée à l'altération aqueuse, se manifestent principalement avec une bande autour de 1450 cm^{-1} correspondant au mode de vibration ν_3 de la liaison C-O. Les matrices des trois chondrites ont initialement des signatures dans la région $1400\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ pouvant traduire la présence de carbonates (figures (5.4), (5.9) et (5.6)). Lorsque les grains sont chauffés à 1100 °C (figure(5.6)), ces signatures disparaissent clairement pour QUE 99177 et Orgueil. Notamment, pour Orgueil l'intensité de la bande diminue entre 0 s et 60 s puis n'est plus visible à 90 s et 120 s. Pour QUE 99177, les carbonates

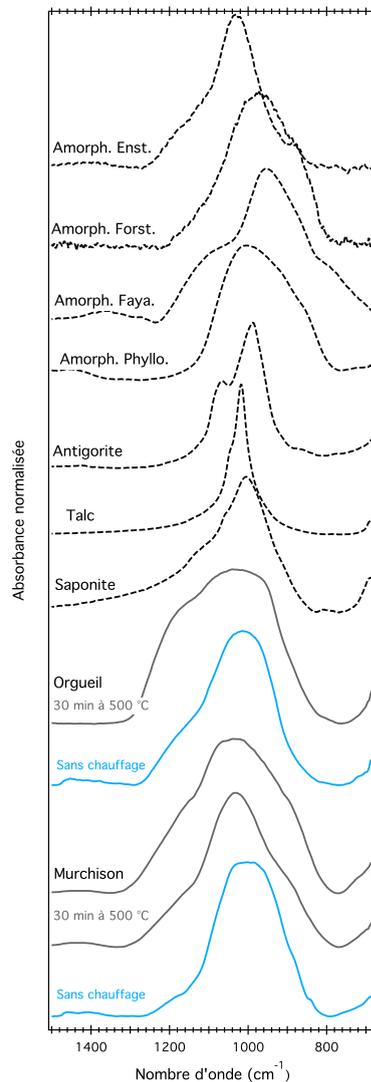


FIGURE 5.8 – Bande des silicates, des spectres IR corrigés de la ligne de base et normalisés par rapport à la bande des silicates, de grains de matrice de Murchison et de Orgueil non chauffés et chauffés à 500 °C pendant 30 min. Pour comparaison, des spectres de différents phyllosilicates (saponite, talc et antigorites) et de silicates amorphes (faits à partir de silicates anhydres et de phyllosilicates) sont représentés. Les spectres IR de silicates amorphes fait à partir de silicates anhydres (enstatite, forstérite et fayalite) ont été donnés par Zahia Djouadi (IAS). J’ai mesuré le spectre de silicates amorphes faits à partir de phyllosilicate grâce à un échantillon donné par Daiki Yamamoto (université d’Hokkaido).

ne sont plus visibles dès 30 s. Pour Murchison une bande autour de 1400-1460 cm^{-1} semble subsister après 60 s mais sans structure claire. Lorsque les grains sont chauffés à 500 °C pendant 30 min (figure (5.9)), les carbonates ne sont plus présents sur les spectres IR de Orgueil. Pour Murchison, la bande autour de 1400-1460 cm^{-1} est moins structurée et moins intense. D’après Alexander et al. [2015], les abondances en carbonates de Murchison, QUE 99177 et Orgueil sont comparables. De plus le

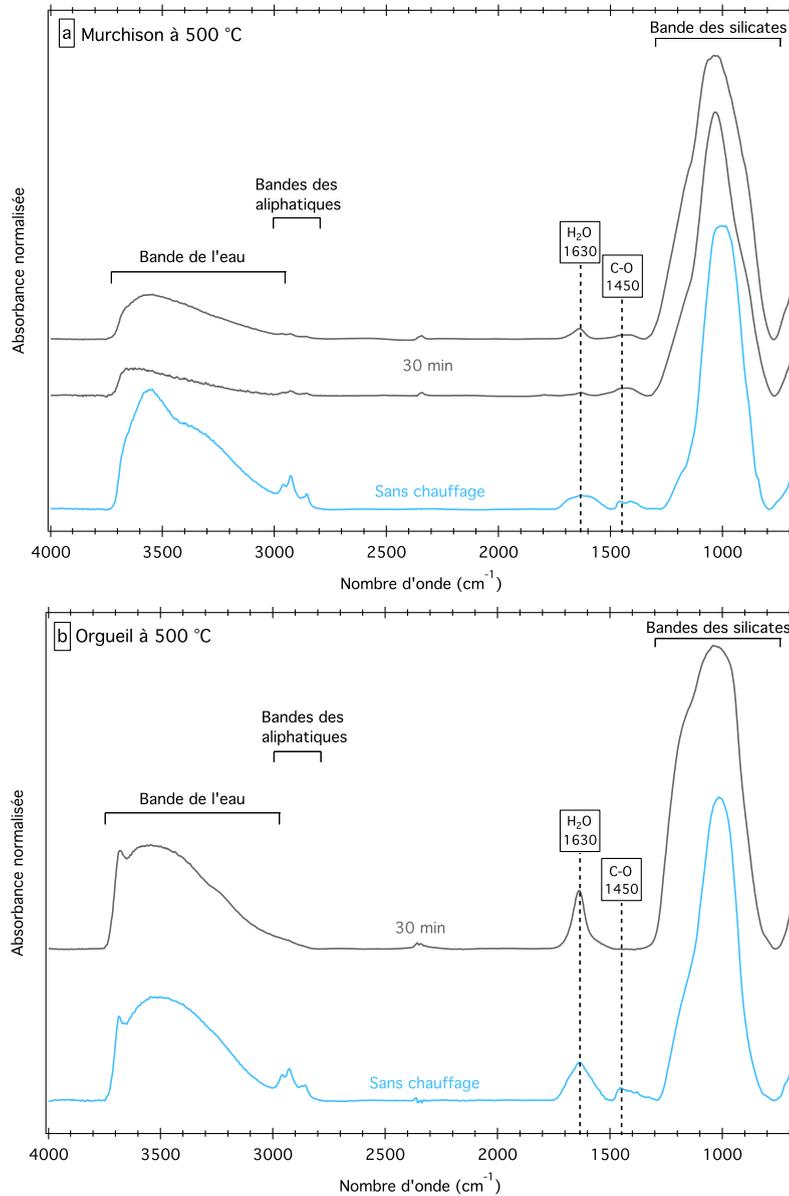


FIGURE 5.9 – Spectres IR, corrigés de la ligne de base et normalisés, de grains de matrice de (a) Murchison et (b) Orgueil, non chauffés et chauffés à 500 °C pendant 30 min. Les spectres présentés sont des spectres individuels représentatifs de chaque condition expérimentale. Pour Murchison 2 spectres représentatifs, ayant des formes des bandes de l'eau et des silicates légèrement différentes, sont représentés.

carbonate dominant est le même pour les chondrites carbonées CM et CR (il s'agit de la calcite; e.g. Johnson and Prinz [1993], Bonal et al. [2010]). Les différents comportements entre 1) Murchison et 2) QUE 99177 et Orgueil ne semblent alors pas pouvoir s'expliquer de façon simple et ne seront donc pas exploités par la suite.

5.4.1.3 Evolution de la matière organique aliphatique

Dans cette partie sera décrite l'évolution des bandes relatives à la matière organique dues aux groupements et liaisons $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$.

L'étirement de la liaison $\text{C}=\text{C}$, contenue dans les structures aromatiques, se manifeste en IR autour de 1600 cm^{-1} (e.g. Orthous-Daunay et al. [2013]). Sur les figures (5.6) et (5.9), la présence de $\text{C}=\text{C}$ sur les spectres IR des trois chondrites n'est pas clairement définie. Pour les trois chondrites, lorsqu'elles ne sont pas chauffées et chauffées à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 s et 30 s, la bande correspondant au pliage des molécules d'eau autour de 1630 cm^{-1} est large et parfois légèrement décalée vers les plus bas nombres d'ondes. Pour 45 s et 60 s de chauffage à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ et 30 min à $500\text{ }^\circ\text{C}$ cette bande de l'eau devient plus fine et bien centrée autour de 1630 cm^{-1} . Une contribution des carbones aromatiques pourrait expliquer la forme large de la bande à 1630 cm^{-1} sur les spectres IR lorsque les chondrites n'ont pas subi de chauffage ou ont subi un chauffage modéré (de 15 à 30 s) mais la bande due à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{C}$ n'est pas clairement visible.

On remarque, sur les figures (5.6) et (5.9), que la présence de carbonyles $\text{C}=\text{O}$ (à environ 1700 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} e.g. Orthous-Daunay et al. [2013] et Merouane [2013]) n'est pas visible. Seul pour Orgueil, un léger épaulement est observé autour de 1700 cm^{-1} sur les spectres IR de 3 grains (sur 5) chauffés pendant 30s et de 1 grain (sur 3) chauffé pendant 60 s à $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Et pour QUE 99177, 2 grains (sur 5) chauffés pendant 15 s à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ présentent une bande autour de 1740 cm^{-1} . La présence ou non du groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$ ne présente pas de tendance particulière avec le chauffage des grains.

Les spectres IR de grains de matrice (non chauffés) des chondrites carbonées étudiées comportent des bandes autour de 2900 cm^{-1} caractérisant la présence des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ de la matière organique aliphatique. Pour les grains chauffés à $1100\text{ }^\circ\text{C}$, sur la figure (5.5) on peut voir que l'intensité de ces bandes diminue avec le temps de chauffage. Ces bandes ont une intensité très faible et ont quasiment disparu sur certains spectres à partir de 75 s pour QUE99177 et 90 s pour Orgueil.

Dans ce qui suit, j'ai caractérisé les bandes aliphatiques des grains de matrice chauffés à $1100\text{ }^\circ\text{C}$. De la même manière que dans le chapitre précédent et comme décrit dans le chapitre 3 §(3.2.5), j'ai calculé : (1) l'absorbance intégrée du massif aliphatique autour de 2900 cm^{-1} par rapport à celle de la bande des silicates autour de 1000 cm^{-1} ($A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$) utilisée ici comme indicateur de l'abondance relative de la fraction aliphatique de la matière organique et des silicates et (2) le rapport d'intensité des pics CH_2/CH_3 du mode d'étirement antisymétrique de $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ pour caractériser la matière organique aliphatique des échantillons. Comme dit précédemment, le chauffage à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a été effectué pendant différents temps sur plusieurs grains d'une même chondrite à chaque fois. Le tableau (5.2) récapitule le nombre de grains (pour une chondrite et un temps de chauffage donnés) pour lesquels leur spectre IR a permis de calculer les deux paramètres CH_2/CH_3 et $(A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si}))$. Les grains pour lesquels ces paramètres n'ont pas pu être déterminés présentaient des bandes des aliphatiques de trop faibles intensités

voir inexistantes (les bandes liés aux aliphatiques se confondaient avec le bruit du spectre). La figure (5.10) représente le rapport CH_2/CH_3 en fonction du rapport $A(CH_2+CH_3)/A(Si)$ calculés pour les grains de matrice des trois chondrites carbonées étudiées, non chauffés et chauffés à 1100 °C pendant différents temps.

Température	CH ₂ /CH ₃ et (A(CH ₂ + CH ₃)/A(Si)) déterminés pour :							
	0 °C				1100 °C			
	Temps	0 s	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s
QUE 99177	6/6	5/5	5/5	6/8	5/8	2/7	1/7	0/5
	100%	100%	100%	75%	63%	29%	14%	0%
Murchison	9/9	4/4	4/4	6/6	4/4	-	-	-
	100%	100%	100%	100%	100%	-	-	-
Orgueil	5/5	6/6	4/4	5/5	3/3	-	1/9	4/6
	100%	100%	100%	100%	100%	-	11%	67%

TABLE 5.2 – *Nombre de grains où les paramètres CH_2/CH_3 et $A(CH_2+CH_3)/A(Si)$ ont pu être calculés à partir de leur spectre IR. Les grains pour lesquels les caractéristiques de la matière organique aliphatique n'ont pas pu être déterminées présentaient des spectres IR avec des bandes des aliphatiques de trop faible intensité voir inexistantes.*

Sur la figure (5.11) est tracé le rapport des aires $(A(CH_2 + CH_3)/A(Si))$, en fonction du temps de chauffage à 1100 °C, calculés à partir des spectres IR des grains de matrice des trois chondrites carbonées étudiées. On peut voir sur cette figure que pour les trois chondrites carbonées considérées, la valeur du rapport $(A(CH_2 + CH_3)/A(Si))$ diminue avec le chauffage. De plus, le pourcentage de grains pour lesquels les bandes aliphatiques étaient suffisamment intenses pour déterminer les deux paramètres $(A(CH_2 + CH_3)/A(Si))$ et CH_2/CH_3 diminue à partir de 45 s de chauffage pour QUE 99177 et à partir de 90 s de chauffage pour Orgueil (tableau (5.2)). Ces résultats (tableau (5.2) et figure (5.11)) montrent que l'abondance de la fraction aliphatique de la matière organique par rapport à celle des silicates diminue avec le chauffage des grains. En général pour les trois chondrites carbonées, les grains perdent la majorité de leur matière organique aliphatique entre 0 s et 45 s de chauffage (figure (5.11)). La fait que la valeur $(A(CH_2 + CH_3)/A(Si))$ ne varie plus de façon conséquente pour les longs temps de chauffe est en partie dû au fait que l'on arrive aux limites de détection et de caractérisation des bandes aliphatiques.

En ce qui concerne les rapports CH_2/CH_3 , sur la figure (5.10) on voit que : (1) pour QUE 99177 et Orgueil ils sont en moyenne semblables pour des grains non chauffés et chauffés pendant 15 s ; (2) pour Murchison il y a une diminution entre 0 s et 15 s en moyenne mais il faut noter que les valeurs pour les grains de Murchison non chauffés sont très hétérogènes ; (3) pour les trois chondrites il y a une augmentation nette entre 15 s et 30 s de chauffage ; (4) Pour les trois chondrites ils sont toujours en moyenne inférieurs pour les grains chauffés pendant plus de 30 s que pour les grains chauffés pendant 30 s ; (5) Pour les trois chondrites, les rapport moyens pour les grains chauffés entre 45 s et 120 s sont variables et ne décrivent pas de tendance particulière entre les différents temps de chauffage.

Ces observations montrent donc que le chauffage peut induire une modification chimique de la matière organique aliphatique avec notamment une augmentation du

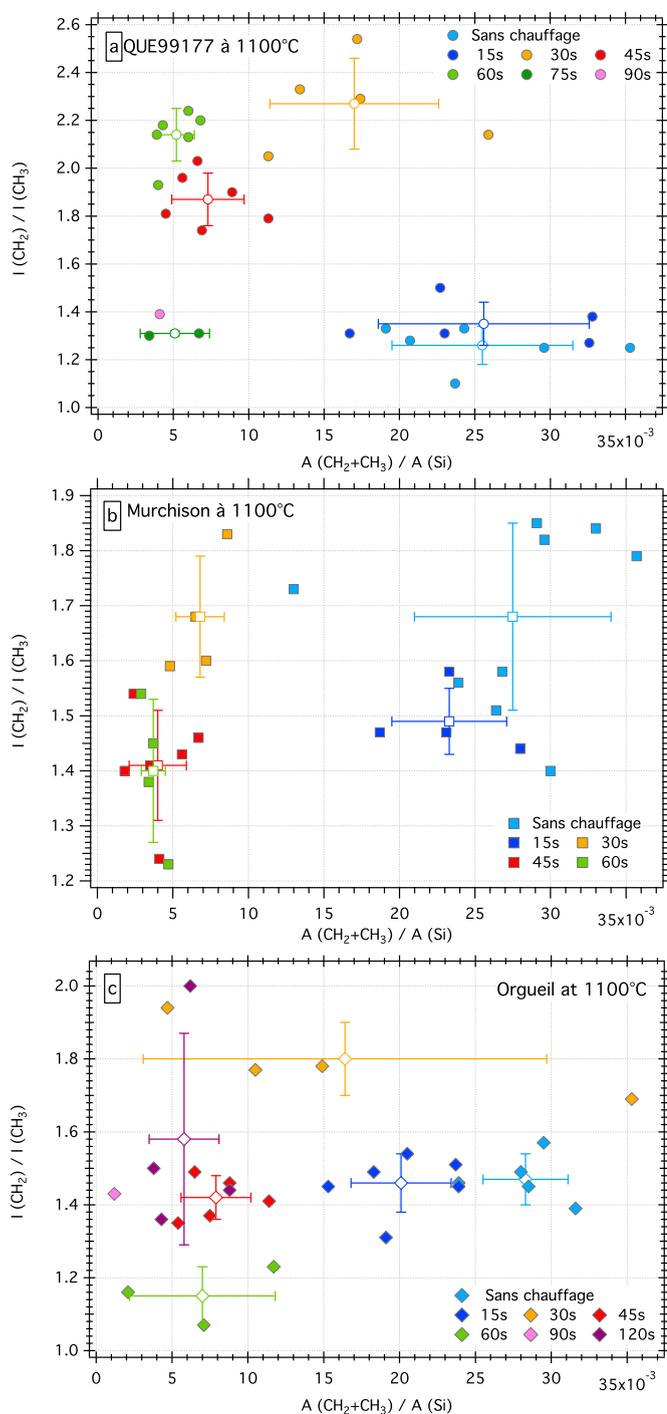


FIGURE 5.10 – Rapport de l'intensité des pics CH_2/CH_3 en fonction du rapport des absorbances intégrées $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$ calculé à partir des spectres IR mesurés sur des grains de (a) QUE 99177, (b) Murchison et (c) Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100°C pendant différents temps. Les symboles non remplis représentent les valeurs moyennes de tous les grains pour un même temps de chauffage et les barres d'erreur correspondent à la dispersion des mesures à 1σ .

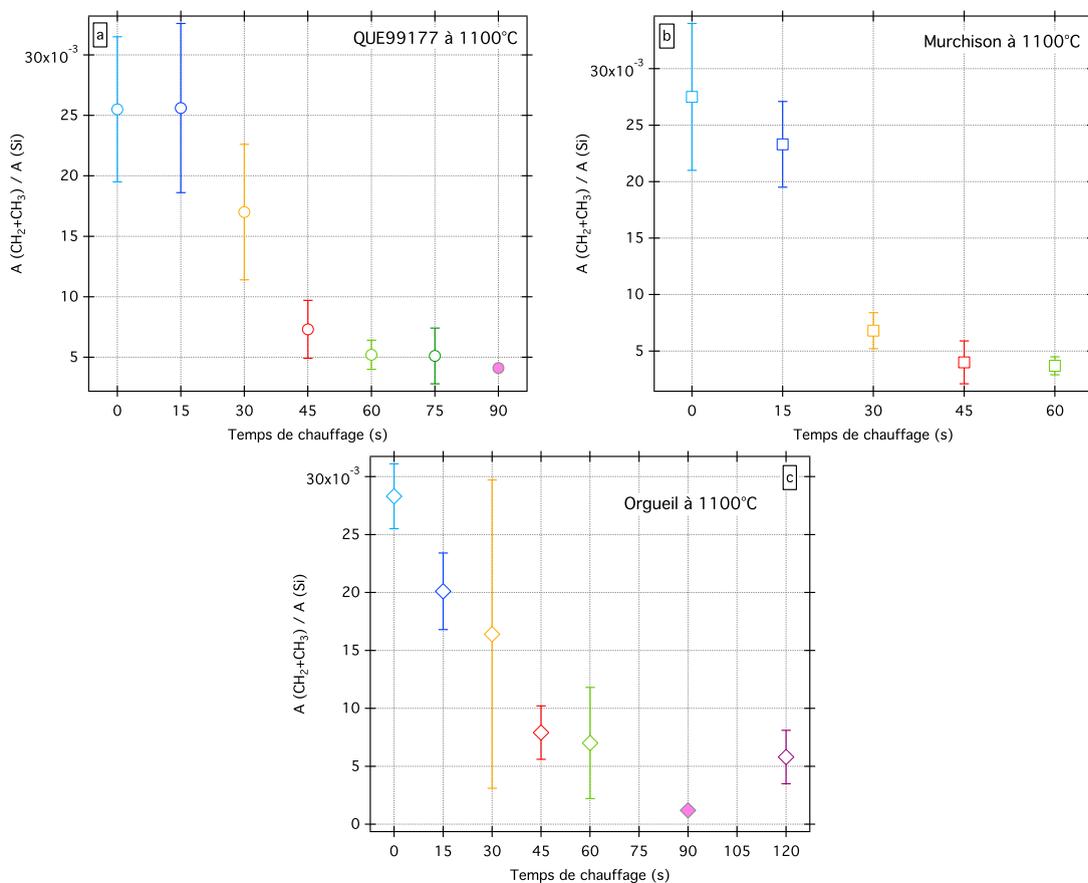


FIGURE 5.11 – Rapport des absorbances intégrées $A(CH_2+CH_3)/A(Si)$, en fonction du temps de chauffage à 1100 °C, calculé à partir des spectres IR mesurés sur des grains de matrice de (a) QUE 99177, (b) Murchison et (c) Orgueil. Les symboles vides représentent les valeurs moyennes de tous les grains pour un même temps de chauffage et les barres d'erreur correspondent à la dispersion des mesures à 1σ . Des symboles pleins sont représentés pour QUE 99177 et Orgueil à 90 s car un seul spectre a pu être pris en compte pour ce temps.

rapport CH_2/CH_3 entre 15 s et 30 s et une diminution de la quantité de matière organique aliphatique pour les trois chondrites carbonnées étudiées.

5.4.2 Etude par spectroscopie Raman de la matière organique polyaromatique des grains chauffés en laboratoire

La spectroscopie Raman a été réalisée sur plusieurs grains de matrice écrasés, de QUE 99177, Murchison et Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100°C pendant 15 s, 30 s, 45 s et 60 s (voir tableau (5.1)). Pour une chondrite et un temps de chauffage donnés, plusieurs grains ont été analysés ; et pour chaque grain, plusieurs spectres ont été réalisés à différents endroits sur le grain. Le tableau (5.3) récapitule pour une chondrite et un temps de chauffage donnés, le nombre de grains analysés, le nombre de spectres acquis et le nombre de spectres où les bandes D et G de la

matière organique polyaromatique ont pu être ajustées avec le profil LBWF (voir chapitre 3, §(3.1.4)).

Temps de chauffage (à 1100 °C)	Nombre de grains	Nombre de spectres acquis	Nombre de spectres où les bandes D et G ont pu être ajustées
<i>QUE 99177</i>			
Sans chauffage	7	23	10 (43%)
15 s	3	23	14 (61%)
30 s	3	20	16 (80%)
45 s	3	23	17 (73%)
60 s	2	15	10 (66%)
<i>Murchison</i>			
Sans chauffage	5	25	17 (68%)
15 s	3	21	12 (57%)
30 s	3	21	20 (95%)
45 s	2	21	13 (62%)
60 s	3	23	0 (0%)
<i>Orgueil</i>			
Sans chauffage	3	5	0 (0%)
15 s	3	29	8 (28%)
30 s	3	32	30 (94%)
45 s	2	22	18 (82%)
60 s	3	32	0 (0%)

TABLE 5.3 – *Tableau récapitulatif pour chaque chondrite étudiée et chaque temps de chauffage effectué : le nombre de grains analysés ; le nombre de spectres acquis au total sur l'ensemble des grains ; parmi les spectres acquis, le nombre de spectres pour lesquels les bandes D et G ont pu être ajustées avec le profil LBWF.*

5.4.2.1 Les effets du chauffage sur l'abondance en matière organique polyaromatique

L'ajustement des deux bandes D et G est possible si les bandes sont bien distinctes et si elles sont suffisamment intenses. Les bandes D et G n'ont pu être ajustées par le profil LBWF sur aucun spectre Raman de Murchison et de Orgueil chauffées à 1100 °C pendant 60 s (tableau (5.3)). Sur la figure (5.12), on remarque que l'amplitude des bandes D et G est faible et qu'il est difficile de distinguer les deux bandes séparément. Ce résultat montre qu'il y a disparition de la matière organique polyaromatique pour ces échantillons lorsqu'ils sont chauffés pendant 60 s. De plus, le nombre de spectres pour lesquels les bandes D et G ont pu être ajustées par rapport au nombre de spectres acquis au total augmente de 0 s à 30 s puis diminue de 30 s à 60 s pour les trois chondrites carbonées étudiées (tableau (5.3)).

Dans le but d'étudier l'abondance relative de la matière organique polyaromatique d'un échantillon à un autre, comme pour les AMMs dans le chapitre précédent §(4.1.1), j'ai mesuré l'amplitude de la bande G (Amp_G) sur les spectres Raman acquis dans les différentes conditions analytiques. Amp_G a été mesurée sur tous les spectres où l'ajustement LBWF a pu être réalisé (tableau (5.3)). Sur la figure (5.13), nous pouvons voir que l'amplitude moyenne de la bande G suit la même tendance générale pour les trois chondrites considérées, en fonction du temps de chauffage. L'amplitude moyenne augmente de 0 s à 15 s (déterminé pour QUE 99177 et Murchison), puis elle diminue progressivement avec le temps de chauffage (déterminé jusqu'à 45 s pour Murchison et Orgueil et jusqu'à 60 s pour QUE 99177).

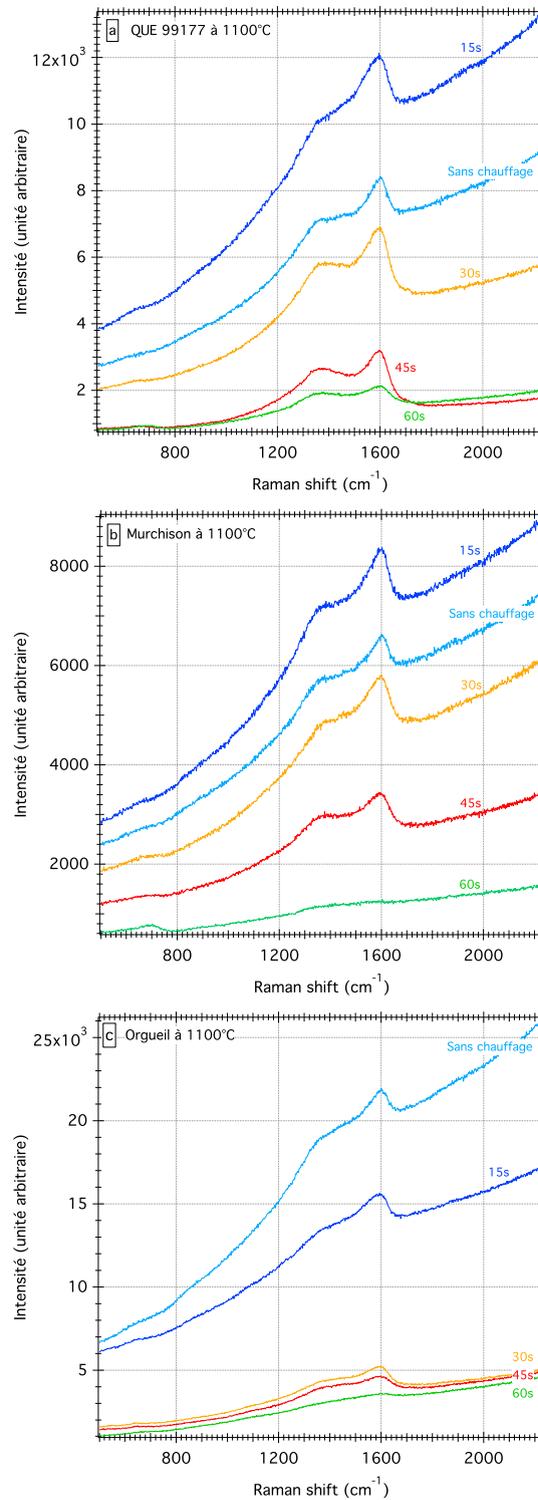


FIGURE 5.12 – Spectres Raman des grains de matrice de (a) QUE 99177, (b) Murchison et (c) Orgueil, non chauffées et chauffées à 1100 °C pendant différents temps. Ces spectres sont représentatifs de l'amplitude des bandes D et G et également de la tendance décrite par l'intensité du fond de fluorescence.

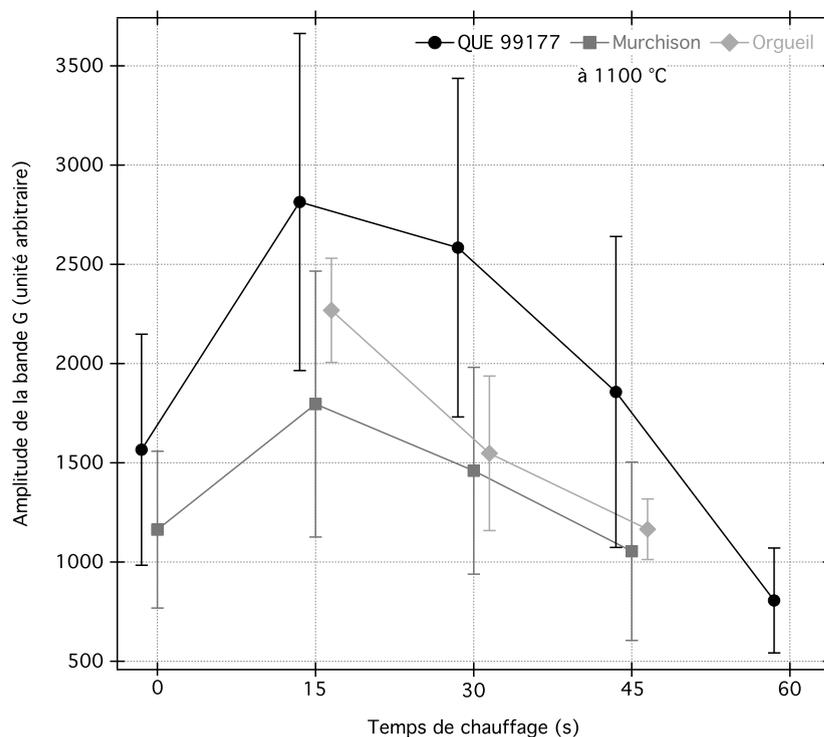


FIGURE 5.13 – Amplitude de la bande G en fonction du temps de chauffage à 1100 °C. Les valeurs moyennes sur tous les spectres Raman (où l’ajustement LBWF a pu être réalisé) de chaque chondrite sont représentées. Les barres d’erreur représentent la dispersion des valeurs à 1σ . Le léger décalage en abscisse entre les différentes chondrites est arbitraire et offre plus de visibilité.

L’augmentation de l’amplitude de la bande G entre 0 et 15 s pour QUE 99177 et Murchison ne semble pas être un biais lié à un fond de fluorescence intense (pouvant noyer les bandes D et G). Le fond de fluorescence est en effet plus intense, pour ces deux chondrites carbonées, à 15 s de chauffage que lorsque les grains de matrice ne sont pas chauffés (figure (5.14)). Ces résultats suggèrent donc que l’abondance en matière organique polyaromatique augmente lorsque l’on chauffe l’échantillon pendant un temps suffisamment court (ici 15 s) puis que cette abondance diminue lorsque l’on chauffe l’échantillon plus longtemps jusqu’à tendre à la disparition de la matière organique polyaromatique.

5.4.2.2 Les effets du chauffage sur la fluorescence des spectres Raman

Comme dans le chapitre précédent, le fond de fluorescence des spectres Raman est quantifié arbitrairement en mesurant l’intensité du signal à 1800 cm^{-1} . Pour chaque chondrite carbonée étudiée et chaque temps de chauffage, la mesure de la fluorescence est réalisée sur tous les spectres Raman acquis.

Sur la figure (5.14), on voit que pour les trois chondrites carbonées, il n’y a pas de changement significatif du fond de fluorescence entre 0 s et 15 s compte

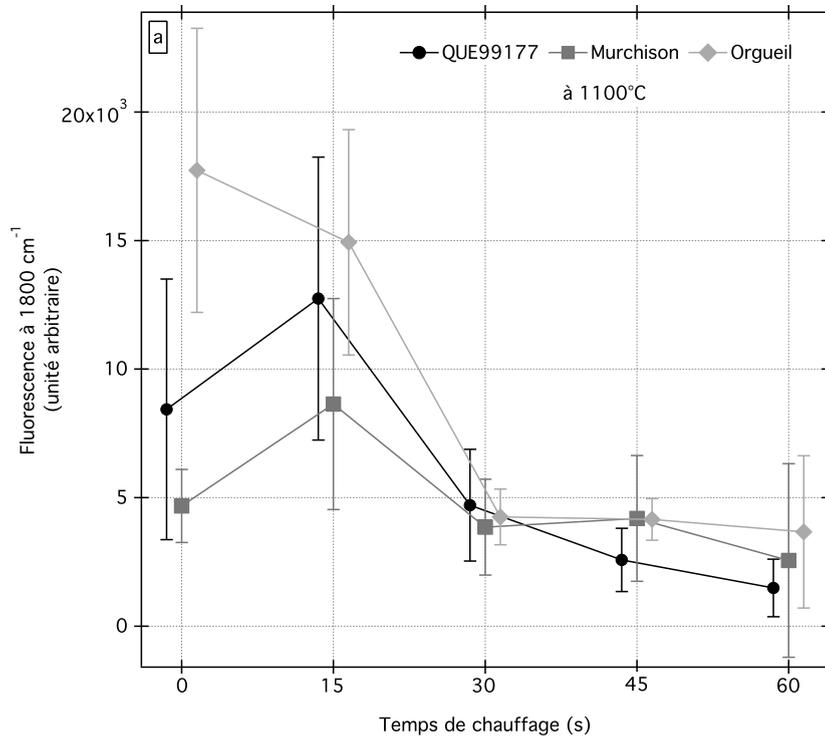


FIGURE 5.14 – *Fluorescence des spectres Raman à 1800 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition au chauffage à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les valeurs moyennes sur tous les spectres obtenus pour chaque météorite sont représentés. Les barres d'erreur représentent la dispersion des mesures à 1σ . Le léger décalage en abscisse entre les différentes chondrites est simplement mis pour plus de visibilité.*

tenu des barres d'erreur à 1σ . De plus, la fluorescence à 0 s et 15 s est en moyenne systématiquement supérieure à la fluorescence à 30, 45 et 60 s de temps de chauffage. Pour les 3 chondrites il y a une diminution nette de l'intensité du fond de fluorescence entre 15 s et 30 s. La tendance générale décrite par la figure (5.14) montre donc qu'il y a une diminution du fond de fluorescence des spectres Raman lorsque l'on chauffe l'échantillon suffisamment longtemps (après 15 s de chauffage).

5.4.2.3 Les effets du chauffage sur l'oxydation des échantillons

Comme le montre la figure (5.15), les spectres Raman des 3 chondrites carbonées chauffées à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 60 s présentent en général une bande autour de $680\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ qui n'était pas ou peu visible sur les échantillons non chauffés. L'apparition de cette bande sur les spectres Raman des chondrites carbonées étudiées semble être due à la formation d'oxydes lorsque l'on chauffe l'échantillon. Sa position pourrait correspondre à la magnétite (voir figure (4.9) chapitre 4 §(4.1.3)).

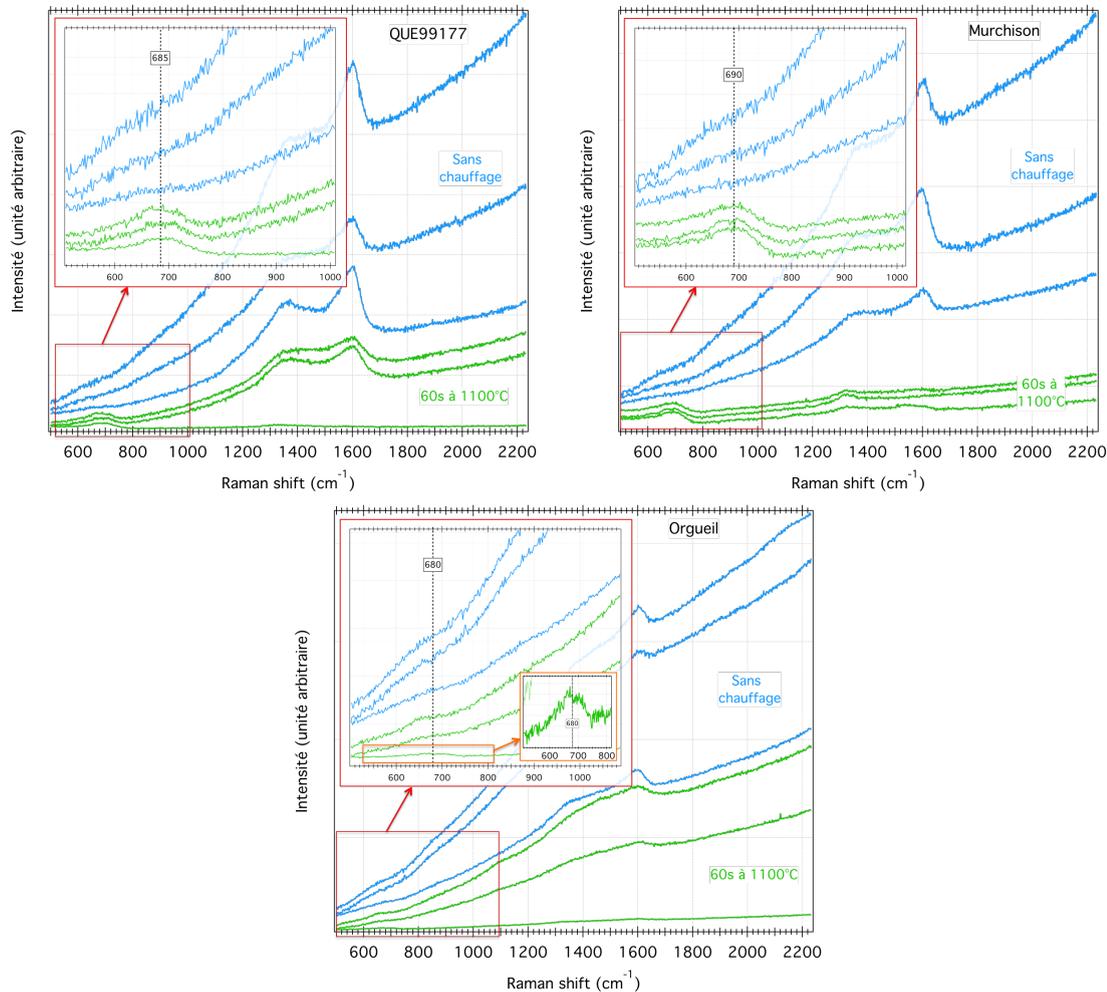


FIGURE 5.15 – Spectres Raman bruts obtenus sur QUE99177, Murchison et Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100 °C pendant 60 s. Pour les deux conditions (météorite non chauffée et chauffée pendant 60 s) 3 spectres représentatifs (de différents grains) de la zone autour de 670 cm^{-1} sont représentés. Attention le fond du fluorescence n'est pas réel, les courbes ont subi un offset pour une meilleure visibilité.

5.4.2.4 Les effets du chauffage sur la structure de la matière organique polyaromatique

Comme vu dans le chapitre précédent, les paramètres spectraux FWHM_G , ω_G et I_D/I_G des bandes D et G sont sensibles au degré de chauffage subi par les AMMs lors de leur entrée dans l'atmosphère. Le tableau (5.4) répertorie les paramètres spectraux des bandes D et G mesurés sur les spectres Raman des grains de chondrites non chauffés et chauffés à 1100 °C.

Sur les figures (5.16) et (5.17), les trois chondrites carbonées ne décrivent pas de tendance claire dans les diagrammes FWHM_G vs. ω_G et FWHM_D vs. I_D/I_G . On remarque tout de même sur la figure (5.16), que les valeurs obtenues pour différents temps de chauffage tiennent des places distinctes, notamment pour QUE 99177 et

Temps de chauffage	n	I_D/I_G (1σ)	ω_D (1σ) (cm^{-1})	ω_G (1σ) (cm^{-1})	FWHM_D (1σ) (cm^{-1})	FWHM_G (1σ) (cm^{-1})
<i>QUE 99177 à 1100 °C</i>						
0 s	10	1.00 (0.11)	1367.2 (4.8)	1588.7 (3.9)	274.0 (13.5)	102.2 (9.3)
			1384.9			
15 s	14	1.05 (0.11)	(17.0)	1582.9 (2.5)	342.0 (21.4)	115.8 (4.5)
30 s	16	0.93 (0.03)	1376.5 (3.7)	1588.4 (1.2)	313.7 (11.1)	106.5 (3.5)
45 s	17	0.98 (0.08)	1370.5 (2.6)	1591.1 (2.0)	294.0 (23.9)	105.2 (8.4)
60 s	10	1.14 (0.12)	1369.2 (4.9)	1589.8 (2.0)	280.3 (16.2)	119.8 (12.2)
<i>Murchison à 1100 °C</i>						
0 s	17	1.05 (0.08)	1368.8 (3.2)	1587.0 (2.7)	296.6 (19.5)	105.3 (5.1)
15 s	12	1.14 (0.07)	1376.5 (6.3)	1583.5 (2.5)	342.3 (35.1)	111.6 (6.3)
30 s	20	0.96 (0.05)	1380.3 (7.7)	1588.1 (2.8)	318.9 (28.4)	108.2 (2.9)
45 s	13	1.07 (0.05)	1373.0 (4.3)	1588.7 (3.4)	290.5 (32.1)	115.6 (3.6)
60 s	-	-	-	-	-	-
<i>Orgueil à 1100 °C</i>						
0 s	-	-	-	-	-	-
15 s	8	1.39 (0.12)	1402.0 (8.5)	1582.2 (2.0)	415.2 (42.1)	99.2 (2.9)
			1409.1			
30 s	30	1.30 (0.25)	(10.3)	1588.3 (1.7)	373.1 (18.0)	99.6 (4.2)
45 s	18	1.16 (0.07)	1397.8 (3.8)	1590.2 (1.6)	331.8 (19.1)	115.5 (3.7)
60 s	-	-	-	-	-	-

TABLE 5.4 – Paramètres spectraux Raman moyens (I_D/I_G , ω_D , ω_G , FWHM_D et FWHM_G) obtenus par l'ajustement LBWF de "n" spectres pour QUE 99177, Murchison et Orgueil non chauffées et chauffées à 1100 °C pendant 15 s, 30 s, 45 s et 60 s. Pour les échantillons sans valeurs (-), la qualité des bandes Raman (trop bruitées, trop faible amplitude, fond de fluorescence trop important) n'a pas permis de faire un ajustement.

Orgueil entre 15 et 45 s où les valeurs sont assez homogènes. De plus, pour les trois chondrites carbonées, entre 15 s et 45 s (en passant par 30 s), les valeurs se décalent en moyenne vers les plus grands ω_G . En revanche, les valeurs obtenues sur les grains non chauffés de QUE 99177 et Murchison sont assez hétérogènes et ne suivent pas cette tendance en moyenne. On observe également (figure (5.17)) une diminution systématique de FWHM_D entre 15 s et 45 s pour les trois chondrites carbonées; tendance non complétée par les valeurs obtenues sur les grains non chauffés de QUE 99177 et Murchison. Le rapport I_D/I_G (figure (5.17)) ainsi que le paramètre FWHM_G (figure (5.16)) ne semblent pas suivre de tendance particulière en fonction du temps de chauffage des échantillons.

Il semble donc y avoir modification des paramètres des bandes D et G lorsque l'on chauffe les grains de matrice et donc modification de la structure de la matière organique polyaromatique. En revanche, les tendances suivies par les paramètres spectraux des bandes D et G en fonction du temps de chauffage ne sont pas toujours bien définies et peuvent varier d'une chondrite à une autre.

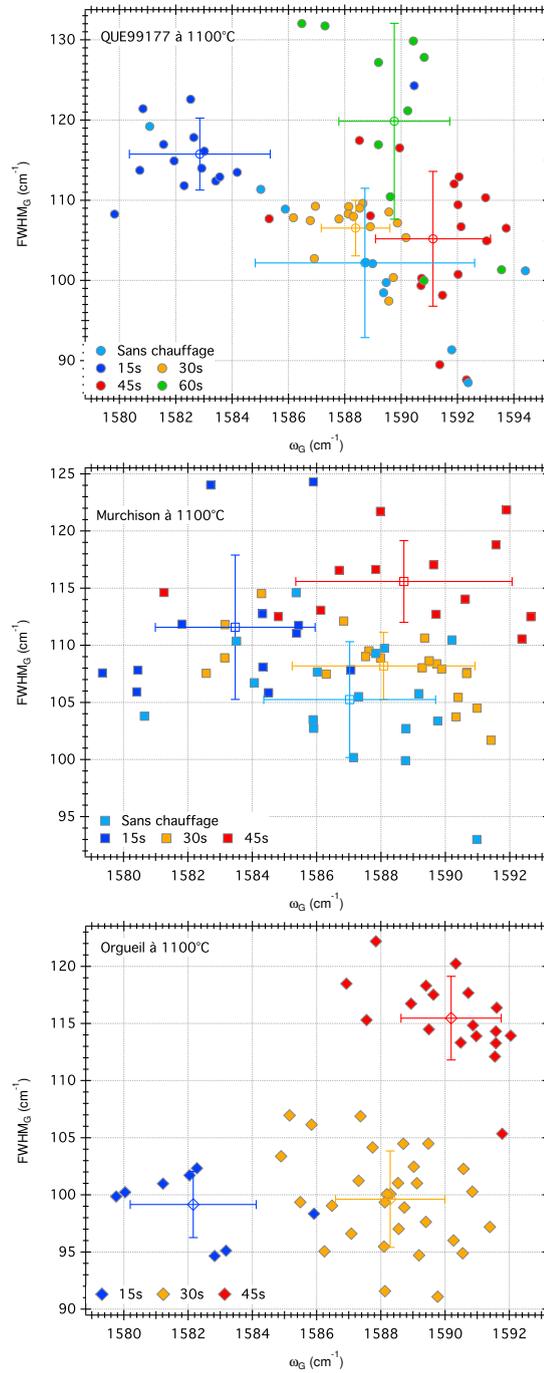


FIGURE 5.16 – Largeur à mi-hauteur de la bande G ($FWHM_G$) en fonction de la position de la bande G (ω_G) mesurés à partir des spectres Raman obtenus sur QUE 991177, Murchison et Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100 °C pendant 15, 30, 45 et 60 s. Les symboles pleins représentent les valeurs obtenues pour chaque spectre, les symboles vides représentent la valeur moyenne des paramètres pour chaque temps d'exposition au chauffage. Les barres d'erreur représentent la dispersion des valeurs à 1σ .

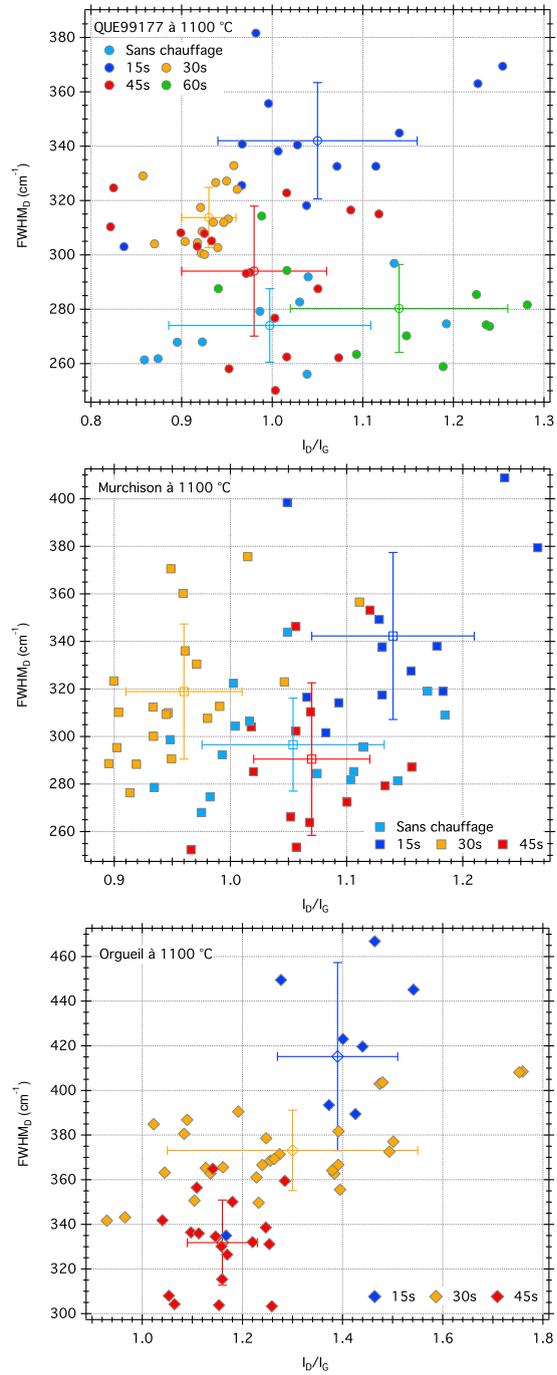


FIGURE 5.17 – Largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$) en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G mesurés à partir des spectres Raman obtenus sur QUE 991177, Murchison et Orgueil, non chauffées et chauffés à 1100 °C pendant 15, 30, 45 et 60 s. Les symboles pleins représentent les valeurs obtenues pour chaque spectre, les symboles vides représentent la valeur moyenne des paramètres pour chaque temps d'exposition au chauffage. Les barres d'erreur représentent la dispersion des valeurs à 1σ .

5.5 Discussion : simulations expérimentales vs. entrée atmosphérique

5.5.1 Une modification plus rapidement visible de la matière organique que de la minéralogie

A 1100 °C, les modifications en terme d'abondance de la matière organique sont visibles pour les temps de chauffage les plus courts pour les trois chondrites carbonées considérées. Dès 30 s de chauffage, le rapport $(A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si}))$ moyen diminue, montrant une diminution de la quantité de matière organique aliphatique au sein des échantillons (figure (5.11)). De plus, la quantité de matière organique polyaromatique semble augmenter de 0 s à 15 s pour après diminuer jusqu'à 60 s (figure (5.13)). On observe également une modification chimique de la matière organique aliphatique entre 0 s et 30 s avec une augmentation du rapport CH_2/CH_3 (figure (5.10)). Les paramètres moyens des bandes Raman D et G sont également modifiés dès 15-30 s de chauffage montrant une modification de la structure de la matière organique polyaromatique. La matière organique subit alors des modifications visibles spectralement entre 0 s et 30 s de chauffage. Or, la minéralogie des échantillons à 30 s de chauffage n'a pas subi de modifications visibles par spectroscopie IR : les grains ont toujours une minéralogie principalement hydratée. La forme de la bande des silicates à 1000 cm^{-1} n'est pas modifiée et la bande de l'eau à $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ est toujours clairement présente (figure (5.4)).

De plus, à 500 °C, les matrices de Murchison et Orgueil présentent toujours une minéralogie majoritairement hydratée au bout de 30 min de chauffage alors que leur matière organique aliphatique a disparu (ou quasiment disparu) (figure (5.9)).

Ces observations montrent que la matière organique est plus sensible au chauffage que la minéralogie silicatée d'un échantillon et que l'on peut avoir une modification de la matière organique tout en gardant une minéralogie majoritairement hydratée.

On remarque également que lorsque les grains ont une minéralogie majoritairement anhydre (à partir de 75 s pour QUE 99177 et 90 s pour Orgueil à 1100 °C) la quantité de matière organique devient très faible voir quasiment inexistante : en effet, à partir de 75 s pour QUE 99177 et 90 s pour Orgueil, le rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ moyen est très faible (inférieur à 0.0051 pour QUE 99177 et inférieur à 0.0058 pour Orgueil) (figure (5.10)) et une grande partie des grains ne présentaient plus assez de matière organique pour quantifier les groupements aliphatiques (tableau (5.2)) (ces grains ont un rapport $A(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/A(\text{Si})$ proche de 0). Ce résultat montre que la déshydratation minérale s'accompagne de la disparition des groupements aliphatiques au sein de la matière organique présente dans la matrice des chondrites chauffées à 1100 °C.

5.5.2 Modifications des AMMs par l'entrée atmosphérique

L'étude des 31 AMMs écrasées en IR a révélé la présence de 21 AMMs non hydratées (dont 17 Fgs, 3 Fg-Scs et 1 Sc) composée majoritairement d'olivine et/ou de pyroxène (chapitre 4, §(4.2.1.1), figures (4.17) et (4.18)). Les expériences effec-

tuées à 1100 °C ont montré que le chauffage modifie les propriétés minéralogiques et l'état d'hydratation des grains de matrice chondritique. Un temps de chauffage suffisamment long peut induire une déshydratation avec la formation de minéraux anhydres (principalement des pyroxènes).

En comparaison aux 7 Fgs hydratées DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141, les AMMs ayant une minéralogie anhydre sont caractérisées par :

1) Une plus faible abondance de matière organique polyaromatique (chapitre 4, §(4.4.2.2), figure (4.27)) et aliphatique (chapitre 4, §(4.2.2.1), figure (4.20)). Les expériences de chauffage réalisées à 1100 °C ont mis en évidence une diminution de la quantité de matière organique polyaromatique (figure (5.13), §(5.4.2.1)) et aliphatique ((5.11), §(5.4.1.3)) de la matrice des chondrites carbonées considérées après 15 s de chauffage.

2) Des spectres Raman avec un fond de fluorescence moins intense (figure (5.18)). Le chauffage des grains de matrice à 1100 °C s'accompagne également d'une diminution du fond de fluorescence des spectres Raman après 15 s (figure (5.14), §(5.4.2.2)).

3) Une bande d'oxydes, en Raman, plus souvent présente (Chapitre 4, §(4.4.2.2), tableau (4.8)). Les analyses par spectroscopie Raman, des expériences réalisées à 1100 °C, montrent une oxydation systématique des grains de matrice à partir de 60 s de chauffage (section §(5.4.2.3)).

4) Une structure de la matière organique polyaromatique différente (Chapitre 4, §(4.4.2.2), figure (4.28)) : les AMMs non hydratées ont en général un plus grand rapport I_D/I_G et se décalent de la tendance décrite par les AMMs hydratées dans le diagramme $FWHM_G$ vs. ω_G . Les expériences de chauffage à 1100 °C ne montrent pas d'évolution particulière du rapport I_D/I_G en fonction du temps de chauffage des grains de matrice chondritique (figure (5.17)). En revanche, la figure (5.19) montre que les grains chauffés de 0 s à 30 s se trouvent en général dans la zone définie par les Fgs hydratées (zone bleue) alors que les grains chauffés plus longtemps (45 s et 60 s) se trouvent dans la zone définie par les Fgs ayant une minéralogie anhydre (zone rose).

Les différences entre les AMMs hydratées et non hydratées pourraient donc être expliquées par des degrés de chauffage différents subis par les AMMs lors de leur traversée atmosphérique. La minéralogie, l'état d'hydratation et la matière organique sont des indicateurs sensibles au chauffage atmosphérique. En particulier pour les Fgs, malgré une texture témoignant d'un degré de chauffage relativement faible, certaines ont clairement été modifiées par la traversée atmosphérique.

De plus, ces expériences confirment que les 7 Fgs hydratées avec phyllosilicates et enrichies en matière organique identifiées dans le chapitre 4 (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) sont les plus primitives de la série d'AMMs étudiée lors de ce travail.

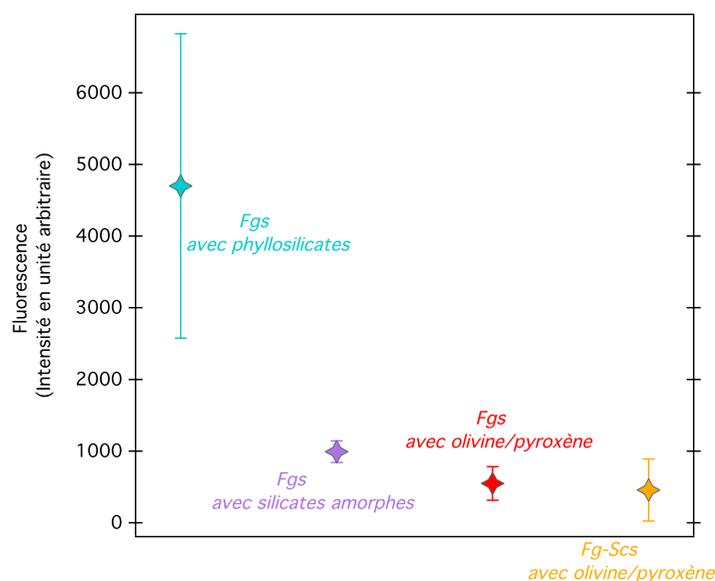


FIGURE 5.18 – Fluorescence moyenne sur toutes les AMMs écrasées (intensité à 1800 cm^{-1}) des spectres Raman en fonction du silicate dominant identifié. Les barres d'erreurs représentent la dispersion des mesures à 1σ .

5.5.3 Fgs hydratées et chondrites carbonées : des différences propres

Dans le but d'identifier les différences propres entre les AMMs et les chondrites carbonées, les signatures spectrales des grains de matrice chauffés seront principalement comparées à celles des 7 Fgs hydratées avec phyllosilicates identifiées comme étant les moins modifiées par l'entrée atmosphérique : DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141.

5.5.3.1 Minéralogie et état d'hydratation

La Fg DC06-09-194, présente une bande des silicates (autour de 1000 cm^{-1}) plus large que les 6 autres Fgs hydratées et dont l'allure se rapproche de celle du spectre (2) (spectre représentatif de 3 grains de matrice sur 8) de Murchison chauffée à 500 °C pendant 30 min (figure (5.20) (a)). En revanche, la bande plus fine des silicates caractéristique des 6 autres Fgs hydratées DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164 et DC16-14-141 n'est pas retrouvée sur les spectres IR des chondrites chauffées à 1100 °C et à 500 °C ((figure (5.20) (a)).

La figure (5.20), montre le chauffage des grains de matrice (à 1100 °C et à 500 °C) peut entraîner 1) une diminution de l'intensité de la bande de l'eau à $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ (normalisée par rapport à l'intensité de la bande des silicates) et 2) une perte des structures de cette bande; sans l'apparition de minéraux anhydres sur leurs spectres IR (figure (5.20)).

Après 30 min de chauffage à 500 °C , la bande de l'eau de Orgueil n'a pas signi-

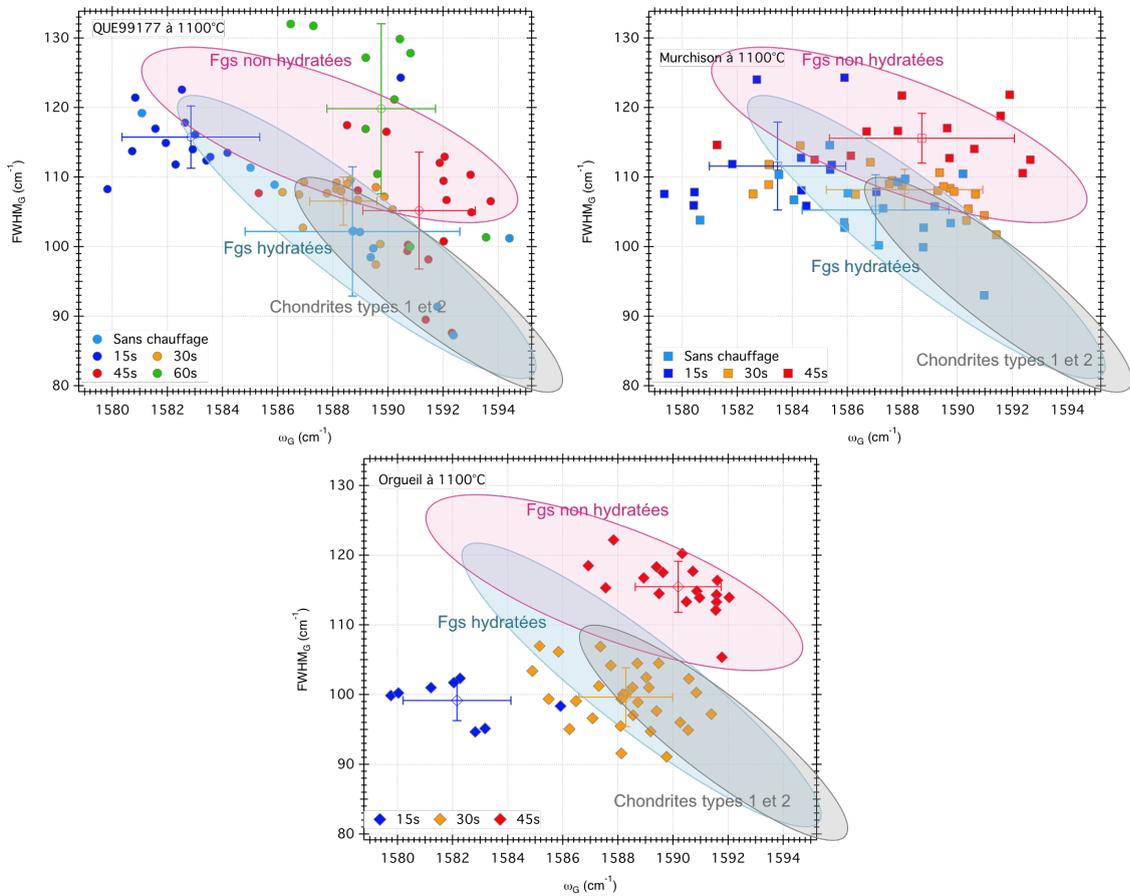


FIGURE 5.19 – Comparaison de la largeur $FWHM_G$ et de la position ω_G obtenues 1) sur QUE 99177, Murchison et Orgueil, non chauffées et chauffées à 1100 °C pendant 15, 30, 45 et 60 s et obtenues sur 2) les Fgs hydratées et non hydratées. Les zones définies par les Fgs hydratées (zone bleue) et non hydratées (zone rose) ont été déduites de la figure (4.28), chapitre 4). La zone grise représente les données de la littérature (Busemann et al. [2007], Dobrică et al. [2011], et Quirico et al. [2014]) sur des chondrites de types 1 et 2 (voir chapitre 4, figure (4.13)).

cativement changé (même forme et même intensité) (figure (5.20) (b)). En revanche, les spectres IR de Murchison présentent une bande à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ sans structure claire et d'intensité relativement faible et variable entre les différents grains (typiquement entre 0.09 et 0.16). Cette gamme d'intensité est proche de celle des 7 Fgs hydratées variant entre 0.06 et 0.15.

A 1100 °C, quand les trois matrices de chondrites ont encore une minéralogie majoritairement hydratée (de 0 s à 30 s pour QUE 99177, à 45 s pour Murchison et à 60 s pour Orgueil), leur bande de l'eau à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ est en général plus intense que la bande de l'eau des AMMs hydratées (figure (5.20) (b)). Seule Orgueil, chauffée pendant 60 s, présente une bande de l'eau avec une intensité d'environ 0.14 proche de certaines Fgs hydratées notamment DC06-09-83, DC06-09-194 et DC16-14-141 ayant des intensités de la bande de l'eau respectivement égales à 0.12, 0.11 et 0.15.

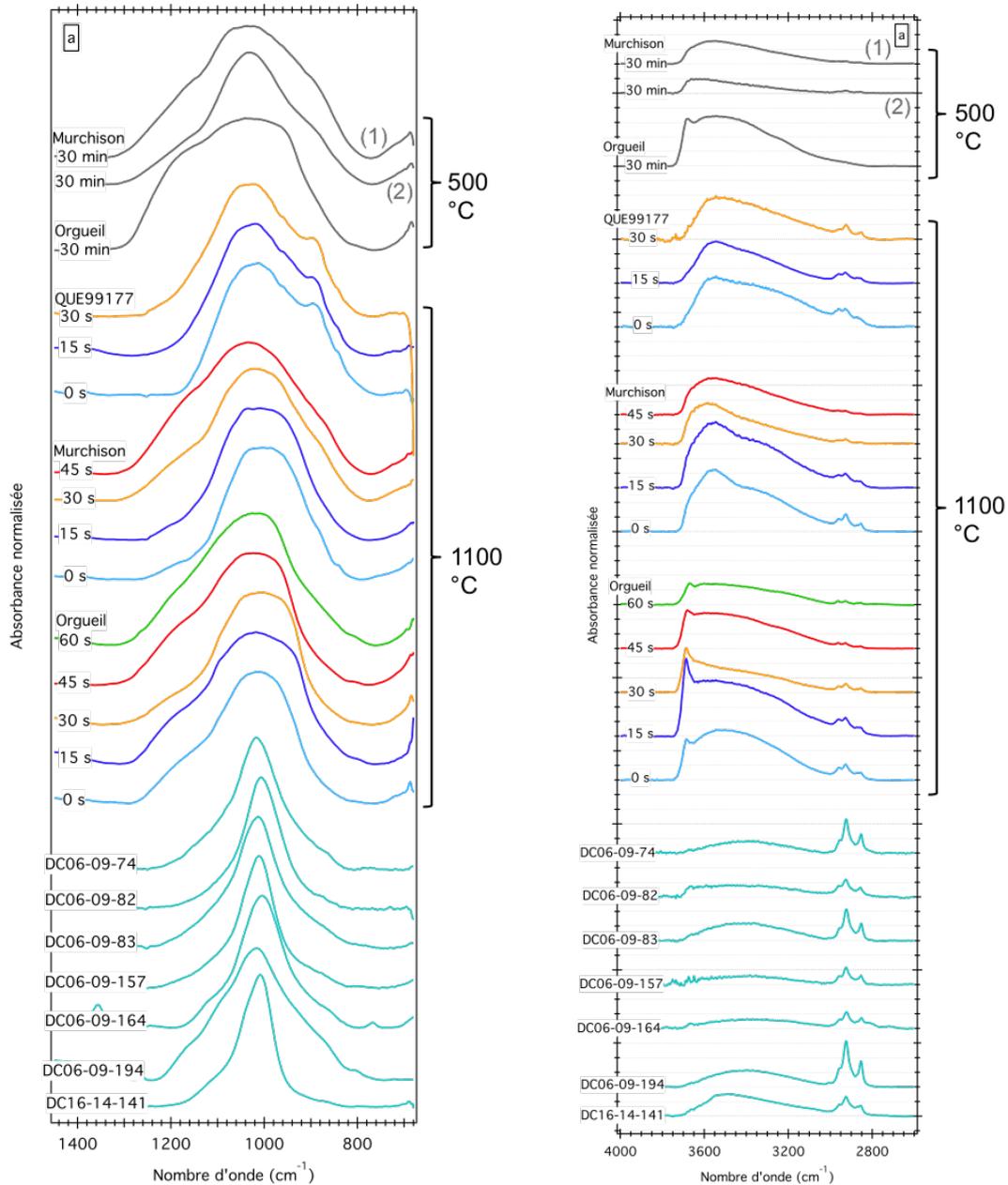


FIGURE 5.20 – Comparaison des spectres IR des 7 Fgs hydratées DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141 et spectres IR représentatifs des grains de matrice de QUE 99177, Murchison et Orgueil chauffés à 1100 °C et à 500 °C présentant une minéralogie encore hydratée. Les spectres IR sont corrigés de la ligne de base et normalisé par rapport à l'intensité de la bande des silicates. Pour Murchison chauffées à 500 °C pendant 30 min, deux spectres (1) (représentatif de et (2) présentant des signatures spectrales différentes sont représenté.

Des similitudes (intensité de la bande de l'eau et forme de la bande des silicates)

semblent apparaître entre la Fg hydratée DC06-09-194 et les grains de matrice de Murchison chauffés à 500 °C pendant 30 min. Néanmoins, les conditions expérimentales : 30 min de chauffage à 500 °C, ne sont pas représentatives de l'entrée atmosphérique des AMMs, le temps de chauffage étant bien trop long. La comparaison des données dans ces conditions est donc délicate.

Les signatures IR minérales des 7 Fgs hydratées considérées, en particulier leur bande fine des silicates, ne semblent pas être équivalente à celles d'une matrice chondritique chauffée lors de la traversée atmosphérique. Les AMMs étudiées pourraient alors avoir subi un processus d'altération aqueuse différent de celui subi par les chondrites carbonées QUE 99177 (CR), Murchison (CM) et Orgueil (CI).

5.5.3.2 Caractéristiques de la matière organique aliphatique

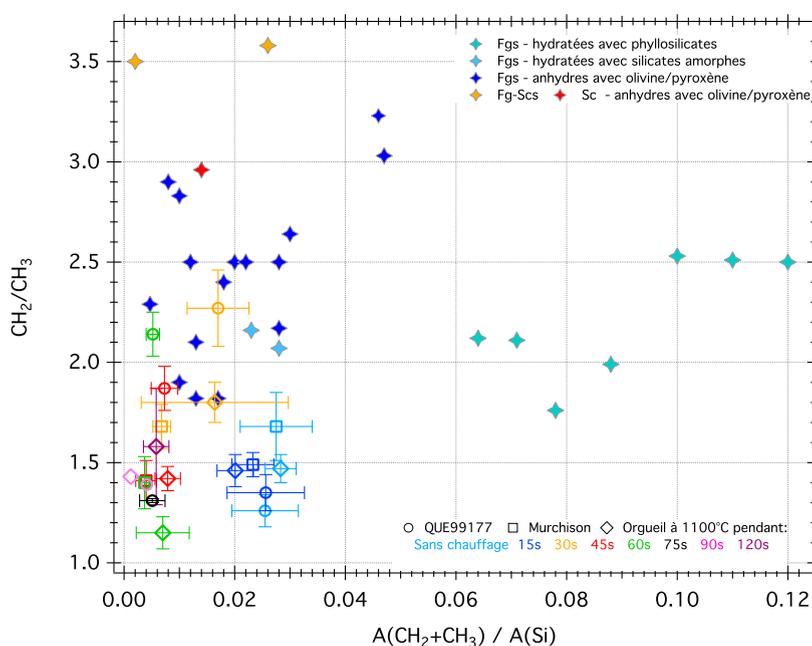


FIGURE 5.21 – Rapport de l'intensité des pics CH_2/CH_3 en fonction du rapport des absorbances intégrées $A(CH_2+CH_3)/A(Si)$ calculé à partir des spectres IR mesurés sur des grains de matrice, des trois chondrites QUE99177, Murchison et Orgueil, non chauffés et chauffés à 1100 °C pendant différents temps d'exposition, superposé aux valeurs calculées pour les AMMs mesurées en IR. Les barres d'erreur correspondent à la dispersion des mesures, pour les différents grains de chondrites, à 1σ .

Comme vu précédemment §(5.4.1.3), le rapport CH_2/CH_3 augmente systématiquement en moyenne pour les grains de matrice des 3 chondrites étudiées entre 15 et 30 s de chauffage à 1100 °C (figures (5.10) et (5.21)). Néanmoins, il reste en général inférieur à celui des AMMs (figure (5.21)). Seule QUE 99177 chauffée de 30 s à 60 s présente des rapports CH_2/CH_3 se rapprochant de ceux de certaines AMMs et notamment de certaines Fgs hydratées avec phyllosilicates.

Un chauffage suffisamment court peu donc causer une augmentation du rapport CH_2/CH_3 . En revanche, ce résultat ne semble pas expliquer les rapports largement supérieurs de certaines AMMs (figure (5.21)). Une hypothèse pourrait être que les AMMs présentent initialement une matière organique aliphatique chimiquement différente des chondrites considérées, avec un rapport CH_2/CH_3 supérieur. Suivant le degré de chauffage subi par la micrométéorite, ce rapport a pu être également modifié durant leur traversée atmosphérique.

5.5.3.3 Caractéristiques de la matière organique polyaromatique

Dans le chapitre 4, il a été montré que les Fgs hydratées considérées ont, en moyenne, des spectres Raman avec une bande G de plus grande amplitude que les matrices des chondrites QUE 99177 et Murchison non chauffées (figure (4.27)). Or, les expériences de chauffage réalisées ont mis en évidence une augmentation de l'amplitude de la bande G entre 0 s et 15 s de chauffage pour les matrices des chondrites QUE 99177 et Murchison (figure (5.13)).

Les paramètres spectraux Raman des 7 Fgs hydratées considérées ne se superposent pas complètement à ceux des chondrites de types 1 et 2 (chapitre 4, figure (4.28)). Notamment dans le diagramme FWHM_G vs. ω_G certaines Fgs hydratées se trouvent à plus grand FWHM_G et plus bas ω_G que la zone définie par les chondrites de types 1 et 2 (figure (5.19)). Sur la figure (5.19), nous pouvons remarquer que les grains de matrice de QUE 99177 et de Murchison chauffés pendant 15 s, par rapport aux grains non chauffés, se décalent vers les plus grands FWHM_G et les plus faibles ω_G .

Un faible chauffage subi par les 7 Fgs hydratées durant leur traversée atmosphérique pourrait avoir modifié l'abondance et la structure de leur matière organique polyaromatique. Notamment, une légère aromatisation de la matière organique pourrait expliquer que l'amplitude de leur bande G soient en moyenne supérieure à celle des matrices des chondrites carbonées étudiées. De plus, la traversée atmosphérique pourrait expliquer le décalage de certaines Fgs hydratées par rapport aux chondrites de types 1 et 2 dans le diagramme FWHM_G vs. ω_G .

Conclusions et perspectives

Lors de ma thèse, j'ai étudié une série de 58 AMMs, parmi lesquelles 4 types texturaux étaient représentés : 40 AMMs à grains fins (Fgs), qui sont des particules non fondues ; 12 AMMs intermédiaires (Fg-Scs), partiellement fondues ; 1 AMMs scoriacée (Sc), partiellement fondue ; et 5 sphérules cosmiques (CSs), complètement fondues lors de leur traversée atmosphérique. L'analyse des AMMs par spectroscopies Raman et IR a tout d'abord permis de mettre en évidence des différences en terme de minéralogie, d'état d'hydratation, d'abondance et de structure de la matière organique, entre les différents types texturaux d'AMMs et également parmi les AMMs non fondues (Fgs).

La caractérisation spectrale fine de 31 AMMs a permis d'identifier 7 Fgs DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141 se distinguant des autres par plusieurs critères :

1) Elles sont hydratées et sont majoritairement composées de phyllosilicates. Les autres AMMs sont soit composées de silicates amorphes potentiellement hydratés (2 Fgs), soit composées de silicates anhydres olivines et/ou pyroxènes (17 Fgs, 3 Fg-Scs et 1 Sc).

2) Elles sont enrichies en matière organique aliphatique et polyaromatique.

3) La structure de leur matière organique polyaromatique est différente des autres AMMs considérées (elles tiennent une place distincte dans les diagrammes FWHM_G vs. ω_G et FWHM_D vs. I_D/I_G en Raman).

Des expériences de chauffage, pour comprendre les effets de la traversée atmosphérique des micrométéorites, ont été réalisées sur des grains de matrice de 3 chondrites carbonées : QUE 99177 (CR2), Murchison (CM2) et Orgueil (CI1). Ces expériences ont montré qu'un chauffage à 1100 °C pendant plus de 15 s peut causer i) une déshydratation des échantillons et l'apparition de silicates anhydres, ii) une diminution de l'abondance en matière organique aliphatique et polyaromatique, ainsi que 3) un changement de la structure de la matière organique polyaromatique. Les différences entre les 7 Fgs hydratées avec phyllosilicates DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141 et les autres AMMs semblent donc pouvoir s'expliquer en partie par la traversée atmosphérique et ne reflètent pas nécessairement une variabilité du/des corps parent(s) échantillonné(s) par les AMMs. L'identification de 17 Fgs non hydratées montrent que même les particules à grains fins peuvent avoir subi un chauffage significatif durant leur entrée atmosphérique. Le couplage des résultats sur les AMMs et des expériences de chauffage montrent que la minéralogie,

l'état d'hydratation et la matière organique sont des traceurs fins du chauffage atmosphérique. Les étudier, en plus de la texture des échantillons, est essentiel pour déterminer les échantillons les moins altérés par l'entrée atmosphérique. Les 7 Fgs hydratées avec phyllosilicates sont alors les moins modifiées par l'entrée atmosphérique et sont donc les plus primitives de cette série d'AMMs.

Les expériences de chauffage de grains de matrice ont montré que certaines différences, entre les 7 Fgs les plus primitives (DC06-09-74, DC06-09-82, DC06-09-83, DC06-09-157, DC06-09-164, DC06-09-194 et DC16-14-141) et les chondrites carbonées CR, CM et CI (de types 1 et 2) peuvent s'expliquer par la traversée atmosphérique des AMMs. Ces différences sont : i) une bande de l'eau à $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ moins intense et moins structurée, ii) une abondance en matière organique polyaromatique supérieure, et iii) une structure de la matière organique polyaromatique différente pour les 7 Fgs primitives.

En revanche, d'autres caractéristiques ne sont pas expliquées par la traversée atmosphérique et sont donc propres aux 7 Fgs primitives : i) leur richesse en matière organique aliphatique, ii) les caractéristiques chimiques de leur matière organique aliphatique (étudiées avec le rapport CH_2/CH_3), iii) leur signature spectrale en IR de la bande des silicates. De plus, l'analyse des compositions isotopiques du carbone et de l'azote montre une grande variabilité pour les AMMs contrairement aux chondrites carbonées. Ces différences propres suggèrent que les Fgs primitives et les chondrites carbonées ont subi des processus différents sur leurs corps parents. Différents types de corps parents sont donc fortement suspectés pour ces deux types de cosmomatériaux. Ce résultat soutient alors l'hypothèse de [Vernazza et al., 2015] et Vernazza et al. [2017] : les poussières extraterrestres pourraient avoir échantillonné des astéroïdes glacés (types B, C, Cb, P et D) contrairement aux chondrites ayant seulement échantillonnées des astéroïdes de types S, E, K, Ch et Cgh.

Dans l'objectif de confirmer ou non l'hypothèse de corps parents différents pour les AMMs et les chondrites carbonées, il est essentiel de comprendre l'influence de l'irradiation des poussières, par le vent solaire et les rayons cosmiques galactiques, lors de leur voyage depuis leur corps parent jusqu'à la Terre. Notamment, savoir comment cette irradiation peut modifier le rapport CH_2/CH_3 d'un échantillon (voir Caro et al. [2006], qui ont mené des expériences d'irradiation d'IDPs), dans quelle mesure elle peut modifier la structure de la matière organique polyaromatique et si elle peut être la cause de la variabilité isotopique du carbone et de l'azote observée parmi les AMMs.

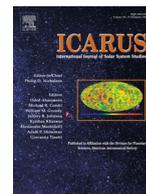
Dans le but de contraindre la nature du silicate dominant dans les AMMs hydratées et de confirmer ou non la présence de phyllosilicates, des mesures dans l'IR lointain (pour étudier les bandes d'absorption à bas nombre d'onde) ou une étude par diffraction des rayons X (afin d'étudier la structure des silicates) pourront être réalisées.

Les IDPs n'ayant pas fondu lors de l'entrée atmosphérique, il serait intéressant de mener une étude analytique, sur ces poussières, similaire à celle de cette thèse. Cela permettrait d'étudier la variabilité potentielle parmi les poussières et de confirmer ou non ce travail avec un moindre biais de chauffage atmosphérique.

De plus, pour augmenter la statistique des résultats et limiter les biais d'échantillonnage, d'autres AMMs non fondues provenant de différentes collections pourraient être étudiées.

Annexe A

Publication



Characterization of the organic matter and hydration state of Antarctic micrometeorites: A reservoir distinct from carbonaceous chondrites



M. Battandier^{a,*}, L. Bonal^a, E. Quirico^a, P. Beck^a, C. Engrand^b, J. Duprat^b, E. Dartois^c

^a Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, CNRS, Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

^b Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM), CNRS/IN2P3, University of Paris Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France

^c Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), CNRS/INSU, University of Paris Sud, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2017

Revised 31 October 2017

Accepted 2 February 2018

Available online 5 February 2018

ABSTRACT

This work presents a multi-analysis on 35 Antarctic micrometeorites (AMMs) (Concordia collection 2006) by coupled Raman and Infrared (IR) spectroscopies, in comparison with samples from type 1 and 2 carbonaceous CM, CR and CI chondrites. We identified the Raman G- and D-bands revealing the presence of polyaromatic carbonaceous material on raw particles in a subset of 16 particles. Thirteen AMMs (10 Fg + 1 Fg-Sc + 1 Sc) were selected from this first subset, and analyzed by infrared microscopy along with 4 AMMs (2 Fg + 1 Fg-Sc + 1 Sc) from a previous study by Dobrica et al. (2011). These analyses showed that scoriaceous, fine-grained scoriaceous and part of the fine-grained AMMs are not hydrated, with a weak abundance of carbonaceous matter. According to the Raman criterion defined by Dobrica et al. (2011), hydrous AMMs do not show structural modifications induced by heating through the atmospheric entry. In several hydrous AMMs, the carbonaceous matter abundance is found larger than in Orgueil (CI), Murchison (CM) and QUE 99177 (CR) chondrites and their mineral content exhibit differences reflected by the structure of the silicate 10 μm band. These observations suggest that part of the AMMs originates from one, or several, distinct parent bodies with respect to primitive carbonaceous chondrites. Each hydrous Fg-AMMs displays higher CH₂/CH₃ ratio and a smaller carbonyl abundance than chondrites, which point toward a mild processing during atmospheric entry, possibly oxidation, which did not modify the carbon backbone and therefore do not induce differences in Raman spectroscopy.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The majority of small bodies in the Solar System (comets, asteroids and Trans-Neptunian Objects) did not experience melting and differentiation. Some of them only experienced moderate or negligible post-accretional processes. They did not substantially evolve since their formation, about 4.5 Gyr ago, and preserve insightful chemical, chronological and physical information on the material originally present in the protoplanetary disk and on the processes that operated in the early Solar System.

Most of chondrites are fragments of main-belt undifferentiated asteroids. Ordinary chondrites, the most abundant type of meteorites, have been linked to the S-complex asteroids on the basis of their Visible and Near-Infrared (VNIR) reflectance spectra. This relationship was confirmed by the analysis of Hayabusa-1 particles returned from the asteroid Itokawa (e.g., Nakamura et al., 2011). Carbonaceous chondrites have been linked to the C-complex aster-

oids (dominant spectral type in the main-belt), but the absence of strong absorption band in VNIR asteroid spectra (De Meo et al., 2009) hinders a connection to be strongly established. Primitive small bodies might be much more diverse than revealed by the few chondrite groups we have in hands. In particular, Vernazza et al. (2015) concluded that the surface compositions of low-density icy asteroids (C-, P-, and D-types) are compatible with those of interplanetary dusts (IDPs).

Extraterrestrial samples available in laboratory not only include meteorites, but also IDPs (dust of asteroidal and cometary origins – see review by Bradley (2014) for their compositions, mineralogy, and geochemical significance and for a discussion on their asteroidal vs. cometary origins), comet Wild-2 grains (samples returned in 2006 by the Stardust mission – e.g., Brownlee et al., 2006; Brownlee, 2014), asteroid Itokawa particles, and micrometeorites. Micrometeorites have been collected in several sites in ocean-floor sediments (e.g., Blanchard et al., 1980; Brownlee, 1985; Parashar et al., 2010), in Greenland (e.g. Maurette et al., 1987), and in Antarctica (e.g. Maurette et al., 1991; Yada and Kojima, 2000; Taylor and Lever, 2001; Duprat et al., 2007; Rochette et al., 2008; van Ginneken et al., 2012).

* Corresponding author.

E-mail address: manon.battandier@univ-grenoble-alpes.fr (M. Battandier).

Micrometeorites are extraterrestrial dust particles with typical sizes ranging from 20 μm up to 500 μm for the unmelted or partially melted ones. They survived atmospheric entry and possibly sample both asteroids and comets. They are the dominant contribution of the present-day mass flux of extraterrestrial matter accreted by the Earth (Love and Brownlee, 1993; Taylor et al., 1998), about a thousand times more than meteorites (e.g. Halliday et al., 1989; Bland et al., 1996; Engrand and Maurette, 1998; Hutzler et al., 2016).

Based on petrographic, chemical and isotopic investigations, small unmelted micrometeorites (diameter \sim 25–250 μm) appear to be mostly related to carbonaceous, possibly cometary parent bodies (CM/CR related) (Kurat et al., 1994; Engrand and Maurette, 1998; Engrand et al., 1999). Owing to the distribution of petrologic types, mineralogy, and minor element compositions, Genge (2008) reported the discovery of micrometeorites related to ordinary chondrites. Ion probe oxygen isotopic analyses, on unmelted micrometeorites and cosmic spherules (Engrand et al., 1999, 2005; Yada et al., 2005; Taylor et al., 2005), revealed that a majority of micrometeorites with sizes smaller than \sim 400 μm are related to carbonaceous chondrites with oxygen isotopic ratios below the terrestrial fractionation line. Recent high-precision measurements of the oxygen isotopic compositions of larger ($>$ 400 μm) cosmic spherules from the Transantarctic Mountains suggest that there could be a continuity in the composition of the micrometeorites flux. The smaller particles are mostly related to carbonaceous chondrites, while larger spherules ($>$ 800 μm) bear closer relationship to ordinary chondrites (Suavet et al., 2010, 2011; van Ginneken et al., 2017). Levison et al. (2009) suggested that D- and P-type asteroids are the sources of micrometeorites and Vernazza et al. (2015, 2017) included some C-types asteroids as well as the sources of interplanetary dusts. This is in contrast with chondrites having only sampled C- and S-types asteroids. Therefore, micrometeorites offer the opportunity to probe a wider range of small bodies of the Solar System than meteorites.

Studying micrometeorites and IDPs, in addition to meteorites allows to get a better sampling of small bodies and to constrain the origin and the evolution of the organic matter reservoirs in the Solar System. Laboratory studies of elemental, chemical, and isotopic compositions of organics from meteorites, IDPs, and micrometeorites reveal some similarities, and subtle differences. For example, the so-called ultra-carbonaceous micrometeorites (UCAMMs) contain an unusually high nitrogen- and deuterium-rich organic matter as compared to chondrites (Duprat et al., 2010; Dartois et al., 2013).

The link between some micrometeorites and meteorites has been essentially assessed through oxygen isotopes, petrography and mineralogy. We focus here on the organic matter and hydrated mineralogy of a series of Antarctic micrometeorites (AMMs), using combined Raman and IR spectroscopic characterizations. The objective is to better understand the post-accretion history experienced by micrometeorites and to constrain the nature and diversity of their parent bodies.

2. Samples and sample preparation

2.1. Samples

We worked on 35 AMMs from the Concordia collection (Table 1) collected at Dome C in January 2006 from snow layers ranging from 1950 to 1980. The details on the sampling procedure are provided in Duprat et al. (2007). Thanks to the cleanliness of the snow and the specific sampling procedure, the Concordia collection appears to be among the least contaminated and preserves the most friable particles (Duprat et al., 2007; Dobrica, 2010). The

35 AMMs selected for this work have been fragmented into several pieces in order to perform complementary analyses and to keep a witness sample of each AMM. The sizes of the fragments range between 20 and 98 μm (Table 1).

Although micrometeorites survived atmospheric entry, they nevertheless experienced some heating during their deceleration in the atmosphere as reflected by their texture. This led to a classification into four main groups (Genge et al., 2008; Dobrica et al., 2011). Fine-grained (Fg) AMMs are the best preserved and did not experience extensive heating through the atmospheric entry. They are subdivided into the Fg-compact and Fg-fluffy, the latter being the most friable. Fine-grained-Scoriaceous (Fg-Sc) and Scoriaceous (Sc) particles are partially melted and covered by a partial or complete magnetite shell. Sc particles have a vesicular texture resulting from their degassing during atmospheric entry. Cosmic spherules (CS) are fully melted, and crystalline micrometeorites (Xtal) consist in a single mineral.

Each of the 35 AMMs was assigned a textural group based on their SEM images (Fig. 1). 19 AMMs are Fg, 10 are intermediate Fg-Sc, 1 is a Sc particle, and 5 are CSs (Table 1). The classification done here relies on SEM images previously acquired by E. Dobrica at CSNSM. Comparative Raman and IR spectra were also acquired on QUE 99,177 (CR2), Murchison (CM2) and Orgueil (C1) chondrites. We chose type 1 and 2 chondrites that escaped significant thermal metamorphism, similarly to the considered AMMs and in contrast to type 3 chondrites (see Section 4.1).

2.2. Sample preparation for spectroscopic investigation

We performed measurements of AMMs on 1) each bulk fragment without specific preparation and 2) series of pressed fragments (Table 1). Bulk fragments of AMMs were stored at IPAG on individual glass slides in a vacuumed desiccator (the initial AMMs had been stored at CSNSM Orsay in purged-air desiccators). Raman measurements of the raw AMMs were performed on their initial glass slide. For IR transmission measurements, each particle was transferred by hand with a tungsten needle on a diamond or on a germanium window. Samples handling was done under an ISO 5 laminar hood located in an ISO 7 clean room.

Infrared spectra collected on micrometer-sized particles may be severely affected by scattering effects. In order to minimize these effects, the samples were pressed between two windows (diamond or germanium) with a dedicated tool designed to get thin and flat samples (Raynal et al., 2000). The infrared spectra of QUE 99177, Murchison, and Orgueil were collected on matrix samples that were separated from the bulk meteorites under a binocular microscope and prepared along the same protocol. Germanium is not as hard as diamond. The quality of the preparation was thus not as good as with diamond windows; we then stopped using the germanium substrates.

3. Analytical techniques

Raman micro-spectroscopy was performed at the Laboratoire de Géologie de Lyon Terre, Planètes, Environnement (France) and Infrared micro-spectroscopy at the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (France).

3.1. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was performed in order to identify the AMMs including polyaromatic carbonaceous matter and to characterize their thermal history (heating through the atmospheric entry and thermal metamorphism) as reflected by the structural order of their polyaromatic carbonaceous matter.

Table 1

List of studied micrometeorites from the CONCORDIA collection.

Fragment name	Particle name	Textural type	Largest dim. (μm)	sample prep.
<i>07-07-27</i>	<i>DC06-09-33</i>	<i>Fg</i>	<i>35</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
07-08-11	DC06-09-54	Fg	35	Bulk + Pressed on Ge
<i>07-08-17</i>	<i>DC06-09-61</i>	<i>Fg</i>	<i>98</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
07-13-02*	DC06-09-74	Fg	35	Bulk + Pressed on D
<i>07-13-08</i>	<i>DC06-09-80</i>	<i>Fg</i>	<i>49</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-13-10</i>	<i>DC06-09-82</i>	<i>Fg</i>	<i>28</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
07-13-11	DC06-09-83	Fg	35	Bulk + Pressed on D
07-13-38	DC06-09-110	Fg	42	Bulk + Pressed on Ge
<i>07-18-11</i>	<i>DC06-09-144</i>	<i>Fg</i>	<i>21</i>	<i>Bulk</i>
07-19-01	DC06-09-157	Fg	28	Bulk + Pressed on D
07-19-02	DC06-09-158	Fg	70	Bulk + Pressed on Ge
07-19-08	DC06-09-164	Fg	28	Bulk + Pressed on D
<i>07-19-10</i>	<i>DC06-09-166</i>	<i>Fg</i>	<i>42</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
<i>07-19-25</i>	<i>DC06-09-181</i>	<i>Fg</i>	<i>70</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
07-19-31	DC06-09-187	Fg	35	Bulk + Pressed on D
07-19-38*	DC06-09-194	Fg	56	Bulk + Pressed on D
<i>07-19-45</i>	<i>DC06-09-201</i>	<i>Fg</i>	<i>49</i>	<i>Bulk + Pressed on D</i>
<i>07-20-05</i>	<i>DC06-09-221</i>	<i>Fg</i>	<i>42</i>	<i>Bulk</i>
07-20-32	DC06-09-248	Fg	35	Bulk + Pressed on Ge
<i>07-06-12</i>	<i>DC06-09-70</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>70</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-07-06</i>	<i>DC06-09-8</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>35</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-07-30</i>	<i>DC06-09-36</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>35</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-08-10</i>	<i>DC06-09-51</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>63</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-13-37</i>	<i>DC06-09-109</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>35</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-13-44</i>	<i>DC06-09-116</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>35</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-13-51</i>	<i>DC06-09-123</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>35</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-18-20</i>	<i>DC06-09-153</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>42</i>	<i>Bulk</i>
<i>07-19-17</i>	<i>DC06-09-173</i>	<i>Fg-Sc</i>	<i>49</i>	<i>Bulk</i>
07-19-37*	DC06-09-193	Fg-Sc	28	Bulk+ Pressed on D
07-07-16*	DC06-09-21	Sc	35	Bulk + Pressed on D
-	DC06-07-450	CS	133	Bulk
-	DC06-07-451	CS	175	Bulk
-	DC06-07-452	CS	119	Bulk
-	DC06-07-453	CS	140	Bulk
-	DC06-07-454	CS	133	Bulk
-	QUE 99177	CR		Pressed on D
-	Murchison	CM		Pressed on D
-	Orgueil	CI		Pressed on D

The fragment name, the name of the original particle (i.e. before fragmentation), its textural type (Fg, Fg-Sc, Sc, CS) (see text), the largest dimension of the fragment and the preparation type (see text) are reported. Raman spectra were acquired on each AMM. Raman spectra of the AMMs with an asterisk (*) were previously acquired by Dobrica et al. (2011), and reanalyzed in the present work. Samples exhibiting the Raman D- and G-bands of polyaromatic carbonaceous matter appear shaded in grey and the ones that were subsequently pressed are bolded. IR measurements were performed on each sample exhibiting the Raman D- and G-bands. The samples that were subsequently pressed on an adequate substrate appear in bold (D for diamond and Ge for Germanium windows). AMMs characterized by a high fluorescence background on their Raman spectra are written in italics.

Fg: fine-grained, Fg-Sc: mixed fine-grained-scoriaceous, Sc: scoriaceous, CS: cosmic spherule.

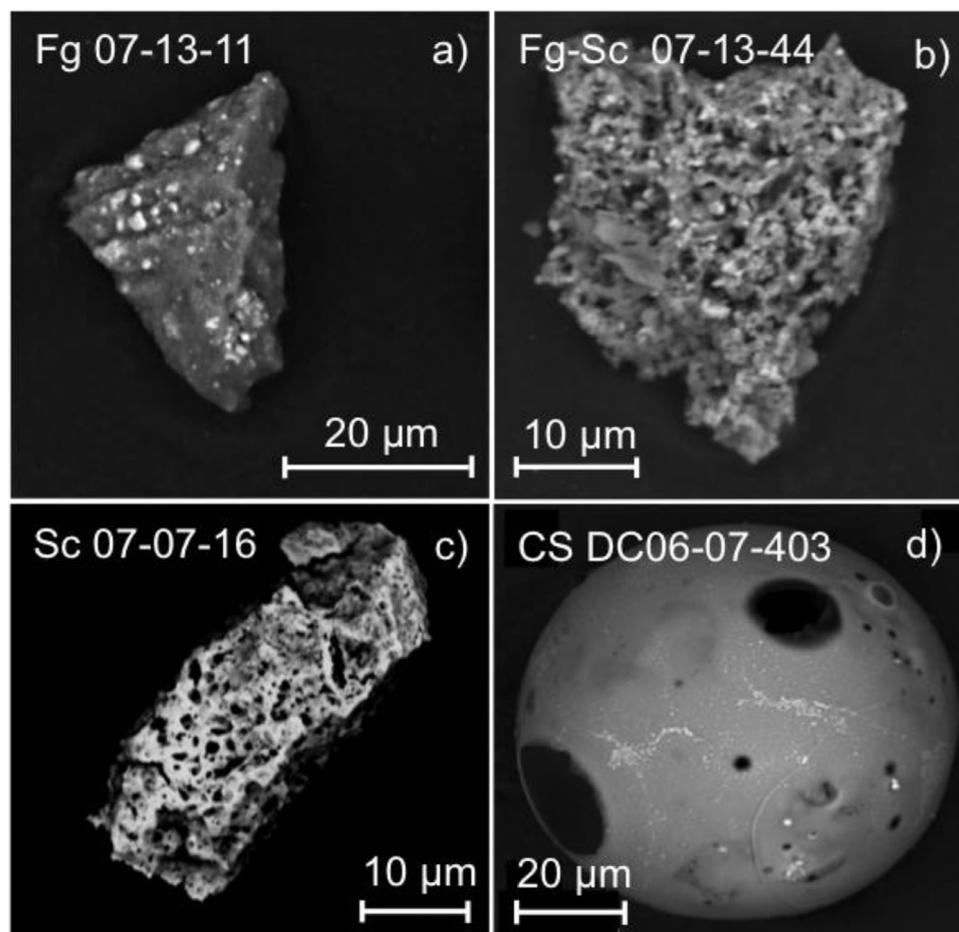


Fig. 1. Back-secondary electron images of fragments of (a) Fg-07-13-11; (b) Fg-Sc 07-13-44; (c) Sc-07-07-16; and of the whole (d) CS DC06-07-403. The texture of the AMMs clearly varies between AMM groups. This CS was not studied in the present work, but exhibits the typical texture of melted AMMs.

AMMs and chondritic matrices are opaque samples characterized by a high extinction coefficient of visible light. Therefore, the photons from the laser beam only penetrate the upper hundreds of nanometers of the samples (i.e. surface-analysis technique). Due to the resonance process, the Raman efficiency of polyaromatic carbonaceous matter is much higher than that of minerals typical of cosmomaterials such as silicates, oxides, carbonates, and sulfides. As a result, the Raman spectra of carbon-rich AMMs exhibit almost exclusively the D- and G-bands of carbonaceous matter (see spectra “a” and “d” on Fig. 2). If polyaromatic carbonaceous matter is absent or lies below some minerals, Raman bands of minerals may be detected, i.e. the broad Raman bands related to oxides (band around 660 cm^{-1} on the spectrum “c” on Fig. 2). These oxides are most likely magnetite formed during the atmospheric entry (Toppani et al., 2001). At last, no obvious Raman bands appear on some spectra where only a fluorescence signal is visible (see e.g. spectrum “b” on Fig. 2). The origin of this fluorescence could be related to the presence of fluorescent minerals, or to poorly ordered polyaromatic carbonaceous matter with electronic transitions at the lasing wavelength.

In the following, we focus on the carbon-rich AMMs and describe properties of the Raman carbon bands.

3.1.1. Experimental conditions

Raman spectra were acquired with a LABRAM microspectrometer (Horiba Jobin Yvon) equipped with a 600 g/mm grating and an Argon laser (Ar⁺Spectra Physics) delivering 514.5 nm photons. The laser beam was focused with a 50× objec-

tive, which translates into a $\approx 2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ diameter spot at the sample surface. The spectral range of acquisition extended between 500 and 2230 cm^{-1} . Carbonaceous matter is sensitive to laser-induced heating and can be locally altered. To avoid this effect, the power of the laser was tuned to $300\text{ }\mu\text{W}$ on the sample surface. In such condition, spectra from a single spot were reproducible over time and no crater corresponding to the laser impact at the sample surface was observed.

In a first step, the preliminary Raman spectra of 31/35 AMMs (4 AMMs had been previously characterized by Dobrica et al., 2011) were measured on bulk fragments trapped between two glass slides. The spectral acquisition time was 90 seconds. These experimental conditions allowed the selection of 16 out of 35 AMMs that displayed the D- and G-bands, clearly attesting the presence of polyaromatic carbonaceous matter.

In a second step, we restricted the study to 13 carbon-rich AMMs (still unpressed). The goal of this step was to extend the previous work by Dobrica et al. (2011) that studied the organic matter in 38 AMMs from the 2006 Concordia collection by Raman spectroscopy. The Raman bands of the polyaromatic carbonaceous matter are dispersive (e.g., Matthews et al., 1999; Bonal et al., 2016). Thus, for a meaningful comparison with the work by Dobrica et al. (2011), we used the same experimental conditions: the laser power was set at $300\text{ }\mu\text{W}$ on the sample surface and the acquisition time was 120 s ($= 3 \times 40\text{ s}$). Measurements were done under an argon atmosphere in order to limit photo-oxidation (Quirico et al., 2005). Several spectra at different locations were measured for each AMM.

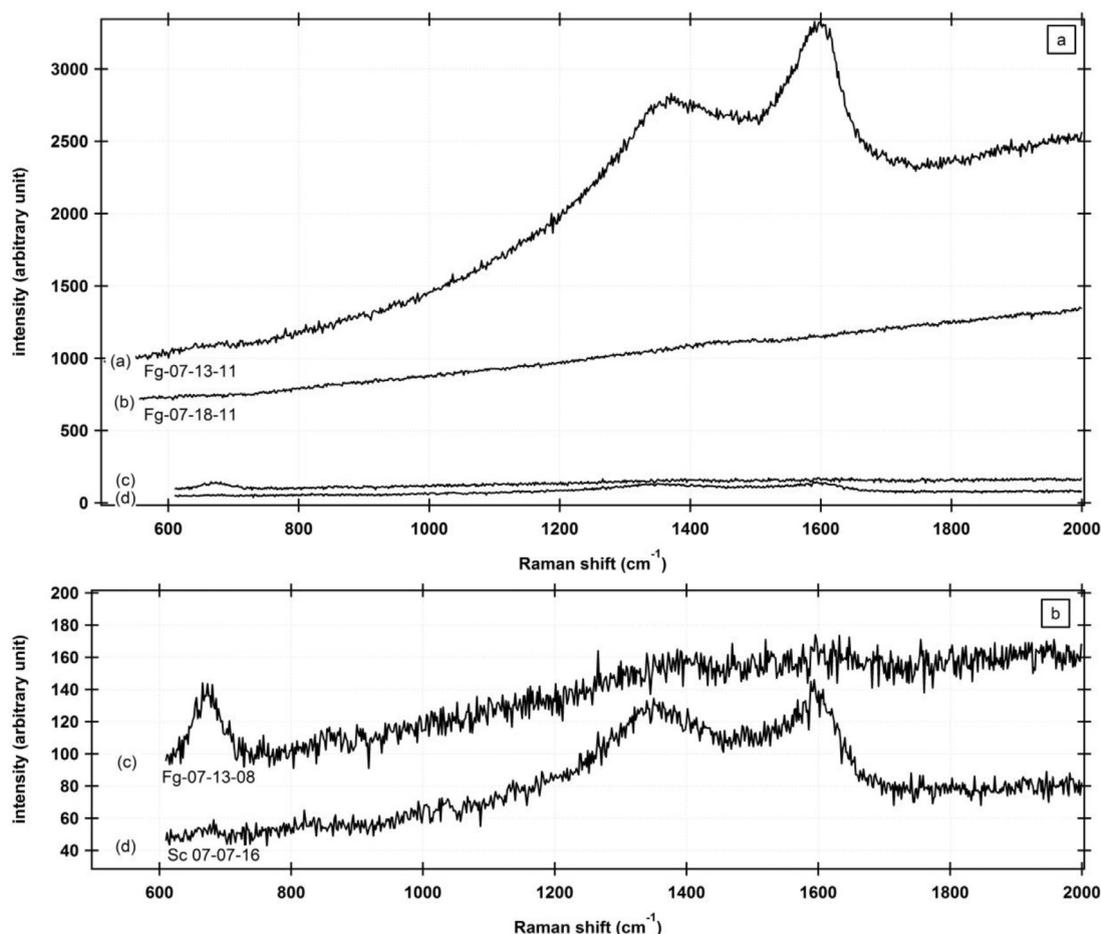


Fig. 2. The AMMs of the present work are characterized by three distinct types of Raman spectra, with: (a, d) Raman D- and G-bands of the polyaromatic carbonaceous matter of varying intensity; (b) without obvious Raman bands but only a fluorescence signal (c) with a Raman band at $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ related to magnetite. The experimental conditions of acquisition being constant, the difference in signal intensity reveals that polyaromatic organic matter is more abundant in the fine-grained than in mixed AMM.

Raman spectra were acquired on the 13 carbon-rich AMMs pressed on diamond or germanium windows in a last step after IR measurements. On each sample, spectra were acquired at different locations. Because of the limited number of diamond and germanium windows, Fg-AMMs were selected in priority as they escaped an extensive heating during their atmospheric entry. 10 Fg-AMMs were pressed: 6 on diamond and 4 on germanium windows. One intermediate particle (Fg-Sc) and 1 Sc particle were also pressed on diamond windows. For these measurements, the power laser was left at $300\ \mu\text{W}$, the samples loaded under argon atmosphere, and the acquisition time was $3 \times 40\text{ s}$. It is thus possible to directly compare these spectra to those obtained on raw particles.

3.1.2. Analytical treatment

The Raman spectrum of polyaromatic carbonaceous matter exhibits two main bands peaking at $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (G-band) and at $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (D-band). The spectral characteristics of these bands (width, position, intensity) reflect the nature of the sp^2 network (Ferrari and Robertson, 2000). These parameters evidence structural differences across series of samples like AMMs and chondrites. The spectral decomposition of the Raman spectra was done with IGOR Pro Wave-Metrics software. The fluorescence background contribution was removed from the spectra by adjusting and subtracting a linear baseline between 700 and 2000 cm^{-1} . The spectra were then normalized by setting the G-band intensity to 1. To compare our results with those of Dobrica et al. (2011), we used the same fit model: the D- and G-bands were adjusted to a Lorentzian and a Breit-Wigner-Fano profile (LBWF), respectively.

The peak positions (ω_D and ω_G), peak intensities (I_D and I_G) and widths at half maximum (FWHM_D and FWHM_G) were retrieved for each spectrum.

Experimental and analytical conditions are similar for all Raman measurements. It is therefore possible to directly compare their spectral parameters and the number of counts qualitatively reflects the abundance of polyaromatic carbonaceous matter.

3.2. IR spectroscopy: experimental and analytical conditions

IR spectra were obtained with a BRUKER HYPERION 3000 infrared microscope. The IR beam was focused with a $15\times$ objective and the spectral range extended between 4000 and 600 cm^{-1} . IR spectra were collected at 4 cm^{-1} spectral resolution with a MCT detector cooled with liquid nitrogen.

IR spectra were first collected on raw carbon-rich AMMs (characterized by the Raman D- and G-bands; shaded in grey in Table 1) in air under ambient conditions. As the analytical size of the measurement was adapted to the sample size (typically $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$), the spectra represent a global analysis. In a second step, IR measurements were acquired on pressed carbon-rich AMMs. The analytical size was adjusted, depending on the size and the shape of the AMM, in order to optimize the signal-to-noise ratio. The number of scans was typically 400. Each sample was loaded in an environmental cell (Beck et al., 2010) allowing for IR spectral acquisition under vacuum ($P=10^{-6}\text{ mbar}$) and gentle heating ($T=80\text{ }^\circ\text{C}$), in order to eliminate terrestrial adsorbed water (Fig. 3). IR spectra of pressed carbonaceous chondrites matrix were prepared and an-

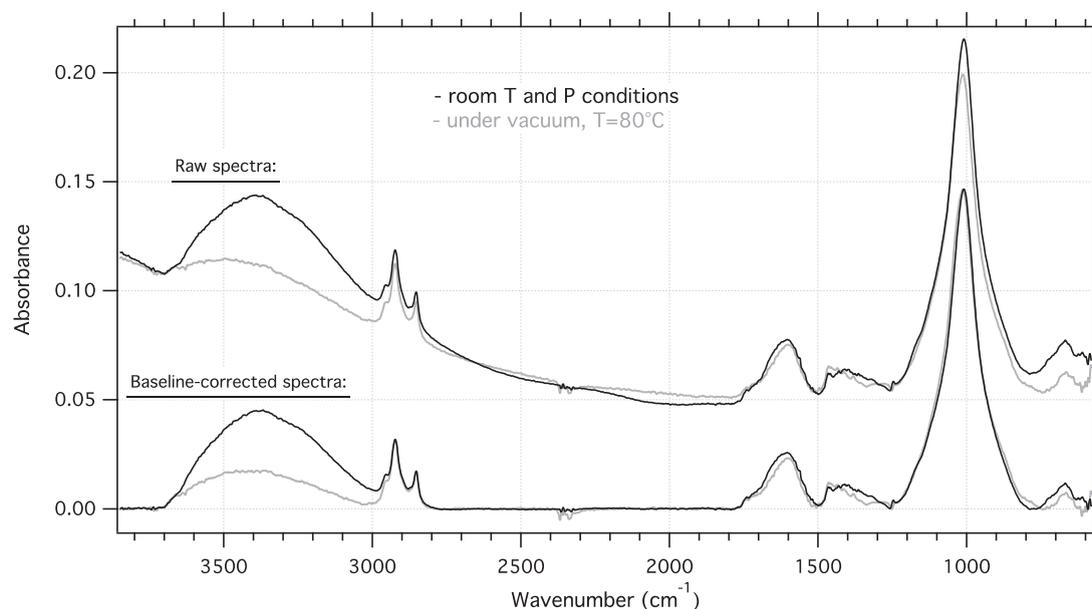


Fig. 3. Comparison of raw and baseline-corrected IR spectra of the pressed AMM Fg-07-13-11 obtain under ambient conditions (in black) and under vacuum at 80 °C (in grey). The acquisition under vacuum and at low temperature allows removing adsorbed terrestrial water and only characterizing intrinsic extraterrestrial water (see text for details).

alyzed similarly to AMMs. Reference backgrounds on areas close to the AMM were acquired before each measurement.

The transmittance spectra were automatically converted to absorbance ($A = -\log_{10}(T) = -\log_{10}(I/I_0)$, where I and I_0 are the spectral intensities with and without the sample, respectively). The spectra were analyzed with the IGOR Pro Wave-Metrics software.

The integrated absorbance $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$ of the aliphatic structure and the peak intensity of the anti-symmetric stretching mode of the CH_2 relatively to that of CH_3 groups in the range 2800–3000 cm^{-1} were inferred from spectra for which a local baseline correction was applied between 2500 and 3200 cm^{-1} . To remove interferences and scattering effects a spline baseline, with anchors on spectral regions devoid of strong absorption bands, was subtracted from the whole spectra in a second step. The integrated absorbance of the Si–O stretching band $A(\text{Si})$ was then calculated. The relative aliphatic content was calculated as $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$ and the CH_2/CH_3 ratio were calculated (Table 3). The main source of uncertainty is related to the baseline correction. We estimate it to not more than 15% for the both ratios. The CH_2/CH_3 as inferred in the present study is a relative assessment and does not provide the relative abundances of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$, as neither spectral fit nor absorption cross sections were used. However, such simple approach is robust enough to evidence differences among samples. The resulting baseline-corrected spectra were normalized to the maximum absorbance of the Si–O stretching band. The resulting spectra were normalized to the maximum absorbance of the Si–O stretching band ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, Fig. 3) to ease the spectral comparison between AMMs in the figures of the present paper.

4. Results

4.1. Raman spectroscopy on raw fragments of Antarctic micrometeorites

4.1.1. A variable abundance of polyaromatic carbonaceous matter among AMMs

Among the analyzed AMMs, 10 out of 19 Fgs (53%), 4 out of 10 Fg-Scs (40%), and 2 out of 5 CS (about 40%) exhibit the Raman D- and G-bands. There is no clear trend between the textural

group and the presence of polyaromatic carbonaceous matter. CSs are melted micrometeorites. However, they are not systematically deprived of polyaromatic carbonaceous matter. This is unexpected and in contrast to the previous observations by Dobrica et al. (2011). The heating through atmospheric entry does not seem to be only parameter controlling the abundance of organic matter in AMMs.

Clear differences in intensity of the D- and G-bands (Fig. 2) and in signal-to-noise ratios (Fig. 4) are visible on the raw Raman spectra of AMMs. In particular, the absolute number of counts (Fig. 2) and the signal-to-noise ratio (Fig. 4) clearly increase from CS to Fg-AMMs. Although the absolute abundances of organic matter cannot be quantitatively inferred directly from Raman spectra (as it would require a calibration that is beyond the scope of the present paper), experimental and analytical conditions being constant for each AMM, the intensity of Raman spectra does qualitatively reflect the relative abundance of polyaromatic carbonaceous matter from one sample to the other. Large variations of organic matter are seen between the different classes of AMMs, the Fg-AMMs containing the most (Figs. 2 and 4).

4.1.2. A variable structure of the polyaromatic carbonaceous matter among AMMs

Raman spectroscopy is sensitive to the structural order of polyaromatic carbonaceous matter. Although the determination of quantitative structural parameters is not possible in samples of low maturity such as AMMs and chondrites, a comparison of the structural order can be derived from their Raman spectra. The sensitivity of the spectral parameters of the D- and G-bands varies with the maturity of the rock hosting the polyaromatic carbonaceous matter. In particular, the spectral characteristics of the G-band are the most sensitive in the case of AMMs and type 1 and 2 chondrites (e.g., Dobrica et al., 2011; Quirico et al., 2014): for example FWHM_G and ω_G allow to discriminate Fg from Fg-Sc particles, and considering also I_D/I_G reveal the complex history of specific objects like heated CMs or ungrouped chondrites such as Bells or Essebi (Quirico et al., 2014). For more mature samples, such as type 3 chondrites, FWHM_D and I_D/I_G are more adequate for rating the ex-

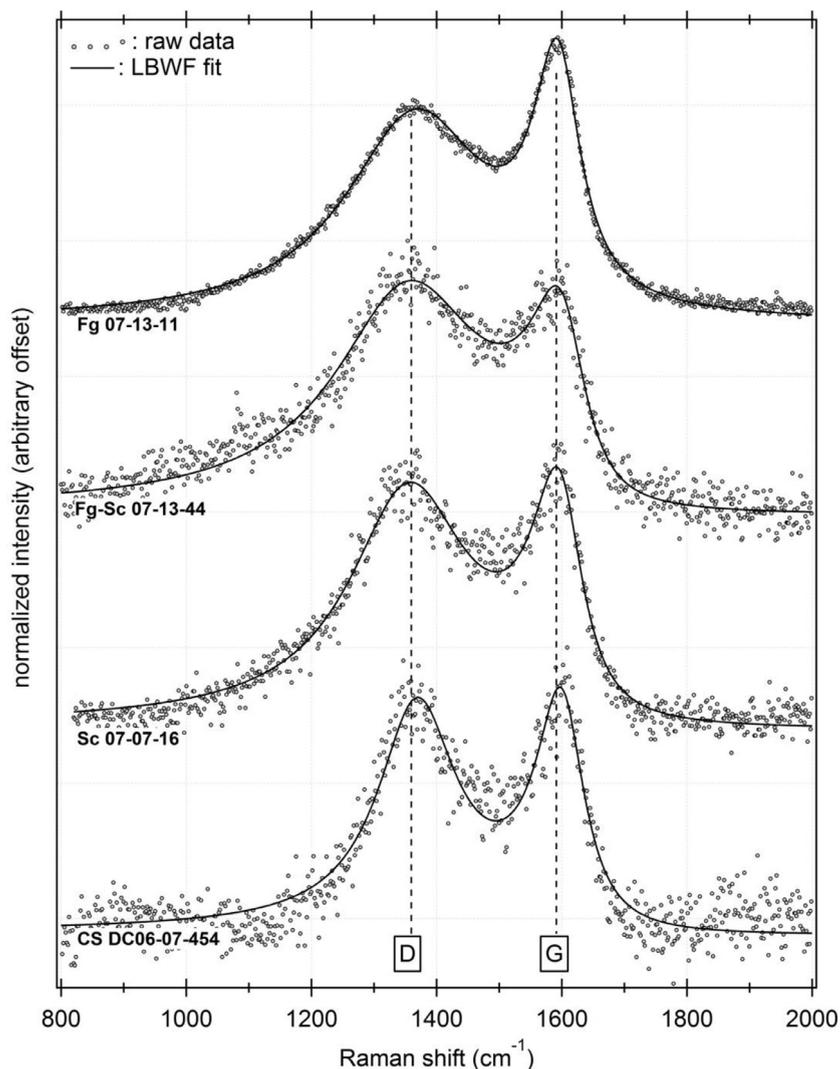


Fig. 4. Representative Raman spectra of organic matter-rich AMM of each textural class. These spectra were obtained on raw AMMs. The baseline-corrected and G-band normalized data (grey dots) are superimposed to the LBWF adjusted spectra (in black). The spectrum of the Sc-07-07-16 AMM was acquired by Dobrica et al. (2011) and is shown for comparison.

The experimental conditions of acquisition being constant, the signal-to-noise ratio varies similarly to the absolute number of counts, increasing from CS, Sc, Fg-Sc to Fg. Moreover, the spectral profiles of D- and G-bands clearly vary between the samples, reflecting variable heating during the atmospheric entry.

tent of thermal metamorphism (e.g. Busemann et al., 2007; Bonal et al., 2016).

The differences in the shapes of the D- and G-bands are visible on the raw Raman spectra (e.g., Fig. 4), reflecting variable structural order of the polyaromatic carbonaceous matter. These differences are illustrated by the range of spectral parameters obtained through the LBWF adjustment (Table 2, Figs. 5 and 6). The I_D/I_G peak maximum intensity ratios varies between 0.87 and 1.26; ω_D from 1349.5 cm^{-1} to 1374.1 cm^{-1} , and ω_G from 1580.4 cm^{-1} to 1597.5 cm^{-1} . FWHM_D varies between 152.2 cm^{-1} and 293.9 cm^{-1} and FWHM_G between 91.8 cm^{-1} and 124.3 cm^{-1} . The weak signal of the spectra obtained on two AMMs (the Fg-Sc 07-13-51 and the CS DC06-07-450) did not allowed to retrieve satisfying spectral parameters.

The classification of AMMs relies on their texture, reflecting the extent of thermal reprocessing during their atmospheric entry (e.g., Genge et al., 2008). The structure of the polyaromatic carbonaceous matter being sensitive to the thermal history of the host rock, Dobrica et al. (2011) have shown that the Raman spectral parameters of AMMs vary in a systematic way among textural groups. The data acquired here on a new set of AMMs confirm this conclusion:

the spectral parameters FWHM_G and ω_G of Fg-Sc and Sc-AMMs tend to fall apart from those of Fg-AMMs and UCAMMs (Fig. 5). The structure of the polyaromatic carbonaceous matter thus appears as a criterion, additional to the texture of AMMs, to estimate the extent of modification through atmospheric heating.

The CS DC06-07-454 is falling off the trend defined by Fg-, Fg-Sc, and Sc-AMMs (Fig. 6): the structure of the polyaromatic carbonaceous matter in the CS DC06-07-454 is clearly more ordered than that in any other AMMs. Its spectral parameters appear to be comparable to that of type 3 chondrites. However, as only one satisfying Raman spectrum was obtained on CS DC06-07-454, it is not possible to compare its thermal history (on parent body vs. atmospheric heating) to that of type 3 chondrites.

4.1.3. Homogeneous structure of the organic matter in individual AMM

A comparison of the spectral parameters (FWHM_D , I_D/I_G , FWHM_G , and ω_G) obtained on different locations of raw and pressed Fg-07-19-02 is shown on Fig. 7. This is representative of the trends observed within other AMMs (Table 2): (i) the spectral parameters do not show a large variability: the structural or-

Table 2
Average Raman spectral parameters of raw and pressed AMMs.

	Sample	<i>n</i>	I_D/I_G (1σ)	ω_D (1σ) (cm^{-1})	ω_G (1σ) (cm^{-1})	FWHM_D (1σ) (cm^{-1})	FWHM_G (1σ) (cm^{-1})
RAW AMMs	Fg						
	07-08-11	3	1.11 (0.06)	1355.3 (3.6)	1591.4 (3.6)	260.2 (18.0)	112.1 (4.9)
	07-13-02*	1	1.00	1374.4	1590.4	305.1	101.4
	07-13-11	7	0.87 (0.04)	1366.8 (1.5)	1592.3 (1.1)	278.4 (5.6)	92.6 (3.5)
	07-13-38	5	1.09 (0.14)	1362.5 (3.9)	1582.8 (2.7)	284.7 (43.9)	121.7 (4.5)
	07-19-01	9	0.99 (0.02)	1366.4 (2.8)	1586.1 (1.9)	289.8 (9.6)	117.4 (4.1)
	07-19-02	8	1.06 (0.03)	1357.4 (1.4)	1581.2 (2.5)	276.7 (13.1)	124.3 (4.2)
	07-19-08	10	1.09 (0.05)	1374.1 (7.9)	1589.7 (4.3)	305.1 (23.4)	103.8 (12.2)
	07-19-31	8	1.12 (0.09)	1360.6 (3.6)	1580.4 (4.2)	291.0 (23.8)	116.0 (6.0)
	07-19-38*	6	1.01 (0.03)	1354.4 (3.4)	1583.0 (1.2)	242.7 (12.3)	119.7 (3.8)
	07-20-32	8	1.16 (0.09)	1359.7 (3.3)	1588.8 (3.3)	248.7 (22.6)	116.8 (7.6)
	Fg-Sc						
	07-13-44	21	1.26 (0.10)	1353.1 (3.4)	1592.8 (3.4)	279.3 (36.1)	117.5 (7.4)
	07-13-51	–	–	–	–	–	–
	07-18-20	12	1.20 (0.11)	1349.5 (4.5)	1593.6 (3.5)	246.3 (39.2)	123.7 (9.9)
	07-19-37*	5	1.17 (0.14)	1356.5 (1.8)	1592.5 (5.6)	271.2 (17.4)	104.3 (5.3)
	Sc						
	07-07-16*	5	1.09 (0.05)	1353.5 (2.8)	1592.9 (0.8)	232.6 (4.1)	105.5 (4.7)
	CS						
	DC06-07-450	–	–	–	–	–	–
DC06-07-454	1	0.98	1398.6	1597.5	152.2	96.6	
PRESSED AMMs	Fg						
	07-13-02	2	0.91 (0.02)	1360.4 (0.5)	1592.4 (1.7)	211.3 (2.7)	103.7 (4.4)
	07-13-11	4	0.88 (0.02)	1361.0 (2.8)	1595.3 (0.05)	228.2 (16.5)	95.1 (3.2)
	07-19-01	5	0.81 (0.04)	1366.8 (5.3)	1592.5 (0.8)	243.3 (27.2)	103.8 (5.4)
	07-19-02	4	0.97 (0.03)	1356.9 (1.0)	1586.0 (0.5)	253.7 (10.9)	111.0 (2.7)
	07-19-08	4	1.02 (0.10)	1382.1 (5.5)	1592.4 (1.6)	322.6 (19.9)	92.2 (4.9)
	07-19-31	4	1.05 (0.11)	1363.5 (3.3)	1587.5 (1.8)	270.7 (17.7)	108.5 (6.0)
	07-20-32	4	1.10 (0.08)	1355.6 (1.3)	1589.9 (1.3)	230.0 (12.0)	109.7 (1.2)
	Fg-Sc						
	07-19-37*	4	1.02 (0.06)	1359.3 (1.7)	1595.8 (1.2)	250.1 (12.4)	100.7 (2.8)

Spectral parameters (FWHM_D , I_D/I_G , FWHM_G , ω_D , ω_G) were obtained through the reduction of “n” spectra. Raman spectra of the AMMs with an asterisk (*) were previously acquired by Dobrica et al. (2011), and reanalyzed in the present work. After being pressed, some fluorescence background partly hindered Raman signatures of 07-08-11, 07-13-38, 17-19-38, preventing to retrieve the spectral parameters of the D- and G-bands.

Table 3

$I(\text{CH}_2)/I(\text{CH}_3)$ and $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$ values retrieved from IR spectra of pressed AMMs in comparison to some carbonaceous chondrites measured a) in ambient conditions and b) under vacuum at 80 °C.

sample	Type/Class	CH_2/CH_3 In ambient conditions	$A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$	CH_2/CH_3 Under vacuum and low temp.	$A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$
AMMs					
07-19-38	Fg (hydrated)	2.21	0.051	2.54	0.091
07-13-11	Fg (hydrated)	2.62	0.096	2.57	0.096
07-13-02	Fg (hydrated)	2.63	0.086	2.55	0.097
07-19-01	Fg (hydrated)	1.82	0.030	2.10	0.057
07-19-08	Fg (hydrated)	1.78	0.059	2.09	0.057
07-19-02	Fg (hydrated)	–	–	2.96	0.047
07-08-11	Fg (anhydrous)	–	–	3.27	0.031
07-20-32	Fg (anhydrous)	–	0.026	–	0.021
07-13-38	Fg (anhydrous)	–	–	–	–
07-19-31	Fg (hydration state: not determined)	–	–	–	–
07-19-37	Fg-Sc (Anhydrous)	–	–	3.40	0.024
07-07-16	Sc (Anhydrous)	–	–	2.92	0.018
Carbonaceous chondrites					
QUE 99177	CR (hydrated)	1.19	0.023	1.08	0.021
Murchison	CM (hydrated)	1.65	0.027	1.57	0.021
Orgueil	CI (hydrated)	1.31	0.022	1.34	0.021

The main source of incertitude is related to the baseline correction. We estimate it to no more than 15% on each ratio.

der of the polyaromatic carbonaceous matter is rather homogeneous within each AMM; (ii) the spectral parameters FWHM_G and ω_G are systematically less variable in pressed than in raw AMMs; (iii) the average spectral parameters vary with the sample preparation: FWHM_G is smaller and ω_G is at higher wavenumbers for the pressed in comparison to the raw AMMs. For a majority of AMMs there is also a shift to lower I_D/I_G ratios and FWHM_D when it is pressed.

It is questionable whether these homogenization and shifts of spectral parameters observed between raw and pressed AMMs are related to laser-induced thermal alteration of the polyaromatic car-

bonaceous matter. The instrument and experimental conditions to acquire the spectra in the present work were exactly the same as in Dobrica et al. (2011) who performed series of tests to control the potential thermal and photo-oxidation effects related to the high photon density arriving at the sample’s surface: the laser power was set at 300 μW through a 50 \times long-focal-distance objective to avoid thermal effects and measurements performed under an inert argon atmosphere to reduce photo-oxidation processes during the analyses (Quirico et al., 2005). The absence of evolution in the Raman spectra collected at the same spot location ensured the lack of damages. Busemann et al. (2007) also performed some series of

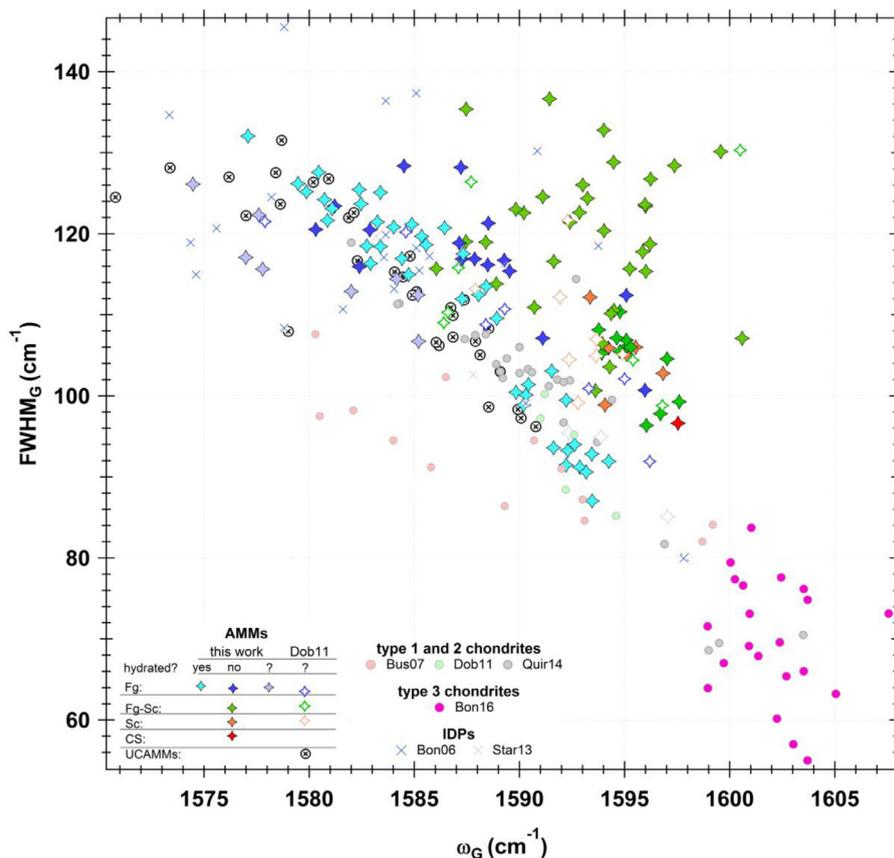


Fig. 5. Comparison of Raman spectral parameters of the G-band (FWHM_G vs. ω_G) of AMMs, chondrites and some IDPs. Data for AMMs are from the present work (in plain symbols) and partly from Dobrica et al. (2011) (Dob11, in open symbols). Data for type 1 and 2 chondrites are from Busemann et al. (2007) (Bus07, in pink disks), Dobrica et al. (2011) (in light green disks) and from Quirico et al. (2014) (Quir14, in grey disks). Data for type 3 chondrites are from Bonal et al. (2016). Data for IDPs are from Starkey et al. (2013) (Star13, in light blue cross) and are unpublished data from the authors (Bonal et al., 2006; Bon06, in blue crosses). All data were obtained in sufficiently similar experimental and analytical conditions (laser wavelength, power, and spot size) for the data comparison to be relevant. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

tests to investigate the laser-induced thermal alteration of chondritic polyaromatic carbonaceous matter. Changes of the spectral parameters with increasing laser power and along repeated analyses were unsystematic and small in comparison to variations between samples. A substantial modification of the AMMs is then unlikely within such controlled experimental conditions. However, a pressed particle better diffuses heat than a bulk particle, thus the micro-porous Fg-AMMs might experience higher variations of local temperatures related to their lower efficiency to dissipate laser heat in comparison to pressed Fg-AMMs. This does not necessarily induce an irreversible modification of the structure of polyaromatic carbonaceous matter, but this could explain the variability of the spectral parameters larger in raw than in pressed samples (Fig. 7). The difference of Raman spectral parameters observed between raw and pressed AMMs might thus be related to the sample preparation and its ability to dissipate the laser-induced heat. The sample preparation (pressing between two hard and planar substrates) appears to improve the reliability of a Raman measurement: ensuring a better surface flatness at the scale of the laser spot, the focalization is better controlled, the laser heat better dissipated and the temperature field at the surface is more homogeneous.

4.2. Infrared spectroscopy of fragments of AMMs

4.2.1. Selection of organic-rich AMMs

Transmission IR spectra first measured on raw carbon-rich AMMs are strongly affected by complex scattering effects in the

900–1600 cm^{-1} range, and the presence of silicates (through the Si–O stretching band at $\sim 1000 \text{cm}^{-1}$) cannot be attested whereas they are the dominant absorber (Fig. 8). However, signatures of alkyl functional groups (symmetric and anti-symmetric stretching modes of CH_2 and CH_3 functional groups at about 2850, 2865, 2920 and 2958 cm^{-1}), are observed in several spectra (Fig. 8). The presence of these bands was used as a criterion to select carbon-rich AMMs to be pressed (Table 1).

4.2.2. Characterization of the mineralogy and hydration state of carbon-rich AMMs

The IR normalized spectra of pressed AMMs along with spectra of CCs, acquired under vacuum and at low temperature are displayed in Fig. 9. The signal-to-noise ratio of the spectra of Fg-07-19-31 is not satisfying (the sample might have been too thinly pressed) and is not exploited in the following.

Each pressed AMM exhibits a Si–O stretching band around 1000 cm^{-1} (Fig. 9). Olivine is identified in the Fg-AMM 07-08-11 and Fg-AMM 07-20-32, and in the partially melted Fg-Sc AMM 07-19-37. Pyroxene is present in Fg-AMM 07-13-38 and Sc-AMM 07-07-16. Stretching and bending modes of water are absent in Sc-AMM 07-07-16 and Fg-AMM 07-13-38, but the water band at 3400 cm^{-1} is visible in Fg-AMMs 07-20-32 and 07-08-11, and in Fg-Sc AMM 07-19-37. The presence of olivine and pyroxene lets us conclude on the potential presence of hydroxyl of molecular water trapped in minerals (e.g. oxyhydroxides) or of adsorbed atmospheric water that could not be expelled in the environmental cell, to explain that small water band. According to the positions and

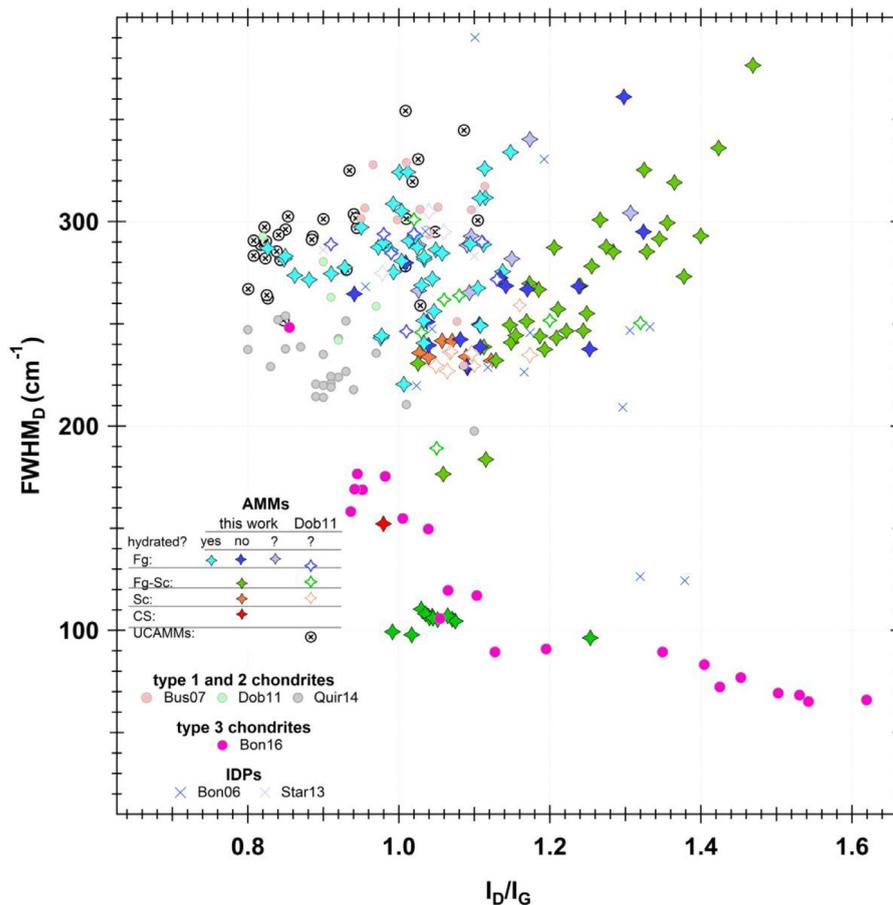


Fig. 6. Comparison of Raman spectral parameters of the D-band (FWHM_D vs. ω_D) of AMMs, chondrites and some IDPs. Data for AMMs are from the present work (in plain symbols) and partly from Dobrica et al. (2011) (Dob11, in open symbols). Data for type 1 and 2 chondrites are from Busemann et al. (2007) (Bus07, in pink disks), Dobrica et al. (2011) (in light green disks) and from Quirico et al. (2014) (Quir14, in grey disks). Data for type 3 chondrites are from Bonal et al. (2016). Data for IDPs are from Starkey et al. (2013) (Star13, in light blue cross) and are unpublished data from the authors (Bonal et al., 2006; Bon06, in blue crosses). All data were obtained in sufficiently similar experimental and analytical conditions (laser wavelength, power, and spot size) for the data comparison to be relevant. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article)

profiles of the distinct peaks composing the $10\ \mu\text{m}$ band, Fg-07-19-02 is made of a mixture of olivine and pyroxene. The $3\ \mu\text{m}$ band, being relatively intense, reveals the presence of $-\text{OH}$. The presence of phyllosilicates, in addition to olivine and pyroxene, can then be suspected as well in Fg-07-19-02.

The $10\ \mu\text{m}$ -band in the spectra of Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02; 07-19-01, and 07-19-08 does not show substructures, in contrast to olivine and pyroxene grouplet bands. The width at half maximum is variable: $\text{FWHM}_{10\ \mu\text{m}}\ (\text{cm}^{-1}) = 177, 116, 118, 89, 112$ for 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01 and 07-19-08, respectively. The water band at $3400\ \text{cm}^{-1}$ is present in Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, as well as in Fg-AMMs 07-19-01 and 07-19-08 but at a lower intensity. Both the water band and the shape of the $10\ \mu\text{m}$ -band suggest the presence of hydrated silicates in Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01, 07-19-08. Phyllosilicates are typically present in hydrated CCs (Fig. 9), but the water band in AMMs is less structured than in CCs and the profile of the Si-O stretching band is different. This may suggest the presence of hydrated amorphous silicates.

4.2.3. Organic matter in carbon-rich AMMs

The spectrum of each pressed AMM exhibits features related to the alkyl groups ($-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$) in addition to the Si-O stretching band (Fig. 9). The band centered at $\sim 1600\ \text{cm}^{-1}$ can be related to the presence of the C=C aromatic functional group (e.g. Orthous-Daunay et al., 2013), with a possible overlap with the wa-

ter bending mode ν_2 peaking at $\sim 1650\ \text{cm}^{-1}$. The water bending mode is nevertheless less active in the IR than the stretching mode ($3000\text{--}3700\ \text{cm}^{-1}$) by a factor of ten for liquid water (e.g., Aines and Rossman, 1984). In addition, the integrated absorbance of the band around $1600\ \text{cm}^{-1}$ is of the same order or higher than that of the large $-\text{OH}$ band between $3000\text{--}3700\ \text{cm}^{-1}$ for the Fg-AMMs: the band centered at $1600\ \text{cm}^{-1}$ is then mainly related to the presence of C=C aromatic bonds. The band at $1600\ \text{cm}^{-1}$ also appears to be systematically more intense in unmelted particles (Fg-AMMs) than in partially melted ones (Fg-Sc and Sc-AMMs). This is consistent with the variable abundance of organic matter revealed by the Raman spectra (see Section 4.1.1). The carbonyl group C=O, characterized by a band around $1700\ \text{cm}^{-1}$, is present in the spectra of 5 Fg-AMMs (07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-08 and 07-19-02), in the Fg-Sc-AMM 07-19-37 and in the Sc-AMM 07-07-16. The saturation of the spectra of Fg-AMM 07-19-01 in the $1700\ \text{cm}^{-1}$ region does not allow to conclude. The spectra of Fg-AMMs 07-08-11, 07-20-32 and 07-13-38 do not exhibit the C=O absorption band.

Even though the oscillator strengths of olivine, pyroxene, and hydrated silicate Si-O stretching mode are not equal, they are sufficiently similar to allow for a first order comparison of relative abundances of distinct chemical groups. The integrated absorbance of the $3.4\ \mu\text{m}$ aliphatic massif in comparison to that of $10\ \mu\text{m}$ silicate band is used here as a proxy for the relative abundance of the aliphatic fraction of organic matter and silicates. The peak intensity

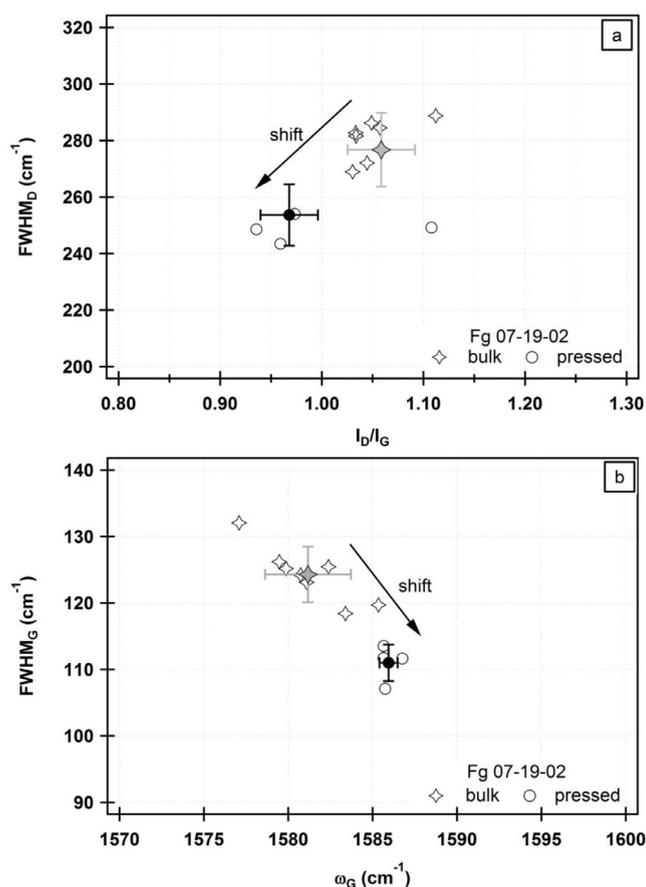


Fig. 7. Raman spectral parameters of Fg-07-19-02: (a) FWHM_D vs. I_D/I_G and (b) FWHM_G vs. ω_G for the raw (open diamond) and pressed (open circles) AMM. Parameters of 07-19-02 are representative of the trends observed in others AMMs.

ratio CH₂/CH₃ of the anti-symmetric stretching mode of –CH₂ and –CH₃ is used to characterize the organic component in each AMM. It gives information on the chains lengths of the aliphatic organics and their ramification: the lower CH₂/CH₃, the shorter/more ramified the aliphatic chains. The two parameters (Table 3) are plotted for each AMM in comparison to matrix grains from Orgueil (CI), Murchison (CM) and QUE 99177 (CR) on Fig. 10.

The 5 hydrous Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01 and 07-19-08 are characterized by A(CH₂+CH₃)/A(Si) > 0.05 (Fig. 10, Table 3). The two anhydrous Fg 07-08-11 and 07-20-32, the two partially melted particles Fg-Sc 07-19-37 and Sc 07-07-16, and the chondritic matrices are characterized by a ratio lower than 0.04 (Table 3, Fig. 10). The ratio of the Fg-AMM 07-19-02 is intermediate to those of anhydrous and hydrous AMMs (0.047).

The CH₂/CH₃ intensity ratio in AMM spectra acquired under vacuum varies from 2.1 to 3.4. In particular, the two partially melted particles (Fg-Sc-AMM 07-19-37 and Sc-AMM 07-19-16) and the two anhydrous Fg-AMMs (07-08-11 and 07-20-32) are characterized by an average CH₂/CH₃ intensity ratio slightly higher than hydrous Fg-AMMs (Fig. 10, Table 3). The absence of the water band in the IR spectra of the partially melted AMMs and the well-defined alkyl bands in hydrous Fg-AMMs (e.g., 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01, and 07-19-08) ease the determination of the CH₂/CH₃ intensity ratios. It lets us to be confident that the small variability of the CH₂/CH₃ ratio among AMMs is significant. The chondritic matrices of QUE 99177 (CR), Murchison (CM), and Orgueil (CI) are characterized by a CH₂/CH₃ ratio (<2) lower than in each considered AMMs (Fig. 10, Table 3).

As seen by their A(CH₂+CH₃)/A(Si) ratio (Fig. 10), the hydrous Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01 and 07-19-08 clearly appear enriched in aliphatic organic matter in comparison to the other AMMs and considered CCs. Their organic matter is characterized by a CH₂/CH₃ intensity ratio higher than that in chondritic matrices.

4.2.4. Organic matter: AMMs vs. chondrites and IDPs

CH₂/CH₃ ratios inferred from IR spectra are often used as a parameter to qualify the length of aliphatic chains and compare the organic matter in the Solar System with that of interstellar medium (e.g., Matrajt et al., 2005). We summarized their values from the literature in Table 4. Distinct methods are used in the literature to compute CH₂/CH₃ (Table 4): band depths vs. column densities. A direct comparison is thus not strictly meaningful, but the values reported in Table 4 reveal a large variation of that ratio and no clear distinction between IDPs, AMMs and chondritic IOMs, when the spectra are acquired under ambient conditions. This is contrasting with the distinction observed in the present work between AMMs and chondritic matrices (under vacuum, Fig. 10a). Spectral data published in literature were mostly collected under ambient atmosphere at room temperature. The stretching mode of –OH in water is wide (3100–3600 cm⁻¹, centered on ~ 3400 cm⁻¹) and may overlap on the less intense bands related to the alkyl groups (–CH₂ and –CH₃, 2800–3000 cm⁻¹) (e.g., Fig. 11). To better understand the control of experimental conditions on the IR spectra, we performed IR measurements of our set of samples under ambient conditions as well. As expected, signatures of adsorbed water appear in the spectra, but differences in the CH₂/CH₃ ratio and the A(CH₂+CH₃)/A(Si) ratio appear as well (Fig. 10). The two sets of CH₂/CH₃ intensity ratios correlate fairly well (Fig. 12a), in contrast to A(CH₂+CH₃)/A(Si) ratios (Fig. 12b). Additional tests showed that this effect is irreversible and larger for the Orgueil CI chondrite than for AMMs, CM and CR chondrites (Fig. 11, Beck et al., 2010; Bonal et al., 2013). Takir et al. (2013) also reported this effect in reflectance spectra collected on CI and CM chondrites, and assigned it to a masking effect by the large ν₁ + ν₃ water band. This interpretation is however not consistent with the observed spectral irreversibility (Fig. 11), nor with the expected additivity of absorbance. We suggest that some soluble organic molecules may be expelled along with water during measurements under vacuum at low temperature, changing the sample absorption properties. After repeated reflectance measurements similar to those of Takir et al. (2013) on CI and CM chondrites we indeed observed the formation of white deposits around the samples that we identified as wax-like materials (e.g., Krebsz et al., 2013).

5. Discussion

5.1. Absence of carbon Raman bands in some AMMs

The Raman G- and D-bands of polyaromatic carbonaceous matter was unambiguously observed in 16 samples among the 35 raw fragments of AMMs. Different hypotheses are considered to explain the non-detection of these bands in the other 18 AMM fragments (in 9 Fg, 6 Fg-Sc, and 3 CS): (i) a magnetite shell formed during the atmospheric entry (Toppani et al., 2001) hiding the organic matter sitting below; (ii) carbon removal induced by intense heating through the atmospheric entry; (iii) genuine absence of polyaromatic carbonaceous matter within these samples; or (iv) high fluorescence background drowning the D- and G-bands.

The proportion of AMMs with polyaromatic carbonaceous matter is slightly higher for unmelted Fg particles (53%) than for partially melted Fg-Sc particles (40%). The second hypothesis seems the most reasonable to explain the absence of Raman signature

Table 4
Comparison of CH₂/CH₃ ratios in primitive cosmomaterials retrieved from IR micro-spectroscopy.

Cosmomaterials	CH ₂ /CH ₃	Analytical method	Exp. cond.	Ref.
<i>Intensity ratios</i>				
5 IDPs	[0.7–1.8]	Absorption peak intensities	Ambient	Quirico00
16 IDPs (5 hyd. and 11 anhyd.)	Anhyd.: <2.46 +/- 1.32> [1.2–5.6] Hyd.: <2.31 +/- 1.74> [1.0–5.3]	Absorption peak intensities	Ambient	Flynn03
Chondritic IOM (CR, CM, CI)	[1.2–1.4]	Absorption peak intensities	Ambient	Kebu11
AMMs	Anhyd.: [2.0–2.5] Hyd.: [1.8–2.6]	Absorption peak intensities	Ambient	this work
<i>Functional group –CH₂, –CH₃ ratios</i>				
6 IDPs – etched with HF (4 hyd. + 2 anhyd.)	<3.7 +/- 0.9> [2.8–5.5]	Column densities of CH ₂ and CH ₃ + Gaussian fits	Ambient	Matrajt05
Chondritic IOM (CI, CM)	[1.7–3.5]	Gaussian fits – integrated absorbance	Vacuum	ODaunay13
Tagish Lake (ungrouped CC)	[1.79–2.70]	CH ₂ /CH ₃ band area ratios	Ambient	Yesiltas16
12 IDPs (anhyd.)	[2.5–6.1]	Column densities + Gaussian fits	Ambient	Merouane14
UCAMMs	Weak or absent	–	Ambient	Dartois13

The ratios (< average ratio >; [range of variation]) were compiled with different analytical methods out of spectra acquired in distinct experimental conditions.

Hyd.: Hydrated; anhyd.: anhydrous; Exp. cond.: experimental conditions ; Ref.: references; Quirico00: Quirico et al. (2000); Flynn03: Flynn et al. (2003); Matrajt05: Matrajt et al. (2005); Kebu11 : Kebukawa et al. (2011); ODaunay13: Orthous-Daunay et al. (2013); Dartois13: Dartois et al. (2013); Merouane14: Merouane et al. (2014); Yesiltas16: Yesiltas and Kebukawa (2016).

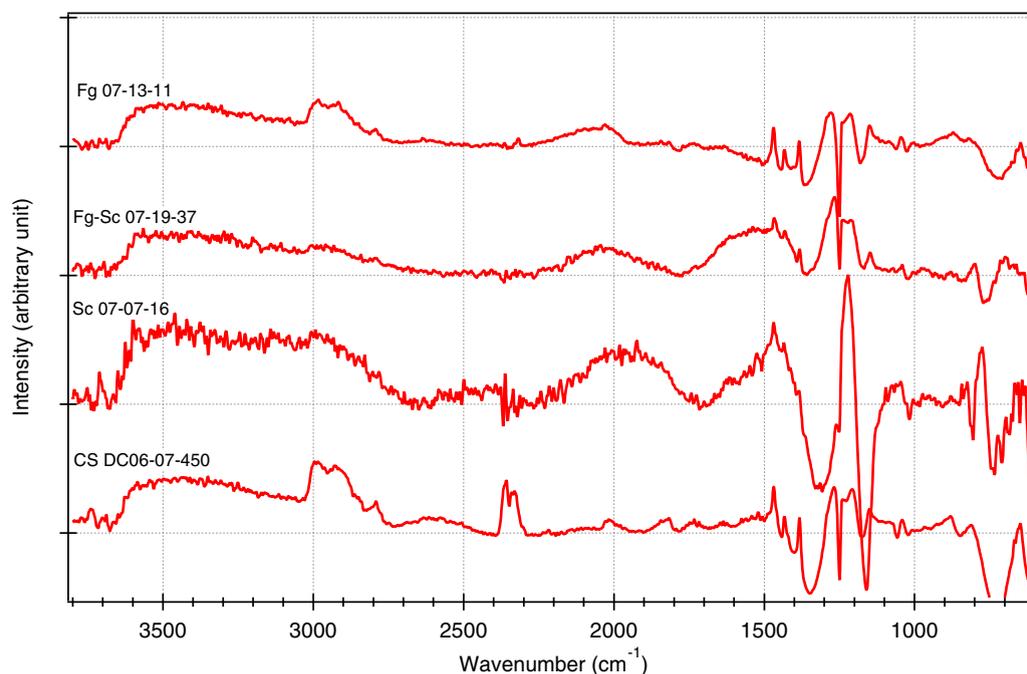


Fig. 8. Baseline-corrected transmission IR spectra of raw fragments of Fg-07-13-11, Fg-Sc 07-19-37, Sc 07-07-16 and CS DC06-07-450. The spectra were recorded under ambient conditions. An arbitrary offset is applied for the sake of clarity, and the absorbances were not corrected. These spectra, although unexploitable, allowed us to identify the AMM the richest in aliphatic organic matter.

of polyaromatic carbonaceous matter in CS and Fg-Sc as their texture clearly reveals atmospheric heating effects. The shielding of the Raman signal for carbonaceous matter by the magnetite shell appears a reasonable assumption for Fg-AMMs 07-13-08 and 07-20-05: their Raman spectra are deprived of D- and G-bands, fluorescence background is really weak and a band at $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ is present and compatible with the presence of oxide minerals (Fig. 2). Fg-AMMs are dominated by a fine-grained porous ground-mass of micron-sized mineral grains (Fig. 1) similar to the fine-grained matrices of chondritic meteorites (Genge et al., 2008), where organic matter is systematically present. The texture of Fg-

AMMs is not compatible with an intense heating through atmospheric entry and, in contrast to melted AMMs, the lack of the Raman signatures of polyaromatic carbonaceous matter in some Fg-AMMs cannot be due to its destruction at atmospheric entry.

Raman spectra of Fg-AMMs 07-19-10, 07-07-27, 07-08-17, 07-19-25, 07-19-45, 07-13-10, and 07-20-05 are all characterized by a high fluorescence background and/or very weak carbon bands (Table 1). The IR spectra of 07-19-10 (Fig. 13) do not exhibit the typical Si–O stretching band revealing the absence of silicates. The extraterrestrial origin of the fragment considered in the present work of the particle 07-19-10 may thus be questioned. The IR spec-

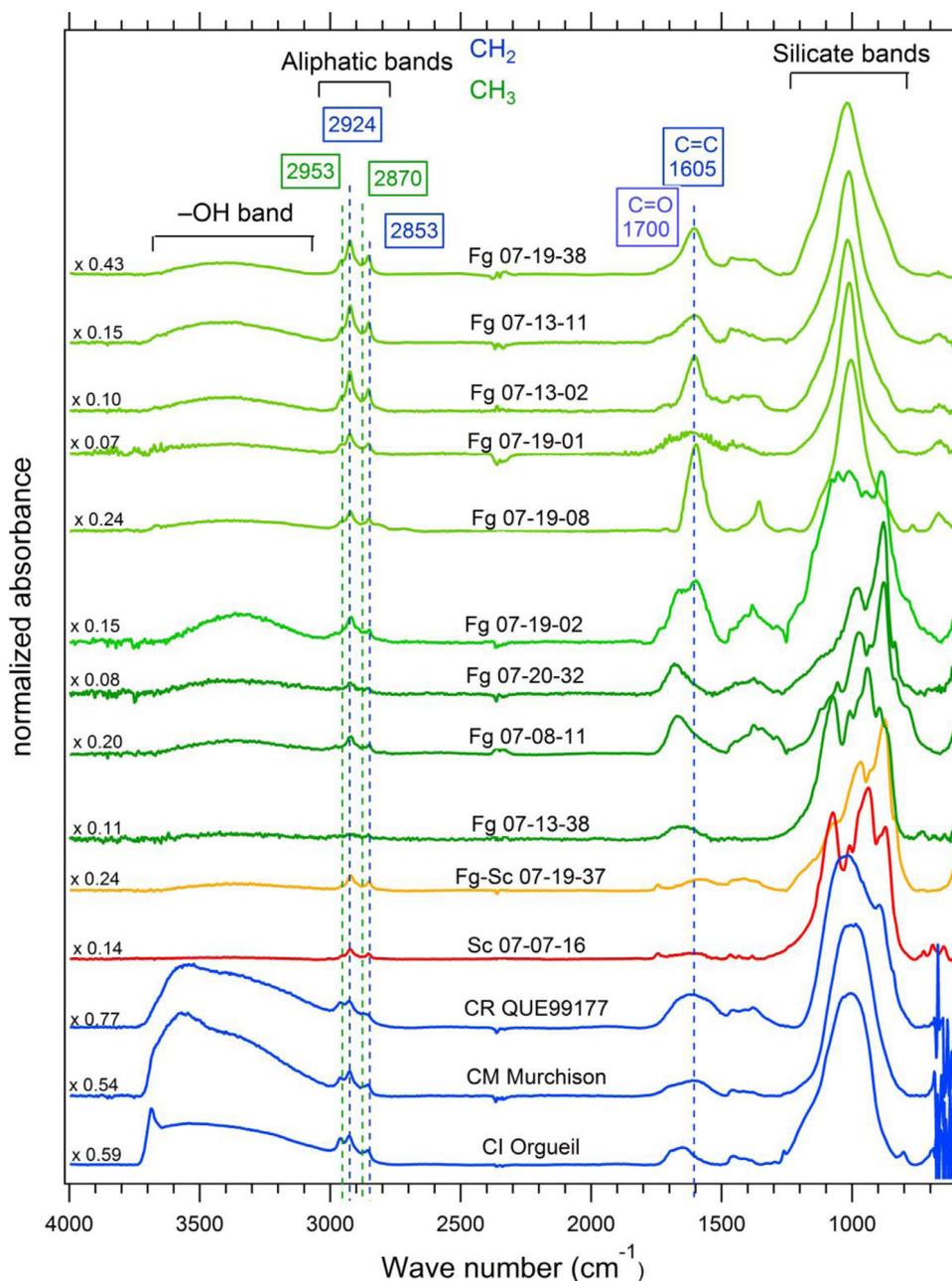


Fig. 9. Comparison of IR spectra of 11 pressed AMMs and matrix grains from Orgueil (CI), Murchison (CM), QUE 99177 (CR) acquired under vacuum and at low temperature. These spectra are baseline corrected and normalized to the peak absorbance of the silicate band (normalization factor specified on each spectrum on the left). They are represented with a vertical offset to facilitate the comparison.

tra of Fg-07-07-27, 07-08-17, 07-19-25 and 07-19-45 are all characterized by the presence of silicates, of poorly defined alkyl bands, and of aromatic C=C bands. Thus, these Fg-AMMs do contain organics, but most likely at a very low abundance. The IR spectra of Fg-07-13-10 appear similar to those of hydrous Fg-AMMs (07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01, 07-19-08): very well defined alkyl bands, presence of water band and single and thin Si-O peak. However, the absorbance signal is much lower, by at least a factor 10.

The lack of Raman D- and G-band does not necessarily involve the absence of polyaromatic carbonaceous matter itself. Indeed, in the case of matrix grains from CI chondrites, the Raman D- and G-bands are systematically drowned within a high fluorescence background, whereas IR spectra of matrix grains from Orgueil unambiguously reveal the presence of aliphatic and aromatic carbonaceous

matter (Fig. 11). Nevertheless, in our set of Fg-AMMs, the lack of or the weak intensity of Raman D- and G-bands in some Fg-AMMs mostly result from the very low abundance of carbonaceous matter, as revealed by their respective IR spectra.

5.2. Tertiary processes vs. primitive characteristics

Tertiary processes here refer to weathering effects that happened either during the atmospheric entry of the micrometeorites, or on Earth before, during, and after their collect. The interaction with the terrestrial environment may lead to the alteration of the original components of the extraterrestrial dust to phases that are more stable at Earth's surface. In order to infer the characteristics of Antarctic micrometeorites in terms of primordial properties, it is important to decipher the effects of heating during the atmo-

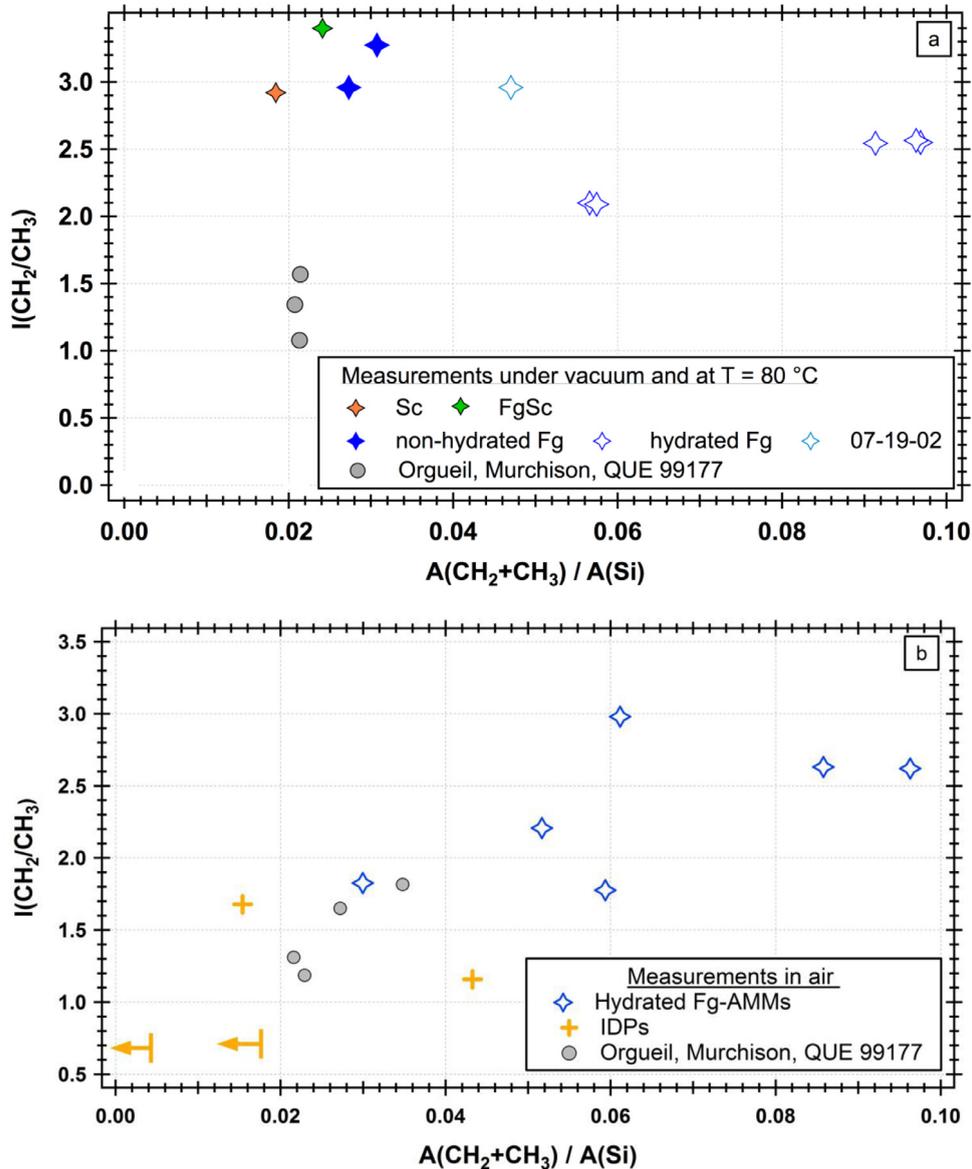


Fig. 10. CH_2/CH_3 peak intensity ratio in function of the $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$ integrated absorbance ratio calculated from IR spectrum measured (a) in the environmental cell (under vacuum and at a temperature of 80°C) and (b) under ambient conditions. Ratios for IDPs were calculated from spectra previously acquired by some of the authors (Quirico et al., 2000). Although 07-19-02 is an hydrated Fg-AMM, the dominant silicates appear to be olivine and pyroxene (see text).

spheric entry and of potential interaction with water while in the Antarctica snow on both their organic and mineral component.

5.2.1. Potential terrestrial alteration in Antarctica

The micrometeorites were recovered after a rapid melting and filtering of Antarctic snow. It is thus legitimate to wonder whether the IR signatures related to hydration are reflecting aqueous alteration happening on the original parent body(ies) or contemporaneously in Antarctica. Their terrestrial residence time of a few decades is limited in comparison to terrestrial ages of Antarctic meteorites (up to several hundreds of thousands of years; e.g. Jull, 2006).

Weathering in meteorites involves the formation of rust, oxidation of metal, hydrolysis of silicates, hydration, and carbonation (Bland et al., 2006). In particular, it was shown by IR spectroscopy that hydrated carbonates are ubiquitous in Antarctic meteorites samples (Miyamoto, 1991) recovered at the snow surface. In the IR spectra of the AMMs considered in the present work, spectral signatures of carbonates are either absent or sufficiently weak and

congested with other spectral features to be only suspected (fundamental vibrations of C–O bonds in the carbonate ions CO_3^{2-} : $\nu_2 \sim 880\text{ cm}^{-1}$; $\nu_3 \sim 1450\text{ cm}^{-1}$) (see Fig. 9). Jarosite is considered as a typical weathering product in micrometeorites resulting from aqueous alteration of sulfide minerals while in the ice. It is commonly found in particles characterized by terrestrial residence time much longer ($> 100,000$ years) than for AMMs from the Concordia collection that only spent ~ 50 years in the Antarctic snow (e.g., Terada et al., 2001; van Ginneken et al., 2016). In contrast, it was shown that the number of micrometeorites containing Fe-sulfides is significantly higher in the Concordia collection than in other micrometeorites collections (Duprat et al., 2007). Last, aqueous alteration experiments on IDPs (that have even smaller sizes than AMMs) did not show changes in the mineralogy after 24 h at 120°C in deionized water (Nakamura-Messenger et al., 2011). The residence time of Concordia AMMs in liquid water (melted snow) during the collecting procedure ranges from 1 up to 20 h at a maximum temperature of $\sim 30^\circ\text{C}$ (Duprat et al., 2007). Therefore no change in the mineralogy of the AMMs is expected based on

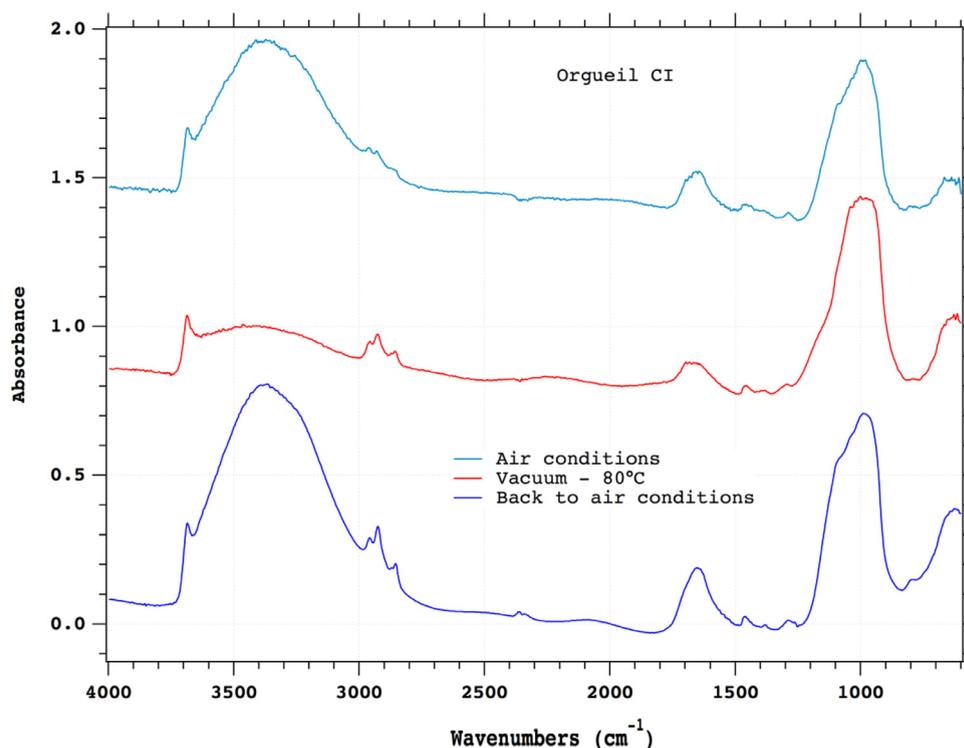


Fig. 11. Baseline-corrected IR spectra of Orgueil measured in different environmental conditions: at ambient conditions (in light blue), under vacuum ($P=10^{-6}$ mbar, $T=80$ C, in red) and back at ambient conditions (in dark blue). The spectral profiles of the alkyls bands are varying along the experimental conditions (see text for explanations). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article)

the Nakamura-Messenger experiments. The chemical interactions of the AMMs with the Antarctic snow are expected to be limited. Altogether, this suggests a limited degree of terrestrial aqueous alteration experienced by the samples considered in the present work. Since the typical mineralogical by-products found in Antarctic meteorites are not present in AMMs, it strongly suggests that the observed hydrated silicates are formed on the parent body through fluid circulation.

Based on a comparison of the organic matter in Antarctic meteorites and in meteorite falls, it was shown that Antarctic weathering leads to organic signatures similar to that obtained from pre-terrestrial aqueous alteration (Sephton et al., 2004). In particular, a reduction in amounts of alkylation of Antarctic CM2 chondrites was observed (Sephton et al., 2004). Thus, both the heating through atmospheric entry (see below) and Antarctic weathering will tend to decrease the abundance of organics in micrometeorites. The inferred abundance of organics in the hydrous Fg-AMMs 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01, 07-19-08 AMMs must thus be considered as a lower limit and their enrichment compared to type 1 and 2 chondrites reflects a primordial signature.

5.2.2. Heating during atmospheric entry

Effects on organics: Atmospheric entry may significantly change the primary mineralogy and texture of extraterrestrial particles (Genge et al., 1997, 2008). Dobrica et al. (2011) revealed differences in the structure of polyaromatic carbonaceous matter of Sc-AMMs in comparison to Fg-AMMs through Raman characterization. This was interpreted as resulting from sufficiently strong heating through their atmospheric entry. However, for Fg-AMMs, it was only possible on the basis of Raman spectra to deduce that the degree of atmospheric heating seems moderate. The Raman spectral parameters obtained on the present series of AMMs are widespread and with a distribution reflecting their textural classification (Figs. 5 and 6) in agreement with Dobrica et al. (2011): the

G-band in Raman spectra of scoriaceous and mixed AMMs is systematically wider and at higher wavenumbers than in Fg-AMMs. Moreover, a considerable spread of the G-band spectral parameters is seen among Fg-AMMs. In particular, the anhydrous Fg-AMMs 07-13-38, 07-20-32, 07-08-11 are characterized by a wider G-band present at higher wavenumbers in comparison to hydrous Fg-AMMs 07-19-02, 07-19-08, 07-19-01, 07-13-02, 07-13-11 and 07-19-38 (Fig. 5, Table 2). The Raman spectral parameters of the hydrous Fg-AMMs are either mixed with, or plot along the trend defined by type 1 and 2 chondrites. On the other hand, anhydrous Fg-AMMs have Raman spectral parameters that are spread between those of primitive chondrites and Sc, Fg-Sc AMMs. Moreover, the abundance of organics relative to silicates is much lower in the Sc 07-07-16 and Fg-Sc 07-19-37 and in the anhydrous Fg-AMMs 07-13-38, 07-20-32 and 07-08-11 than in the hydrous Fg-AMMs 07-19-08, 07-19-01, 07-13-02, 07-13-11 and 07-19-38 (Fig. 10). This most likely reflects the effect of atmospheric entry on the abundance of organics. Even though they do not exhibit obvious textural modification, some Fg-AMMs have thus recorded effects of heating through the atmospheric entry.

The CH_2/CH_3 intensity ratios in AMMs is systematically higher than in matrices of Orgueil (CI), Murchison (CM) and QUE 99177 (CR) (~ 1.4 , Fig. 10), and it tends to be higher (~ 3.0) in heated AMMs (anhydrous Fg, Sc, Fg-Sc AMMs) than in hydrous Fg-AMMs (~ 2.4 ; Fig. 10). The baseline correction may induce spectral variations and lead to modification of the retrieved CH_2/CH_3 intensity ratios (associated error $< 15\%$). However, the consistency between CH_2/CH_3 and the other indicators of atmospheric heating in AMMs (texture, G-band spectral parameters, IR hydration band) shows that the variation of CH_2/CH_3 intensity ratios is meaningful: hydrous Fg-AMMs have been less heated than anhydrous Fg-, Fg-Sc and Sc-AMMs. The CH_2/CH_3 higher in AMMs than in chondrites could reflect a primordial difference accentuated by atmospheric entry.

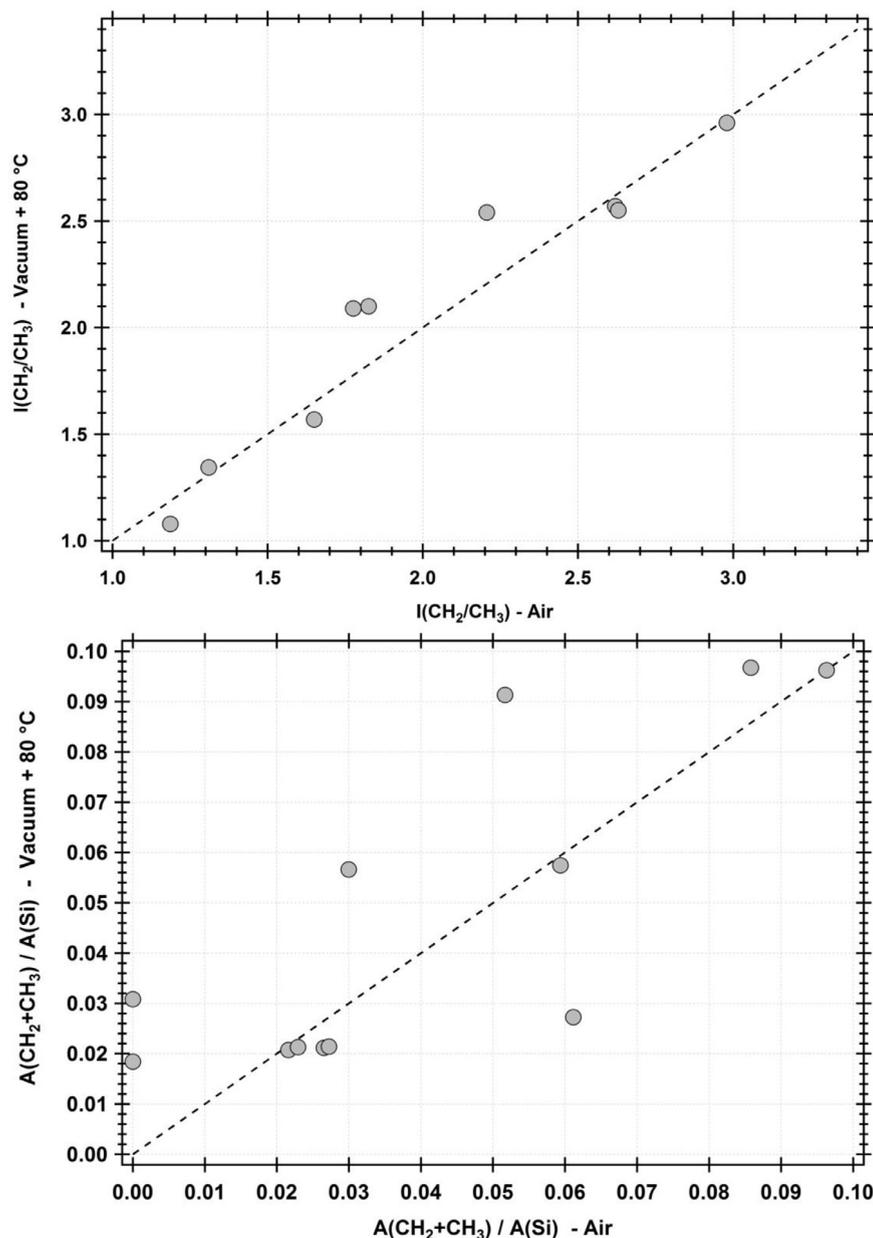


Fig. 12. Comparison of aliphatic ratio $I(\text{CH}_2)/I(\text{CH}_3)$ and aliphatic content $A(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/A(\text{Si})$ calculated from spectra of AMM and chondrites acquired under ambient conditions and under vacuum at temperature $T=80\text{ }^\circ\text{C}$. To ease the comparison, the dashed line has a slope of one.

Effects on mineralogy: Fg-AMMs are compared to fine-grained matrix of primitive chondrites (e.g., Genge et al., 2008), where intergrowths of phyllosilicates such as saponite-serpentine are typically described (e.g., Brearley, 2014). Although suggested by previous literature on phyllosilicate-rich AMMs from Japanese collection (Noguchi et al., 2002) and IDPs (e.g., Keller et al., 1992), the presence of phyllosilicates in the hydrous Fg-AMMs cannot be attested with the data from the present work: the IR spectra may also be compatible with the presence of hydrous amorphous silicates. Indeed, the loss of long-range crystallographic ordering leads to the optical excitation of numerous vibration modes. As a result, disordered or amorphous silicates are known to exhibit an unstructured band peaking at $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, while crystalline silicates always exhibit a band with substructures. Heating experiments of fragments of Orgueil and Alais (CI chondrites) showed that serpentine and saponite phases are dehydrated and transformed into equilibrated mixtures of 100 nm sized olivine and pyroxene miner-

als, the transformation process being almost completed at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Greshake et al., 1998). Spectroscopic study of dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicates also shows the clear modification of the 3 and 10 microns IR-band from $400\text{ }^\circ\text{C}$: depending on the phyllosilicate, the crystal structure is not necessarily destroyed at this temperature, but progressive amorphization is systematically observed up to $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Koike and Tsuchiyama, 1992; Frost and Vasallo, 1996; Che et al., 2011). Moreover, Tonui et al. (2014) proposed a process of thermal dehydration for metamorphosed CI-like (e.g., Y-86,029) and CM-like chondrites (e.g., WIS 91,600, PCA 91,008) by different steps: 1) hydrous silicates are originally in the form of phyllosilicates, then 2) when the sample is heated ($250\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) hydrous silicates are amorphous (like amorphous serpentine) and 3) at high temperature ($> 750\text{ }^\circ\text{C}$) silicates are re-crystallized in anhydrous silicates (olivine here). Amorphization, dehydration, and re-crystallization through atmospheric entry of AMMs could then explain distinct silicate mineralogy and a variable degree of hy-

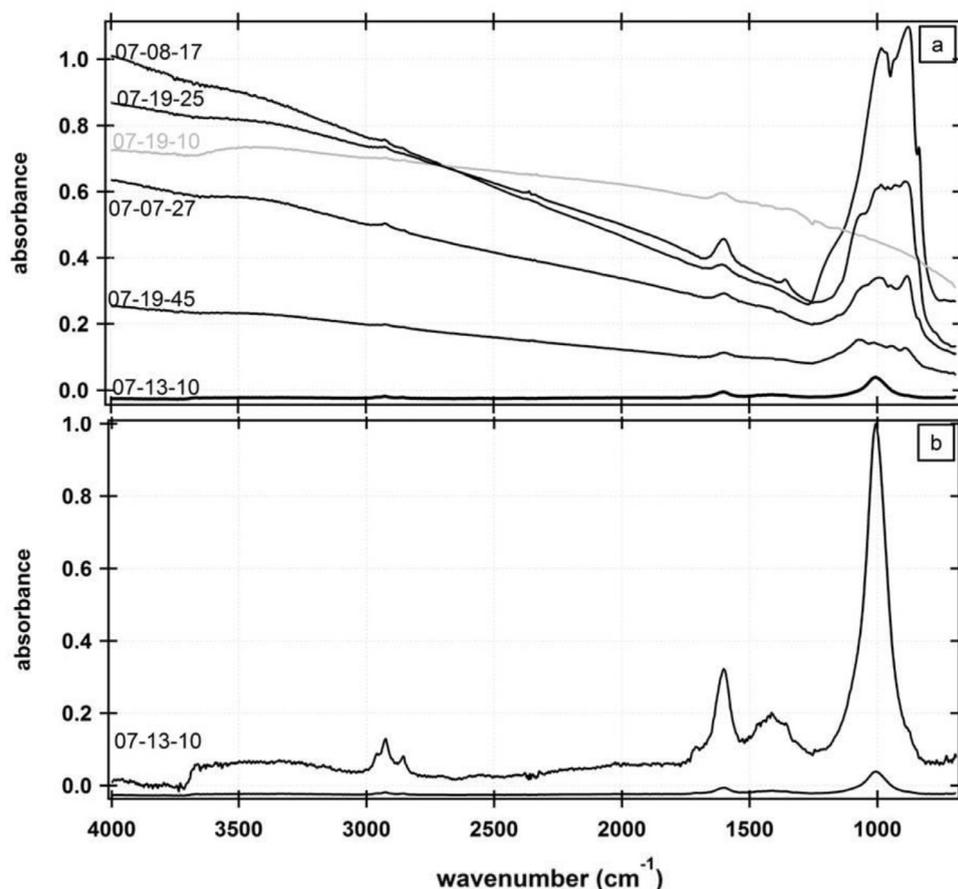


Fig. 13. IR spectra of Fg-AMMs characterized by the absence of the Raman D- and G-bands and by a high fluorescence background; a: raw IR spectra; b: raw and normalized IR spectra of 07-13-10.

dration along the sequence Fg, Fg-Sc, Sc-AMMs. The presence of remaining pre-atmospheric water in the hydrous Fg-AMMs shows that 07-19-02, 07-19-08, 07-19-01, 07-13-02, 07-13-11 and 07-19-38 (Fig. 9) mostly escaped atmospheric heating. Their mineralogy was originally hydrated and remained it. These AMMs experienced aqueous alteration on their parent body(ies). They may initially have contained phyllosilicates or amorphous hydrous silicates. The presence of olivine and pyroxene and the lower abundance of organics in Fg 07-13-38, 07-20-32 and 07-08-11 might be directly related to the atmospheric entry and not necessarily reflect a variability of the parent body(ies) sampled by Fg-AMMs.

To conclude, hydrous Fg-AMMs (07-19-02, 07-19-38, 07-13-11, 07-13-02, 07-19-01, 07-19-08), with (i) the highest abundance in organics (Fig. 10), (ii) with Raman spectral parameters mixed with or along the same trend as type 1 and 2 chondrites (Fig. 5), (iii) characterized by the presence of water IR-band (Fig. 9), and (iv) with CH_2/CH_3 slightly higher than on primitive chondrites (Fig. 10) are the samples having experienced the least atmospheric entry heating. In the current sample set, the hydrous Fg-AMMs are thus the ones that potentially best preserved their pre-atmospheric signatures.

5.2.3. Potential effect of the ionizing radiation in space

Irradiation of AMMs, during their journey from their parent body to Earth, could potentially alter the organic matter. According to theoretical calculations, a 200 μm chondritic particle (density $\sim 2 \text{ g cm}^{-3}$) has a spiraling orbit that lasts for $\sim 5 \times 10^6$ years (Robertson, 1937). Estimations of space exposure ages provide consistent values ranging between 10^5 to 10^7 years (Nishiizumi et al., 1991). These ages should be however considered as upper limits,

as they might include the exposure at the surface of the planetary body as well. Particles may also have been incorporated in a bigger aggregate, in which inner fractions may have been protected from outer irradiation field.

UV photons incoming from the Sun do not deeply penetrate in the considered 200 μm chondritic particle (a few hundreds of nm) and the two main sources of irradiation are Solar Wind (SW) and Galactic Cosmic Rays (GCR). SW, in the range 10^3 – 10^4 eV, mostly irradiates the uppermost layers of the particle ($< 200 \text{ nm}$). The deposited doses are very large for both electronic and nuclear regimes, and experimental simulations show that insoluble organic matter is readily amorphized in a few 10^3 years (Lantz et al., 2015; Brunetto et al., 2014).

To infer processes above 10^4 eV, we computed simple calculations for the most abundant elements (H, He, C, O, Mg, Fe; abundances from Asplund et al., 2009) using the SW energy distribution of Mewaldt et al. (2007). The GCR contribution (significant above 10 MeV/uma) was calculated from the energy distribution of Webber and Yushak (1983), corrected from heliospheric shielding (Usoskin et al., 2005). At 3 AU and for a 1 Myr space exposure, the deposited dose remains significant up to 1 MeV (345 and 88 eV.at^{-1} , for the ranges 10^4 – 10^5 and 10^5 – 10^6 eV/uma, respectively) in terms of organic matter alteration (Godard et al., 2011; Faure, 2016). The maximum penetration depth is 16 μm (in the case of protons), which is significant in term of volume ratio of an AMM (several tens of percent). All ions implant, promote strong nuclear interactions at the end of their track, and then might generate amorphous layer in the bulk of the particle. Between 1 and 10 MeV/nucleon, the deposited dose is weaker but

still large enough ($3\text{ eV}\cdot\text{at}^{-1}$) to induce chemical modifications of insoluble polyaromatic matter (Faure, 2016). Light ions cross the whole particle (e.g. H, He), while heavy elements like Fe have a penetration depth of a few micrometers. Above 10 MeV, the more abundant ions composing the solar wind fully cross the particle or implant at a depth of several tens of micrometers. The dose is very weak ($\sim 0.2\text{ eV}\cdot\text{at}^{-1}$). This value is critical in terms of organic alteration: variations in the conditions would lead to the absence of significant effects.

Our Raman analyses on the series of AMMs did not reveal amorphous carbon. Our AMMs may have escaped solar wind irradiation, or the uppermost regions of the original AMMs (or aggregates) were likely not analyzed: somehow ablated or not present on our fragments. This also means that there is no record of amorphization by implantation, suggesting a moderate or weak irradiation event. Nevertheless, moderate chemical and structural effects cannot be ruled out because their chemical signatures may be not univocal. For instance, partial dehydrogenation is plausible as it happens very early during the irradiation process (Godard et al., 2011; Faure, 2016). However, it is not possible to conclude here due to the lack of other irradiation tracers, e.g. the presence of acetylinic groups. In this respect, it appears more careful to consider the intensities of the aliphatic features around 2900 cm^{-1} as upper values. Similarly, the structural differences pointed out by Raman spectroscopy between AMMs and carbonaceous chondrites should be considered with care (Fig. 5).

5.3. AMMs from the concordia collection: not strictly similar to chondrites

The structure of the polyaromatic carbonaceous matter in AMMs reflect the effects of atmospheric heating (see Section 5.2.1) but also reveal some structural distinction in comparison to type 1 and 2 chondrites (Figs. 5, 6). The structure of polyaromatic carbonaceous matter is controlled by the organic precursor and potential subsequent thermal episode (peak temperature, kinetics, pressure) (e.g. Wopenka and Pasteris, 1993). In the case of primitive chondrites, the organic precursors are sufficiently similar and the metamorphic peak temperature is the main controlling parameter in the case of long duration metamorphism. As a result, spectral parameters of type 3 chondrites are distributed along a specific trend (e.g., Bonal et al., 2016), distinct from those of type 1 and 2 chondrites (e.g., Quirico et al., 2014). The AMMs considered in the present study escaped substantial thermal metamorphism: their spectral parameters are clearly distinct from those of type 3 chondrites (Fig. 6) and comparable to type 1 and 2 chondrites (Fig. 5). Nevertheless, spectral parameters from type 1 and 2 chondrites and AMMs do not strictly overlap: the G-band tends to be wider and at lower wavenumbers in AMMs than in type 1 and 2 chondrites (Fig. 5) and for a comparable width of the D-band, its intensity is higher in AMMs (Fig. 6). In type 2 chondrites, FWHM_G appears to be correlated with the O/C ratio of the so-called insoluble organic matter (Quirico et al., 2014). Spectral parameters depicting the G-band of IDPs and of hydrous Fg-AMMs being mixed or slightly shifted compared to type 2 chondrites, this might reflect a distinct oxygenation of the primordial organics.

Type 1 and 2 chondrites experienced a range of aqueous alteration, resulting in IR spectral diversity (Beck et al., 2010). In particular, among CM chondrites, there appears to be a continuous spectral evolution between the two end-members Murchison and Cold Bokkeveld. While the IR spectra of Murchison-type CMs show a broad asymmetric $3\text{-}\mu\text{m}$ band with a maximum around 3580 cm^{-1} (Fig. 9; Beck et al., 2010), spectra of Cold Bokkeveld-type CMs exhibit a sharp asymmetric feature with a well-defined peak at 3675 cm^{-1} (Beck et al., 2010). The IR spectra of Orgueuil is representative of other chondrites from the CI group and is also

characterized by a sharp peak at 3675 cm^{-1} . IR spectra of CR chondrites also exhibit some variability (Bonal et al., 2013), but the sharp peak at 3675 cm^{-1} seen in CIs and heavily altered CMs is systematically lacking. However, their $3\text{-}\mu\text{m}$ bands exhibit some substructures that are visible in the $3\text{-}\mu\text{m}$ band of IR spectra of AMMs. The $10\text{-}\mu\text{m}$ band of the hydrous Fg-AMMs is also clearly different from those of CI, CM, and CR chondrites (Fig. 9; Bonal et al., 2013; Beck et al., 2014). IR data acquired in the present work and present in the literature show that the hydrated silicate assemblages present in our hydrous Fg-AMMs are distinct from those present in CI, CM and CR chondrites. Noguchi et al. (2002) characterized the mineralogy of phyllosilicate-rich micrometeorites by X-ray diffraction technique and transmission electron microscopy. They showed the presence of crystalline saponite with basal spacing more or less shrank due to dehydration via the release of interlayer water during atmospheric entry. They also perform some heating experiments of chondritic matrix fragments and showed that the major mineral assemblages of the saponite-rich micrometeorites before entering the atmospheric entry is very similar to that of the Tagish Lake carbonate-rich lithology; the carbonates being decomposed into oxide aggregates at temperature to which saponite is not significantly decomposed (Noguchi et al., 2002). Interestingly, IR spectra of some Tagish Lake matrix grains are indeed characterized by a $3\text{-}\mu\text{m}$ band without sharp peak, and by a $10\text{-}\mu\text{m}$ band that may be thinner than Murchison-like CM chondrites (Quirico et al., 2014; Yesiltas and Kebukawa, 2016). In particular, the decomposition of carbonates during atmospheric entry as suggested by Noguchi et al. (2002) would result in the absence of the ν_2 mode ($\sim 880\text{ cm}^{-1}$) of the carbonate ion, modifying the spectral profile of the $10\text{-}\mu\text{m}$ band. A spectral match between hydrous Fg-AMMs and heated Tagish-Lake-like-material could then potentially be obtained. A spectral similarity is then suggested, but the acquisition of IR spectra under vacuum, to remove adsorbed water, on petrographically characterized Tagish Lake lithology, is absolutely required to perform a meaningful spectral comparison with the hydrous Fg-AMMs.

6. Conclusion

Based on combined Raman and IR spectroscopic characterization of a series of AMMs from the Concordia collection, we have shown that:

- Raman and IR spectroscopy on fragments allows a straightforward identification of micrometeorites containing aromatic and aliphatic organic matter. Specific preparation can subsequently be performed to optimize the spectral acquisition and further characterize the organic matter and hydration state of the samples.
- The Raman spectra of some AMMs do not exhibit the D- and G-bands of the polyaromatic carbonaceous matter. Their respective IR spectra showed that they are mostly organic poor. The lack of detection of the Raman D- and G-bands results in our sample set from a high fluorescence background that hindered the Raman bands or the genuine absence or very low abundance of carbonaceous matter.
- Raman spectral parameters, sensitive to the structure of the polyaromatic carbonaceous matter, contain information on the heating experienced during atmospheric entry and reveal that AMMs escaped significant thermal metamorphism on their parent body(ies). This is in agreement with a previous study by Dobrica et al. (2011).
- IR spectroscopy allows the identification of hydrous samples. The combination with Raman spectroscopy showed that hydrous AMMs contain polyaromatic carbonaceous matter the least modified by atmospheric entry. These hydrous Fg-AMMs

are also the richest in aliphatic organic matter CHs. These hydrous Fg-AMMs appear to be better preserved from atmospheric entry effects than the other studied AMMs.

- Compared to typical type 1 and 2 chondrites, the 5 hydrous Fg-AMMs are enriched in aliphatic organic matter CHs characterized by a slightly higher CH₂/CH₃ intensity ratio and by a distinct structure of their polyaromatic carbonaceous matter. Moreover, the spectral signatures of their hydrated minerals (3- μ m and 10- μ m IR bands) are also different from the ones observed in carbonaceous chondrites. These organic and mineralogical properties indicate that hydrous Fg-AMMs may have formed in distinct areas of the solar nebula and/or evolved on a different parent body(ies) than typical type 1 and 2 chondrites.
- Although their textures do not necessarily reveal heating through atmospheric entry, the organic matter of some Fg-AMMs was in fact slightly modified as shown by the structure of the polyaromatic carbonaceous matter, lower abundance of aliphatic organic matter and higher CH₂/CH₃ in comparison to hydrous Fg-AMMs. The absence of hydrated mineralogy might be a pristine characteristics or result from dehydration through the atmospheric entry.
- Additional investigations are required to unambiguously identify amorphous silicates and/or phyllosilicates within hydrous Fg-AMMs and, to decipher whether the spectral differences observed with type 1 and 2 chondrites on the 3- μ m and 10- μ m bands result from atmospheric heating or is a pristine signature. The suggested link with the ungrouped Tagish Lake chondrite has to be further investigated through the acquisition of IR spectra of petrographically characterized lithology. Last, dedicated experimental simulations are required to understand the evolution of CH₂/CH₃ intensity ratio through atmospheric heating.

Acknowledgments

This study was made possible through the logistic support of the French polar institute (IPEV) for the collect of AMMs in Antarctica. This research was supported by grants from the French spatial agency CNES (Centre National d'Études Spatiales) and French Planetary Sciences national program PNP (Programme National de Planétologie) fundings. The micrometeorite curation facility is supported by grants from DIM-ACAV (Région Ile de France), LABEX P2IO and ANR (ANR2011-BS56-026-01). The Raman facility in Lyon is supported by the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU–France) and we thank the team there for warmly welcoming us each time. We also want to thank Elena Dobricá who selected and acquired SEM images of the present AMMs during her PhD work. We are also grateful to two anonymous reviewers for providing very relevant comments that greatly improved the quality of the manuscript.

References

- Aines, R.D., Rossman, G.R., 1984. Water in minerals? A peak in the infrared. *J. Geophys. Res.* 89 (B6), 4059–4071.
- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, J., Scott, P., 2009. The chemical composition of the Sun. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 47 (1), 481–522.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4881–4892.
- Beck, P., Garenne, A., Quirico, E., Bonal, L., Montes-Hernandez, G., Moynier, F., Schmitt, B., 2014. Transmission infrared spectra (2 – 25 μ m) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV-CK, CR, C2 ungrouped) : mineralogy, water and asteroidal processes. *Icarus* 229, 263–277.
- Blanchard, M.B., Brownlee, D.E., Bunch, I.E., Hodge, P.W., Kyte, F.T., 1980. Meteoroid ablation spheres from deep sea sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 46, 178–190.
- Bland, P.A., Smith, T.B., Jull, A.J.T., Berry, F.J., Bevan, A.W.R., Cloudf, S., Pillingier, C.T., 1996. The flux of meteorites to the Earth over the last 50 000 years. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 283, 551–565.
- Bland P.A., Zolensky M.E., Benedix G.K., Septhon M.A. (2006) Weathering of chondritic meteorites. *Meteorites and the Early Solar System II*, D.S. Lauretta and H.Y. McSween Jr. (eds) University of Arizona Press, Tucson, 943 pp, p853–867.
- Bonal, L., Quirico, E., Montagnac, G., Reynard, B., 2006. Interplanetary dust particles: organic matter studied by Raman spectroscopy and laser induced fluorescence. In: *LPSC 37th*, p. #2271.
- 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.
- Bonal, L., Quirico, E., Flandinet, L., Montagnac, G., 2016. Thermal history of type 3 chondrites from the Antarctic meteorite collection determined by Raman spectroscopy of their polyaromatic carbonaceous matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 189, 312–337.
- Bradley, J.P., 2014. Early solar nebula grains – interplanetary dust particles. In: Davis, Andrew M. (Ed.), *Treatise on Geochemistry: Meteorites and Cosmochemical Processes Volume 1*. Elsevier, pp. 287–308. 2014.
- Brearely, A.J., 2014. Nebular versus parent body processing.. In: Davis, Andrew M. (Ed.), *Treatise on Geochemistry: Meteorites and Cosmochemical Processes Volume 1*. Elsevier, pp. 309–334. 2014.
- Brownlee, D.E., 1985. Cosmic dust: collection and research. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 13, 147–173.
- Brownlee, D.E. 182 co-authors, 2006. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* 314, 1711–1716.
- Brownlee, D., 2014. The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the Solar system. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 179–205.
- Brunetto, R., Lantz, C., Ledu, D., Baklouti, D., Barucci, M.A., Beck, P., Delauche, L., Dionnet, Z., Dumas, P., Duprat, J., Engrand, C., Jamme, F., Oudayer, P., Quirico, E., Sandt, C., Dartois, E., 2014. Ion irradiation of Allende meteorite probed by visible, IR, and Raman spectroscopies. *Icarus* 237, 278–292.
- Busemann, H., Alexander, C.M.O'D., Nittler, L.R., 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 1387–1416.
- Che, C., Glotch, T.D., Bish, D.L., Michalski, J.R., Xu, W., 2011. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicates and zeolite minerals. *J. Geophys. Res.* 116 (E05007), 23.
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., Pino, T., Quirico, E., Remusat, L., Bardin, N., Briani, G., Mostefaoui, S., Morinaud, G., Crane, B., Szwec, N., Delauche, L., Jamme, F., Ch., Sandt, Dumas, P., 2013. UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus* 224, 243–252.
- DeMeo, F.E., Bonzel, R.P., Slivan, S.M., Bus, S.J., 2009. An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared. *Icarus* 202, 160–180.
- Dobrica, E., 2010. Micrometeorites Concordia: Des Neiges Antarctiques Aux Glaces Cométaires. Université Paris Sud.
- Dobrica, E., Engrand, C., Quirico, E., Montagnac, G., Duprat, J., 2011. Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 46, 1363–1375.
- Duprat, J., Engrand, C., Maurette, M., Kurat, G., Gounelle, M., Hammer, C., 2007. Micrometeorites from Central Antarctic snow: the CONCORDIA collection. *Adv. Space Res.* 39 (4), 605–611.
- Duprat, J., Dobrica, E., Engrand, C., Aléon, J., Marrochi, Y., Mostefaoui, S., Meibom, A., Leroux, H., Rouzaud, J.-N., Gounelle, M., Robert, F., 2010. Extreme deuterium excesses in ultracarbonaceous micrometeorites from central Antarctic snow. *Science* 328, 742–745.
- Engrand, C., Maurette, M., 1998. Carbonaceous micrometeorites from Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 565–580.
- Engrand, C., McKeegan, K.D., Leshin, L.A., 1999. Oxygen isotopic compositions of individual minerals in Antarctic micrometeorites: further links to carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2623–2636.
- Engrand, C., McKeegan, K.D., Leshin, L.A., Herzog, G.F., Schnabel, C., Nyquist, L.E., Brownlee, D.E., 2005. Isotopic compositions of oxygen, iron, chromium, and nickel in cosmic spherules: toward a better comprehension of atmospheric entry heating effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5365–5385.
- Faure, M., 2016. Évolution Des Glaces Et Des Composés Organiques Interstellaires et Cométaires. Étude Expérimentale et Analyse Des Données VIRTIS/ROSETTA. Université Grenoble Alpes.
- Ferrari, A., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61 (20), 14095–14107.
- Flynn, G.J., Keller, L.P., Feser, M., Wirick, S., Jacobsen, C., 2003. The origin of organic matter in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4791–4806.
- Frost, R.L., Vassallo, A.M., 1996. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 44, 635–651.
- Genge, M.J., 2008. Koronis asteroid dust in Antarctic ice. *Geology* 36, 687–690.
- Genge, M.J., Engrand, C., Gounelle, M., Taylor, S., 2008. The classification of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 497–515.
- Genge, M.J., Grady, M.M., Hutchison, R., 1997. The textures and compositions of fine-grained Antarctic micrometeorites: implications for comparisons with meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5149–5162.
- Godard, M., Féraud, G., Chabot, M., Carpentier, Y., Pino, T., Brunetto, R., Duprat, J., Engrand, C., Bréchnignac, P., D'Hendecourt, L., Dartois, E., 2011. Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues-Effects of cosmic rays on the 3.4 μ m interstellar absorption band. *Astron. Astrophys.* 529, A146.
- Greshake, A., Klöck, W., Arndt, P., Maetz, M., Flynn, G.J., Bajt, S., Bischoff, A., 1998. Heating experiments simulating atmospheric entry heating of micrometeorites: clues to their parent body sources. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 267–290.

- Halliday, I., Blackwell, A.T., Griffin, A.A., 1989. The flux of meteorites on the Earth's surface. *Meteoritics* 24, 173–178.
- Hutzler, A., Gattacceca, J., Rochette, P., Braucher, R., Carro, B., Christensen, E.J., Cournede, C., Gounelle, M., Laridhi Ouazaa, N.L., Martinez, R., Valenzuela, M., Warner, M., Bourles, D., 2016. Description of a very dense meteorite collection area in western Atacama: insight into the long-term composition of the meteorite flux to Earth. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 468–482.
- Jull, A.J.T., 2006. In: Lauretta, D.S., McSween, Jr., H.Y. (Eds.), *Terrestrial Ages of Meteorites. Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 889–905. 943pp.
- Kebukawa, Y., C.M.O'D., Alexander, Cody, G.D., 2011. Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3530–3541.
- Keller, L.P., Thomas, K.L., McKay, D.S., 1992. An interplanetary dust particle with link to CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1409–1412.
- Koike, C., Tsuchiyama, A., 1992. Simulation an alteration for amorphous silicates with very broad bands in infrared spectra. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 255, 248–254.
- 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. In: 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society #5131.
- Kurat, G., Koeberl, C., Presper, T., Brandstätter, F., Maurette, M., 1994. Petrology and geochemistry of Antarctic micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3879–3904.
- Lantz, C., Brunetto, R., Barucci, M.A., Dartois, E., Duprat, J., Engrand, C., Godard, M., Ledu, D., Quirico, E., 2015. Ion irradiation of the Murchison meteorite: visible to mid-infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.* 577, A41.
- Levison, H.F., Bottke, W.F., Gounelle, M., Morbidelli, A., Nesvorniy, D., Tsiganis, K., 2009. Contamination of the asteroid belt by primordial trans-Neptunian objects. *Nature* 460, 364–366.
- Love, S.G., Brownlee, D.E., 1993. A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust. *Science* 262, 550.
- Matrajt, G., Muñoz Caro, G.M., Dartois, E., d'Hendecourt, L., Deboffle, D., Borg, J., 2005. FTIR analysis of the organics in IDPs: comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *A&A* 433, 979–995.
- Matthews, M., Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M., Endo, M., 1999. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys. Rev. B* 59, 6585–6588.
- Maurette, M., Jéhan, C., Robin, E., Hammer, C., 1987. Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature* 328, 699–702.
- Maurette, M., Olinger, C., Christophe, M., Kurat, G., Pourchet, M., Brandstätter, F., Bourot-Denise, M., 1991. A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tons of Antarctic blue ice. *Nature* 351, 44–47.
- Merouane, S., Djouadi, Z., Le Sergeant d'Hendecourt, L., 2014. Relations between aliphatics and silicate components in 12 stratospheric particles deduced from vibrational spectroscopy. *Astrophys. J.* 780 (174), 12.
- Mewaldt, R.A., Cohen, C.M., Mason, G.M., Haggerty, D.K., Desai, M.I., 2007. Long-term fluences of solar energetic particles from H to Fe. *Space Sci. Rev.* 130 (1), 323–328.
- Miyamoto, M., 1991. Differences in the degree of weathering between Antarctic and non-Antarctic meteorites inferred from infrared diffuse reflectance spectra. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 89–99.
- Nakamura, et al., 2011. Itokawa dust particles: a direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. *Science* 333, 1113–1116.
- Nakamura-Messenger, K., Clemett, S.J., Messenger, S., Keller, L.P., 2011. Experimental aqueous alteration of cometary dust. *Meteorit. Planet. Sci.* 46 (6), 843–856.
- Nishiizumi, K., Arnold, J.R., Fink, D., Klein, J., Middleton, R., Brownlee, D.E., Maurette, M., 1991. Exposure history of individual cosmic particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 104 (2–4), 315–324.
- Noguchi, T., Nakamura, T., Nozaki, W., 2002. Mineralogy of phyllosilicate-rich micrometeorites and comparison with Tagish Lake and Sayama meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 202, 229–246.
- 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, 534–543.
- Parashar, K., Prasad, M.S., Chauhan, S.S.S., 2010. Investigations on a large collection of cosmic dust from the central Indian ocean. *Earth Moon Planets* 107, 197–217.
- Quirico, E., Raynal P.L., Borg J., Demyk K., Dartois E., Aubert D., Aiouaz T., Deboffle D., d'Hendecourt L. (2000) The question of the 6.8 μm band in the IR spectra of 5 IDPs. *LPSC XXXI abstract#1260*.
- Quirico, E., Rouzaud, J.-N., Bonal, L., Montagnac, G., 2005. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: progress and problems. *Spectrochim. Acta Part A* 61, 2368–2377.
- Quirico, E., Orthous-Daunay, F.-R., Beck, P., Bonal, L., Brunetto, R., Dartois, E., Pino, T., Montagnac, G., Rouzaud, J.-N., Engrand, C., Duprat, J., 2014. Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: new clues, new questions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 136, 80–99.
- Raynal, P.L., Quirico, E., Borg, J., Deboffle, D., Dumas, P., d'Hendecourt, L., Bibring, J.-P., Langevin, Y., 2000. Synchrotron infrared microscopy of micron-sized extraterrestrial grains. *Planet. Space Sci.* 48, 1329–1339.
- Robertson, H.P., 1937. Dynamical effects of radiation in the solar system. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 97, 423.
- Rochette, P., Folco, L., Suavet, C., van Ginneken, M., Gattacceca, J., Perchiazzi, N., Braucher, R., Harvey, R.P., 2008. Micrometeorites from the transantarctic mountains. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 105, 18206–18211.
- Sephton, M.A., Bland, P.A., Pillinger, C.T., Gilmour, I., 2004. The preservation state of organic matter in meteorites from Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.* 39 (5), 747–754.
- Starkey, N.A., Franchi, I.A., Alexander, C.M.O'D., 2013. A Raman spectroscopic study of organic matter in interplanetary dust particles and meteorites using multiple wavelength laser excitation. *Meteorit. Planet. Sci.* 48, 1800–1822.
- Suavet, C., Alexandre, A., Franchi, I.A., Gattacceca, J., Sonzogni, C., Greenwood, R.C., Folco, L., Rochette, P., 2010. Identification of the parent bodies of micrometeorites with high-precision oxygen isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 313–320.
- Suavet, C., Cordier, C., Rochette, P., Folco, L., Gattacceca, J., Sonzogni, C., Dampfhofer, D., 2011. Ordinary chondrite-related giant (>800 μm) cosmic spherules from the transantarctic mountains, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6200–6210.
- Takir, D., Emery, P.J., McSween Jr., H.Y., Hibbitts, C.A., Clark, R.N., Pearson, N., Wang, A., 2013. Nature and degree of aqueous alteration in CM and CI carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 48 (9), 1618–1637.
- Taylor, S., Lever, J.H., Harvey, R.P., 1998. Accretion rate of cosmic spherule measured at South Pole. *Nature* 393, 899–903.
- Taylor, S., Lever, J.H., 2001. Seeking unbiased collections of modern and ancient micrometeorites. In: Peucker-Ehrenbrink, B., Schmitz, B. (Eds.), *Accretion of Extraterrestrial Matter Throughout Earth's History*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, London, p. 205e219.
- Taylor, S., C.M.O'D., Alexander, Delaney, G., Ma, P., Herzog, G.F., Engrand, C., 2005. Isotopic fractionation of iron, potassium, and oxygen in stony cosmic spherules: implications for heating histories and sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2647–2662.
- Terada, K., Yada, T., Kojima, H., Noguchi, T., Nakamura, T., Murakami, T., Yano, H., Nozaki, W., Nakamura, Y., Matsumoto, N., Kamata, J., Mori, T., Nakai, I., Sasaki, M., Itabashi, M., Setoyanagi, T., Nagao, K., Osawa, T., Hiyagon, H., Mizutani, S., Fukuoka, T., Nogami, K.-I., Ohmori, R., Ohashi, H., 2001. General characterization of Antarctic micrometeorites collected by the 39th Japanese Antarctic research expedition: consortium studies of JARE AMMs (III). *Antarctic Met. Res.* 14, 89.
- Tonui, E., Zolensky, M., Hiroi, T., Nakamura, T., Lipschutz, M.E., Wang, M.-S., Okudaira, K., 2014. Petrographic, chemical and spectroscopic evidence for thermal metamorphism in carbonaceous chondrites I: CI and CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 284–306.
- Toppini, A., Libourel, G., Engrand, C., Maurette, M., 2001. Experimental simulation of atmospheric entry of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 36, 1377–1396.
- Usoskin, I.G., Alanko-Huotari, K., Kovaltsov, G.A., Mursula, K., 2005. Heliospheric modulation of cosmic rays: monthly reconstruction for 1951–2004. *J. Geophys. Res.: Space Phys.* 110, A12.
- van Ginneken, M., Luigi, F., Cordier, C., Rochette, P., 2012. Chondritic micrometeorites from the transantarctic mountains. *Meteorit. Planet. Sci.* 47, 228–247.
- van Ginneken, M., Genge, M.J., Folco, L., Harvey, R.P., 2016. The weathering of micrometeorites from the transantarctic mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 179, 1–31.
- van Ginneken, M., Gattacceca, J., Rochette, P., Sonzogni, C., Alexandre, A., Vidal, V., Genge, M.J., 2017. The parent body controls on cosmic spherule texture: evidence from the oxygen isotopic compositions of large micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 212, 196–210.
- Vernazza, P., Marsset, M., Beck, P., Binzel, R.P., Birlan, M., Brunetto, R., DeMeo, F.E., Djouadi, Z., Dumas, C., Merouane, S., Mousis, O., Zanda, B., 2015. Interplanetary dust particles as samples of icy asteroids. *Astrophys. J.* 806 (204), 10.
- Vernazza, P., Castillo-Rogez, J., Beck, P., Emery, J., Brunetto, R., Delbo, M., Marsset, M., Marchis, F., Groussin, O., Zanda, B., Lamy, P., Jorda, L., Mousis, O., Delsanti, A., Djouadi, Z., Dionnet, Z., Borondics, F., Carry, B., 2017. Different origins or different evolutions? Decoding the spectral diversity among C-Type asteroids. *Astron. J.* 153 (72), 10.
- Webber, W.R., Yushak, S.M., 1983. A measurement of the energy spectra and relative abundance of the cosmic-ray H and He isotopes over a broad energy range. *Astrophys. J.* 275, 391–404.
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.* 78, 533–557.
- Yada, T., Kojima, H., 2000. The collection of micrometeorites in the Yamato meteorite ice field of Antarctica in 1998. In: *Antarctic Meteorite Research. Twenty Fourth Symposium on Antarctic Meteorites, NIPR Symposium No. 13*, held in Tokyo, p. 9.
- Yada, T., Nakamura, T., Noguchi, T., Matsumoto, N., Kusakabe, M., Hiyagon, H., Ushikubo, T., Sugiura, N., Kojima, H., Takaoka, N., 2005. Oxygen isotopic and chemical compositions of cosmic spherules collected from the Antarctic ice sheet: implications for their precursor materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5789–5804.
- Yesiltas, M., Kebukawa, Y., 2016. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 584–595.

Bibliographie

- R. D. Aines and G. R. Rossman. Water in minerals? a peak in the infrared. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 89(B6) :4059–4071, 1984.
- C. O. Alexander, S. Russell, J. Arden, R. Ash, M. Grady, and C. Pillinger. The origin of chondritic macromolecular organic matter : A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4) :603–622, 1998.
- C. O. Alexander, R. Bowden, M. Fogel, K. Howard, C. Herd, and L. Nittler. The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science*, 337(6095) :721–723, 2012.
- C. O. Alexander, R. Bowden, M. Fogel, and K. Howard. Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4) : 810–833, 2015.
- M. Asplund, N. Grevesse, A. J. Sauval, and P. Scott. The chemical composition of the sun. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47 :481–522, 2009.
- N. Bardin. *Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires*. PhD thesis, Paris Saclay, 2015.
- A. Bardyn, D. Baklouti, H. Cottin, N. Fray, C. Briois, J. Paquette, O. Stenzel, C. Engrand, H. Fischer, K. Hornung, et al. Carbon-rich dust in comet 67p/churyumov-gerasimenko measured by cosima/rosetta. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469(Suppl_2) :S712–S722, 2017.
- M. Battandier, L. Bonal, E. Quirico, P. Beck, C. Engrand, J. Duprat, and E. Dartois. Characterization of the organic matter and hydration state of antarctic micrometeorites : A reservoir distinct from carbonaceous chondrites. *Icarus*, 306 :74–93, 2018.
- P. Beck, E. Quirico, G. Montes-Hernandez, L. Bonal, J. Bollard, F.-R. Orthous-Daunay, K. Howard, B. Schmitt, O. Brissaud, F. Deschamps, et al. Hydrrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16) : 4881–4892, 2010.

- P. Beck, A. Garenne, E. Quirico, L. Bonal, G. Montes-Hernandez, F. Moynier, and B. Schmitt. Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped) : Mineralogy, water, and asteroidal processes. *Icarus*, 229 :263–277, 2014.
- P. Bland, T. Smith, A. Jull, F. Berry, A. Bevan, S. Cloudt, and C. Pillinger. The flux of meteorites to the Earth over the last 50 000 years. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 283(2) :551–565, 1996.
- P. A. Bland. The impact rate on earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 363(1837) : 2793–2810, 2005.
- L. Bonal, E. Quirico, M. Bourot-Denise, and G. Montagnac. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7) :1849–1863, 2006.
- L. Bonal, M. Bourot-Denise, E. Quirico, G. Montagnac, and E. Lewin. Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6) :1605–1623, 2007.
- L. Bonal, G. R. Huss, A. N. Krot, and K. Nagashima. Chondritic lithic clasts in the CB/CH-like meteorite isheyevo : Fragments of previously unsampled parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8) :2500–2522, 2010.
- L. Bonal, C. O. Alexander, G. Huss, K. Nagashima, E. Quirico, and P. Beck. Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106 :111–133, 2013.
- L. Bonal, E. Quirico, L. Flandinet, and G. Montagnac. Thermal history of type 3 chondrites from the antarctic meteorite collection determined by Raman spectroscopy of their polyaromatic carbonaceous matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189 :312–337, 2016.
- K. Bostrom and K. Fredriksson. Surface conditions of the orgueil meteorite parent body as indicated by mineral associations. 1965.
- J. Bradley and D. Brownlee. Cometary particles : Thin sectioning and electron beam analysis. *Science*, 231(4745) :1542–1544, 1986.
- J. P. Bradley. *Interplanetary Dust Particles*, page 689. Elsevier B, 2005.
- A. Brearley. Nebular versus parent body processing. *Meteorites and Cosmochemical Processes*, pages 309–334, 2014.
- A. J. Brearley. *Nebular versus Parent-body Processing*, page 247. Elsevier B, 2005.
- A. J. Brearley. *The Action of Water*, pages 584–624. 2006.

- G. Briani, A. Morbidelli, M. Gounelle, and D. Nesvorný. Evidence for an asteroid–comet continuum from simulations of carbonaceous microxenolith dynamical evolution. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(12) :1863–1877, 2011.
- D. Brownlee, P. Tsou, J. Aléon, C. M. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, R. Bastien, P. Bland, P. Bleuet, et al. Comet 81P/wild2 under a microscope. *science*, 314(5806) :1711–1716, 2006.
- D. E. Brownlee. Cosmic dust. *Natural History New York, NY*, 90(4) :72–77, 1981.
- D. E. Brownlee. Cosmic dust : Collection and research. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13(1) :147–173, 1985.
- R. Brunetto, C. Lantz, D. Ledu, D. Baklouti, M. Barucci, P. Beck, L. Delauche, Z. Dionnet, P. Dumas, J. Duprat, et al. Ion irradiation of Allende meteorite probed by visible, IR, and Raman spectroscopies. *Icarus*, 237 :278–292, 2014.
- T. Burbine. Asteroids. *Planets, Asteroids, Comets and The Solar System*, pages 365–415, 2014.
- D. S. Burnett. Nasa returns rocks from a comet. *Science*, 314(5806) :1709–1710, 2006.
- H. Busemann, M. Alexander, and L. R. Nittler. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microraman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(7-8) :1387–1416, 2007.
- H. Campins, K. Hargrove, N. Pinilla-Alonso, E. S. Howell, M. S. Kelley, J. Licandro, T. Mothé-Diniz, Y. Fernández, and J. Ziffer. Water ice and organics on the surface of the asteroid 24 themis. *Nature*, 464(7293) :1320, 2010.
- F. Capaccioni, A. Coradini, G. Filacchione, S. Erard, G. Arnold, P. Drossart, M. De Sanctis, D. Bockelee-Morvan, M. Capria, F. Tosi, et al. The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science*, 347(6220) :aaa0628, 2015.
- G. M. Caro, G. Matrajt, E. Dartois, M. Nuevo, L. d’Hendecourt, D. Deboffe, G. Montagnac, N. Chauvin, C. Boukari, and D. Le Du. Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles : effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astronomy & Astrophysics*, 459(1) :147–159, 2006.
- B. Carry. Density of asteroids. *Planetary and Space Science*, 73(1) :98–118, 2012.
- C. Che, T. D. Glotch, D. L. Bish, J. R. Michalski, and W. Xu. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 116(E5), 2011.
- R. N. Clayton. Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 21(1) :115–149, 1993.

- E. Cloutis, P. Hudon, T. Hiroi, M. Gaffey, and P. Mann. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 2. CM chondrites. *Icarus*, 216(1) :309–346, 2011.
- G. D. Cody and C. M. Alexander. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4) :1085–1097, 2005.
- G. Cremonese, P. Borin, E. Martellato, F. Marzari, and M. Bruno. New calibration of the micrometeoroid flux on earth. *The Astrophysical Journal Letters*, 749(2) : L40, 2012.
- E. Dartois, C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, L. Remusat, N. Bardin, G. Briani, S. Mostefaoui, et al. Ultracarbonaceous antarctic micrometeorites, probing the solar system beyond the nitrogen snow-line. *Icarus*, 224(1) : 243–252, 2013.
- E. Dartois, C. Engrand, J. Duprat, M. Godard, E. Charon, L. Delauche, C. Sandt, and F. Borondics. Dome C ultracarbonaceous antarctic micrometeorites-Infrared and Raman fingerprints. *Astronomy & Astrophysics*, 609 :A65, 2018.
- J. Davidson, H. Busemann, and I. A. Franchi. A NanoSIMS and Raman spectroscopic comparison of interplanetary dust particles from comet Grigg-Skjellerup and non-Grigg Skjellerup collections. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(11) : 1748–1771, 2012.
- F. DeMeo and B. Carry. The taxonomic distribution of asteroids from multi-filter all-sky photometric surveys. *Icarus*, 226(1) :723–741, 2013.
- F. DeMeo, C. Alexander, K. Walsh, C. Chapman, and R. Binzel. The compositional structure of the asteroid belt. *Asteroids IV*, 1 :13, 2015.
- S. Derenne and F. Robert. Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 45 (9) :1461–1475, 2010.
- E. Dobrica. *Micrométéorites Concordia : des neiges Antarctiques aux glaces cométaires*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2010.
- E. Dobrică, C. Engrand, E. Quirico, G. Montagnac, and J. Duprat. Raman characterization of carbonaceous matter in concordia antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(9) :1363–1375, 2011.
- J. Duprat, C. Engrand, M. Maurette, G. Kurat, M. Gounelle, and C. Hammer. Micrometeorites from central antarctic snow : The concordia collection. *Advances in Space Research*, 39(4) :605–611, 2007.
- M. Endreß and A. Bischoff. Carbonates in CI chondrites : Clues to parent body evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3) :489–507, 1996.

- C. Engrand. *Micrometeorites antarctiques : vers l'exobiologie et la mission cometaire rosetta*. PhD thesis, Paris 11, 1995.
- C. Engrand. *Micrométéorites concordia : des neiges antarctiques aux glaces cométaires*. HDR report, Université Paris-Sud, 2008.
- C. Engrand and M. Maurette. Carbonaceous micrometeorites from antarctica. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4) :565–580, 1998.
- C. Engrand, K. D. McKeegan, and L. A. Leshin. Oxygen isotopic compositions of individual minerals in Antarctic micrometeorites : Further links to carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17) :2623–2636, 1999.
- C. Engrand, K. D. McKeegan, L. A. Leshin, G. F. Herzog, C. Schnabel, L. E. Nyquist, and D. E. Brownlee. Isotopic compositions of oxygen, iron, chromium, and nickel in cosmic spherules : Toward a better comprehension of atmospheric entry heating effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22) :5365–5385, 2005.
- M. Faure. *Évolution des glaces et des composés organiques interstellaires et cométaires : Étude expérimentale et analyse des données VIRTIS/ROSETTA*. PhD thesis, Grenoble Alpes, 2016.
- A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20) :14095, 2000.
- C. Floss, F. J. Stadermann, J. P. Bradley, Z. R. Dai, S. Bajt, G. Graham, and A. S. Lea. Identification of isotopically primitive interplanetary dust particles : A NanoSIMS isotopic imaging study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9) :2371–2399, 2006.
- C. Floss, C. Le Guillou, and A. Brearley. Coordinated NanoSIMS and FIB-TEM analyses of organic matter and associated matrix materials in CR3 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139 :1–25, 2014.
- G. Flynn. Atmospheric entry heating : A criterion to distinguish between asteroidal and cometary sources of interplanetary dust. *Icarus*, 77(2) :287–310, 1989.
- G. Flynn, L. Keller, M. Feser, S. Wirick, and C. Jacobsen. The origin of organic matter in the solar system : Evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(24) :4791–4806, 2003.
- P. Fraundorf. The distribution of temperature maxima for micrometeorites decelerated in the earth's atmosphere without melting. *Geophysical Research Letters*, 7(10) :765–768, 1980.
- R. L. Frost and A. M. Vassallo. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay minerals*, 44(5) :635–651, 1996.
- L. H. Fuchs, E. Olsen, and K. J. Jensen. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. 1973.

- P. Gabrielli, C. Barbante, J. M. Plane, A. Varga, S. Hong, G. Cozzi, V. Gaspari, F. A. Planchon, W. Cairns, C. Ferrari, et al. Meteoric smoke fallout over the holocene epoch revealed by iridium and platinum in greenland ice. *Nature*, 432 (7020) :1011, 2004.
- M. J. Gaffey, J. F. Bell, R. H. Brown, T. H. Burbine, J. L. Piatek, K. L. Reed, and D. A. Chaky. Mineralogical variations within the S-type asteroid class. *Icarus*, 106(2) :573–602, 1993.
- M. Genge, C. Engrand, M. Gounelle, and S. Taylor. The classification of micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(3) :497–515, 2008.
- M. J. Genge and M. M. Grady. The fusion crusts of stony meteorites : Implications for the atmospheric reprocessing of extraterrestrial materials. *Meteoritics & Planetary Science*, 34(3) :341–356, 1999.
- M. J. Genge, M. M. Grady, and R. Hutchison. The textures and compositions of fine-grained antarctic micrometeorites : Implications for comparisons with meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23) :5149–5162, 1997.
- I. Gilmour. Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites. *Meteorites and Cosmochemical Processes*, pages 215–233, 2014.
- K.-H. Glassmeier, H. Boehnhardt, D. Koschny, E. Kührt, and I. Richter. The Rosetta mission : flying towards the origin of the solar system. *Space Science Reviews*, 128 (1-4) :1–21, 2007.
- M. Godard, G. Féraud, M. Chabot, Y. Carpentier, T. Pino, R. Brunetto, J. Duprat, C. Engrand, P. Bréchnac, L. d’Hendecourt, et al. Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues-effects of cosmic rays on the 3.4 μm interstellar absorption band. *Astronomy & Astrophysics*, 529 :A146, 2011.
- M. Gounelle. The asteroid–comet continuum : In search of lost primitivity. *Elements*, 7(1) :29–34, 2011.
- M. Gounelle, A. Morbidelli, P. A. Bland, P. Spurny, E. D. Young, and M. Sephton. Meteorites from the outer solar system. *The solar system beyond Neptune*, pages 525–541, 2008.
- A. Greshake, W. Kloeck, P. Arndt, M. Maetz, G. J. Flynn, S. Bajt, and A. Bischoff. Heating experiments simulating atmospheric entry heating of micrometeorites : Clues to their parent body sources. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(2) : 267–290, 1998.
- F. Grossemy. *Des grains cométaires en laboratoire : premiers résultats de la mission Stardust*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2008.
- I. Halliday, A. T. Blackwell, and A. A. Griffin. The frequency of meteorite falls on the earth. *Science*, 223(4643) :1405–1407, 1984.

- I. Halliday, A. T. Blackwell, and A. A. Griffin. The flux of meteorites on the earth's surface. *Meteoritics*, 24(3) :173–178, 1989.
- K. D. Hargrove, M. S. Kelley, H. Campins, J. Licandro, and J. Emery. Asteroids (65) cybele,(107) camilla and (121) hermione : Infrared spectral diversity among the cybeles. *Icarus*, 221(1) :453–455, 2012.
- K. D. Hargrove, J. P. Emery, H. Campins, and M. S. Kelley. Asteroid (90) Antiope : Another icy member of the Themis family? *Icarus*, 254 :150–156, 2015.
- D. E. Harker, D. H. Wooden, C. E. Woodward, and C. M. Lisse. Erratum :“grain properties of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)”(apj, 580, 579 [2002]). *The Astrophysical Journal*, 615(2) :1081, 2004.
- P. Hartogh, D. C. Lis, D. Bockelée-Morvan, M. de Val-Borro, N. Biver, M. Küppers, M. Emprechtinger, E. A. Bergin, J. Crovisier, M. Rengel, et al. Ocean-like water in the jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, 478(7368) :218, 2011.
- H. H. Hsieh. Asteroid–comet continuum objects in the solar system. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 375(2097) :20160259, 2017.
- H. H. Hsieh and D. Jewitt. A population of comets in the main asteroid belt. *Science*, 312(5773) :561–563, 2006.
- H. H. Hsieh, B. Yang, N. Haghighipour, H. M. Kaluna, A. Fitzsimmons, L. Denneau, B. Novaković, R. Jedicke, R. J. Wainscoat, J. D. Armstrong, et al. Discovery of main-belt comet P/2006 VW139 by Ppan-STARRS1. *The Astrophysical Journal Letters*, 748(1) :L15, 2012.
- G. R. Huss and R. S. Lewis. Noble gases in presolar diamonds ii : Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics*, 29(6) :811–829, 1994.
- H. A. Ishii, J. P. Bradley, Z. R. Dai, M. Chi, A. T. Kearsley, M. J. Burchell, N. D. Browning, and F. Molster. Comparison of comet 81P/Wild 2 dust with interplanetary dust from comets. *Science*, 319(5862) :447–450, 2008.
- E. K. Jessberger, A. Christoforidis, and J. Kissel. Aspects of the major element composition of halley's dust. *Nature*, 332(6166) :691, 1988.
- C. A. Johnson and M. Prinz. Carbonate compositions in CM and CI chondrites and implications for aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(12) : 2843–2852, 1993.
- Y. Kebukawa, C. M. Alexander, and G. D. Cody. Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12) :3530–3541, 2011.
- L. P. Keller, K. L. Thomas, and D. S. McKay. An interplanetary dust particle with links to CI chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, 56(3) :1409–1412, 1992.

- L. P. Keller, K. L. Thomas, and D. S. McKay. Carbon in primitive interplanetary dust particles. In *AIP Conference Proceedings*, volume 310, pages 159–164. AIP, 1994.
- J. Kerridge. Mineralogy and genesis of the carbonaceous meteorites. Technical report, Birkbeck Coll., London, 1968.
- J. F. Kerridge. Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8) :1707–1714, 1985.
- J. Kissel, D. Brownlee, K. Büchler, B. Clark, H. Fechtig, E. Grün, K. Hornung, E. Igenbergs, E. Jessberger, F. Krueger, et al. Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature*, 321(6067) :336–337, 1986.
- C. Koike and A. Tsuchiyama. Simulation and alteration for amorphous silicates with very broad bands in infrared spectra. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 255(2) :248–254, 1992.
- M. Krebsz, A. Garenne, E. Quirico, L. Bonal, P. Beck, V. Vuitton, R. Thissen, L. Flandinet, B. Schmitt, and A. Kereszturi. New insights into the composition of wax-like materials in chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 76, 2013.
- A. N. Krot, K. Keil, C. A. Goodrich, E. R. D. Scott, and M. K. Weisberg. Classification of Meteorites. *Treatise on Geochemistry*, 1 :711, Dec. 2003.
- G. Kurat, C. Koeberl, T. Presper, F. Brandstätter, and M. Maurette. Petrology and geochemistry of antarctic micrometeorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (18) :3879–3904, 1994.
- L. Lanci and D. V. Kent. Meteoric smoke fallout revealed by superparamagnetism in Greenland ice. *Geophysical Research Letters*, 33(13), 2006.
- C. Lantz, R. Brunetto, M. Barucci, E. Dartois, J. Duprat, C. Engrand, M. Godard, D. Ledu, and E. Quirico. Ion irradiation of the Murchison meteorite : Visible to mid-infrared spectroscopic results. *Astronomy & Astrophysics*, 577 :A41, 2015.
- D. Lauretta, S. Balram-Knutson, E. Beshore, W. Boynton, C. D. d’Aubigny, D. DellaGiustina, H. Enos, D. Golish, C. Hergenrother, E. Howell, et al. OSIRIS-REx : sample return from asteroid (101955) Bennu. *Space Science Reviews*, 212(1-2) : 925–984, 2017.
- P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, and F. Cruege. Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22(4-5) :375–385, 1984.
- H. F. Levison, W. F. Bottke, M. Gounelle, A. Morbidelli, D. Nesvorný, and K. Tsiganis. Contamination of the asteroid belt by primordial trans-neptunian objects. *Nature*, 460(7253) :364, 2009.

- J. Licandro, H. Campins, M. Kelley, K. Hargrove, N. Pinilla-Alonso, D. Cruikshank, A. Rivkin, and J. Emery. (65) cybele : detection of small silicate grains, water-ice, and organics. *Astronomy & Astrophysics*, 525 :A34, 2011.
- K. Lodders. Solar system abundances of the elements. In *Principles and perspectives in cosmochemistry*, pages 379–417. Springer, 2010.
- S. Love and D. Brownlee. Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the earth’s atmosphere. *Icarus*, 89(1) :26–43, 1991.
- S. Love and D. Brownlee. A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust. *Science*, 262(5133) :550–553, 1993.
- F. Marchis, J. Enriquez, J. Emery, M. Mueller, M. Baek, J. Pollock, M. Assafin, R. V. Martins, J. Berthier, F. Vachier, et al. Multiple asteroid systems : Dimensions and thermal properties from Spitzer Space Telescope and ground-based observations. *Icarus*, 221(2) :1130–1161, 2012.
- M. Marsset, P. Vernazza, M. Birlan, F. DeMeo, R. Binzel, C. Dumas, J. Milli, and M. Popescu. Compositional characterisation of the Themis family. *Astronomy & Astrophysics*, 586 :A15, 2016.
- G. Matrajt, J. Borg, P. Raynal, Z. Djouadi, L. d’Hendecourt, G. Flynn, and D. Deboffe. FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite : Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the Diffuse Interstellar Medium. *Astronomy & Astrophysics*, 416(3) :983–990, 2004.
- G. Matrajt, G. M. Caro, E. Dartois, L. d’Hendecourt, D. Deboffe, and J. Borg. FTIR analysis of the organics in IDPs : Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *Astronomy & Astrophysics*, 433(3) :979–995, 2005.
- M. Matthews, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, and M. Endo. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B*, 59(10) :R6585, 1999.
- M. Maurette, C. Hammer, N. Reeh, D. Brownlee, and H. Thomsen. Placers of cosmic dust in the blue ice lakes of Greenland. *Science*, 233(4766) :869–872, 1986.
- M. Maurette, C. Jehanno, E. Robin, and C. Hammer. Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature*, 328 (6132) :699, 1987.
- M. Maurette, C. Olinger, M. C. Michel-Levy, G. Kurat, M. Pourchet, F. Brandstätter, and M. Bourot-Denise. A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of Antarctic blue ice. *Nature*, 351(6321) :44, 1991.
- K. D. McKeegan, J. Aléon, J. Bradley, D. Brownlee, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, S. Fallon, C. Floss, J. Gilmour, et al. Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science*, 314(5806) :1724–1728, 2006.

- H. Y. McSween Jr. Are carbonaceous chondrites primitive or processed? a review. *Reviews of Geophysics*, 17(5) :1059–1078, 1979.
- H. Y. McSween Jr and A. D. Patchen. Pyroxene thermobarometry in II-group chondrites and implications for parent body metamorphism. *Meteoritics*, 24(4) :219–226, 1989.
- S. Merouane. *Etude en laboratoire de grains extraterrestres et de leurs analogues de synthèse*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- S. Merouane, Z. Djouadi, and L. L. S. d’Hendecourt. Relations between aliphatics and silicate components in 12 stratospheric particles deduced from vibrational spectroscopy. *The Astrophysical Journal*, 780(2) :174, 2014.
- S. Messenger. Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature*, 404(6781) :968, 2000.
- R. Mewaldt, C. Cohen, G. Mason, D. Haggerty, and M. Desai. Long-term fluences of solar energetic particles from h to fe. In *The Composition of Matter*, pages 323–328. Springer, 2007.
- M. Mommert, J. L. Hora, A. W. Harris, W. T. Reach, J. P. Emery, C. A. Thomas, M. Mueller, D. P. Cruikshank, D. E. Trilling, M. Delbo, et al. The discovery of cometary activity in near-Earth asteroid (3552) Don Quixote. *The Astrophysical Journal*, 781(1) :25, 2014.
- T. Nakamura, N. Imae, I. Nakai, T. Noguchi, H. Yano, K. Terada, T. Murakami, T. Fukuoka, K.-I. Nogami, H. Ohashi, et al. Antarctic micrometeorites collected at the Dome Fuji Station. *Antarctic Meteorite Research*, 12 :183, 1999.
- T. Nakamura, T. Noguchi, T. Yada, Y. Nakamura, and N. Takaoka. Bulk mineralogy of individual micrometeorites determined by X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23) :4385–4397, 2001.
- T. Nakamura, T. Noguchi, A. Tsuchiyama, T. Ushikubo, N. T. Kita, J. W. Valley, M. E. Zolensky, Y. Kakazu, K. Sakamoto, E. Mashio, et al. Chondrulelike objects in short-period comet 81P/Wild 2. *Science*, 321(5896) :1664–1667, 2008.
- T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka, M. E. Zolensky, M. Kimura, A. Tsuchiyama, A. Nakato, T. Ogami, H. Ishida, M. Uesugi, et al. Itokawa dust particles : a direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. *Science*, 333(6046) :1113–1116, 2011.
- K. Nakamura-Messenger, S. J. Clemett, S. Messenger, and L. P. Keller. Experimental aqueous alteration of cometary dust. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(6) :843–856, 2011.
- R. J. Nemanich and S. Solin. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*, 20(2) :392, 1979.

- D. Nesvorný, P. Jenniskens, H. F. Levison, W. F. Bottke, D. Vokrouhlický, and M. Gounelle. Cometary origin of the zodiacal cloud and carbonaceous micrometeorites. implications for hot debris disks. *The Astrophysical Journal*, 713(2) :816, 2010.
- K. Nishiizumi, J. Arnold, D. Fink, J. Klein, R. Middleton, D. Brownlee, and M. Maurette. Exposure history of individual cosmic particles. *Earth and Planetary Science Letters*, 104(2-4) :315–324, 1991.
- K. Nishiizumi, J. R. Arnold, D. E. Brownlee, M. W. Caffee, R. C. Finkel, and R. P. Harvey. Beryllium-10 and aluminum-26 in individual cosmic spherules from Antarctica. *Meteoritics*, 30 :728, Nov. 1995.
- T. Noguchi, T. Nakamura, and W. Nozaki. Mineralogy of phyllosilicate-rich micrometeorites and comparison with Tagish Lake and Sayama meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(2) :229–246, 2002.
- C. T. Olinger, M. Maurette, R. M. Walker, and C. M. Hohenberg. Neon measurements of individual Greenland sediment particles : Proof of an extraterrestrial origin and comparison with EDX and morphological analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 100(1-3) :77–93, 1990.
- F.-R. Orthous-Daunay. *Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2011.
- F.-R. Orthous-Daunay, E. Quirico, P. Beck, O. Brissaud, E. Dartois, T. Pino, and B. Schmitt. Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus*, 223(1) :534–543, 2013.
- J. J. Papike. *Planetary materials*, volume 36. Mineralogical Society of Amer, 1998.
- S. Pizzarello, G. Cooper, G. Flynn, D. Lauretta, and H. McSween. Meteorites and the early solar system ii. *Univ. Ariz. Press, Tucson*, page 625, 2006.
- I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, and L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227 : 1083–1086, 1998.
- M. S. Prasad, N. Rudraswami, and D. K. Panda. Micrometeorite flux on Earth during the last ~ 50,000 years. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 118 (11) :2381–2399, 2013.
- M. S. Prasad, N. Rudraswami, A. De Araujo, E. Babu, and T. Vijaya Kumar. Ordinary chondritic micrometeorites from the Indian Ocean. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(6) :1013–1031, 2015.
- E. Quirico, P.-I. Raynal, J. Borg, K. Demyk, E. Dartois, D. Aubert, T. A. D. Deboffle, and L. D’Hendecourt. The question of the 6.8 μm -band in the spectra of 5 IDPs. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 31, 2000.

- E. Quirico, P.-I. Raynal, and M. Bourot-Denise. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(5) :795–811, 2003.
- E. Quirico, J.-N. Rouzaud, L. Bonal, and G. Montagnac. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy : Progress and problems. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10) :2368–2377, 2005.
- E. Quirico, G. Montagnac, J.-N. Rouzaud, L. Bonal, M. Bourot-Denise, S. Duber, and B. Reynard. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1-2) :185–193, 2009.
- E. Quirico, F.-R. Orthous-Daunay, P. Beck, L. Bonal, R. Brunetto, E. Dartois, T. Pino, G. Montagnac, J.-N. Rouzaud, C. Engrand, et al. Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites : New clues, new questions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136 :80–99, 2014.
- E. Quirico, L. Moroz, B. Schmitt, G. Arnold, M. Faure, P. Beck, L. Bonal, M. Ciarniello, F. Capaccioni, G. Filacchione, et al. Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko : Insights from the VIR-TIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus*, 272 :32–47, 2016.
- P. Raynal, E. Quirico, J. Borg, D. Deboffle, P. Dumas, L. d’Hendecourt, J.-P. Bibring, and Y. Langevin. Synchrotron infrared microscopy of micron-sized extraterrestrial grains. *Planetary and Space Science*, 48(12-14) :1329–1339, 2000.
- H. Robertson. Dynamical effects of radiation in the solar system. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 97 :423, 1937.
- P. Rochette, L. Folco, C. Suavet, M. Van Ginneken, J. Gattacceca, N. Perchiazzi, R. Braucher, and R. Harvey. Micrometeorites from the transantarctic mountains. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47) :18206–18211, 2008.
- A. Rotundi, G. Baratta, J. Borg, J. Brucato, H. Busemann, L. Colangeli, L. d’Hendecourt, Z. Djouadi, G. Ferrini, I. Franchi, et al. Combined micro-Raman, micro-infrared, and field emission scanning electron microscope analyses of comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1-2) :367–397, 2008.
- J. W. Salisbury and N. Vergo. *Infrared (2.1-25 um) spectra of minerals*. Johns Hopkins University Press, 1991.
- S. A. Sandford and R. M. Walker. Laboratory infrared transmission spectra of individual interplanetary dust particles from 2.5 to 25 microns. *The Astrophysical Journal*, 291 :838–851, 1985.
- E. R. Scott, S. G. Love, and A. N. Krot. 10 : Formation of chondrules and chondrites in the protoplanetary nebula. *Chondrules and the protoplanetary disk*, page 87, 1996.

- D. Sears, J. Grossman, C. Melcher, L. Ross, and A. Mills. Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, 287(5785) :791–795, 1980.
- M. Sephton, P. Bland, C. Pillinger, and I. Gilmour. The preservation state of organic matter in meteorites from Antarctica. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(5) : 747–754, 2004.
- N. Starkey, I. Franchi, and C. Alexander. A Raman spectroscopic study of organic matter in interplanetary dust particles and meteorites using multiple wavelength laser excitation. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(10) :1800–1822, 2013.
- N. Starkey, I. Franchi, and M. Lee. Isotopic diversity in interplanetary dust particles and preservation of extreme 16o-depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142 :115–131, 2014.
- K. M. Strom, S. E. Strom, S. Edwards, S. Cabrit, and M. F. Skrutskie. Circumstellar material associated with solar-type pre-main-sequence stars-A possible constraint on the timescale for planet building. *The Astronomical Journal*, 97 :1451–1470, 1989.
- C. Suavet, A. Alexandre, I. A. Franchi, J. Gattacceca, C. Sonzogni, R. C. Greenwood, L. Folco, and P. Rochette. Identification of the parent bodies of micrometeorites with high-precision oxygen isotope ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4) :313–320, 2010.
- C. Suavet, C. Cordier, P. Rochette, L. Folco, J. Gattacceca, C. Sonzogni, and D. Damphoffer. Ordinary chondrite-related giant ($> 800 \mu\text{m}$) cosmic spherules from the Transantarctic Mountains, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20) :6200–6210, 2011.
- D. Takir and J. P. Emery. Outer main belt asteroids : Identification and distribution of four 3- μm spectral groups. *Icarus*, 219(2) :641–654, 2012.
- D. Takir, J. P. Emery, H. Y. Mcsween, C. A. Hibbitts, R. N. Clark, N. Pearson, and A. Wang. Nature and degree of aqueous alteration in CM and CI carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(9) :1618–1637, 2013.
- S. Taylor, J. H. Lever, and R. P. Harvey. Accretion rate of cosmic spherules measured at the south pole. *Nature*, 392(6679) :899, 1998.
- S. Taylor, J. Delaney, P. Ma, G. Herzog, C. Engrand, et al. Isotopic fractionation of iron, potassium, and oxygen in stony cosmic spherules : Implications for heating histories and sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10) :2647–2662, 2005.
- K. Tomeoka and P. R. Buseck. Matrix mineralogy of the orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6) :1627–1640, 1988.
- E. Tonui, M. Zolensky, T. Hiroi, T. Nakamura, M. E. Lipschutz, M.-S. Wang, and K. Okudaira. Petrographic, chemical and spectroscopic evidence for thermal metamorphism in carbonaceous chondrites I : CI and CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126 :284–306, 2014.

- A. Toppani and G. Libourel. Factors controlling compositions of cosmic spinels : Application to atmospheric entry conditions of meteoritic materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23) :4621–4638, 2003.
- A. Toppani, G. Libourel, C. Engrand, and M. Maurette. Experimental simulation of atmospheric entry of micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(10) : 1377–1396, 2001.
- A. Tsuchiyama. Asteroid Itokawa a source of ordinary chondrites and a laboratory for surface processes. *Elements*, 10(1) :45–50, 2014.
- F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130, 1970.
- I. G. Usoskin, K. Alanko-Huotari, G. A. Kovaltsov, and K. Mursula. Heliospheric modulation of cosmic rays : Monthly reconstruction for 1951–2004. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 110(A12), 2005.
- M. Van Ginneken, L. Folco, C. Cordier, and P. Rochette. Chondritic micrometeorites from the Transantarctic Mountains. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(2) :228–247, 2012.
- M. Van Ginneken, J. Gattacceca, P. Rochette, C. Sonzogni, A. Alexandre, V. Vidal, and M. Genge. The parent body controls on cosmic spherule texture : Evidence from the oxygen isotopic compositions of large micrometeorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212 :196–210, 2017.
- W. Van Schmus and J. A. Wood. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5) :747–765, 1967.
- P. Vernazza, M. Marsset, P. Beck, R. Binzel, M. Birlan, R. Brunetto, F. Demeo, Z. Djouadi, C. Dumas, S. Merouane, et al. Interplanetary dust particles as samples of icy asteroids. *The Astrophysical Journal*, 806(2) :204, 2015.
- P. Vernazza, J. Castillo-Rogez, P. Beck, J. Emery, R. Brunetto, M. Delbo, M. Marsset, F. Marchis, O. Groussin, B. Zanda, et al. Different origins or different evolutions ? decoding the spectral diversity among C-type asteroids. *The Astronomical Journal*, 153(2) :72, 2017.
- W. Webber and S. Yushak. A measurement of the energy spectra and relative abundance of the cosmic-ray H and He isotopes over a broad energy range. *The Astrophysical Journal*, 275 :391–404, 1983.
- S. Weidenschilling. Dust to planetesimals : Settling and coagulation in the solar nebula. *Icarus*, 44(1) :172–189, 1980.
- F. L. Whipple. The theory of micro-meteorites part i. in an isothermal atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 36(12) :687–695, 1950.
- F. L. Whipple. The theory of micro-meteorites part ii. in heterothermal atmospheres. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 37(1) :19–30, 1951.

- D. H. Wooden, C. E. Woodward, and D. E. Harker. Discovery of crystalline silicates in comet C/2001 Q4 (NEAT). *The Astrophysical Journal Letters*, 612(1) :L77, 2004.
- B. Wopenka and J. D. Pasteris. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite; applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American mineralogist*, 78(5-6) :533–557, 1993.
- T. Yada, T. Nakamura, T. Noguchi, N. Matsumoto, M. Kusakabe, H. Hiyagon, T. Ushikubo, N. Sugiura, H. Kojima, and N. Takaoka. Oxygen isotopic and chemical compositions of cosmic spherules collected from the Antarctic ice sheet : Implications for their precursor materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24) :5789–5804, 2005.
- T. Yada, A. Fujimura, M. Abe, T. Nakamura, T. Noguchi, R. Okazaki, K. Nagao, Y. Ishibashi, K. Shirai, M. E. Zolensky, et al. Hayabusa-returned sample curation in the planetary material sample curation facility of JAXA. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(2) :135–153, 2014.
- M. Yesiltas and Y. Kebukawa. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(3) :584–595, 2016.
- M. Zolensky and H. Y. McSween Jr. Aqueous alteration. *Meteorites and the early solar system*, pages 114–143, 1988.
- M. Zolensky, R. Barrett, and L. Browning. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13) :3123–3148, 1993.
- M. E. Zolensky, T. J. Zega, H. Yano, S. Wirick, A. J. Westphal, M. K. Weisberg, I. Weber, J. L. Warren, M. A. Velbel, A. Tsuchiyama, et al. Mineralogy and petrology of comet 81P/Wild 2 nucleus samples. *Science*, 314(5806) :1735–1739, 2006.