



HAL
open science

Conditions redox de formation des chondres et de leurs précurseurs

Nicolas Schnuriger

► **To cite this version:**

Nicolas Schnuriger. Conditions redox de formation des chondres et de leurs précurseurs. Géochimie. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0047 . tel-04342507

HAL Id: tel-04342507

<https://theses.hal.science/tel-04342507>

Submitted on 13 Dec 2023

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale SIRENa

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Thèse de Doctorat

Présentée et soutenue publiquement le 14 mars 2023 pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE (mention Géosciences), par

Nicolas SCHNURIGER

Sous la direction de Dr. Yves MARROCCHI et Dr. Camile CARTIER

Conditions redox de formation des chondres et de leurs précurseurs

Membres du jury :

| | | |
|----------------------------|-----------------------|--|
| Directeurs de thèse | Dr. Yves MARROCCHI | Directeur de Recherche Université de Lorraine, CRPG, CNRS (Nancy – France) |
| | Dr. Camille CARTIER | Maître de Conférences Université de Lorraine, CRPG, CNRS (Nancy – France) |
| Rapporteurs | Dr. Vinciane DEBAILLE | <i>Présidente du jury</i> Maître de Recherche FNRS, Université Libre de Bruxelles (Bruxelles – Belgique) |
| | Dr. Mathieu ROSKOSZ | Professeur Sorbonne Université, IMPMC, MNHN (Paris – France) |
| Examineurs | Dr. Celia DALOU | Chargée de Recherche Université de Lorraine, CRPG, CNRS (Nancy – France) |
| | Dr. Emmanuel JACQUET | Maître de Conférences Sorbonne Université, IMPMC, MNHN (Paris – France) |
| Membre invité | Dr. Johan VILLENEUVE | Ingénieur de Recherche Université de Lorraine, CRPG, CNRS (Nancy – France) |

*A mes parents,
A mon frère
A Emma.*

Remerciements

Si on m'avait dit que j'aurais le syndrome de la page blanche pour mes remerciements... Franchement... Alors, autant commencer par le plus simple : nous y voilà, après presque 4 ans, la fin de cette thèse et un titre de docteur. Quelle aventure ! Ou plutôt : quelles aventures ! Plus d'imprévus que de prévus, mais c'est ce qui a fait le sel de ces années. Si les pages de ce manuscrit en racontent que la partie scientifique, les remerciements en raconteront un peu la partie humaine. Alors... Commençons ?

Les premières lignes sont bien entendu pour Yves Marrocchi. Homme aux multiples casquettes : directeur de thèse (bien entendu), responsable de thème Cosmo (ou PlaCo ?), oreille attentive pour les problèmes de ses thésards (au nombre de 4 ces derniers mois, comment fait-il ?) et des autres (là aussi un certain nombre), co-directeur du labo. La légende raconte qu'il lui arrive même de se reposer !.. *Du coup*, merci pour tout. Je n'en serais pas là aujourd'hui, tu m'as convaincu à continuer et à aller jusqu'au bout, tout en me prodiguant moult conseils. Et je me souviens que tu m'avais dit au début de cette aventure que tu m'y emmènerais jusqu'au bout, ça a été le cas. Merci pour tout !

Merci également à Johan Villeneuve ! Si ma thèse a pu se faire c'est en se greffant à son projet de recherche ^^ Merci pour les discussions (scientifiques ou non) et merci à ta petite Alix qui est née avec un peu d'avance, entraînant le ~~retard~~ *décalage* de l'écriture de mon papier (heureusement qu'elle est adorable !).

Merci aux membres de mon jury : Vincianne Debaille, Celia Dalou, Mathieu Roskosz et Emmanuel Jacquet. Merci d'avoir lu mon manuscrit (déjà) et merci pour vos retours constructifs, malgré la pression ça a été un agréable moment d'échanger avec vous !

... Vient maintenant la partie dédiée aux membres du labo... Pleins de gens adorables, des conversations hyper intéressantes qui, dans un ensemble, ont permis d'avoir un environnement de travail des plus agréables.

Pour bien commencer avec les personnes du labo : Merci à Cécile Deligny, qui n'est donc plus au labo :D Petit ange parti trop tôt, mais dont les conversations pleines de sens (non) continuent, même de loin. Je serais toujours partant pour aller manger un petit ramen avec toi (tant que je ne fais PAS le trajet à tes côtés). Tant qu'on y est, continuons avec le reste du bureau : *Dr. Strange* hum... Valentin Casola et Audrey (du-même-nom), vous êtes adorables, c'est tout ;-) Julien *Jazote* Boulliung aussi, qui a participé à l'ambiance du bureau et du labo ! Et enfin Arbia qui a rejoint ce bureau plus tard, mais qui en a fait partie intégrante ! Et maintenant que tu as aussi fini, tu vas pouvoir profiter du temps avec Sugar (c'est le chat).

Bien entendu, je me dois de remercier tous les autres thésards, menés par le chevelu Dorian Thomassin (faudra faire quelque chose pour ces cheveux à force...) et Nico-Granite (avec moins de cheveux) : Carolina, Yujin, Marie, Ayoub, Marius, Aswin, Yafet, Etienne, Baptiste, Sarah, Julien, Julie, Lisa et Aurore. Discuter avec vous tous, surtout à la cafet (oups ...), aura merveilleusement accompagné ces années, si seulement le café avait été de meilleure qualité (ou mieux dosé) ! En parlant de café : merci à François Faure pour toutes ces discussions autour d'une tasse ! Je crois que le principal sujet de nos discussions aura été le tram de Nancy (comment le louper, en même temps), mais il y aura

eu tout de même quelques sujets scientifiques abordés particulièrement intéressants. Merci également à tous les autres chercheurs et membres du labo au sens large avec qui j'ai pu discuter : Evelyn Füre, Laurent *Tix* Tissandier, Delphine Lequin, Nordine Bouden, Lydéric France, Christophe Cloquet, Simon Couzinié, Etienne Deloule, Mary Ford, Bernard Marty, Laurette Piani... et ceux que j'ai oublié ^^

Un immense merci à toute l'équipe administrative, sans qui ce labo ne pourrait juste pas tourner : Aurélie, Catherine, Christelle et Joelle. Merci également à Mickael pour tout le travail que tu fais du côté informatique, et à Bruno pour garder ce labo en état.

Aller c'est bientôt la fin... Merci à Blandine Godet, nouvelle thésarde (et gestionnaire des cagnottes) qui s'est fait une place parmi nous en toute délicatesse (à grands coups de tofu et de recettes vegan, mais elles sont bonnes, donc je ne peux rien dire). Plus sérieusement, merci à toi pour tout ce que tu es, tout ce que tu as déjà fait parmi nous, et merci d'être mon amie (et j'espère pour encore longtemps !). Maintenant, continue sur ta lancée au labo, il y a encore plein de personnes à nourrir avec tes chocolats ! ;-)

Une pensée émue pour l'équipe lunaire de ce labo : Sylvain, Marine, Gen, Clarisse. Juste papoter avec vous m'a permis de garder un pied sur la Lune, et rien que pour ça : merci ! Et si tout cela a été possible, c'est grâce à *l'incroyable* Jessica Flahaut. Merci à toi : tu m'as donné l'envie de faire de la recherche alors qu'on était tous les deux un peu perdu à Toulouse, tu m'as permis de publier mon premier article (je vous conseille d'ailleurs la lecture de l'annexe F de ce manuscrit...), tu m'as fait venir à Nancy, tu as entretenu mon probable diabète au cours de cette thèse en me lançant bonbons/chocolats/viennoiseries (ou quand je venais t'en piquer) et tu m'as aidé à garder le moral. Merci pour tout !

Bon, soyons encore un peu sérieux : à Gabriel ANGEL Pinto ! The office is a little too empty now... I will always remember our conversations, scientific but not only (with Carolina pretending not to be listening, and then laughing of the subject of our conversation... woupsi). You brought to Nancy not only your passion, but also your joy of living (and some maté!). I'm sure we will see us again, but in the meantime, I will think of you when I will be eating a *pain de raisin*.

Qui remercier d'autre... Ah bah oui : Maxime Piralla !... 4 ans qu'on se supporte ! En même temps deux thèses qui commencent sur des sujets proches, ça aurait été dommage de ne pas papoter ^^ Je ne vais pas faire comme toi et écrire 500 pages (*cadeau*), juste te remercier pour ces années, les discussions de geek et de sciences. Je suis certain que la suite s'annonce bien pour toi et que tu seras un grand chercheur, avec à tes côtés la grande Solène ! ;-)

Je m'éloigne un peu du labo (et de mon objectif de faire deux pages de remerciements), pour remercier ceux qui me suivent depuis longtemps. Merci à Marion R. (trrrrès longtemps) et Julien D. qui ont fait le trajet pour suivre ma soutenance alors qu'ils n'allaient rien y comprendre ! Fiers représentants (ne m'en veuillez pas, je vais faire un tir groupé, zêtes nombreux) de mes *herblaysiens* ! Je vais pouvoir vous rendre fous avec mes cailloux maintenant. Et je ne vais pas oublier ceux qui ont bien voulu de moi lors de mon tour de France : Sarah C., Pitou, Xixi et les toulousaings, Alice M., Aurore C. J'en

profite d'être loin pour remercier toute ma famille et belle famille qui m'a envoyé pleins de zonzondes positives !

Je n'oublierais quand même pas mes *géologues* : Val, Flo, François, Laura et Marion. Vous m'avez rencontré alors que j'étais bien différent (capillairement), et vous avez bien voulu de moi. Puis vous êtes restés toutes ces années, merci <3

Je n'allais pas, bien entendu, oublier mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes pérégrinations et mes folies, incluant (liste non exhaustive) : des études de géologie à Paris, de physique à Toulouse, *aller* à Toulouse, aller à Nancy faire une thèse en cosmo sur des cailloux de l'espace... Vous m'avez toujours soutenu et vous m'avez répété que vous êtes fiers de moi. Merci mille fois.

Et aussi mon Grand Frère, Martin. Je ne sais pas si tu t'en es rendu compte, mais si j'en suis là c'est aussi grâce à toi. Tu as toujours été à l'écoute (sauf quand on geek et là faut se concentrer !), à me poser des questions pour que je ne fasse pas d'erreurs, à me pousser en avant.

Les derniers mots vont pour Emma. Voilà plus de 6 ans qu'on avance ensemble côte à côte, main dans la main. Au début de cette thèse nous avons adopté notre petite Pandore, qui a depuis ruiné notre sommeil, mais embelli nos vies. Je ne l'aurais pas fait sans toi. Et c'est pareil pour la thèse : elle a été une partie de nous, prenant parfois trop de place dans notre vie. Si j'ai pu en voir la fin, c'est parce que tu m'as encouragé, soutenu quand ça n'allait pas (et ça a été le cas plus d'une fois !) et toujours rappelé que j'en étais capable. Merci pour ce que tu es, qui tu es, ce que tu as apporté dans ma vie et pour les longues années que nous avons devant nous.



Si vous en êtes là, bravo ! C'est fini.
Pour de bon, les derniers mots que j'ai écrits
pour cette thèse.

Merci

Résumé

Les chondres sont de petites sphérules silicatées ignées, ubiquiste parmi les météorites primitives et dont la formation reste toujours mal comprise. La nature du matériel précurseur, aussi bien que l'origine du gaz en interaction avec le chondre en formation dont l'objet d'un intense débat. Via l'étude minéralogique, chimique et isotopique de plusieurs chondres au sein de différentes météorites, cette thèse essaiera de tracer l'origine du précurseur des chondres, ainsi que de contraindre l'environnement de formation des chondres. Dans un premier temps, les résultats n'indiquent pas de lien de filiation entre les inclusions réfractaires et les chondres contenant des spinelles, la composition chimiques et en isotopes de l'oxygène ($\delta^{17,18}\text{O}$) de ces minéraux différant dans les deux types d'objets. Ces résultats démontrent que les spinelles et les olivines sont co-magmatiques. A ce titre, il a été possible de contraindre l'histoire thermique des chondres grâce à un géothermomètre basé sur le partage de l'Al entre ces deux minéraux. Il semble que les chondres ont subi un refroidissement non-linéaire, avec une température moyenne de cristallisation des assemblages olivine-spinelle autour de 1470°C. Par la suite, des mesures en éléments traces, notamment les Terres Rares, n'ont pas permis de mettre en évidence de liens entre les olivines de chondres et celles d'inclusions réfractaires. Bien que cela n'ajoute pas d'arguments à l'hypothèse d'un recyclage d'AOAs en chondre, d'autres arguments laissent supposer que cette hypothèse reste la plus robuste. Enfin, le dernier volet de cette thèse s'est appliqué à contraindre l'environnement de formation des chondres. L'utilisation d'oxybaromètres basés sur le partage du V et du Cr entre les minéraux des chondres et la mésostase indiquent que ces derniers se sont formés dans des conditions très réductrices (IW-5), correspondant à un environnement nébulaire enrichi en poussière. Enfin, les mesures de valences du Ti, du V et du Cr dans des olivines reliques (enrichies en ^{16}O) et hôtes (appauvries en ^{16}O) indiquent également des environnements de formation réducteurs. Malgré la complexité des processus mis en jeu lors de la formation des chondres, les résultats de cette thèse suggèrent une formation des chondres dans un environnement réducteur, en accord avec les scénarios de formation nébulaire.

Abstract

Chondrules are small igneous silicate particles, ubiquitous among primitive meteorites yet their formation is still poorly understood. The precursor nature, as well as the origin of the gas in interaction with the chondrule in formation, is in the center of many debates. Using mineralogical, chemical and isotopic study of chondrules among several meteorites, this thesis will try to trace back the origin of the chondrule precursor, as well as constraining the environment of chondrules formation. In the first place, the results do not indicate any genetic link between the refractory inclusions and the chondrules, based on the discrepancies among the chemical and isotopic ($\delta^{17,18}\text{O}$) compositions. These results prove that the olivine and spinel are co-magmatic. On this basis, it has been possible to better constrain the thermal history of chondrules using a geothermometer based on the Al partitioning between the two minerals. It would appear that chondrules formed along a non-linear cooling path, with a crystallization temperature of the olivine-spinel assemblages around 1470 °C. Afterward, the measurements of trace elements, such as the Rare Earth Elements, did not highlighted any link between the olivine of chondrules and those within refractory inclusions. Even though this does not add new arguments toward a recycling of AOAs into chondrules, others point toward that this hypothesis is still the more reliable. Finally, the last section of this thesis focused on constraining the environment of formation of chondrules. Oxybarometers based on V and Cr partitioning between minerals in chondrules and the mesostasis suggest that chondrules formed under highly reducing conditions (IW-5), matching with a nebular environment enriched with dust. Moreover, XANES measurements of Ti, V and Cr valence in relict olivine (enriched in ^{16}O) and hosts (depleted in ^{16}O) point toward reducing environments of formation. Altogether, despite the complexity of the processes at stake during the formation of chondrules, the results of this thesis suggest a formation of chondrules under highly reducing conditions, in agreement with the nebular scenarios of chondrule formation.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction

| | | |
|--------|--|----|
| I. | La formation du système solaire | 3 |
| I.1. | La formation des étoiles et des systèmes stellaires | 3 |
| I.2. | La formation et l'évolution des premiers solides | 5 |
| II. | Les météorites..... | 8 |
| II.1. | Panel général des météorites | 8 |
| II.2. | Les météorites différenciées | 11 |
| II.3. | Les météorites primitives..... | 15 |
| II.4. | Les composants des météorites primitives..... | 25 |
| III. | Les modèles de formation des chondres..... | 35 |
| III.1. | Les modélisations astrophysiques pour les cosmochimistes..... | 36 |
| III.2. | Des modèles cosmochimistes pour les astrophysiciens | 40 |
| III.3. | Points communs et différences des modèles..... | 45 |
| IV. | Pourquoi et comment étudier les modèles de formation des chondres ?..... | 47 |
| IV.1. | L'héritage des précurseurs..... | 47 |
| IV.2. | Les conditions de formation..... | 48 |

Chapitre 2 : Matériels & Méthodes

| | | |
|--------|---|----|
| I. | Choix et préparation des échantillons..... | 54 |
| I.1. | Choix des échantillons | 54 |
| I.2. | Préparation des échantillons..... | 58 |
| II. | Microscopie à balayage | 60 |
| II.1. | Instrumentation | 60 |
| II.2. | Stratégie d'étude | 63 |
| III. | Microsonde électronique / Microsonde de Castaing..... | 66 |
| III.1. | Instrumentation | 66 |
| III.2. | Analyses | 68 |
| IV. | Sonde ionique..... | 70 |
| IV.1. | Principe..... | 70 |

| | | |
|-------|---|----|
| IV.2. | Instrumentation | 70 |
| IV.3. | Mesures des isotopes de l'oxygène..... | 78 |
| V. | Spectrométrie de masse par ablation laser | 82 |
| V.1. | Principe | 82 |
| V.2. | Instrumentation | 82 |
| V.3. | Mesures des éléments traces | 85 |
| VI. | Spectroscopie d'absorption par rayon X..... | 88 |
| VI.1. | Théorie | 89 |
| VI.2. | Instrumentation | 94 |
| VI.3. | Traitement des données | 98 |

Chapitre 3 : Les spinelles de chondre comme traceurs de l'héritage des précurseurs

| | | |
|------|---|-----|
| I. | Génèse du projet..... | 109 |
| II. | Résumé de l'article..... | 109 |
| III. | Spinel in CV chondrules: Investigating precursor legacy and chondrule thermal histories | 112 |
| IV. | Suite du projet | 135 |

Chapitre 4 : Les éléments traces comme marqueurs des processus de formation des chondres

| | | |
|--------|--|-----|
| I. | Introduction..... | 140 |
| II. | Méthodologie..... | 143 |
| III. | Résultats | 147 |
| III.1. | Les différences entre les olivines reliques et les olivines hôtes. | 147 |
| III.2. | Les différences entre les olivines hôtes et les grains d'olivine isolés..... | 155 |
| III.3. | Les différences entre les olivines hôtes et les enstatites..... | 159 |
| IV. | Conclusion..... | 165 |

Chapitre 5 : Les conditions redox des processus de formation des chondres

| | |
|---|-----|
| I. Pourquoi chercher le redox des processus de formation des chondres ?..... | 170 |
| II. Les oxybaromètres pour contraindre les mécanismes de formation des chondres | 172 |
| II.1. Matériel d'étude..... | 172 |
| II.2. Oxybarométrie..... | 173 |
| II.3. Discussion autour des oxybaromètres..... | 184 |
| III. Le redox des olivines reliques vu par le XANES..... | 187 |
| III.1. Génèse du projet..... | 187 |
| III.2. Matériel d'étude..... | 187 |
| III.3. Mesures XANES..... | 189 |
| III.4. Conclusion du XANES..... | 210 |

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

| | |
|-----------------------------------|-----|
| Conclusions et perspectives | 214 |
|-----------------------------------|-----|

| | |
|-------------------------|-----|
| Références | 224 |
|-------------------------|-----|

| | |
|----------------------|-----|
| Annexes | 244 |
|----------------------|-----|

| | |
|--|-----|
| Annexe A : A unified chronology of dust formation in the early solar system (<i>Piralla M., Villeneuve J., Schnuriger N., Bekaert D.V., Marrocchi Y., 2023</i>) | 245 |
| Annexe B : Tables des données EPMA et LA-ICP-MS..... | 249 |
| Annexe C : Graphiques associés aux données LA-ICP-MS..... | 268 |
| Annexe D : Tables des coefficients de partages minéral/liquide dans les chondres étudiés ... | 281 |
| Annexe E : Diagrammes d'Onuma..... | 288 |
| Annexe F : Long-lived volcanism expressed through mare infilling, domes and IMPs in the Arago region of the Moon (<i>Schnuriger N., Flahaut J., Martinot M., Chevrel S.D., 2020</i>)..... | 296 |
| Annexe G : Oxygen isotope systematics of chondrules in Rumuruti chondrites: conditions and genetic link with ordinary chondrites (<i>Regnault, M. Marrocchi Y., Piralla M Villeneuve J., Batanova V., Schnuriger N., Jacquet E., 2020</i>) | 332 |

Chapitre 1 : Introduction

Table des matières – Chapitre 1

| | | |
|--------|--|----|
| I. | La formation du système solaire | 3 |
| I.1. | La formation des étoiles et des systèmes stellaires | 3 |
| I.2. | La formation et l'évolution des premiers solides | 5 |
| II. | Les météorites..... | 8 |
| II.1. | Panel général des météorites | 8 |
| II.2. | Les météorites différenciées | 11 |
| II.3. | Les météorites primitives..... | 15 |
| II.4. | Les composants des météorites primitives..... | 25 |
| III. | Les modèles de formation des chondres..... | 35 |
| III.1. | Les modélisations astrophysiques pour les cosmochimistes..... | 36 |
| III.2. | Des modèles cosmochimistes pour les astrophysiciens | 40 |
| III.3. | Points communs et différences des modèles..... | 45 |
| IV. | Pourquoi et comment étudier les modèles de formation des chondres ?..... | 47 |
| IV.1. | L'héritage des précurseurs..... | 47 |
| IV.2. | Les conditions de formation..... | 48 |

I. La formation du système solaire

I.1. La formation des étoiles et des systèmes stellaires

Afin de comprendre comment notre système solaire s'est formé et a évolué lors des premiers millions d'années de son existence, on ne peut que lever les yeux vers le ciel et s'inspirer de ce que l'on voit dans le ciel lointain. Bien que nos yeux nous permettent déjà d'observer les merveilles du ciel nocturne, ils sont un peu faibles pour observer d'autres systèmes stellaires ou même les lieux de naissance des étoiles. Cependant, l'Homme, dans toute sa curiosité, a réussi à outrepasser ses limites en créant de magnifiques instruments :

- qu'ils soient sur Terre tels que l'ALMA (*Atacama Large Millimeter Array*, observant dans le domaine des fréquences radio des galaxies lointaines ainsi que les formations d'étoiles et de planètes) ou le VLT (*Very Large Telescope*, observant dans le domaine du visible et du proche infrarouge les régions de formation stellaire ou d'autre système stellaires);
- ou dans l'espace comme le bien connu Hubble (observation de l'ultraviolet à l'infrarouge proche, ayant observé entre autres les galaxies proches et lointaines ou encore le milieu intergalactique) et son nouveau "petit" frère JWST (*James Webb Space Telescope*, observant du visible à l'infrarouge moyen et devant observer la formation des premières galaxies et leurs évolutions, ainsi que l'évolution des systèmes stellaires jusqu'à l'étude d'exoplanètes), fraîchement installé sur son orbite et qui nous a déjà ravi de magnifiques images.

Toutes les images acquises par ces instruments ont permis d'émerveiller le grand public, mais surtout de ravir le scientifique avide de connaissances. C'est en s'attardant sur l'une des images prises par le JWST que l'on peut commencer à raconter notre histoire :



Figure 1-1 : Nébuleuse de la Carène - région NGC 3324. C'est l'une des premières images prise par le télescope spatial James Webb dans le proche infra-rouge. Un groupe d'étoiles en dehors du cadre de cette image émet un rayonnement UV intense et de puissants vents solaires, responsables de la forme du front de poussière et de gaz. Cette perturbation entraîne à son tour le processus permettant la formation d'une nouvelle génération d'étoiles.

Cette image (Figure 1-1) représente un fragment de la nébuleuse de la Carène qui est une région de formation d'étoiles. Les formes nébuleuses oranges composant cette image sont en réalité des nuages moléculaires, composés de gaz (principalement dihydrogène - H_2 - et hélium - He -), de poussières et de molécules organiques relativement simples (PAH - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, molécules de carbone et d'hydrogène en cycles aromatiques). Ces nuages voguent dans le milieu interstellaire à de faibles températures (10 à 50 K) et s'étendent sur d'incroyables distances (de quelques à plusieurs centaines d'années-lumière), et sont ainsi constitués d'importantes quantités de gaz, pouvant aller de 10^2 à 10^8 masses solaires (M_{\odot}). Ces nuages ne peuvent pas évoluer pendant de longues périodes, du fait d'un équilibre fragile entre la pression interne du nuage, sa force centrifuge et le champ magnétique environnant. Cependant, une perturbation extérieure, telle que l'explosion d'une supernova "proche" ou le passage du nuage dans une région du milieu interstellaire un peu plus dense, va suffire à briser cet équilibre.

Dans ces conditions, si la masse du nuage dépasse une masse critique (la masse de Jeans), la gravité va prendre le dessus dans cet équilibre et le nuage commencera à se contracter. Si la masse du nuage en contraction est suffisamment grande, celui-ci va se contracter en plusieurs zones qui vont se dissocier de l'enveloppe du nuage. Chaque zone va atteindre un équilibre hydrostatique et sa surface sera opaque à ses propres radiations, entraînant une augmentation de sa température et de sa pression : c'est la formation d'une protoétoile. L'enveloppe, quant à elle, va nourrir continuellement les nouvelles étoiles et s'effondrer lentement.

C'est lors de l'effondrement de cette enveloppe qu'il va se former deux nouvelles structures : dans un premier temps, un disque de gaz et de poussière en rotation autour de la protoétoile, puis des jets bipolaires émis à ses pôles afin de conserver le moment angulaire. Ce sont toutefois les événements qui vont se produire dans ce disque qui vont retenir notre attention.

Le disque en rotation va alors subir deux effets distincts. Du fait de la conservation du moment cinétique, le disque va subir un étalement visqueux vers l'extérieur du système, provoquant un agrandissement du disque pouvant alors atteindre plusieurs centaines d'unités astronomiques ($1 \text{ UA} = 150 \times 10^6 \text{ km} = \text{distance moyenne Terre-Soleil}$; Hueso and Guillot, 2005). En parallèle de cet étalement, les poussières du disque vont se découpler du gaz environnant, générant des forces de traînée et provoquant le ralentissement des solides. Ainsi, certaines poussières vont migrer vers l'étoile centrale.

I.2. La formation et l'évolution des premiers solides

Le disque circumstellaire proche de l'étoile est supposé atteindre des températures de l'ordre de quelques milliers de Kelvins. Ainsi, la matière est presque totalement vaporisée (à l'exception de quelques rares poussières, les grains présolaires, mais qui peuvent également avoir été incorporés plus tardivement; Zinner, 2014) et elle peut, en refroidissant, former par condensation différents minéraux. Différents calculs thermodynamiques proposent que les premiers objets à se former à partir d'un gaz nébulaire soient riches en éléments très réfractaires ($T_{c\ 50\%} > 1500 \text{ K}$, $T_{c\ 50\%}$ la température à laquelle 50% de l'élément est condensé [Lodders, 2003]) tels que le calcium et l'aluminium (Grossman & Clark, 1973 ; Yoneda & Grossman, 1995 ; Davis and Richter, 2003 ; Figure 1-2). Les minéraux ainsi formés sont du corindon (Al_2O_3), de l'hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$),

de la melilite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), de la perovskite (CaTiO_3) ou encore des spinelles (MgAl_2O_4), formant des assemblages que l'on retrouve dans les météorites primitives sous l'appellation CAIs (*Calcium-Aluminium rich Inclusions*) ou AOA (*Ameboid Olivine Aggregates*).

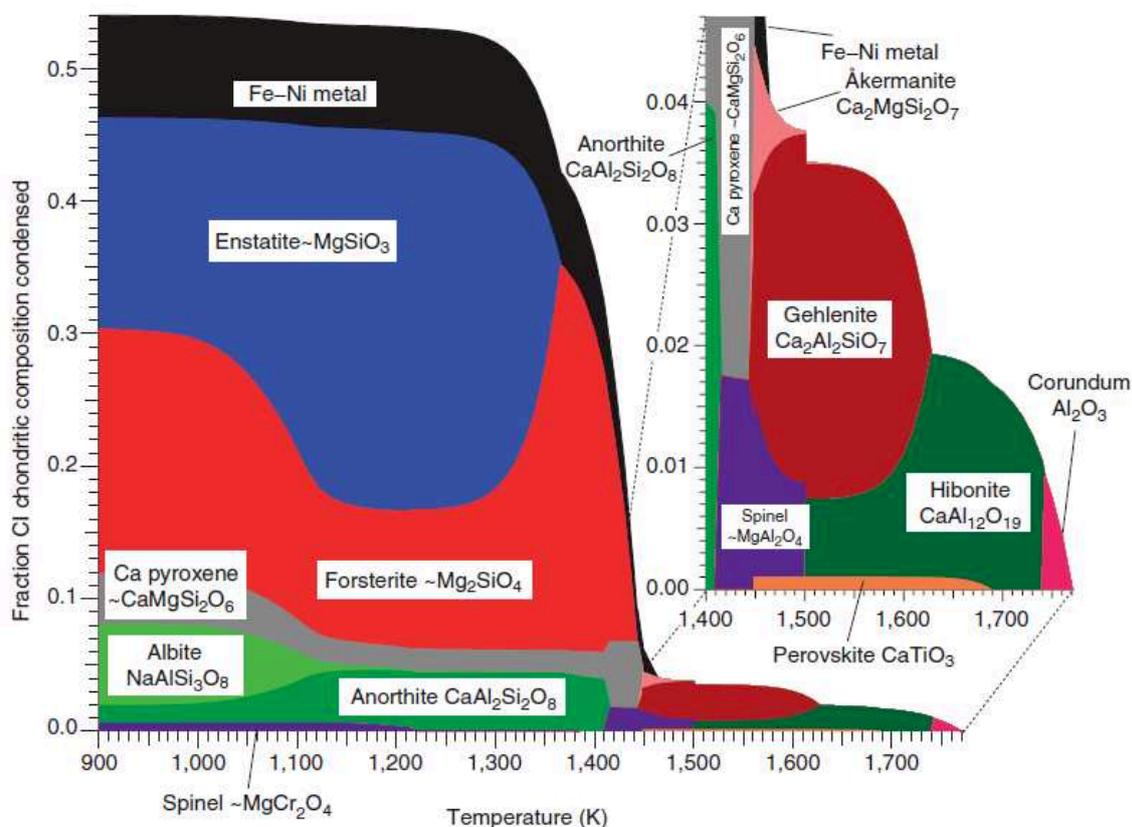


Figure 1-2 : Séquence de condensation des minéraux majoritaires constitutifs des roches, calculée thermodynamiquement à partir un gaz de composition solaire avec une pression de 10^{-3} bar. (David and Richter, 2003; calculs réalisés par Yoneda and Grossman, 1995)

En refroidissant, d'autres minéraux pourront se former, tels que la forsterite (pôle magnésien de l'olivine - Mg_2SiO_4) ou l'enstatite (pôle magnésien du pyroxène - MgSiO_3). On retrouvera ces deux minéraux à la suite de processus de fusion/recristallisation dans les chondres, les principaux composants des météorites les plus primitives, les *chondrites*. Enfin, en continuant de refroidir, le disque a également vu la formation de phases plus riches en éléments volatils et en eau.

L'intégralité de ces objets s'est finalement accrétée entre eux pour former des objets de plus en plus grands. Bien qu'il soit plutôt admis que l'accrétion par coagulation de particules silicatées soit peu efficace (Güttler et al., 2010) et que d'autres mécanismes

soient proposés (tel que l'ajout de glaces pour aider à la coagulation des particules ; Ros & Johansen, 2013), un problème persiste. Il n'existe pas non plus de consensus au sein des modèles astrophysiques pour expliquer le passage de particules (sub-)millimétriques à des objets faisant plusieurs centaines de kilomètres de diamètre : c'est la *barrière du mètre*. Les modèles proposent que lorsque les objets atteignent une taille métrique, ces derniers migrent rapidement vers l'étoile et disparaissent, ou bien sont détruits lors de collisions catastrophiques. La résolution de ce problème peut se faire via des modèles d'instabilités magnéto-rotationnelles ou de *streaming instabilities* (Johansen et al., 2015), bien que d'autres problèmes apparaissent alors et ne permettent pas non plus de résoudre l'histoire de l'accrétion des petits objets au début de la formation du système solaire. Par la suite, il est également proposé que les planétésimaux se soient formés directement gros afin d'expliquer les distributions des astéroïdes visibles aujourd'hui (Johansen et al., 2007 ; Cuzzi et al., 2008 ; Morbidelli et al., 2009).

Si la formation des planétésimaux s'est réalisée dans les 2 millions d'années après la formation des CAIs, ils ont pu engranger suffisamment d'éléments radioactifs à courte période (Al...) pour permettre un chauffage efficace (Urey, 1955 ; Fish et al., 1960 ; Bizzarro et al., 2005 ; Hevey et al., 2006). Ainsi, ces objets ont pu fondre au moins partiellement, permettant la ségrégation du métal vers le centre et former un corps différencié, composé d'un noyau métallique et d'un manteau silicaté (Kleine et al., 2002). Une autre source de chaleur peut également provenir d'impacts avec d'autres embryons planétaires (Safronov, 1978 ; Wetherill, 1980, 1985 ; Tonks et al., 1993). Si ces objets ne sont pas détruits lors de ces impacts, ils pourront devenir les planètes que nous connaissons aujourd'hui. Au contraire, si les planétésimaux ne sont pas assez grands et/ou n'ont pas incorporé assez d'éléments radioactifs, ces objets ne vont que peu évoluer au cours de leur vie. Ils pourront potentiellement ne subir que des épisodes thermiques à moyenne température (500 à 900 °C ; Huss et al., 2006) ou des circulations de fluides à basse température (<300 °C ; Verdier-Paoletti et al., 2017) altérant en partie leurs composants.

Tous ces corps, qu'ils soient primitifs ou différenciés, subiront potentiellement des impacts ou des collisions catastrophiques au cours de leur histoire. Ils ne laisseront derrière eux comme unique témoin de leur existence que des fragments qui pourront potentiellement tomber sur Terre. Ces objets, s'ils atteignent le sol, forment ces objets si typiques qui intéressent les cosmochimistes : les météorites.

II. Les météorites

II.1. Panel général des météorites

Les météorites sont des objets de fascination depuis l'Antiquité. Alors utilisées comme parures ou comme métal pour des armes (Figure 1-3; Comelli et al., 2016), la plupart des météorites rocheuses n'étaient alors juste considérées comme de vulgaires cailloux. Cependant, le *météore*, le phénomène lumineux de rentrée dans l'atmosphère d'un *météoroïde* (l'objet voyageant dans l'espace ; Rubin and Grossman, 2010), a longtemps conservé son attrait divin. Un évènement historique est le météore d'Ensisheim observé en Alsace en 1492 (Figure 1-4), considéré par les Germains comme un présage favorable dans leur lutte contre le roi de France. Présage divin ou non, l'armée du Maximilien Ier, héritier du Saint-Empire Romain Germanique, vaincra tout de même l'armée du roi de France Charles VIII en janvier 1493. Cette vision divine des météores perdurera jusqu'au début du 19^e siècle, avec les philosophes des Lumières qui essaieront de comprendre ces phénomènes.



Figure 1-3 : Dague extraite de la tombe du roi Toutânkhamon (XVIII^e dynastie, 14^e siècle avant J.C.). Les analyses par fluorescence à rayon X ont révélé la nature météoritique du métal composant la lame.

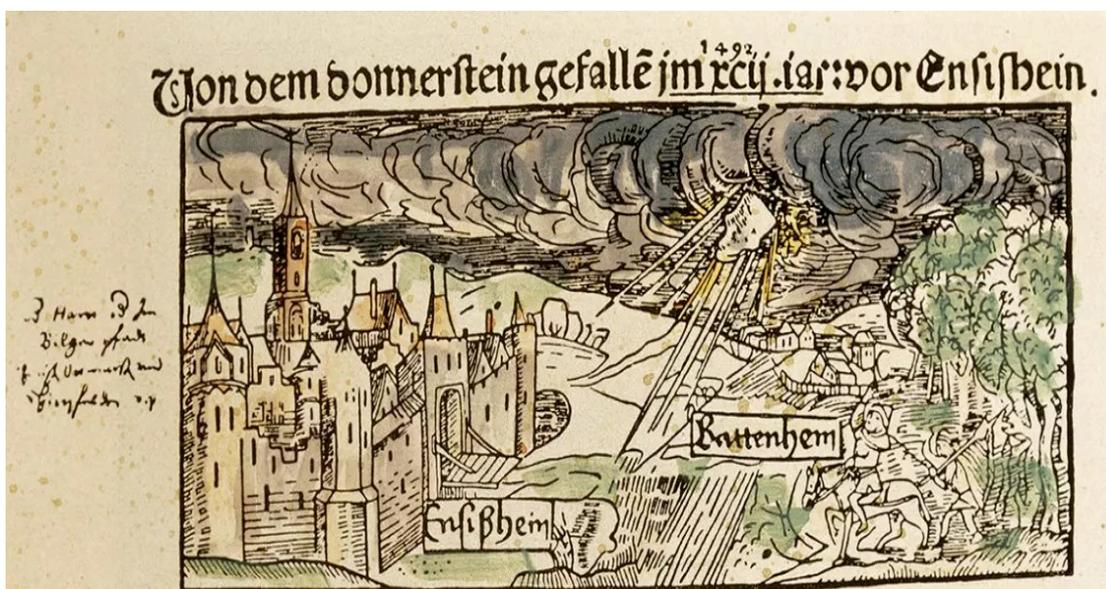


Figure 1-4 : Tract de Sébastien Brant illustrant la chute de la météorite d'Ensisheim © INTERPHOTO / Alamy Stock Photo

Les météorites ne sont plus considérées aujourd'hui comme des pierres envoyées par une déité ou comme des roches frappées par la foudre, mais sont des objets d'étude passionnants pour qui veut les regarder de près. Elles sont ainsi classifiées et cataloguées de différentes façons, la première étant selon leur récupération.

On distingue premièrement les *chutes des trouvailles*. Les premières sont des météorites ayant été récupérées rapidement après l'observation du météore, telle que la météorite d'Ensisheim ou Allende (dont nous reparlerons plus tard). Les secondes sont des météorites trouvées sans observations de météore, et consistent en la majorité des collections actuelles grâce aux missions de récupération d'échantillons qui ont lieu dans différents déserts (Sahara, Atacama, Antarctique...). Le principal inconvénient des trouvailles est que l'on ignore la durée au cours de laquelle elles ont été exposées aux intempéries, ce qui peut rendre ardu d'estimer une contamination terrestre.

S'ensuit une autre classification beaucoup plus pratique pour la communauté cosmochimiste, se basant sur des critères texturaux et chimiques. On peut ainsi séparer les météorites en deux grands groupes :

- les **chondrites** : des météorites primitives, non différenciées, dont le trait essentiel est la présence en leur sein de *chondres*, des petites sphérules silicatées. Le corps parent dont elles sont issues n'a pas subi de différenciation complète, ces météorites reflètent donc un matériel très primitif.
- les météorites différenciées, issues de corps parents ayant déjà subi des processus de différenciation noyau-manteau.

La classification des météorites est encore plus affinée pour définir des sous-groupes via d'autres critères texturaux, ainsi qu'avec les signatures en isotopes de l'oxygène (Figure 1-5).

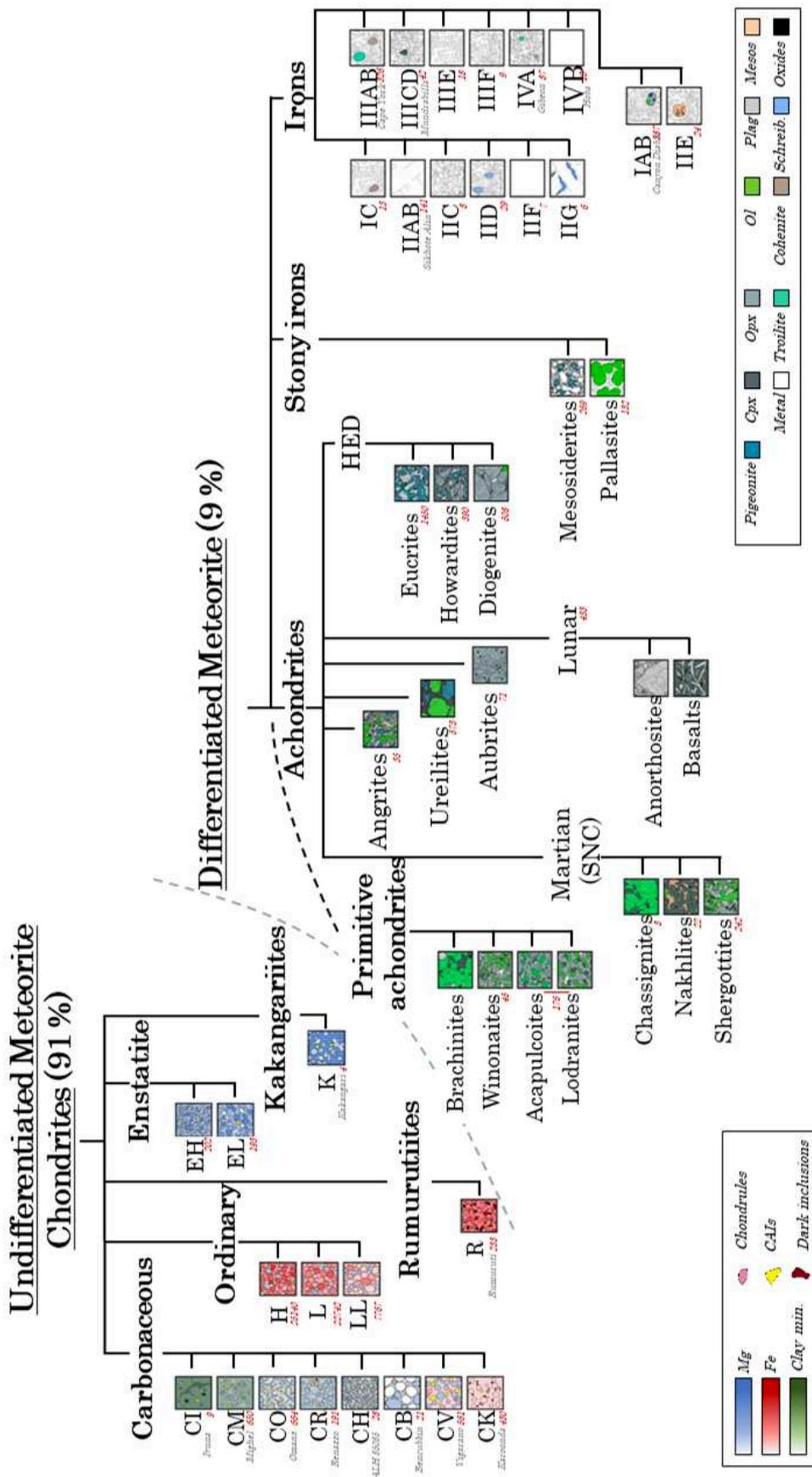


Figure 1-5 : Classification des différents groupes de météorites. Les encadrés donnent une estimation de la pétrographie globale du groupe. Modifié d'après un cours de Matthieu Genge (2020).

II.2. Les météorites différenciées

Les météorites différenciées proviennent de corps parents ayant subi au cours de leur évolution des processus de différenciation du corps primitif en un noyau métallique, un manteau silicaté et une croûte (Lee et al., 1976 ; Kleine et al., 2002). Ces corps parents sont ainsi des objets tels que des astéroïdes, des planétésimaux ou encore des planètes complètement formées, allant de la centaine de kilomètres à potentiellement plusieurs milliers (Morbidelli et al., 2009). Cette différenciation a été uniquement possible si le corps parent a pu accumuler suffisamment de chaleur pour permettre la fusion du métal. Cette chaleur provient majoritairement d'isotopes radioactifs à courte période tels que ^{26}Al , ^{60}Fe , ^{146}Sm , ^{244}Pt et ^{244}Hf (Urey, 1955 ; Fish et al., 1960 ; Lee et al., 1976 ; Elkins-Tanton, 2012). L' ^{26}Al , de par son abondance et sa courte demi-vie (temps nécessaire pour que la quantité initiale de l'isotope soit réduite de moitié, soit environ 717 000 ans; Nashizumi, 2004; Kondev et al., 2021), est l'isotope radiogénique le plus efficace pour fournir cette énergie. Ainsi, les planétésimaux s'étant accrétés dans les ~2 premiers millions d'années de vie du système solaire ont pu accumuler assez de chaleur pour atteindre une température suffisante afin d'entrer en fusion (Elkins-Tanton et al., 2011). Une autre source de chaleur peut également provenir des impacts entre embryons planétaires (Safronov, 1969 ; Wetherill, 1980 ; Wiechert et al., 2001).

Ainsi, les météorites différenciées sont des représentantes des différentes parties de planétésimaux différenciés, avec :

- les achondrites originaires du manteau / croûte du corps parent ;
- les sidérites (météorites de fer) issues du noyau ;
- les météorites mixtes pouvant représenter l'interface noyau-manteau ou être le produit d'impacts ayant échantillonné le noyau.

II.2.1. Les achondrites

Les *achondrites* sont issues de la partie silicatée du corps parent différencié (croûte ou manteau ; McSween, 1999). Ce groupe de météorites est ensuite subdivisé en se basant notamment sur les isotopes de l'oxygène (Figure 1-6, Clayton 1993), du chrome et du titane, ainsi qu'avec les compositions chimiques et leur minéralogie. Parmi les

différents groupes d'achondrites, trois d'entre eux ont un corps parent formellement identifié :

- les SNCs (Shergottite-Nakhlite-Chassignite et ALH 84001) sont des météorites martiennes, éjectées de la planète lors d'un impact suffisamment énergétique pour passer outre la force de gravité martienne.
- les HEDs (Howardite-Eucrite-Diogenite) proviennent de l'astéroïde (4)-Vesta, situé dans la ceinture principale d'astéroïdes.
- les météorites lunaires.

Les différents modèles d'accrétion des corps parents des achondrites proposent des âges relativement jeunes, s'étendant entre 0.5 et 4 Ma après la formation des CAIs (Suguira & Fujiya, 2014 ; Kruijer et al., 2017 ; McCubbin and Barnes, 2019 ; Desch et al., 2018).

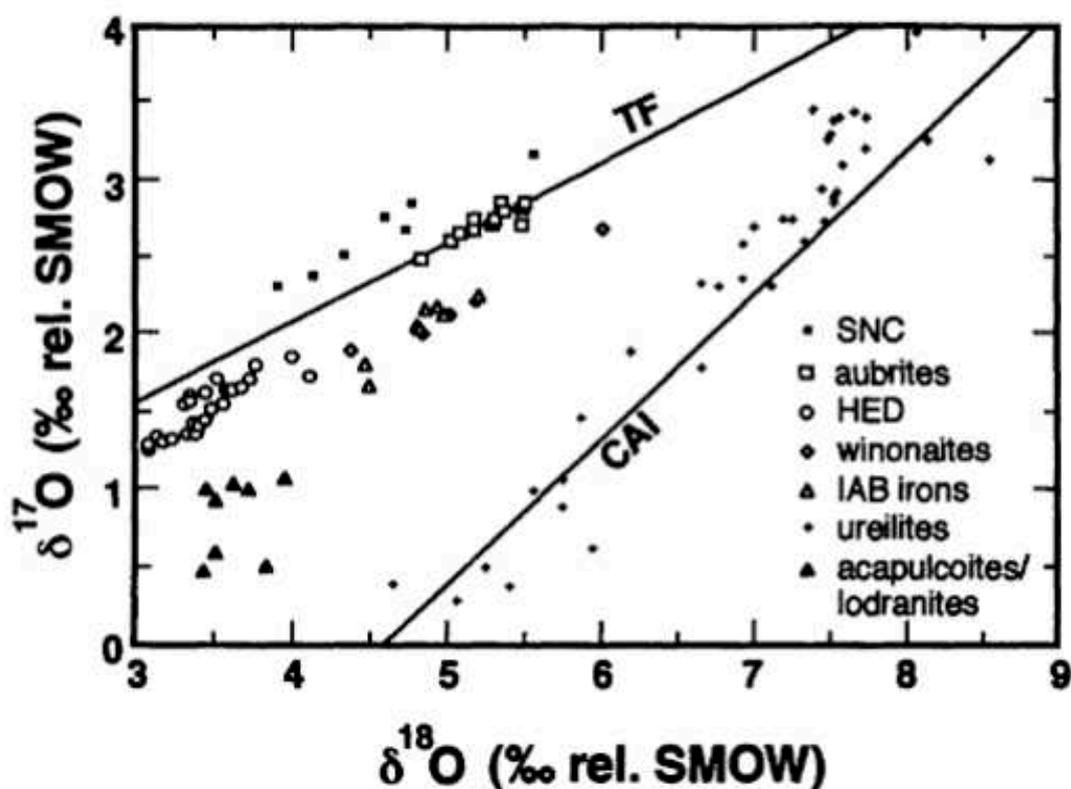


Figure 1-6 : Composition isotopique en oxygène des différents groupes d'achondrites. La droite de fractionnement terrestre dépendant de la masse (TF) et une droite de fractionnement indépendant de la masse sur laquelle s'aligne les inclusions réfractaires (CAI) sont indiquées à titre de comparaison. Les groupes dont les corps parents sont différenciés (SNC, HED, aubrites) s'alignent sur des droites dont le fractionnement est dépendant de la masse (pente ~ -0.5) (Clayton, 1993).

II.2.2. Les sidérites

Les *sidérites*, ou météorites de fer, sont issues du noyau de corps parents différenciés. Ces corps parents ont subi des impacts catastrophiques permettant leur fragmentation puis l'éjection de fragments de leur noyau. Ce groupe est également divisé en plusieurs sous-groupes, en se basant sur leur composition en éléments majeurs sidérophiles tels que le nickel, mais également via l'abondance de certains éléments traces (germanium, gallium, iridium). Les sidérites sont ainsi divisées en 12 groupes, bien qu'une grande partie de ces météorites demeure non classée.

Les sidérites contiennent usuellement entre 5 et 20 % de Ni, bien qu'il existe certaines exceptions pouvant montrer des abondances jusqu'à 60 %. La plupart d'entre elles peuvent également montrer des structures spécifiques lorsqu'un traitement acide leur est appliqué. Ces structures de Widmannstätten (Figure 1-7) sont des intercroissances de kamacite ($\alpha\text{-Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$) et de taenite ($\gamma\text{-Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$), dont la taille et la teneur en Ni dépendent du taux de refroidissement qu'à subit le corps parent (Swartzendruber et al., 1991 ; Yang et al., 1996 ; Owen, 1938).



Figure 1-7 : Fragment de la météorite de fer Goose Lake (IAB). La découpe de la météorite a été faite de telle façon que les plans de kamacite et de taenite sont perpendiculaires. (Goldstein et al., 2022)

Il est possible de distinguer deux sous-groupes à ces météorites : les météorites de fer magmatiques et non-magmatiques. Pour les représentantes du premier groupe, il

est possible de déterminer les compositions chimiques du métal en leur sein grâce à des modèles de cristallisation fractionnée d'un liquide métallique. Cela n'est pas possible pour les représentantes des météorites de fer non-magmatiques, nécessitant dès lors d'autres processus de formation (impacts sur un planétésimal non solidifié, par exemple).

Enfin, les datations Hf-W de ces météorites donnent des âges de formation du noyau compris entre 0.5 et 3 Ma après les CAIs (Qin et al., 2008 ; Kleine et al., 2020), similaires aux âges d'accrétion des achondrites.

II.2.3. Les météorites mixtes

La distinction entre les météorites mixtes et les sidérites est parfois arbitraire, certains groupes de ces dernières ayant autant de silicates qu'une météorite mixte (telles que les sidérites IAB, composées jusqu'à 70 % d'olivines, de pyroxènes et de plagioclases [McCoy et al, 1993 ; Benedix et al., 1997a, b]). Les météorites mixtes sont cependant toutes majoritairement composées, en proportions variables, de silicates, de métal, avec parfois de la troïlite. On distingue principalement deux sous-groupes : les pallasites et les mésosidérites.

Les pallasites sont composées en parts relativement égales de silicates (principalement de l'olivine) et de métal (avec un peu de troïlite). On peut encore subdiviser ce groupe en se basant sur la minéralogie des silicates et leur composition, la composition chimique et isotopique (oxygène) du métal. Ces sous-groupes sont : (i) "Main-group pallasite", (ii) "Eagle Station" et (iii) "pyroxene-pallasite". Il est communément admis que les pallasites se soient formées par le mélange d'olivines solides et de métal liquide au sein d'un corps parent différencié. Cependant, la localisation de ce processus dans ledit corps parent est encore au sein de nombreuses controverses (interface entre le manteau silicaté et le noyau métallique, bord de poches de métal isolées dans le manteau, proche de la surface ou à l'inverse proche du noyau...). Enfin, certains modèles proposent comme origine une collision entre deux planétésimaux différenciés, et le métal de l'impactant viendrait se mélanger avec les olivines mantelliques de l'impacté (Greenwood et al., 2015 ; Kruijer et al., 2022 ; Walte & Golabek, 2022).

Tandis que les pallasites sont composées de matériaux supposés représenter l'interface noyau-manteau, les **mésosidérites** sont des assemblages plus complexes de

métal et de clasts de silicates plus représentatifs de roches basaltiques ou gabbroïques, et seulement une minorité d'olivines (Mittlefehldt et al., 1998). Du fait de cette lithologie particulière, de nombreux modèles de formations ont été proposés, leurs points communs étant principalement (i) que les silicates ont subi un métamorphisme important, (ii) qu'ils ont subi une forte fusion partielle, et (iii) que le métal était (pratiquement) complètement fondu lors du mélange métal-silicate (Hewins, 1983). Toutefois, un point de dissension provient notamment de l'origine des différentes phases, certains proposant une origine double avec un impact d'un noyau métallique fondu sur une croûte silicatée d'un autre astéroïde différencié (Hassanzadeh et al., 1990), tandis qu'il est également proposé que les deux phases des mésosidérites proviennent majoritairement d'un même astéroïde de grande taille qui aurait été détruit par un projectile de plus petite taille (Scott et al., 2001).

II.2.4. Les achondrites primitives

Un dernier groupe de météorites différenciées peut être défini, bien que l'origine de ces représentants soit peu comprise. Ces *Achondrites primitives* sont des météorites silicatées composées majoritairement de grains d'olivines, de pyroxènes et de plagioclases, ainsi que quelques autres minéraux accessoires (troilite, métaux...). Elles n'ont cependant pas les caractéristiques texturales des achondrites, telles que des minéraux automorphes issus de hauts degrés de fusions partielles. Au contraire, certains sous-groupes sont probablement issus de fusion partielle à faible température (~ 950 °C pour les Acapulcoïtes) ou de processus plus complexes tels que le retrait d'un liquide basaltique suite à une fusion partielle plus importante (Lodranite). Enfin, d'autres achondrites primitives sont probablement affiliées de près aux chondrites, avec des compositions et des minéralogies similaires, mais des textures recristallisées (Brachinites et Winonaites; Warren and Kallemeyn, 1989 ; Nehru et al. 1996 ; Mittlefehldt, 2004 ; Benedix et al., 1998).

II.3. Les météorites primitives

La dernière catégorie de météorite, et la plus importante dans le cadre de cette thèse, est celle des météorites primitives, également appelées **chondrites**. Contrairement aux météorites différenciées évoquées précédemment, les chondrites ne présentent pas

de texture ignée, supposant ainsi qu'elles n'ont pas subi d'évènements à très hautes pressions et températures au cours de leur histoire. Cependant, nous verrons que ces météorites ont subi des processus d'altération aqueuse ou thermique lors de leur séjour sur leur corps parent.

Les chondrites sont majoritairement composées :

- de chondres : des sphérules silicatées submillimétriques uniquement présentes dans ces météorites, leur ayant ainsi donné leur nom.
- d'inclusions réfractaires : des assemblages de minéraux riches en éléments réfractaires tels que le calcium et l'aluminium (Tc = 1517 et 1653 K respectivement)
- de phases métalliques et des sulfures.
- d'une matrice pouvant être assimilée à un ciment maintenant l'ensemble de ces composants en place.

II.3.1. Classification globale des chondrites

| Group | Type | Refractory inclusions (vol. %) | Chondrules (vol. %) | Chondrule average diameter (mm) | Fe,Ni metal (vol. %) | Matric (vol. %) | Fall frequency (%) | Refractory lithophile/Mg/CI | Examples |
|---------------------|------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|
| Carbonaceous | | | | | | | | | |
| CI | 1 | <0.01 | <5 | - | <0.01 | 95 | 0.5 | 1 | Ivuna, Orgueil |
| CM | 1-2 | 5 | 20 | 0.3 | 0.1 | 70 | 1.6 | 1.15 | Murchison |
| CO | 3 | 13 | 40 | 0.15 | 1-5 | 30 | 0.5 | 1.13 | Ornans |
| CV | 2-3 | 10 | 45 | 1.0 | 0-5 | 40 | 0.6 | 1.35 | Vigarano, Allende |
| CK | 3-6 | 4 | 15 | 0.8 | <0.01 | 75 | 0.2 | 1.21 | Karoonda |
| CR | 1-2 | 0.5 | 50-60 | 0.7 | 5-8 | 30-50 | 0.3 | 1.03 | Renazzo |
| CH | 3 | 0.1 | ~70 | 0.05 | 20 | 5 | 0 | 1.0 | ALH 85085 |
| Cb _a | 3 | <0.1 | 40 | ~5 | 60 | <5 | 0 | 1.0 | Bencubbin |
| CB _b | 3 | <0.1 | 30 | ~0.5 | 70 | <5 | 0 | 1.4 | QUE 94411 |
| Ordinary | | | | | | | | | |
| H | 3-6 | 0.01-0.2 | 60-80 | 0.3 | 8 | 10-15 | 34.4 | 0.93 | Dhajala |
| L | 3-6 | <0.1 | 60-80 | 0.5 | 3 | 10-15 | 38.1 | 0.94 | Khohar |
| LL | 3-6 | <0.1 | 60-80 | 0.6 | 1.5 | 10-15 | 7.8 | 0.90 | Semarkona |
| Enstatite | | | | | | | | | |
| EH | 3-6 | <0.1 | 60-80 | 0.2 | 8 | <0.1-10 | 0.9 | 0.87 | Qingzhen, Abee |
| EL | 3-6 | <0.1 | 60-80 | 0.6 | 15 | <0.1-10 | 0.8 | 0.83 | Hvittis |
| Other | | | | | | | | | |
| K | 3 | <0.1 | 20-30 | 0.6 | 6-9 | 70 | 0.1 | 0.90 | Kakangari |
| R | 3-6 | <0.1 | >40 | 0.4 | <0.1 | 35 | 0.1 | 0.95 | Rumuruti |

Table 1-1 : Les différents groupes de chondrites et leurs principales caractéristiques (Scott & Krot, 2007).

D'une manière similaire aux autres grands groupes de météorites, la communauté cosmochimique a classé les chondrites en différents groupes. Originellement basée sur la teneur en carbone, cette classification se base maintenant sur des arguments de

composition chimique, de minéralogie et également via les signatures en isotopes de l'oxygène des chondres. (Table 1-1 et Figure 1-8). Les chondrites sont ainsi d'abord séparées en 5 groupes, que sont les chondrites carbonées (C), ordinaires (O), à enstatites (E), ainsi que les kakangarites (K) et les rumurutites (R). Le groupe des chondrites carbonées est ensuite subdivisé en 7 autres groupes, portant le nom de la première lettre de la météorite phare ayant décrit ce groupe (par exemple, CV pour les chondrites carbonées similaires à la météorite Vigarano). Les chondrites ordinaires sont quant à elles groupées en fonction de la teneur en fer et de l'abondance en métal de la météorite, donnant les groupes H (*high* - haute teneur de Fe), L (*low* - pauvre) et LL (*low-low* - faible teneur de fer métallique par rapport au fer total, et faible teneur de fer total). Le nom des chondrites à enstatites provient de la part importante de pyroxènes magnésiens, i.e. d'enstatite ($MgSiO_3$), en leur sein. De manière identique aux chondrites ordinaires, ces chondrites sont décomposées en deux groupes en fonction de leur teneur en fer : les EH et les EL.

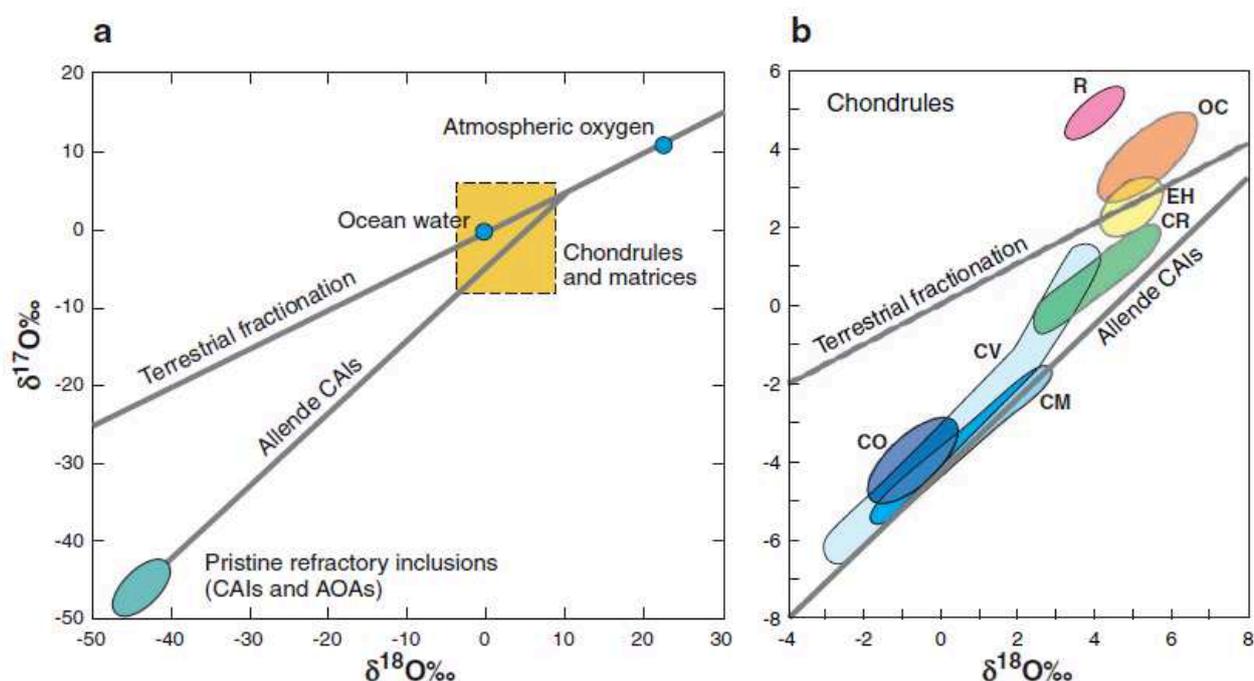


Figure 1-8 : Diagrammes des trois isotopes de l'oxygène, exprimant un rapport $^{17}O/^{16}O$ en fonction du $^{18}O/^{16}O$ normalisé à un standard d'eau terrestre, exprimé en pour mille (notation delta). (a) Extension complète du diagramme des trois isotopes de l'oxygène. Les échantillons terrestres s'alignent le long d'une droite de pente ~ 0.52 , la droite de fractionnement terrestre (TFL - Terrestrial Fractionation Line), tandis que la plupart des chondrites sont le long d'une droite de pente 1 et les inclusions réfractaires sont dans le coin inférieur gauche, fortement enrichies en ^{16}O . Les chondrules et la matrice des chondrites sont plus enrichis en isotopes lourds de l'oxygène, et ont des valeurs comprises dans l'encadré orange. (b) Élargissement de l'encadré orange de (a). Les différents groupes de chondrites sont définis en fonction de la composition en oxygène de leurs chondrules. (données issues de Rubin et al., figure de Scott, 2007)

II.3.2. La dichotomie NC - CC

Mis à part la classification via les isotopes de l'oxygène, des études ont mis en valeur un autre trait marquant séparant différents groupes de chondrites. Ainsi, en se basant sur des systèmes isotopiques dits non traditionnels (e.g. Ti, Cr, Ni, W...), il a été montré l'existence d'une différence fondamentale entre les chondrites carbonées (CC, certains groupes de sidérites [IIC, IID, IIF, IIIF, IVB] et quelques achondrites) et les chondrites non-carbonées (NC, i.e. chondrites ordinaires et à enstatite, les R et K) ainsi que la plupart des achondrites, indépendante du caractère primitif ou évolué des météorites (Figure 1-9; Trinquier et al., 2007, 2009 ; Warren, 2011 ; Budde et al., 2018 ; Kruijer et al., 2017 ; Burkhardt et al., 2019 ; Kruijer et al., 2020 ; Kleine et al., 2020 ; Spitzer et al., 2021).

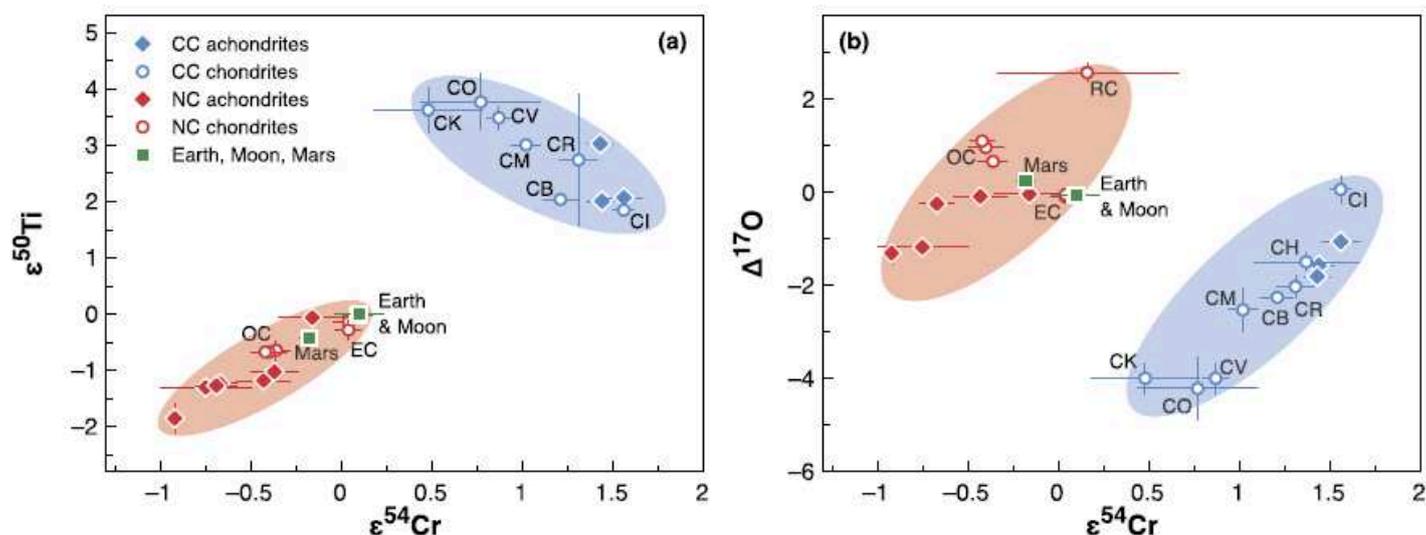


Figure 1-9 : (a) $\epsilon^{50}\text{Ti}$ et (b) $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\epsilon^{54}\text{Cr}$. Ces deux graphiques sont à l'origine de la définition de la dichotomie NC-CC. (Kleine et al. 2020, données issues des compilations de Burkhardt et al. (2017) et Dauphas & Schauble (2016)).

Cette dichotomie NC-CC ne peut s'expliquer que par une séparation précoce du disque d'accrétion en deux réservoirs différents, effective lors de la formation de ces météorites. Il a été proposé initialement que cette séparation soit temporelle, avec la formation d'un groupe de météorites puis d'un autre à partir d'un réservoir plus évolué, ou bien physique, avec deux réservoirs différents séparés par une "barrière". En se basant sur les études chimiques et isotopiques réalisées dans les différents types de météorites (chondrites comme achondrites et sidérites), ainsi que sur les datations, il est dorénavant admis que cette dichotomie soit due à une séparation physique de deux réservoirs lors du premier million d'années du système solaire (Kruijer et al., 2017), ne formant plus un

disque uni mais en deux parties : le système solaire interne (ISS - *Inner Solar System*), lieu de formation du réservoir NC, et le système solaire externe (OSS - *Outer Solar System*) où se sont formés les représentants du groupe des C (Kruijer et al., 2017 ; Desch et al., 2018 ; Nanne et al., 2019 ; Kruijer et al., 2020 ; Kleine et al., 2020). Cette barrière physique peut prendre la forme de plusieurs phénomènes, le plus en vogue étant la formation précoce de l'embryon planétaire de Jupiter (Kruijer et al., 2017), mais également un maximum local de pression (Brasser and Mojzsis, 2020) ou encore la ligne de glace (i.e. la zone dans le disque où l'eau se condense en glace) qui aurait un rôle plus important qu'imaginé précédemment (Lichtenberg et al., 2021).

II.3.3. Composition chimique des différents groupes

- Les chondrites de type CI (similaires à Ivuna)

Bien que peu représentées dans les collections avec quelque 9 représentants, les météorites de type CI sont d'une importance capitale en cosmochimie. En effet, ces chondrites sont considérées comme les plus primitives au regard de leur composition chimique peu/pas fractionnée par rapport à la composition de la photosphère solaire. Les CI sont cependant loin d'être primitives au regard de leur texture et de leur minéralogie. Elles sont principalement constituées de matrice, consistant largement en de fins silicates fortement hydratés (Hyman and Rowe, 1983) et d'une très faible proportion de chondres. Ce faisant, les CI ressemblent à de grossiers morceaux de charbon friables, faisant qu'elles ne résistent pratiquement pas à l'altération terrestre. Il existe cependant quelques phases de haute température telles que de l'olivine et des pyroxènes, dont les compositions en isotopes de l'oxygène peuvent refléter un héritage d'inclusions réfractaires ($\Delta^{17}\text{O} < 20 \text{ ‰}$) ou de chondres fragmentés ($\Delta^{17}\text{O} \in [-6, 0] \text{ ‰}$) (Morrin et al., 2022).

Si les chondrites de type CI sont si importantes, cela est dû au fait que leur composition globale reflète presque parfaitement la composition de la photosphère solaire, hormis avec les éléments les plus volatils (de l'hydrogène à l'azote ; Figure 1-10 ; Lodders, 2003). Similairement, en comparant la composition des CI à d'autres groupes de chondrites ainsi qu'à la photosphère solaire (Figure 1-11 ; Palme et al., 2014), il est alors évident que les CI sont

les plus à même de représenter un stade précoce de l'histoire du système solaire. De ce fait, on peut estimer que les CI reflètent chimiquement le matériel initial du disque d'accrétion, et on prendra soin d'utiliser leur composition comme référence pour les études des travaux présentés dans ce manuscrit.

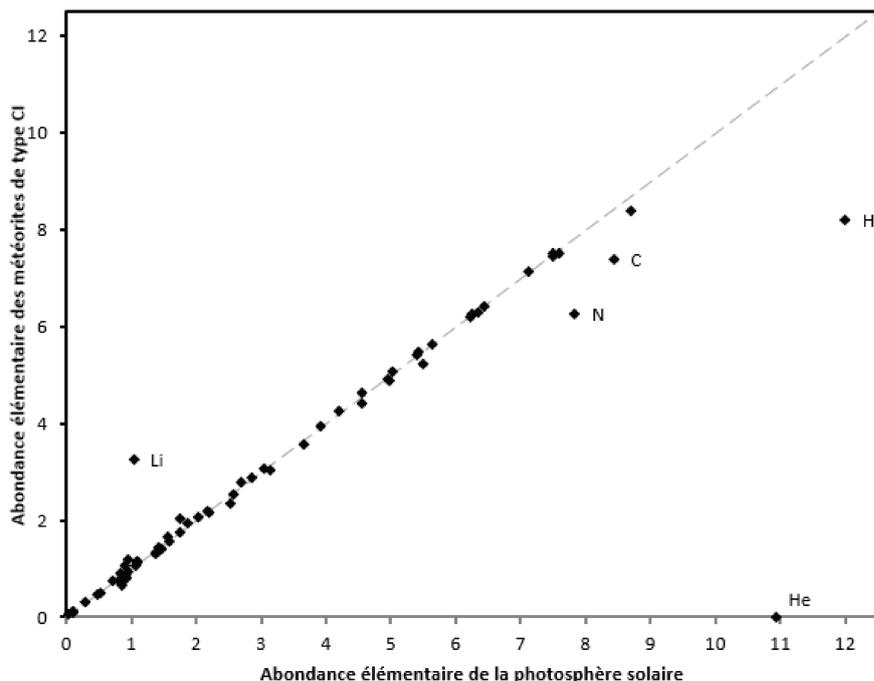


Figure 1-10 : Abondance élémentaire des chondrites CI en fonction de l'abondance élémentaire de la photosphère solaire. La droite en pointillés gris est une droite de pente 1. La plupart des éléments sont présents en même proportion dans les CI et dans la photosphère solaire, à l'exception des plus volatils (H, He, Li, C et N).

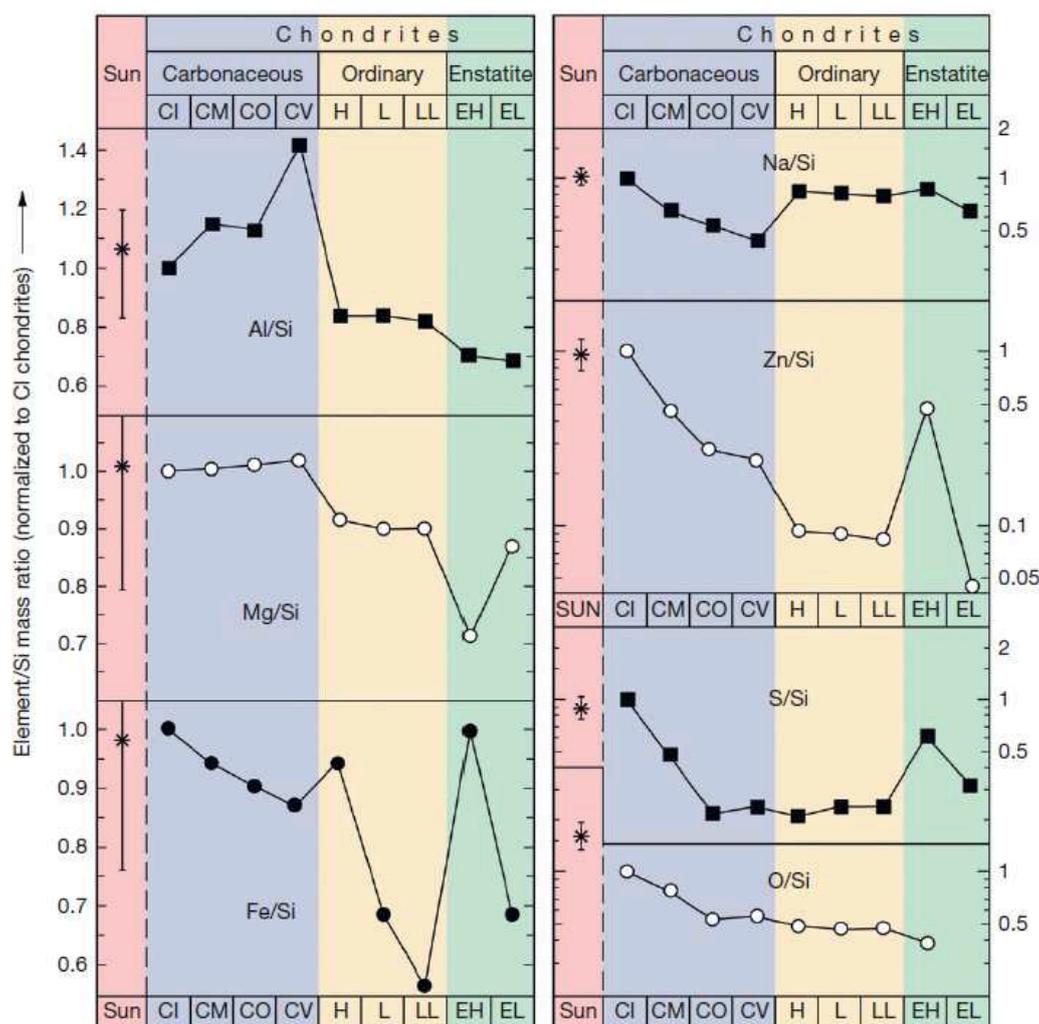


Figure 1-11 : Ratio élémentaire normalisé au silicium et normalisé à la composition des CI pour différents types de chondrites et pour la photosphère solaire. On voit au travers de ces graphiques que les chondrites CI sont les seules à correspondre presque parfaitement à photosphère solaire. Les autres groupes dévient des valeurs de la photosphère, déviation pouvant être au moins en partie expliquée par des fractionnements gaz-solide lors de la formation de ces chondrites. (Palme et al., 2014)

- Les compositions en roche totale

En considérant la composition des chondrites CI comme un proxy de la composition moyenne du système solaire (Lodders, 2003), on peut dès lors étudier les variations des compositions des autres groupes de météorites par rapport aux CI.

On peut notamment étudier les variations de concentrations des éléments lithophiles (affinité avec les silicates) ou sidérophiles (affinité avec les métaux) de chaque groupe (Figure 1-12). Chaque groupe se démarque des autres via ces profils de concentrations, mais permet également d'observer via la chimie la dichotomie NC-CC (chondrites ordinaires + enstatites versus chondrites carbonées).

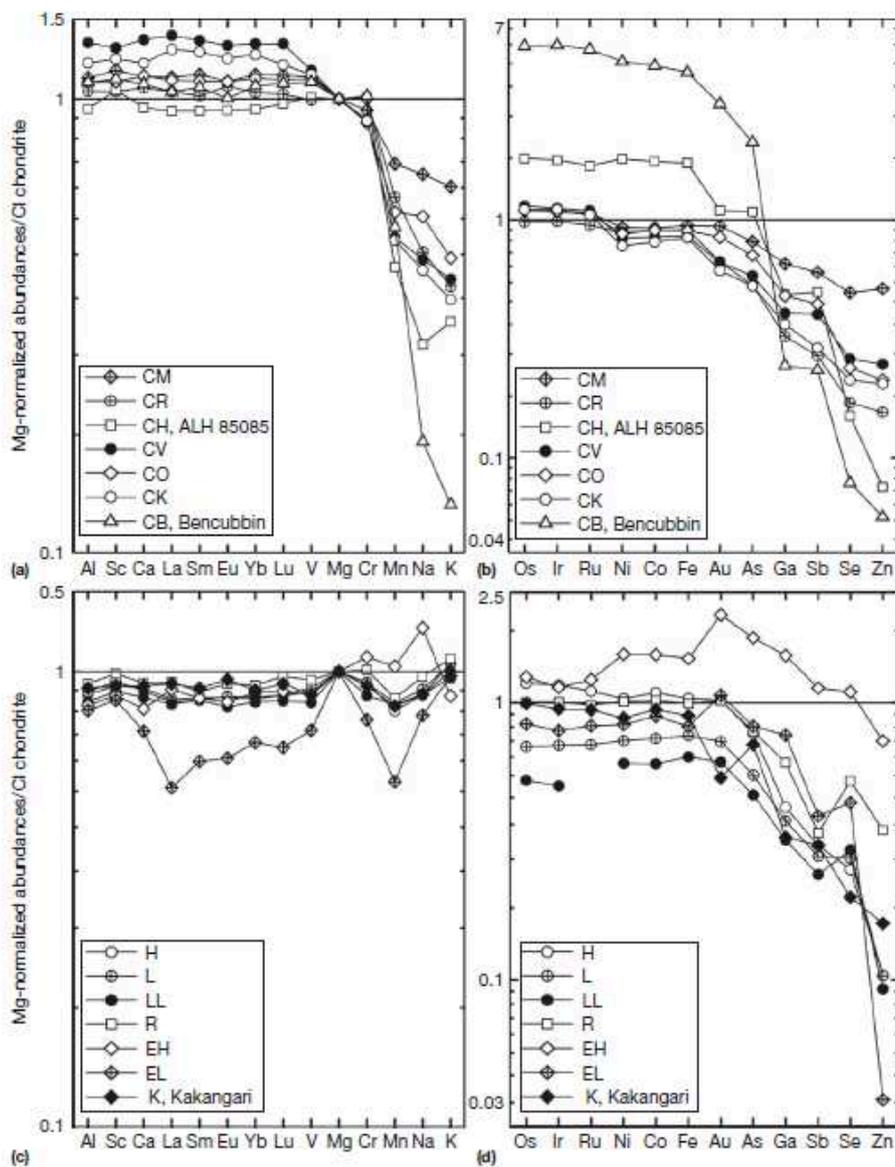


Figure 1-12 : Abondances en roches totales normalisées au Mg et à CI des éléments lithophiles (a, c) et lithophiles (b, d) pour les chondrites carbonées (a, b) et non-carbonées (c, d). (Krot et al., 2014; données de Kallemeyn & Wasson, 1981, 1982, 1985; Kallemeyn et al., 1978, 1989, 1991, 1994, 1996)

- État d'oxydation et type pétrologique

Il est également possible de classer les groupes en fonction de l'état d'oxydation qu'elles ont enregistré. Il faut cependant noter que ce degré d'oxydation reflète la combinaison des processus ayant abouti à la formation des chondrites, mais également de ceux ayant eu lieu sur leur corps parent (Krot et al., 2000 ; Rubin et al., 1987). Le moyen le plus aisé de déterminer cet état d'oxydation est d'évaluer la quantité de fer présent sous ses différents états :

- métallique : 0+, dans les phases métalliques et les sulfures notamment;
- ferreux : 2+, dans les silicates tels que l'olivine ($[\text{Fe},\text{Mg}]_2\text{SiO}_4$);
- ferrique : 3+, dans les oxydes comme la magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$).

On peut ainsi afficher ces mesures dans un diagramme de Urey-Craig, où on exprime les concentrations en fer réduit dans le *métal* et les *sulfures*, en fonction du fer présent sous des formes oxydées dans les *silicates* et les *oxydes* (Figure 1-13). On peut ainsi voir que les chondrites à enstatites sont les plus réduites de toutes les chondrites, tandis qu'il existe une gradation parmi les chondrites ordinaires, les H étant les plus réduites et les LL les plus oxydées. À l'extrême opposé, les chondrites CI sont les plus oxydées, avec pratiquement pas de fer métallique en leur sein.

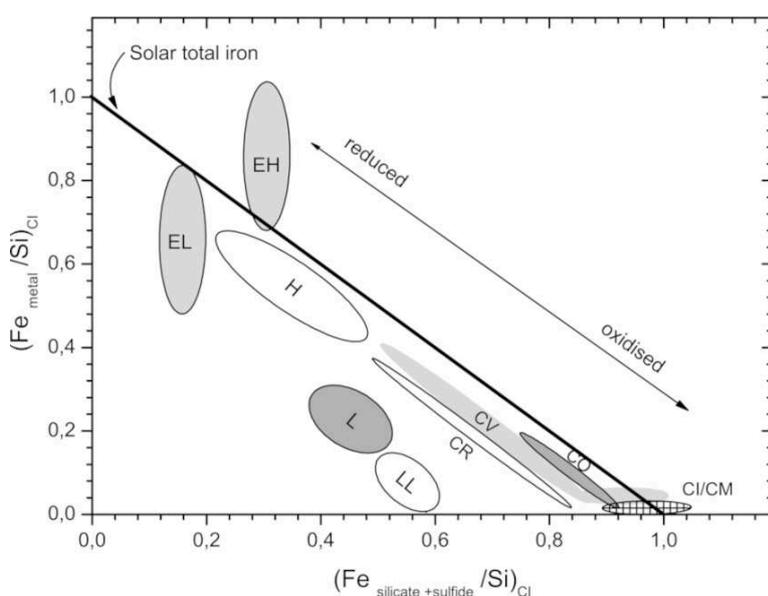


Figure 1-13 : Diagramme dit "de Urey-Craig" exprimant la variation du fer dans le métal en fonction du fer présent sous des formes oxydées dans les silicates et les oxydes dans les différents groupes de chondrites. On s'aperçoit facilement que les chondrites à enstatites (EH et EL) sont les plus réduites, tandis qu'à l'opposé se trouvent les CI, majoritairement composées de matrices de phyllosilicates. Le groupe des CV est celui présentant la plus grande variabilité d'états d'oxydation, et peut être divisé en deux sous-groupes (CV réduit et CV oxydé). (Wurm et al., 2013)

Afin de pouvoir remonter dans le temps et comprendre la formation des chondrites, il faut également être capable de distinguer les modifications effectuées par le métamorphisme, l'altération aqueuse ou encore par les impacts (métamorphisme de chocs ; Fritz et al., 2017 ; Xie et al., 2006), de la minéralogie initiale reflétant la formation de la météorite. Ainsi, depuis 60 ans, de nombreuses études mettent en évidence les changements ayant eu lieu par les mécanismes évoqués précédemment, en commençant par les travaux de Van Schmus & Wood (1967) qui les premiers ont réparti les chondrites selon 6 groupes pétrologiques à partir de critères pétrographiques et chimiques.

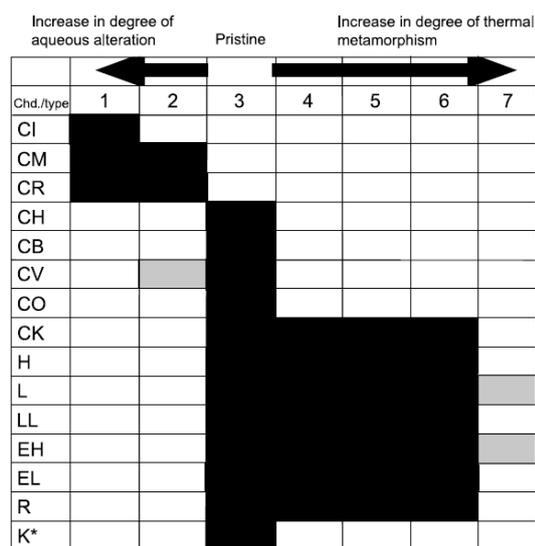


Figure 1-14 : Diagramme indiquant les types pétrologiques représentés pour chaque groupe de chondrite. Le type 1 correspond aux chondrites les plus altérées par le passage de fluide, tandis que le type 6 a subi un métamorphisme intense (Weisberg et al., 2004).

*Grouplet.

Chd. = chondrite group.

Cette échelle (Figure 1-14), centrée sur 3, s'étend de 1 à 6 :

- de 3 à 6 : les caractéristiques des chondrites reflètent des altérations graduelles dues au métamorphisme à relativement haute température ayant eu lieu sur le corps parent (~500 à 900 °C ; Huss et al., 2006).
- de 2 à 1 : les chondrites ont subi des altérations aqueuses à basse température (en dessous de 100 °C ; Brearley, 2003, 2006)

Le type 3 correspond aux chondrites n'ayant pas ou peu subi d'altération, cependant ce groupe pétrologique a été détaillé pour donner plus de précisions sur le degré d'altération, se subdivisant de 3.0 à 3.9 (Chizmadia et al., 2002). Enfin, un dernier groupement basé sur la concentration de chrome dans des olivines ayant un peu de fer (>2 wt% de FeO) s'est fait entre les types 3.0 et 3.1, s'étalant alors 3.00 et 3.15 (Grossman & Brearley, 2005). Ainsi une météorite de type 1 est fortement altérée par des passages

de fluides (par exemple les chondrites de type CI, Figure 1-15 (a)), tandis qu'une météorite de type 5 ou 6 a subi un fort métamorphisme et on discernera plus difficilement les composants de la météorite (Figure 1-15 (b)).

Dans le cadre de cette thèse, nous allons uniquement nous intéresser aux chondrites les moins altérées, c'est-à-dire à des types 3, ou s'en approchant.

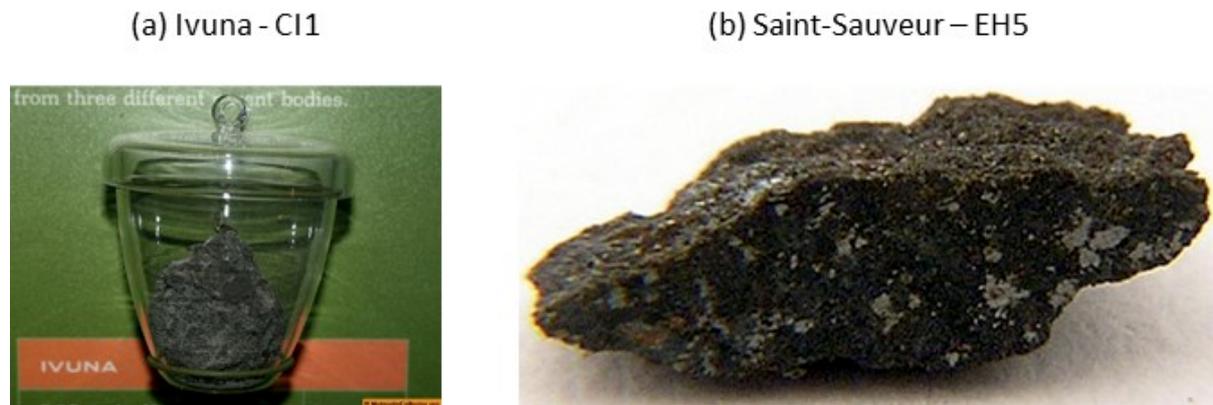


Figure 1-15 : Photographie de la météorite Ivuna (CI1, crédit MeteoriteCollector.org) et Saint-Sauveur (EH5, crédit Meteorites Australia). Ivuna a l'apparence d'un morceau de charbon et est fortement friable, du fait qu'elle n'est pratiquement composée que de matrice. Saint-Sauveur est nettement plus robuste, mais ses chondres sont peu visibles du fait du métamorphisme qu'elle a subi.

II.4. Les composants des météorites primitives

Maintenant que nous avons décrit à l'échelle globale les météorites ainsi que leur classification, nous pouvons dorénavant nous concentrer sur les composants des chondrites. Comme évoquées précédemment, les chondrites sont composées (i) d'inclusions réfractaires, (ii) de chondres, (iii) de métaux et sulfures et (iv) d'une matrice à grains fins. Nous allons nous intéresser aux deux phases d'importance pour cette thèse : les inclusions réfractaires et les chondres.

II.4.1. Les inclusions réfractaires

Décrits pour la première fois il y a un peu plus de cinquante ans (M. Christophe Michel-Lévy, 1968), les inclusions riches en calcium et en aluminium (CAIs) sont considérés comme les objets s'étant formés à plus haute température (Figure 1.2, paragraphe I.2). S'ensuit les AOA, composés de phases légèrement moins réfractaires.

Ces deux types d'objets forment les **inclusions réfractaires**. Elles sont présentes en différentes proportions au sein des chondrites (cf Table 1-1; Scott & Krott, 2007), entre 0.01 vol% dans les CI et les chondrites ordinaires, et jusqu'à 10 vol% dans les CV. En ne considérant que ces proportions, on peut supposer que ce sont des objets relativement importants pour comprendre l'histoire des chondrites. Des modélisations de condensation à partir d'un gaz solaire à très haute température (> 1800 K) sont également parvenues à reproduire les minéraux que l'on observe dans les inclusions réfractaires (Grossman & Clark, 1973 ; Yoneda & Grossman, 1995 ; Davis and Richter, 2003 ; Figure 1-2), riches en calcium et l'aluminium ($T_{c50\%} = 1517$ et 1653 K respectivement). Ces minéraux, tels que le corindon (Al_2O_3), l'hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$) ou les spinelles ($MgAl_2O_4$), forment les **CAIs** (*Ca- Al- rich inclusions*). À plus basse température se forment des assemblages d'olivine (pôle magnésien presque pur - Mg_2SiO_4), avec en plus faibles proportions des "cœurs" de spinelles, d'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) ou de pyroxènes ($(Mg,Fe,Ca)SiO_3$) formant les **AOAs** (*Ameboid Olivine Aggregate s*; MacPherson, 2003 ; MacPherson et al., 2005).

Les CAIs sont classés principalement selon des paramètres pétrographiques en trois classes différentes (Figure 1-16) : les type A (à grains fins et riches en mélilite ; $(Ca, Na)_2(Al, Mg, Fe^{2+})(Si, Al)_2O_7$, solution solide de Gehlenite-Åkermanite [Gehlenite : pôle alumineux - Åkermanite : pôle magnésien]), B (à grains grossiers, riches en pyroxènes) et C (à grains grossiers, riches en anorthite).

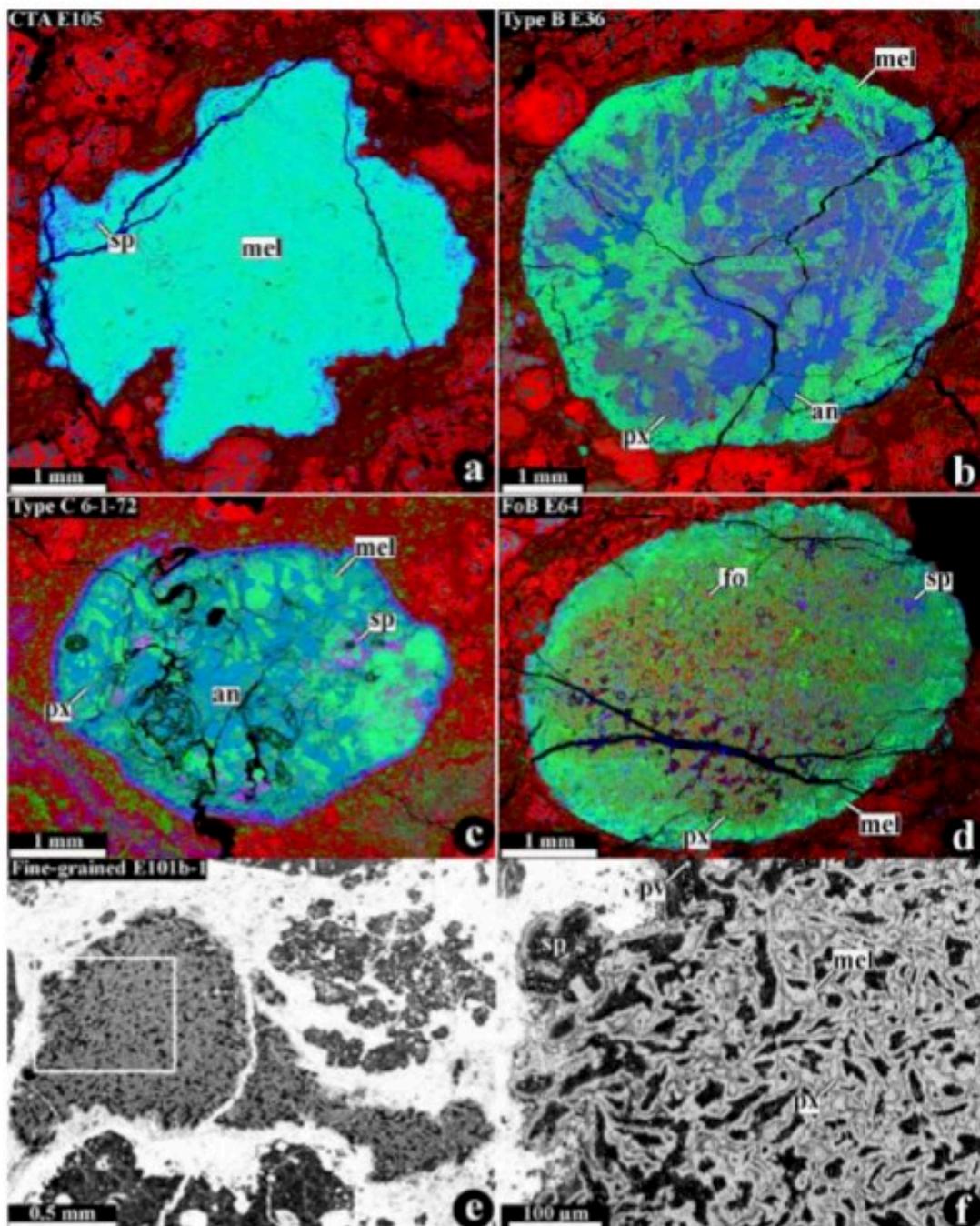


Figure 1-16 : (a-d) Images composites en rayons X (R = Mg, V = Ca, B = Al) de différents types de CAIs : (a) Type A compact, (b) Type B, (c) Type C, (d) Type B contenant de la forstérite. (e) Image au microscope électronique à balayage d'une CAI à grains fins riche en spinelles, et l'encadré délimite l'image zoomée en (f). Le code couleur des images composites traduit les minéraux suivants : rouge = forstérite - fo (Mg_2SiO_4), bleu foncé = anorthite - an ($CaAl_2Si_2O_8$), vert clair = melilite - mel, bleu clair = Al,Ti-diopside ($CaMgSi_2O_6$), violet = spinelle - sp ($MgAl_2O_4$) ainsi que la perovskite - pv ($CaTiO_3$, uniquement sur les images BSE). (Connolly, 2005)

Les signatures en isotopes de l'oxygène des inclusions réfractaires montrent que les CAIs sont fortement enrichis en ^{16}O ($\delta^{18}\text{O} \approx -50 \text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -50 \text{‰}$; Yurimoto et al., 2008 ; Krot et al., 2010) par rapport aux autres composants des chondrites, proches des valeurs solaires ($\delta^{18}\text{O} = -58.5 \text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -59.1 \text{‰}$; McKeegan et al., 2011).

De plus, en effectuant des datations sur les CAIs via la décroissance de l'uranium en plomb (^{235}U en ^{207}Pb avec une demi-vie de $\sim 704 \text{ Ma}$, et ^{238}U en ^{206}Pb avec une demi-vie de 4468 Ma), ceux-ci présentent des âges de $\sim 4567.3 \pm 0.16 \text{ Ma}$, en faisant les objets les plus anciens à s'être formés dans le système solaire (Amelin et al., 2010 ; Connelly et al., 2012).

II.4.2. Les chondres

Les chondres sont les composants les plus emblématiques des chondrites, leur ayant donné leur nom, ils en représentent entre quelques pour cent et 80 vol% (CI vs chondrites ordinaires respectivement). Ces objets ont été décrits pour la première fois il y a 220 ans, par Jacques Louis Comte de Bournon (1751 - 1825) et publié en 1802 par Edward Charles Howard dans "*Experiments and observations on certain stony and mettaline substances, which at different Times are said to have fallen on the Earth; also on various Kinds of native iron*". Le Comte de Bournon décrit les chondres comme suit :

| | |
|--|---|
| <p>"One of these substances, which is in great abundance, appears in the form of small bodies, some of which are perfectly globular, others rather elongated or elliptical. They are of various sizes, from that of a small pin's head to that of a pea, or nearly so: some of them, however, but very few, are of a larger size. The colour of these small globules is gray, sometimes inclining very much to brown: and they are completely opaque. ..."</p> | <p>"L'une de ces substances [dans la météorite], présente en grande abondance, apparaît sous la forme de petits corps, certains étant parfaitement globulaires, d'autres plutôt allongés ou elliptiques. Ils sont de différentes tailles, allant d'une tête d'épingle à celle d'un petit pois ou presque : certains cependant, mais rarement, sont encore plus grands. La couleur de ces petits globules est grise, parfois penchant franchement vers le marron: et ils sont complètement opaques..."</p> |
|--|---|

Cette description, bien qu'elle date un peu, permet d'avoir une première idée de ce qu'est un chondre : un objet globalement arrondi, submillimétrique mais parfois plus grand, de couleur foncée mais pouvant varier.

En s'approchant de plus près, on peut ensuite s'attarder sur la texture des minéraux visibles à l'intérieur des chondres : des textures ignées, indiquant une formation lors d'un processus de cristallisation, ainsi que souvent la présence d'une mésostase vitreuse qui traduit une fin de refroidissement rapide du chondre.

La minéralogie des chondres est relativement simple, avec qu'une poignée de minéraux principaux : de l'olivine et des pyroxènes. À cela vont s'ajouter quelques minéraux secondaires : des feldspaths plagioclase, des spinelles (*stricto-sensu*/ $MgAl_2O_4$ et chromite/ $Fe^{2+}Cr_2O_4$), et des phases métalliques telles que de la kamacite (FeNi) et de la troilite (FeS).

Une première classification des chondres a été proposée basée sur la minéralogie des minéraux principaux (Gooding and Keil, 1981) :

- les **chondres porphyriques** : constitués de minéraux (sub-) automorphes d'olivines et de pyroxènes avec en leur sein une mésostase vitreuse. Ils sont ensuite subdivisés en trois autres groupes en fonction des proportions des rapports volumiques olivine/pyroxène. On obtient alors les porphyriques à olivine (PO, rapport $> 10/1$), porphyriques à pyroxènes (PP, rapport $< 1/10$), ou porphyriques à olivine et pyroxènes (POP) pour les proportions intermédiaires (Figure 1-17). Les chondres porphyriques représentent la majeure partie des chondres présents dans les chondrites (jusqu'à 80 % de la population).
- les **chondres non-porphyriques** : cela représente l'intégralité des chondres ne répondant pas aux critères correspondants aux chondres porphyriques. Sont ainsi rassemblés dans cette catégorie des chondres avec de grandes variations de textures : les chondres à *olivine barrée* (BO - composé de lamelles plus ou moins épaisses d'olivine, encapsulées dans une bordure d'olivine), les chondres *cryptocristallins* (CC - souvent presque totalement circulaires et composés que d'un seul minéral), les chondres à *pyroxènes radiaux* (ayant des textures de croissance des pyroxènes à partir d'un point de nucléation localisé), ainsi que les *chondres granulaires à olivine/pyroxène* (GO/GOP/GP en accord avec la classification des chondres porphyriques - proches des chondres porphyriques mais les grains sont nettement plus petits) et les chondres métalliques (M -

assemblages de troilite et de taenite, avec quelques minéraux accessoires, Bevan et al., 1980).

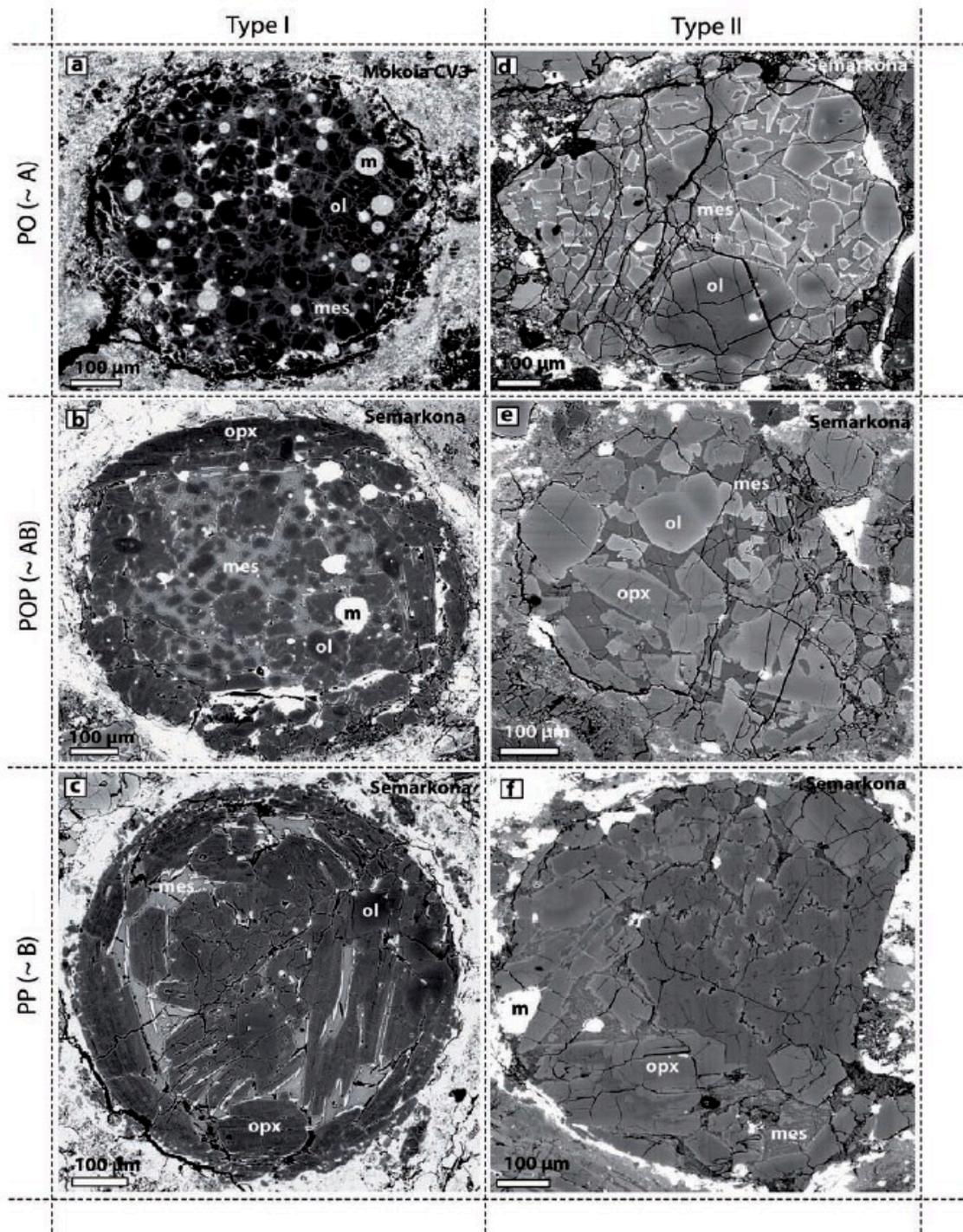


Figure 1-17 : Images en électrons rétrodiffusés de chondres porphyriques de Mokoia (CV3) et Semarkona (LL3.0). La première colonne (a-c) indique les différents types pétrographiques (PO, POP, PP) pour les chondres de type I, tandis que la seconde colonne correspond aux chondres de type II (d-f). Ol = olivine, opx = orthopyroxène, mes = mésostase, m = Fe-Ni métal. (Villeneuve, 2010)

En complément de cette première classification minéralogique, il a été développé une deuxième classification des chondres porphyriques, cette fois-ci basée sur des arguments chimiques. Il s'agit ici d'étudier la teneur en fer et en magnésium des olivines et des enstatites des chondres. On définit donc le Mg# tel que $Mg\# = Mg / (Mg + Fe)$ (en pourcentages atomiques), bien que les termes Fo et En soient utilisés pour évoquer l'enrichissement en magnésium de la forstérite et de l'enstatite respectivement. Cette classification appose la limite pour une valeur de $Mg\# = 90$, les chondres ayant des valeurs supérieures à cette limite étant composé de silicates majoritairement mangésiens seront appelés "type I", tandis que ceux ayant des valeurs inférieures à 90 seront composés de ferrosilicates et seront nommés "type II". Cela donne ainsi une séparation (certes arbitraire) des chondres de type I réduits (ayant principalement du fer métallique Fe^{0+} dans les minéraux) des chondres de type II oxydés (avec du fer ferreux Fe^{2+}) (Figure 1-17, (a-c) vs (d-f)).

Dans les travaux de cette thèse, nous allons principalement nous concentrer sur des chondres porphyriques à olivine de type I, les plus communs. Cependant, une dernière population d'objets est à prendre en compte : les grains d'olivine isolés (Figure 1-18).

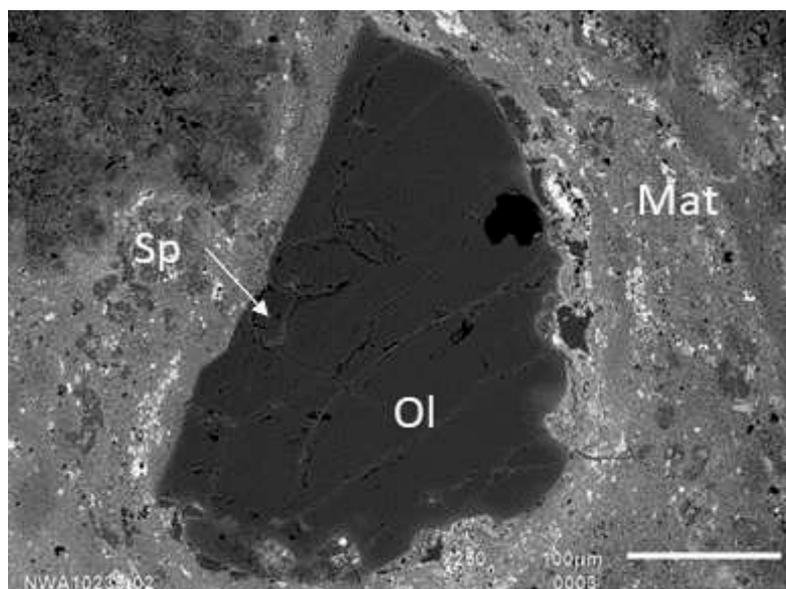


Figure 1-18 : Image en électrons rétrodiffusés d'un grain d'olivine isolé de NWA 10235-02 (CV3). Ol = olivine, Sp = spinelle, Mat = matrice.

Décrit pour la première fois il y a 50 ans (Fuchs et al., 1973), les olivines isolées (IOG - Isolated Olivine Grain) sont, comme leur nom l'indique, des grains d'olivine automorphes isolés dans la matrice des chondrites. Ils peuvent parfois contenir des inclusions de verre, et même de petits minéraux secondaires tels que des spinelles. Ces grains d'olivine peuvent avoir des teneurs en fer suffisamment élevées pour considérer, comme pour les chondres porphyriques, deux populations d'IOG : les type I (réduits, pauvres en fer) et les types II (oxydés, enrichis en fer). Bien que les IOG - type I soient les plus représentés, les IOG - type II sont cependant largement représentés, plus que les chondres de type II par rapport aux chondres de type I (ratio des IOG type II/type I \in [0.1 ; 0.6] par rapport au ratio des chondres type II/type I \in [0.03 ; 0.11] ; Jacquet et al., 2021). En ce qui concerne les IOG - type I, il apparaît que leur taille moyenne est comparable, si ce n'est supérieure, aux chondres du même type (Figure 1-19 ; Jacquet et al., 2021).

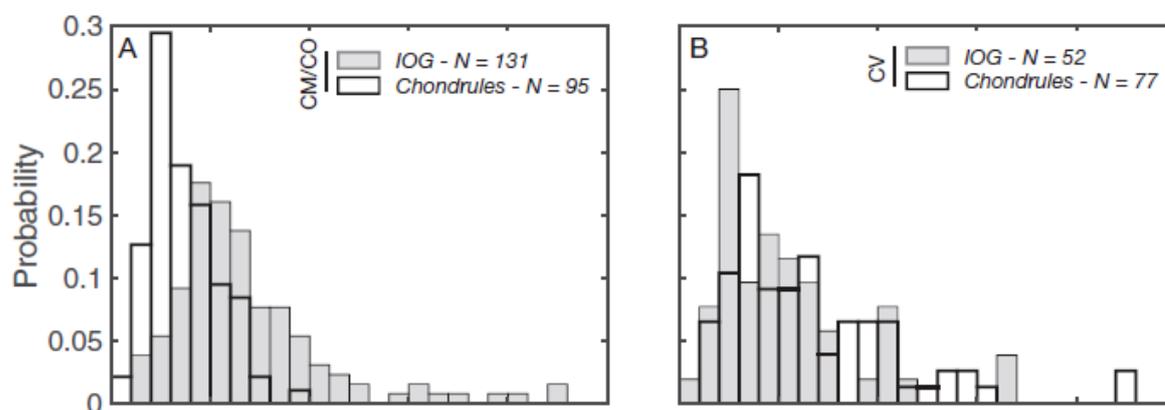


Figure 1-19 : Histogrammes des tailles des IOG et des chondres à grains d'olivine grossiers pour les chondrites de type CM/CO (A) et CV (B). (Jacquet et al., 2021)

De récents travaux ont proposé, via une étude chimique et isotopique, que les IOGs soient des sous-produits de chondres, éjectés du "chondre parent" lorsque celui-ci était encore fondu et pas encore cristallisé. En plus de cette éjection précoce, le fragment nouvellement formé aurait subi des interactions avec le gaz environnant (avant et après l'impact), permettant d'expliquer certaines caractéristiques de ces objets (présence d'une mésostase/de minéraux secondaires... ; Jacquet et al., 2021).

II.4.3. Chronologie de formation des chondres

La chronologie de la formation des chondres est une question centrale en cosmochimie, tellement elle apporte des contraintes aux modèles, que ce soit dans la communauté météoritique ou en astrophysique pour les modèles de disques. Pour cela sont utilisés des radiochronomètres qui utilisent la décroissance des éléments radioactifs en une période donnée pour remonter à l'âge des objets. Il existe deux types de chronomètres différents :

- les **chronomètres absolus** à longue période couplant la double décroissance du plomb ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, demi-vie de $\sim 4\,468$ Ma, et $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$, demi-vie de ~ 703 Ma ; Amelin et al., 2010 ; Connelly & Bizzarro, 2016) et dont les demi-vies englobent entièrement l'histoire du système solaire.
- les **chronomètres relatifs** à courte période, tels que le ^{26}Al - ^{26}Mg (demi-vie : $\sim 0.717\,000$ Ma ; Villeneuve et al., 2009 ; MacPherson et al., 2012 ; Kita et al., 2013 ; Luu et al., 2015) ou encore le ^{182}Hf - ^{182}W (~ 9 Ma ; Budde et al., 2018a, 2018b), dont les demi-vies sont bien plus courtes que l'histoire du système solaire, en faisant des radioactivités éteintes.

Le chronomètre absolu permet de définir un “temps zéro” à partir duquel le système solaire a évolué. Ce “temps zéro” correspond à la formation des CAIs, étant donné que ce sont les premiers solides à s'être formés dans le système solaire il y a $4\,567.2 \pm 0.2$ Ma selon le double chronomètre ^{207}Pb - ^{206}Pb (Amelin et al., 2010 ; Connelly & Bizzarro, 2016). Par la suite, on pourra utiliser les chronomètres relatifs en prenant comme référence l'âge des CAIs, et on donnera des âges à partir de leur formation.

Les différents chronomètres devraient en théorie proposer des chronologies identiques, ce qui n'est malheureusement pas le cas. En effet, les datations ^{207}Pb - ^{206}Pb suggèrent que la formation des chondres a commencé en même temps que la formation des CAIs, et s'est étendue sur les 4 premiers millions d'années du système solaire, tandis que les deux autres chronomètres relatifs indiquent une formation entre 2 et 4 Ma après la formation des CAIs (Figure 1-20). Cette discordance entre les différents chronomètres agite fortement la communauté à ce jour (Budde et al., 2018 ; Bollard et al., 2017, 2019 ; Kruijjer et al., 2020 ; Gregory et al., 2020 ; Blichert-Toft et al., 2020), bien que de récents travaux pourraient proposer une unification des différents chronomètres (Piralla et al., 2023 [Figure 1-21]).

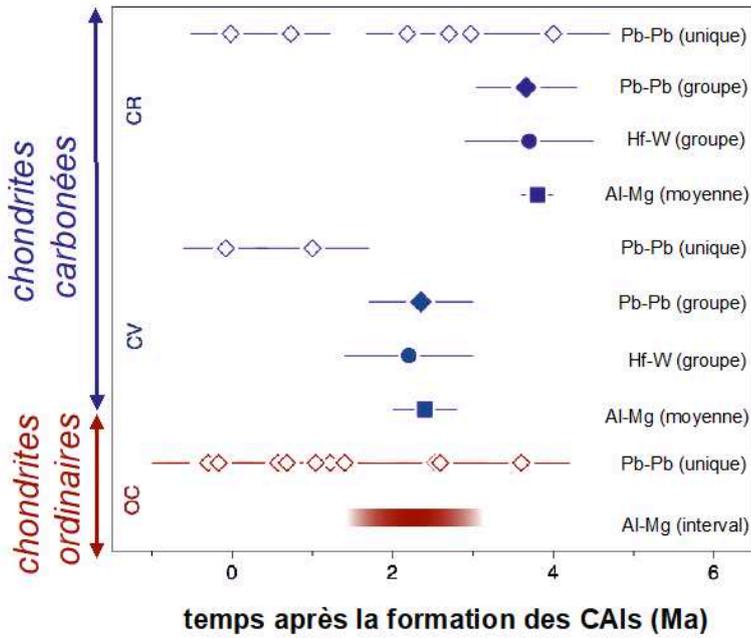
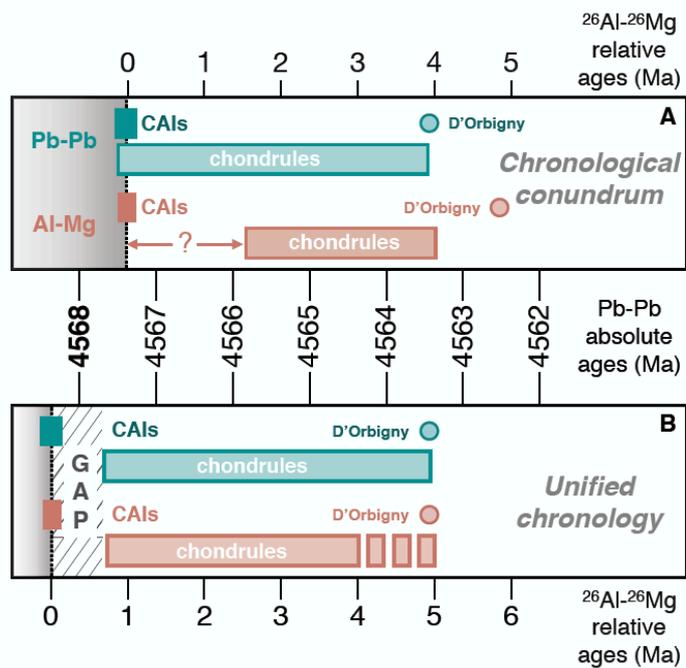


Figure 1-20 : Résumé des âges ^{207}Pb - ^{206}Pb , ^{26}Al - ^{26}Mg et ^{182}Hf - ^{182}W des chondres par rapport aux âges de formation des CAIs (modifié d'après Kruijer et al., 2020). Les âges ^{207}Pb - ^{206}Pb des chondres uniques (symboles ouverts ; Connelly et al., 2012 ; Bollard et al., 2017, 2019) sont différents de ceux estimés pour des chondres groupés (symboles fermés ; Amelin et al., 2002 ; Amelin et Krot, 2007 ; Connelly et al., 2008 ; Connelly et Bizzarro, 2009) et des âges ^{26}Al - ^{26}Mg et ^{182}Hf - ^{182}W pour les chondrites ordinaires et les chondrites carbonées CV et CR. Il apparaît donc que les âges sur des chondres uniques séparés sont discordants par rapport à toutes les autres méthodes de datation.

Figure 1-21 : (A) Chronologie communément acceptée mettant en évidence le dilemme entre les chronomètres Pb-Pb et Al-Mg. Les premiers proposent une formation des CAIs et des chondres contemporains, tandis que les seconds proposent une formation des chondres 2 Ma après la formation des CAIs.

(B) Nouvelle chronologie unifiée proposée par Piralla et al. (2023), proposant pour les deux systèmes la formation des chondres 1 Ma après la formation des CAIs, unifiant par la même occasion l'âge de formation des achondrites (D'Orbigny).



III. Les modèles de formation des chondres

Bien que les chondres soient désormais étudiés depuis plus de deux siècles, les mécanismes expliquant leurs formations sont aussi divers qu'il y a de cosmochimistes s'intéressant à ce sujet.

Avant de voir les modèles se multiplier, la formation des chondres était communément expliquée par la fusion de poussières (i.e. *dustballs*) formées par condensation lors du refroidissement du disque protoplanétaire. Cette fusion était possible via l'augmentation extrêmement rapide et brève de la température (*flash heating*), entraînant la fusion des poussières sans que des transferts d'éléments soient possibles entre le chondre en formation et le gaz (Grossman & Wasson, 1983a, b ; Rubin & Wasson, 1988 ; Beckett & Grossman, 1988 ; Hewins, 1991 ; Jones, 1994). Ce modèle permettait d'expliquer la diversité des chondres via une diversité du matériel précurseur. Malheureusement, la nature n'est pas aussi simple et de nombreux arguments, basés sur des observations chimiques, isotopiques et également pétrographiques, contredisent du moins partiellement ce modèle.

Il a donc été nécessaire de développer de nouveaux modèles afin d'expliquer la formation des chondres. Si le nombre de modèles est dorénavant si important, c'est parce qu'un "bon" modèle se devrait d'expliquer plusieurs paramètres clés spécifiques à ces objets, tels que :

- la taille des chondres, comprise généralement entre 0.1 et 1 mm de diamètre.
- la proportion de chondres au sein d'une météorite qui, hormis pour certains groupes (CI, CM et CK) représentent entre 60 et 80 % volumique de la chondrite.
- la teneur en volatils de certains chondres, notamment par la présence de troilite qui contraint les modèles thermiques (Rubin et al., 1999).
- une augmentation rapide de la température pour (i) fondre partiellement le chondre et (ii) prévenir de l'évaporation des éléments les plus volatils.
- des vitesses de refroidissement comprises entre 10 et 10 000 K/h pour former toutes les textures pétrographiques visibles dans les chondres.

- la présence de chondres composés, i.e. plusieurs chondres collés ensemble lorsqu'ils étaient encore en fusion (Jacquet, 2021).
- la présence de manteaux de poussières autour des chondres qui nécessite que ces derniers aient passé une partie de leur histoire dans un environnement enrichi en poussière fine (Pinto et al., 2022).

En synthétisant les différentes contraintes permettant de former les chondres, on peut alors distinguer deux catégories de modèles :

- les modèles planétaires, proposant que les chondres soient les produits de processus énergétiques dans l'environnement direct ou proche de planétésimaux.
- les modèles nébulaires, proposant que les chondres se forment lors de processus dans la nébuleuse solaire, leurs précurseurs étant en suspension dans le gaz.

III.1. Les modélisations astrophysiques pour les cosmochimistes

III.1.1. Les modèles planétaires

Les modèles planétaires sont, du fait de leur relative simplicité, les plus attrayants afin d'expliquer la formation des chondres. En effet, de nombreux modèles proposent que les chondres soient des sous-produits d'impacts entre planétésimaux. Les corps concernés seraient de plusieurs dizaines à centaines de kilomètres de diamètre, entrant en collision à des vitesses relatives suffisamment importantes pour entraîner la fusion de matériel silicaté. Les gouttelettes silicatées ainsi formées s'échapperaient de l'attraction gravitationnelle des corps impactés et refroidiraient dans l'espace, formant ainsi les chondres. En formant les chondres dans un environnement planétaire, il est alors aisé de ré-accréter les chondres nouvellement formés sur de petits corps et ainsi éviter qu'ils ne tombent dans le Soleil (Weidenschilling, 1977).

La plupart des modèles planétaires ont en commun qu'ils mettent en cause deux corps s'impactant, mais diffèrent sur leur nature et leur état respectif au moment de

l'impact : (i) l'impact à grande vitesse de 2 corps solides qui fait fondre le régolithe (la partie supérieure du corps non consolidé ; Bridges et al., 1998 ; Sears, 2004 ; Symes et al., 1998 ; Johnson et al., 2015) ; (ii) l'impact à grande vitesse de corps relativement petits (taille de Vesta, i.e. ~500 km de diamètre) déjà partiellement fondu (Hutchison et al., 2005) ; (iii) l'impact à faible vitesse de 2 corps fondus qui provoque l'éjection de gouttelettes (Sanders, 1996 ; Sanders and Taylor, 2005) ; et (iv) l'impact de grands corps (taille de la Lune à Mars, ~3000 à 7000 km de diamètre) qui génèrent des panaches de liquide silicaté et de vapeur dans lesquels se forment les chondres (Krot et al., 2005 ; Rubin et al., 2003 ; Dullemond et al., 2016).

Cependant, ces modèles se trouvent mis à mal lorsque l'on considère les critères suivants :

- les impacts auront tendance à briser les corps au lieu de les faire fondre.
- le taux de refroidissement pour produire les textures visibles dans les chondres nécessitent des conditions très spécifiques (grandes concentrations localisées de gouttelettes ; Hood & Ciesla, 2001).
- il est difficile, voire impossible, d'avoir plusieurs épisodes thermiques par ce biais.
- si les chondres se sont formés lors d'impacts énergétiques, la période de leur formation devrait s'étendre sur toute la période d'accrétion des planètes (voir même avoir des chondres encore plus récents ?).
- les anomalies nucléosynthétiques variables au sein de chondres d'une même chondrite, qui nécessiteraient un précurseur complètement hétérogène, difficilement compatible avec des planétésimaux déjà formés et différenciés.

Il faut cependant noter que compte tenu de la diversité des chondrites (voir §2.3.1) et de leurs caractéristiques intrinsèques, il est nécessaire d'avoir plusieurs modèles différents, et non un modèle pour les gouverner tous. Par exemple, il a été montré que les chondrites de type CBb et CH, du fait de leurs textures, de leurs compositions chimiques et isotopique inhabituelles, ces dernières se sont probablement formées par condensation dans un panache de gaz et de liquide silicaté issus d'impact à grande vitesse (Gounelle et al., 2007 ; Krot et al., 2001d, 2010b ; Scott et al., 2014 ; Florin et al., 2021, Figure 1-22).

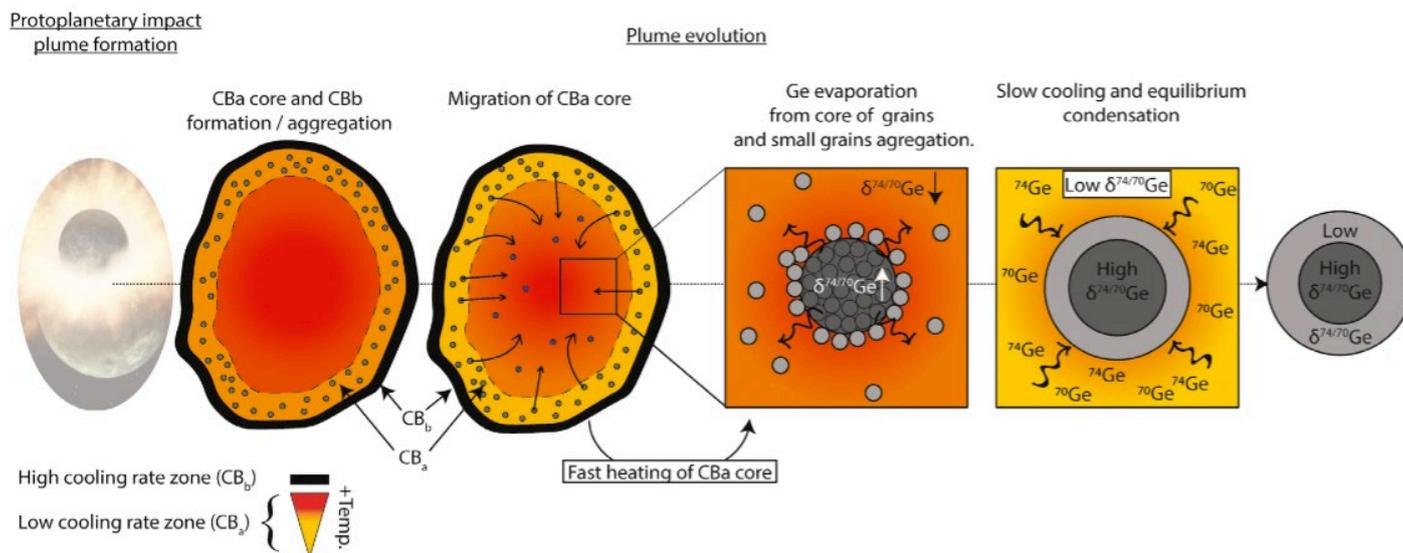


Figure 1-22 : Schéma proposant d'expliquer la formation des chondrites de type CB à partir du panache issue d'un impact entre planétésimaux en fonction du taux de refroidissement du corps parent. (Florin et al., 2021)

Les chondres seraient, selon ces modèles, les produits d'impacts entre planétésimaux. Cependant nous avons également vu que plusieurs problèmes restent sans réponses avec ces modèles. D'autres modèles ont été également proposés, basés cette fois-ci sur des *processus nébulaires*.

III.1.2. Les modèles nébulaires

Contrairement aux modèles planétaires qui justifient des processus à haute température relativement facilement, il est ardu pour les modèles nébulaires de proposer une source de chauffage pour fusionner les précurseurs des chondres. Cependant, certains modèles, appuyés parfois par des observations astrophysiques, proposent des sources de chaleur suffisantes pour permettre la fusion de silicates.

Des éclairs chauffant localement la nébuleuse ont été proposés dans la littérature comme source de chaleur (Gibbard et al., 1997 ; Pilipp et al. 1998 ; Desch & Cuzzi 2000 ; Horanyi et al., 1995). Bien que cela soit physiquement possible, il paraît peu probable que ce soit le mécanisme principal de formation des chondres, l'énergie nécessaire pour permettre la fusion de suffisamment de poussières est trop importante pour produire la quantité de chondre estimée à ce jour. De plus, parmi les arguments contre ce modèle se

trouve que le refroidissement des chondres serait trop rapide pour former les textures que l'on observe (Horanyi et al., 1995 ; Hewins et al., 2005).

Dans le cadre du modèle *X-wind* (Shu et al., 1996, 1997, 2001 ; Figure 1-23), les particules solides en suspension dans le gaz nébulaire proche du Soleil (à une fraction d'unité astronomique) sont éjectées le long de lignes de champ magnétique, s'exposant aux radiations solaires. La combinaison du champ magnétique intense et des radiations/du vent solaire provoque la fusion des poussières qui, en refroidissant, forment les chondres. En s'éloignant du Soleil, les chondres nouvellement formés peuvent se découpler du gaz et retomber dans le disque protoplanétaire et ainsi s'accréter aux corps parents des météorites. Cependant, parmi les arguments utilisés pour discréditer ce modèle se trouve notamment la conservation presque impossible des éléments volatils dans les chondres, ou alors au détriment d'une vitesse de refroidissement qui se devra d'être extrêmement lente.

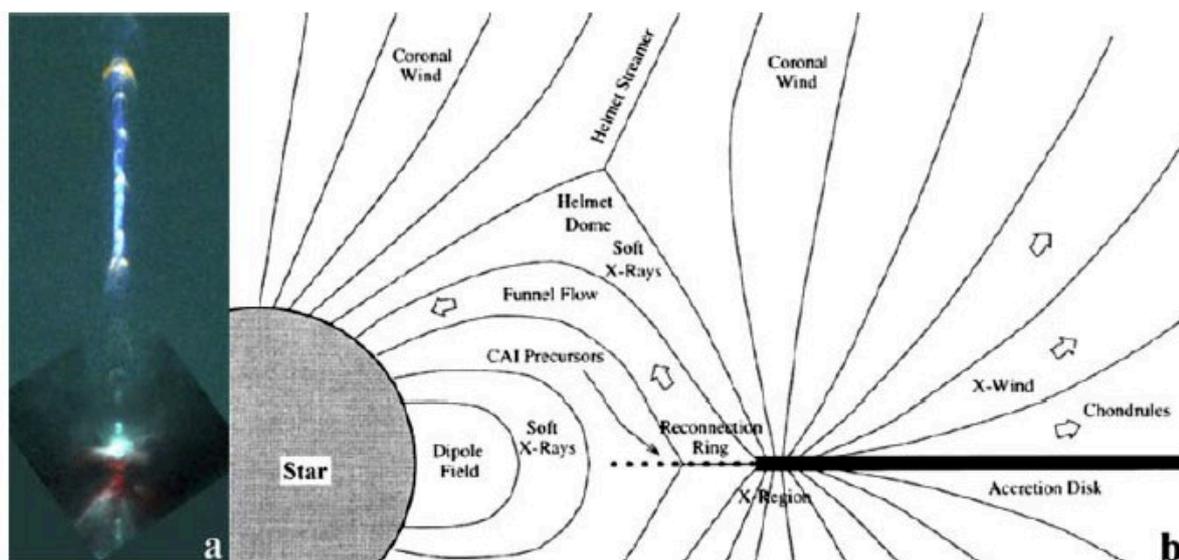


Figure 1-23 : (a) Image composite de lumière optique et d'infrarouge acquise par le télescope spatial Hubble d'une étoile émettant un jet de matière (étoile HH 111, de Reipurth & Bally, 2001). (b) Schéma du modèle du X-wind (Shu et al., 2001) proposant que les CAIs se sont formés proches du Soleil dans une région appauvrie en gaz et exposée aux particules solaires, tandis que les chondres se sont formés au même moment mais dans une région enrichie en gaz (X-Region) mais relativement protégés des rayonnements solaires. Les CAIs et les chondres sont ensuite transportés par le vent X à de plus grandes distances (1 à 20 AU) pour être accrétés aux corps parents.

Enfin, il est intéressant de s'arrêter sur les modèles d'ondes de chocs. Ces dernières peuvent être générées de différentes façons, qui peuvent être (sans être exhaustif) : (i) des instabilités gravitationnelles (Boss and Durisen, 2005; Boley and Durisen, 2008), (ii) des éruptions solaires intenses ou des chocs d'accrétion (Nakamoto et al., 2005), (iii) des arcs de choc lors du passage de planétésimaux sur des orbites excentriques (Hood et al., 2009 ; Morris et al., 2012). Il est à noter que le dernier exemple entre dans les modèles nébulaires, car bien que le mécanisme de fusion ait une origine planétaire, l'environnement à partir duquel se forme le chondre est bien le gaz nébulaire. Ces modèles proposent que les ondes de chocs soient à l'origine de la fusion des poussières du disque, qui refroidiraient ensuite et formeraient les chondres. Bien que ces modèles présentent également des failles (température pic atteignant difficilement 2000 K, température ambiante faible pour conserver de la troïlite... [Rubin et al., 1999]), ils sont néanmoins ceux présentant également les meilleurs arguments en faveur de la formation des chondres, avec des taux de refroidissement (de 10 à 1000 K/h) et des ratios solides/gaz (10 à 300 fois la valeur nébulaire) cohérents.

III.2. Des modèles cosmochimistes pour les astrophysiciens

Nous avons vu précédemment que de nombreux modèles existent pour expliquer la formation des chondres, mais que ceux-ci s'attardent principalement sur les calculs physiques pour atteindre les contraintes requises à la formation des chondres. À l'inverse, certains modèles proposent une approche géologique pour proposer de nouvelles contraintes pour la formation des chondres.

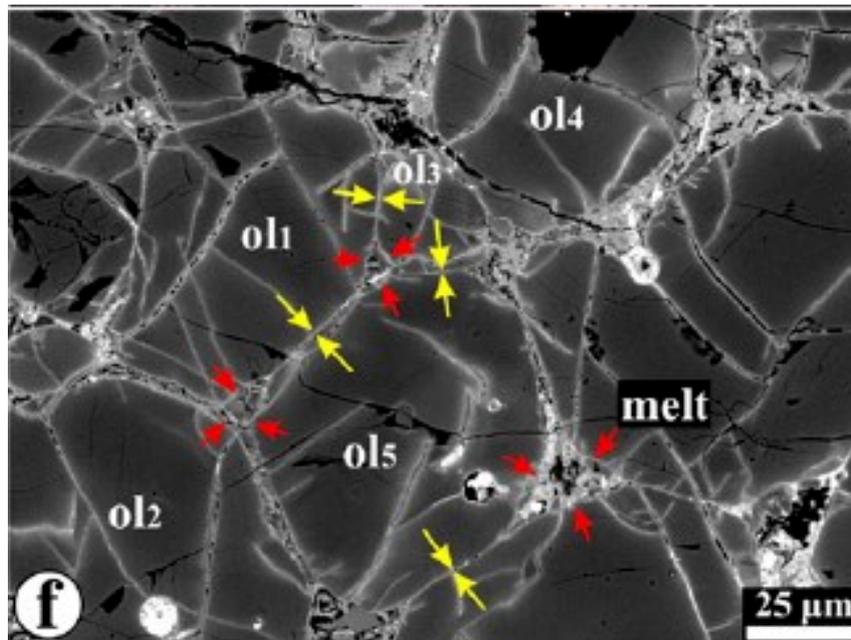


Figure 1-24 : Image en électrons rétrodiffusés d'un chondre de type I de Vigarano (CV). Les grains d'olivine montrent des joints triples formant des angles de $\sim 120^\circ$ (flèches jaunes), considérés comme les traces d'une formation de roches mantelliques subissant une pression lithostatique (Libourel & Krot, 2007).

Par exemple, Libourel & Krot (2007) ont proposé que les grains d'olivine au sein de chondres de type I soient hérités de planétésimaux. Ces grains présentent des jointures triples, les angles entre trois grains faisant environ 120° (Figure 1-24). Les auteurs concluent que cette texture granoblastique (sans orientation des minéraux) est typique des roches mantelliques subissant une pression lithostatique ($P > 1$ Gpa), comme sur Terre.

Par ailleurs, d'autres études ont également proposé une origine planétaire des chondres à partir de mesures réalisées dans des inclusions de verre au sein d'olivines de chondres (Faure et al., 2012, 2017). Selon ces auteurs, les concentrations en silice de ces inclusions ne sont possibles qu'à partir de la cristallisation d'un liquide magmatique, et ces inclusions seraient les reliques d'un magma primitif ayant une composition proche des chondrites de type CI.

Cependant, ces modèles trouvent leurs faiblesses lors d'approches isotopiques. En effet, les développements analytiques au cours des dernières années de mesures *in-situ* des sondes ioniques (Jones et al., 2004 ; Bouden et al, 2021) ont permis de mettre en avant la grande variabilité isotopique en oxygène *inter* et *intra*-chondre pour les chondres de type I dans les CC et les OC (Figure 1-25; Marrocchi et al., 2018, 2019 ; Piralla et al., 2021

respectivement). Ces variations isotopiques sont remarquables en deux points : (i) elles sont particulièrement importantes (jusqu'à 40 ‰ d'amplitude entre les olivines d'un même chondre), et (ii) s'alignent le long d'une droite de fractionnement isotopique indépendante de la masse (sur un graphique des 3 isotopes de l'oxygène : droite de pente ~ 1 , nommée PCM - *Primordial Chondrule Minerals* ; Ushikubo et al., 2012). Ces caractéristiques sont en inéquation avec une origine planétaire, car la cristallisation d'olivine dans un océan de magma résulterait en des fractionnements isotopiques très limités (car le fractionnement est inversement proportionnel au carré de la température ; Richet et al., 1977 ; Eiler, 2001) et dépendants de la masse (i.e. seraient sur une droite de pente ~ 0.52 sur un graphique des 3 isotopes de l'oxygène). En plus des isotopes de l'oxygène, les variations isotopiques de silicium de ces mêmes objets ($-10 > \delta^{30}\text{Si} > 2 \text{ ‰}$; Villeneuve et al., 2020) et la présence d'anomalies nucléosynthétiques variables (^{50}Ti et ^{54}Cr) entre les chondres d'une CC donnée (van Kooten et al., 2016 ; Gerber et al., 2017 ; Schneider et al., 2020 ; Williams et al., 2020) vont également à l'encontre d'une origine planétaire des chondres. Enfin, les épisodes de fusion au sein de corps parents différenciés entraîneraient une homogénéisation des signatures isotopiques, en contradiction avec les observations réalisées au sein des chondres (Greenwood et al., 2005 ; Marrocchi et al., 2019 ; Villeneuve et al., 2020).

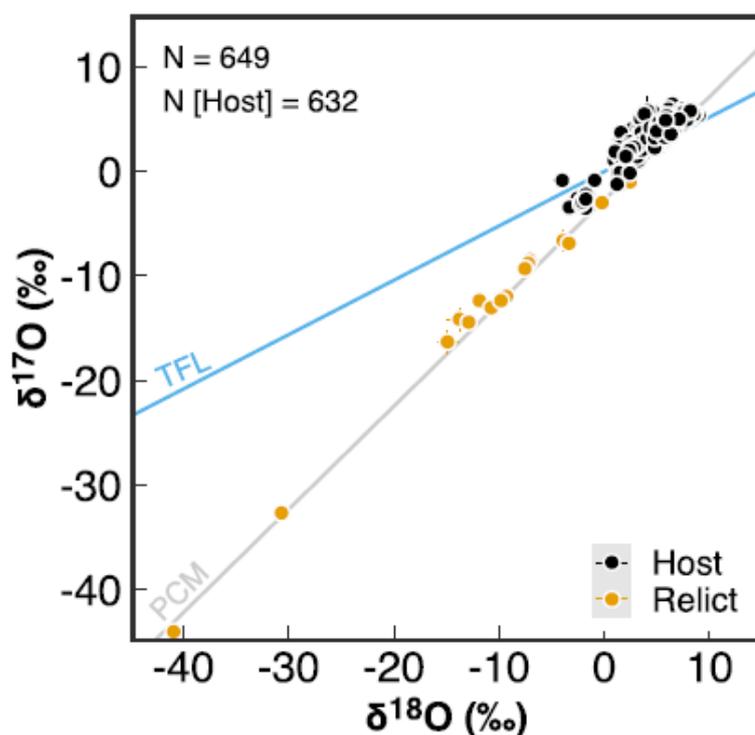


Figure 1-25 : Diagramme des trois isotopes de l'oxygène pour des grains d'olivine de chondre de Bishunpur, Piancaldoli et Semorkona (LL3). Des variations indépendantes de la masse importante sont visibles (jusqu'à 50 ‰), difficilement conciliables avec une formation des chondres planétaires. (Piralla et al., 2021)

Ainsi, il a été proposé d'autres modèles en considération de signatures isotopiques au sein des chondres. Les mesures répétées dans les chondres de type I dans les CC ont révélé la présence quasi systématique de quelques olivines enrichies en ^{16}O par chondre, par rapport aux autres silicates présents. De plus, en couplant ces mesures à de l'imagerie par rayon X à fort courant (900 nA, Batanova et al., 2015), il a été démontré que ces olivines riches en ^{16}O sont également appauvries en calcium, aluminium et titane (Marrocchi et al., 2018, 2019). Ces caractéristiques sont similaires aux olivines d'AOAs, formées tôt dans l'histoire du système solaire par condensation à partir du gaz nébulaire (MacPherson et al., 2012; Marrocchi et al., 2019b).

En prenant en compte toutes ces caractéristiques, Marrocchi et al. (2019) ont proposé que les olivines riches en ^{16}O soient des *reliques* d'olivines d'inclusions réfractaires similaires aux AOAs, qui auraient été recyclées lors d'un (ou plusieurs) évènement thermique. Ce modèle est également supporté par d'autres observations géochimiques, telles que les signatures en terre rare typiques des inclusions réfractaires (Misawa and Nakamura, 1988; Ruzicka et al., 2012; Jacquet & Marrocchi, 2017), les signatures en isotopes du silicium proches de celles des AOAS (Marrocchi et al., 2019b ; Villeneuve et al., 2020) et les anomalies nucléosynthétiques en ^{50}Ti et ^{54}Cr qui suggèrent un lien génétique avec les inclusions réfractaires (Trinquier et al., 2009; Schneider et al., 2020; Williams et al., 2020).

En plus de ces contraintes pour la formation des chondres, liées à leur matériel précurseur, d'autres contraintes sont également apposées sur l'environnement d'évolution des chondres. En considérant les teneurs élevées en éléments volatils dans les chondres des CC (Na, S et P notamment; Libourel et al., 2006 ; Marrocchi & Libourel, 2013), il est nécessaire de trouver un moyen de les conserver malgré les épisodes à haute température qu'ont subi les précurseurs des chondres. Il est proposé deux explications pour cela : (i) les volatils étaient déjà présents dans le matériel précurseur (Alexander et al., 2008), nécessitant alors un environnement de formation fortement enrichi en poussière, ou avec des pressions partielles en volatils très importantes permettant d'inhiber l'évaporation de ces éléments (Galy et al., 2000 ; Tachibana & Huss, 2005); (ii) les volatils sont incorporés dans les chondres toujours en fusion à partir du gaz, permettant un apport important de volatils sans provoquer des variations isotopiques (Lewis et al., 1993 ; Mathieu et al., 2011 ; Marrocchi & Libourel, 2013 ; Piani et al., 2016).

De plus, il est maintenant considéré que les variations isotopiques au sein d'un même chondre reflètent la dynamique de l'environnement de formation. Bien qu'il ait longtemps été considéré que les chondres se soient formés en système fermé (i.e. sans échange avec l'extérieur, les variations isotopiques seraient liées aux différentes signatures des précurseurs; Grossman & Wasson, 1983a ; Rubin et Wasson, 1987 ; Hewins, 1991 ; Jones, 1994), on estime maintenant que ces variations sont dues aux échanges gaz-liquide lors des processus de haute température à l'origine des chondres, c'est-à-dire en système ouvert. De même, la nature du gaz en interaction est fortement discutée, les deux gaz préférés dans les modèles étant l'eau et le monoxyde de silicium ($\text{SiO}_{(g)}$) (e.g., Tissandier et al., 2002 ; Libourel et al., 2006 ; Rudraswami et al., 2011 ; Ushikubo et al., 2012 ; Tenner et al., 2013, 2015, 2018 ; Marrocchi & Chaussidon, 2015 ; Piani et al., 2016 ; Chaumard et al., 2018, 2021 ; Marrocchi et al., 2018, 2019b; Villeneuve et al., 2020 ; Jacquet et al., 2021). Ces hypothèses sont appuyées par la présence de textures visibles dans certains chondres (Figure 1-26; Marrocchi et al., 2018), impliquant des échanges importants entre le chondre en cours de cristallisation et un gaz riche en magnésium, en SiO et en isotopes lourds de l'oxygène ($^{17,18}\text{O}$).

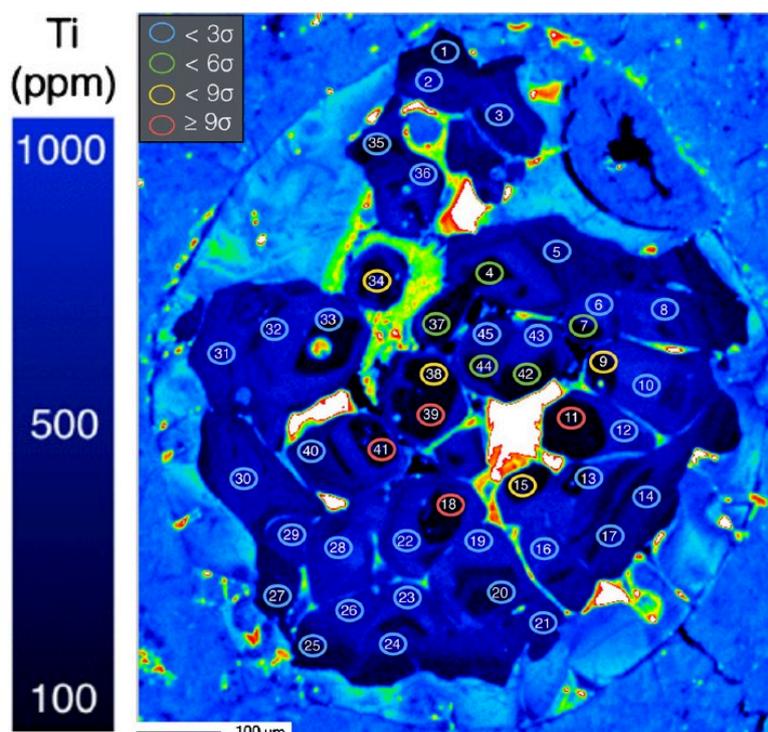


Figure 1-26 : Cartographie en rayon X du Ti d'un chondre PO de NWA 5958 (C2 ung.). Les cercles colorés localisent les mesures d'isotopes de l'oxygène, le code couleur indiquant la déviation en $\Delta^{17}\text{O}$ à la moyenne des olivines du chondre. Les variations de concentration de Ti révèlent des structures internes aux olivines ainsi qu'une zonation radiale des olivines externes (Marrocchi et al., 2018).

III.3. Points communs et différences des modèles

Sans avoir été exhaustif, nous avons vu qu'il existe pléthore de modèles se proposant d'expliquer la formation des chondres. Toutefois, on peut mettre en avant les points communs qui les unissent tous, planétaires comme nébulaires, tout en étant source de différences :

- un précurseur solide : quel que soit le modèle, le chondre n'est pas le matériel initial mais bien le produit final. La différence se fait alors sur la nature du précurseur, qui dans le cas des modèles nébulaires peut être des poussières primitives ou des inclusions réfractaires (ou similaires; Harju & Young, 2013 ; Harju et al., 2014 ; Dauphas & Pourmand, 2015 ; Kadlag et al., 2019 ; Marrocchi et al., 2019). Dans le cas des modèles planétaires, les précurseurs sont issus de planétésimaux (manteau, régolithe ...) ayant fondu avant de recristalliser. Dans le cadre de ces modèles, il est cependant difficile de concilier un précurseur liquide de planétésimaux et la présence d'olivine riches en ^{16}O . En parallèle de la nature du précurseur se pose également la question de la proportion de ce matériel que l'on peut retrouver dans les chondres : l'intégralité des précurseurs a-t-elle été complètement détruite lors de la formation du chondre, ou bien une partie de ces précurseurs a-t-elle pu survivre aux événements thermiques et subsister jusqu'à ce jour ? Dans le deuxième cas, dans quelle proportion ?
- des interactions avec du gaz : afin de reproduire les textures observées dans les chondres, une interaction avec un gaz est nécessaire. Cependant, l'origine de ce gaz diffère en fonction des modèles considérés : est-il issu de l'impact entre deux planétésimaux ou bien est-ce un gaz nébulaire ? Dans ce dernier cas, a-t-il les conditions canoniques de la nébuleuse, ou bien est-il enrichi en poussière ? En certaines espèces chimiques ?
- l'histoire thermique : bien que les sources de chaleur des modèles diffèrent, il est admis que les précurseurs des chondres subissent une augmentation brutale de leur température pour provoquer leur fusion. C'est suite à ce pic de température que les modèles diffèrent : quelle a été l'intensité du pic de température ? Doit-on considérer des températures autour du liquidus du chondre ? En dessous ? Au-dessus ? De plus, à quelle vitesse le chondre a-t-il refroidi ? Comment a-t-il

refroidi ? À chaque modèle astrophysique correspond une triplette de paramètres (température pic - vitesse de refroidissement - évolution du refroidissement) qui fait varier les caractéristiques du chondre en formation (Figure 1-27).

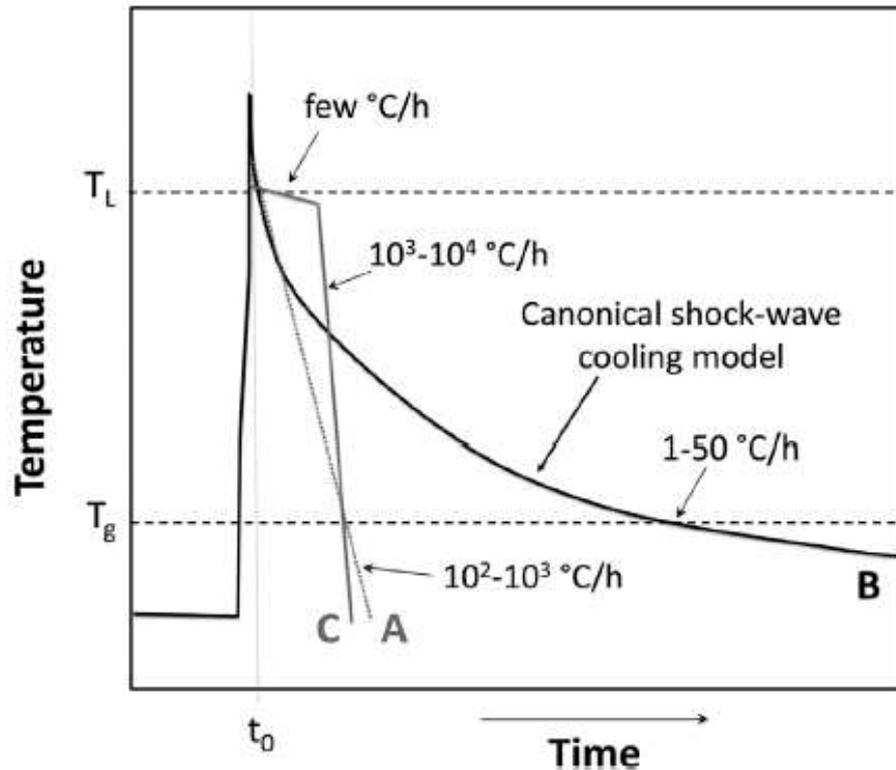


Figure 1-27 : Schéma montrant les différents types de refroidissement communément admis pour la formation des chondres. T_L indique la température du liquidus du chondre considéré, tandis que T_g indique la température de cristallisation du verre. Le modèle A (pointillés) est le plus simple, avec une augmentation rapide de la température suivi d'un refroidissement linéaire. Le modèle B (courbe noire) est en adéquation avec les modèles d'onde de choc, avec des vitesses de refroidissement évoluant avec le temps. Enfin, le modèle C (courbe grise) propose une période où le refroidissement est très lent, suivi d'un refroidissement très rapide. (Jones et al., 2018)

IV. Pourquoi et comment étudier les modèles de formation des chondres ?

Nous venons de voir que les chondres, ces billes silicatées micrométriques présentes dans les météorites primitives, sont des objets bien plus complexes qu'il n'y paraît. Sujet de houleux débats au sein de la communauté cosmochimique, il est nécessaire de les étudier consciencieusement pour tenter de leur proposer une origine. Ce faisant, nous pourrions compléter et affiner l'histoire représentant les quelques premiers millions d'années de notre système solaire.

Cependant, même une vie entière ne suffirait pas pour donner une réponse à la formation des chondres. À la place, les travaux de cette thèse ont été orientés selon deux axes majeurs : le premier portant sur la question de l'héritage des précurseurs solides, et le second sur les conditions de formation des chondres.

IV.1. L'héritage des précurseurs

Nous avons vu précédemment qu'une des questions qu'il se pose à propos de la formation des chondres est le matériel dont ils sont originaires. Se sont-ils formés dans un contexte planétaire, et seraient donc des descendants de planétésimaux ayant été retravaillés ? Ou au contraire sont-ils hérités de poussières formées dans la nébuleuse ?

Pour essayer de répondre à ces questions, nous allons d'abord tester le lien potentiel entre chondres et inclusions réfractaires via un minéral jusque-là peu étudié dans les chondres : les spinelles. Bien qu'omniprésent dans les inclusions réfractaires comme les CAIs, sous la forme de minéraux automorphes purement magnésiens, ou dans les AOAs entre les phases d'olivines, nous allons voir que certains chondres contiennent également ce minéral. La question sous-jacente est alors : les spinelles présents dans les chondres sont-ils des reliquats de ceux présents dans les inclusions réfractaires ? Nous aurions dans ce cas un témoin direct de la formation des chondres à partir d'inclusions réfractaires. Au contraire, si les spinelles ne sont pas hérités des inclusions réfractaires mais formés *in-situ* lors de la formation du chondre, nous aurons des contraintes supplémentaires sur cet évènement encore peu contraint.

Un deuxième volet de cette étude consistera à chercher un lien entre les chondres et les inclusions réfractaires à partir de l'étude de la composition chimique des olivines des chondres. Nous avons vu précédemment que Marrocchi et al. (2019) ont proposé que certains grains d'olivine présents dans les chondres soient l'héritage de précurseurs nébulaires similaires aux AOAs. Par la suite, une nouvelle génération d'olivines (dîtes "hôtes") ayant une composition isotopique et chimique légèrement différente aurait poussé par-dessus les noyaux hérités pour former les chondres que l'on observe aujourd'hui.

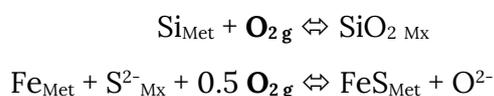
Dans cette étude, nous allons étudier la composition chimique des éléments majeurs, mineurs et traces dans les olivines reliques et les olivines hôtes afin de mettre en exergue la proportion de matériel hérité au sein des chondres.

IV.2. Les conditions de formation

Le dernier volet de cette étude se concentrera sur l'environnement de formation des chondres. Nonobstant le modèle considéré, les études texturales des chondres mettent en évidence une interaction avec le chondre en formation et le gaz. Une question importante demeure : quel gaz ? Pour être plus explicite, ce gaz est-il un gaz nébulaire ou d'origine planétaire ?

Une caractéristique peu à peu mise en avant dans les études cosmochimiques est la *fugacité d'oxygène* (f_{O_2}). Ce paramètre permet de quantifier la proportion d'un système à avoir de l'oxygène disponible pour effectuer des réactions, et ainsi de déterminer la stabilité et la composition des oxydes du système. Si cela est important, c'est qu'un grand nombre de phénomènes ayant lieu en géologie voient intervenir de l'oxygène :

- la transformation de la forstérite en enstatite en présence d'un gaz de SiO :
$$Mg_2SiO_{4(Mx)} + SiO_{(g)} + 0.5 O_{2(g)} \rightarrow Mg_2Si_2O_{6(Mx)}$$
- la formation d'un noyau planétaire avec le partage du silicium ou du soufre entre le métal (Met) et les silicates (Mx), dépendant de la f_{O_2} (Cartier & Wood, 2019) :



- le dégazage des océans de magma à la surface des planétésimaux (Grewal et al., 2020): en fonction de la fO_2 , le magma aura tendance à dégazer préférentiellement du NH_3 et CH_4 en milieu réduit, de l'eau et du CO dans un environnement un peu plus oxydant, et du CO_2 , HCN, N_2 , NH_2 et de l'eau en milieu très oxydant.

La fugacité d'oxygène est exprimée, en unité logarithmique, en fonction de l'équilibre entre deux assemblages de minéraux, qui seront chacun stable à certaines fO_2 . Un de ceux les plus utilisés en cosmochimie est l'équilibre fer réduit - fer oxydé (i.e. Fe - FeO). Pour des fO_2 inférieures à cet équilibre, le fer sera préférentiellement à l'état métallique (fer pur), tandis que pour le cas inverse, le fer sera sous sa forme oxydée (FeO). Ainsi, le gaz nébulaire en conditions canoniques (i.e. 10^{-3} bar) est excessivement réducteur, avec une fO_2 de l'ordre de IW-7 (i.e. 7 unités log sous l'équilibre IW, le fer sera principalement à l'état métallique ; Grossman & Clark, 1973). De même, la fO_2 va également évoluer avec la température du milieu, les éléments se condensant avec le refroidissement du milieu et donc modifiant la proportion d'oxygène disponible pour des réactions (Figure 1-28 ; Grossman et al., 2008). Différentes modélisations thermodynamiques montrent également, qu'en plus d'une évolution avec la température, que la fO_2 d'un milieu sera fortement influencée par des enrichissements en glace d'eau mais également en poussières (de composition solaire). Ainsi, il est possible d'atteindre des fO_2 de l'ordre de IW-3 sans avoir forcément besoin d'un apport d'eau (Figure 1-29 ; Grossman et al., 2008).

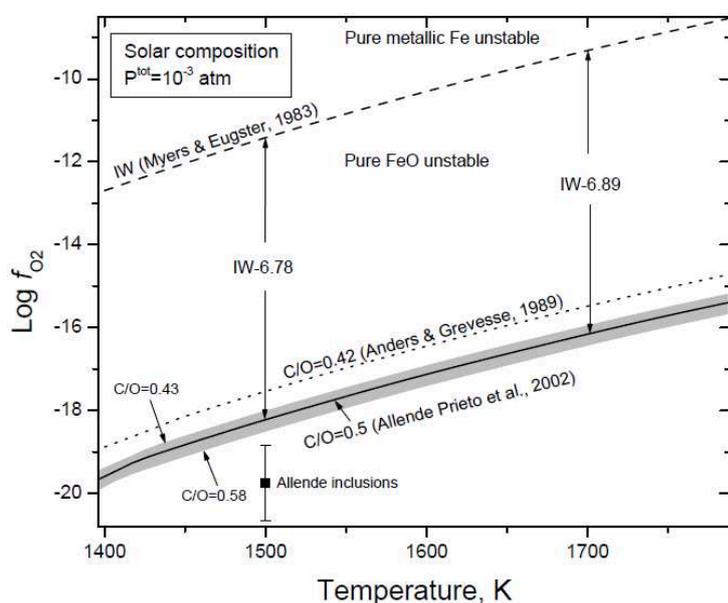
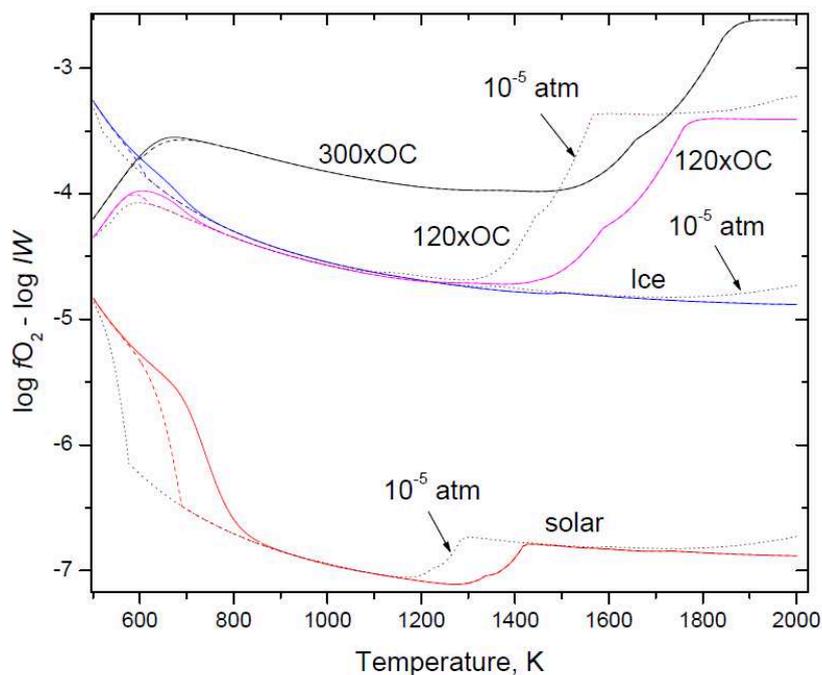


Figure 1-28 : Évolution de la fO_2 d'un environnement de composition solaire en fonction de la température, pour une pression totale de 10^{-3} atm. Deux estimations du rapport C/O sont indiquées, bien que la valeur communément considérée est de 0.5 (Prieto et al., 2002). L'équilibre IW, indiqué en pointillés, évolue avec la température, mais l'écart entre l'équilibre redox et le rapport C/O solaire reste similaire avec la température.

Chapitre I : Introduction

Figure 1-29 : Calculs thermodynamiques de l'évolution de la fO_2 (par rapport à IW) avec la température pour différentes compositions et à deux pressions totales différentes (10^{-3} , tracés pleins, et 10^{-5} atm, tracés pointillés) au cours de la séquence de condensation. Les calculs sont réalisés pour un environnement solaire (tracé rouge), un système enrichi 10 fois en glace d'eau par rapport à la composition solaire (tracé bleu), et également des systèmes enrichis 120 (tracé rose) et 300 fois (tracé noir) en poussière anhydre de composition chondritique (chondrites ordinaires OC) par rapport à la composition solaire.



À l'opposé du gaz nébulaire se trouvent les environnements planétaires qui sont très oxydants. Des modélisations thermodynamiques d'impacts entre planétésimaux ont démontré qu'une vapeur de silice émise lors de ces processus aura une fO_2 de l'ordre de $IW+4$ (Figure 1-30 ; Visscher et al., 2013). Cela peut se comprendre du fait que ce type d'impact génère des températures extrêmes (> 2000 K), favorisant la volatilisation des espèces et donc du dioxygène, augmentant intrinsèquement la fO_2 du milieu.

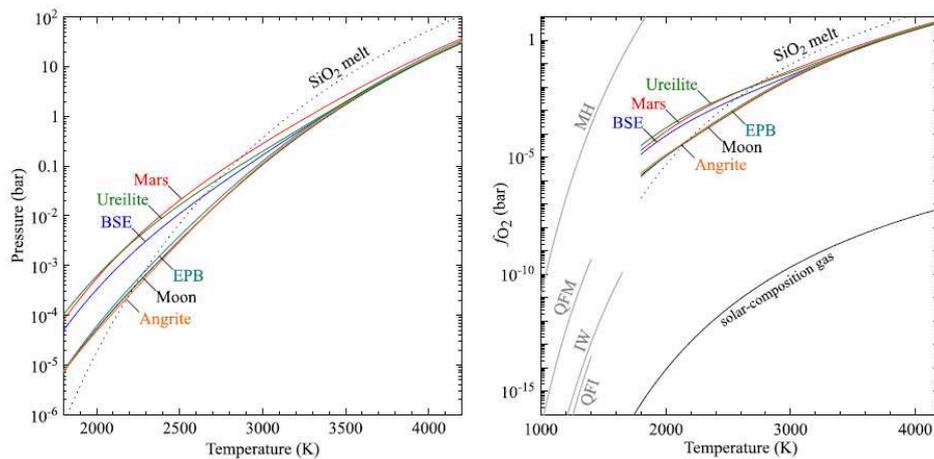


Figure 1-30 : Calculs thermodynamiques indiquant (a) la pression et (b) la f_{O_2} d'une vapeur saturée en silice suite à un impact entre un impacteur inconnu et un corps de composition connue. Sont également indiqués à titre de comparaison différents équilibres redox (MH : magnetite-hématite; QFM : quartz-fayalite-magnetite; IW : iron-wüstite; et QFI : quartz-fayalite-iron). Ces modèles indiquent des f_{O_2} très oxydantes ($>IW+4$) lors d'impacts entre planétésimaux. (Visscher et al., 2013)

Le dernier volet de cette thèse va ainsi s'intéresser à la nature du gaz qui était en interaction avec les chondres en formation, par le biais de la fugacité d'oxygène de ce milieu. Une f_{O_2} réduite impliquera un environnement nébulaire, tandis qu'une f_{O_2} oxydante soutiendra un environnement de formation planétaire.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Table des matières – Chapitre 2

| | |
|--|----|
| I. Choix et préparation des échantillons..... | 54 |
| I.1. Choix des échantillons | 54 |
| I.2. Préparation des échantillons..... | 58 |
| II. Microscopie à balayage | 60 |
| II.1. Instrumentation | 60 |
| II.2. Stratégie d'étude | 63 |
| III. Microsonde électronique / Microsonde de Castaing..... | 66 |
| III.1. Instrumentation | 66 |
| III.2. Analyses | 68 |
| IV. Sonde ionique..... | 70 |
| IV.1. Principe..... | 70 |
| IV.2. Instrumentation | 70 |
| IV.3. Mesures des isotopes de l'oxygène..... | 78 |
| V. Spectrométrie de masse par ablation laser | 82 |
| V.1. Principe..... | 82 |
| V.2. Instrumentation | 82 |
| V.3. Mesures des éléments traces..... | 85 |
| VI. Spectroscopie d'absorption par rayon X..... | 88 |
| VI.1. Théorie..... | 89 |
| VI.2. Instrumentation | 94 |
| VI.3. Traitement des données..... | 98 |

I. Choix et préparation des échantillons

Les travaux de cette thèse se sont articulés autour de nombreuses méthodes analytiques afin de pouvoir remonter aux conditions de formation des chondres. L'apport d'une étude pluri-instrumentale telle que celle proposée ici permet de recueillir des informations complémentaires et ainsi de pouvoir proposer des contraintes fortes sur les modèles de formation des chondres. En effet, l'étude détaillée des olivines ($[\text{Fe}, \text{Mg}]\text{SiO}_4$) dites *reliques*, dans le sens où elles sont supposées être héritées d'inclusions réfractaires (similaires aux AOAs - *Ameboid Olivine Aggregates* -) présentes notamment dans les chondrites carbonées [Marrocchi et al., 2018, 2019] ou ordinaires [Piralla et al., 2021], doit nous permettre d'obtenir directement des informations sur leurs environnements de formation et de tester leur origine (nébulaire vs planétaire). De plus, il est également possible d'étudier le potentiel lien entre les inclusions réfractaires et les chondres via l'étude des spinelles magnésiens (MgAl_2O_4) qui sont présents dans ces deux types d'objets. Enfin, l'étude à plus grande échelle des minéraux composant les chondres (olivine, enstatite, diopside et spinelle) doit également nous permettre d'obtenir des informations sur le redox et la cinétique du dernier épisode de formation des chondres.

I.1. Choix des échantillons

Une contrainte importante pour ces études était de sélectionner des objets les moins altérés possible. En effet, comme vu dans l'introduction, des poussières primitives se sont agglomérées et accrétées au début de l'histoire du système solaire pour former des petits corps puis des planétésimaux. Ces planétésimaux ont pu subir une fusion totale et former des météorites différenciées après leur destruction, ou bien un métamorphisme plus ou moins important dans le cadre des chondrites. Similairement, ces épisodes thermiques ont pu provoquer une fonte des glaces présentes avec les poussières du disque protoplanétaire, et provoquer des circulations de fluides entre et au sein des chondres, affectant alors leur nature.

Puisque l'objectif de cette thèse est d'étudier la formation des chondres ainsi que de leurs précurseurs, j'ai essayé au maximum de travailler sur les objets ayant subi le moins d'altération au cours de leur histoire, qu'elle soit thermique ou aqueuse. Les

météorites les plus primitives (ou les moins altérées) sont définies comme ayant un type pétrographique de degré 3, ce degré augmentant de 3 à 6 avec le métamorphisme, et diminuant de 3 à 1 avec le degré d'altération aqueuse croissant.

Pour effectuer les études de cette thèse, j'ai principalement utilisé deux météorites appartenant au même clan, des chondrites carbonées de type CV : Allende (CV3.6) et Northwest Africa 10235 (CV3). Les chondres de ces chondrites présentent les avantages (i) d'être présents en grande proportion (~45 vol%) par rapport aux autres objets (CAIs, AOAs, matrice ; Table 1-1), (ii) d'être plus grand que dans d'autres clans de chondrites (certains chondres peuvent dépasser 1 mm de diamètre), permettant potentiellement d'avoir de plus grandes phases d'analyses, incluant de grandes plages d'olivines reliques, et (iii) de contenir des grains de spinelles qui serviront de matériel d'étude en les comparant aux spinelles d'inclusions réfractaires.

J'ai également étudié une météorite carbonée, Northwest Africa 5958 (C2-ung), ayant déjà été caractérisée et contenant des chondres avec des olivines reliques. Enfin, j'ai étudié une chondrite ordinaire, Bishunpur (LL3.15), afin de rechercher de potentielles différences entre ce groupe de chondrites et les carbonées via à vis des éléments traces.

La météorite d'**Allende** est une chute exceptionnelle observée en 1969 au Mexique. Exceptionnelle sous plusieurs aspects, notamment parce que son entrée dans l'atmosphère et le météore sous-jacent a été amplement observé et documenté (McCrosky et al., 1969), mais surtout du fait que les échantillons récoltés, allant de 1 g à 110 kg, forment une masse totale de presque 2 tonnes, en faisant la plus grande quantité de météorites non différenciées récupérées à ce jour (Clarke et al., 1970). La météorite d'Allende est, dans son entièreté, une chondrite carbonée de type 3.6, composée principalement d'une matrice foncée à grains fins (~60 vol%), de chondres (~30 vol%) et d'inclusions réfractaires (~10 vol%). Les chondres, allant de quelques dizaines de microns à 2 mm de diamètre, sont principalement composés d'olivine forstéritique (<10 % de fayalite), avec relativement peu d'enstatite et de mésostase vitreuse.

La combinaison, d'une part, de la taille relativement importante des chondres et, d'autre part, qu'ils soient composés majoritairement de forstérite, font de la météorite d'Allende un terrain d'étude idéal pour investiguer l'héritage de ces objets par rapport aux inclusions réfractaires. Cependant, les premières études pétrographiques que j'ai

réalisées sur les sections à ma disposition ont mis en évidence une diffusion assez importante du fer dans les cristaux d'olivine à partir de la matrice. La crainte que nous avions était que cette diffusion nettement visible du fer puisse se répercuter sur d'autres éléments, et ainsi fausser les mesures que je serais amené à faire. J'ai ainsi cherché une autre météorite présentant de plus faibles traces d'altération thermique.

La deuxième météorite à ma disposition était **Northwest Africa 10235 - NWA 10235**. Cette météorite est une trouvaille de 2014, encore peu étudiée. Selon une étude préliminaire publiée en 2017 dans le *Meteoritical Bulletin* [Bouvier et al., 2017], cette chondrite contient des chondres pouvant atteindre 2.8 mm de diamètre et des CAIs à grains fins. À partir des observations d'une première section déjà préparée, j'ai pu voir que les olivines présentes dans les chondres présentaient nettement moins de diffusion du fer que dans les chondres d'Allende (Figure 2-1). Nous avons donc pris la décision de préparer plusieurs nouvelles sections à partir du morceau disponible.

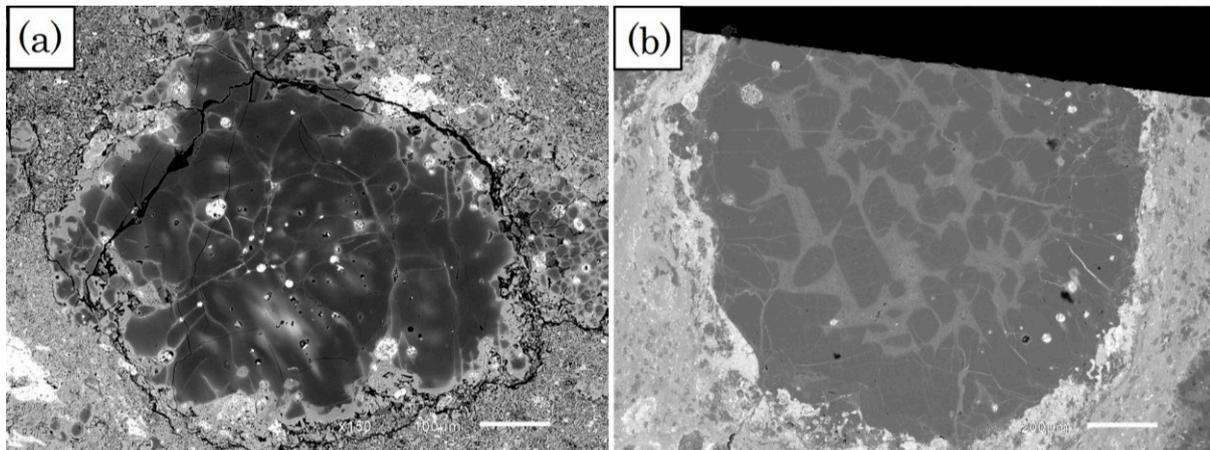


Figure 2-1 : chondre (a) Ch - 05 de la section Allende-02 et (b) Ch-01 de NWA 10235-01. La diffusion de Fer dans les olivines est facilement observable dans le chondre d'Allende grâce aux images en électrons rétrodiffusés obtenues par microscopie électronique à balayage, que ce soit en bordure d'olivine ou à l'intérieur par la diffusion des billes de métal. On ne voit pas de telle diffusion dans le chondre de NWA 10235.

J'ai également étudié deux autres chondrites :

La météorite **Northwest Africa 5958 - NWA 5958** est une trouvaille datant de 2009. D'abord classée comme chondrite carbonée non groupée n'ayant pas subi d'altération (C3.0-ung, ses caractéristiques chimiques la rapprochant des météorites de type CM2, mais sa signature isotopique de l'oxygène ne permet pas de la classer dans un clan spécifique), elle a été reclassée comme une C2.0-ung, proche des CM mais ayant subi un léger degré d'altération aqueuse (Jacquet et al., 2016).

La section de cette météorite que nous avons à notre disposition nous a été confiée par le *Muséum National d'Histoire Naturelle* de Paris (MNHN, France) et présente une multitude d'objets (chondres, inclusions réfractaires, olivines isolées) dont la taille varie entre 0.05 et 2.5 mm, dans une matrice sombre à grains fins. Les chondres présents sont principalement porphyriques, avec des olivines, des pyroxènes ou un mélange des deux. On y trouve également quelques chondres barrés ainsi que quelques CAI.

Enfin, la météorite **Bishunpur** provient d'une chute observée en Inde en 1895. Ce n'est pas une chondrite carbonée (CC, formée dans le système solaire externe) comme les précédentes, mais une chondrite ordinaire (OC, formée dans le système solaire interne), appartenant au sous-groupe LL du fait de sa faible teneur en éléments sidérophiles. Elle a été classée avec un type pétrologique 3.15 (Grossman & Brearley, 2005), en faisant une météorite relativement primitive. La section que j'ai à ma disposition (Bishunpur-1) nous a également été confiée par le *Muséum National d'Histoire Naturelle* de Paris (MNHN, France). Elle contient plusieurs chondres de grande taille de type I et de type II, et a peu de matrice et d'inclusions réfractaires, typique des chondrites ordinaires. On trouve cependant un nombre important de pépites métalliques dans la mésostase. On peut également voir un chondre macroscopique de 3 mm de diamètre, majoritairement composé d'olivines avec un peu d'enstatite et de la mésostase.

I.2. Préparation des échantillons

La plupart des météorites à ma disposition étaient déjà sous la forme de sections polies, c'est-à-dire qu'une tranche de météorite avait déjà été coulée dans un plot de résine d'un pouce de diamètre, puis polie pour avoir la surface la plus plane possible.

Dans le cas de la météorite NWA 10235, je n'avais qu'une seule section à ma disposition. J'ai donc préparé d'autres sections en découpant un bloc issu de la collection de Camille Cartier. Pour cela, j'ai donc commencé par découper des tranches d'environ 1 mm d'épaisseur avec une scie circulaire à lame diamantée, puis lorsque les sections étaient trop grandes, j'ai rectifié les tranches avec une scie à fil diamanté. Les morceaux sont ensuite placés dans un moule en plastique, dans lequel on coule une résine. Une fois que la résine a durci, les sections sont polies sur différents disques de polissage ayant des tailles de grains décroissantes et avec de l'éthanol pur en guise de lubrifiant. Une fois le polissage terminé, les sections ont été placées dans une étuve à 50 °C pendant une nuit pour désorber l'eau potentiellement piégée dans les fractures de la roche.

Une fois les sections polies, celles-ci sont métallisées en déposant un film de carbone (entre 15 et 20 nm) à leur surface, permettant ainsi la conduction des électrons (pour les mesures MEB et EPMA) ou des ions (pour les mesures SIMS). Pour les premières analyses à la sonde ionique, une métallisation à l'or avait été préférée pour permettre une bonne conduction des ions. Cette métallisation a ensuite été remplacée par une couche plus importante de carbone (supérieure à 30 nm), évitant ainsi d'avoir des restes d'or dans les fractures des chondres lorsque l'on voudra retirer cette métallisation (Figure 2-2).

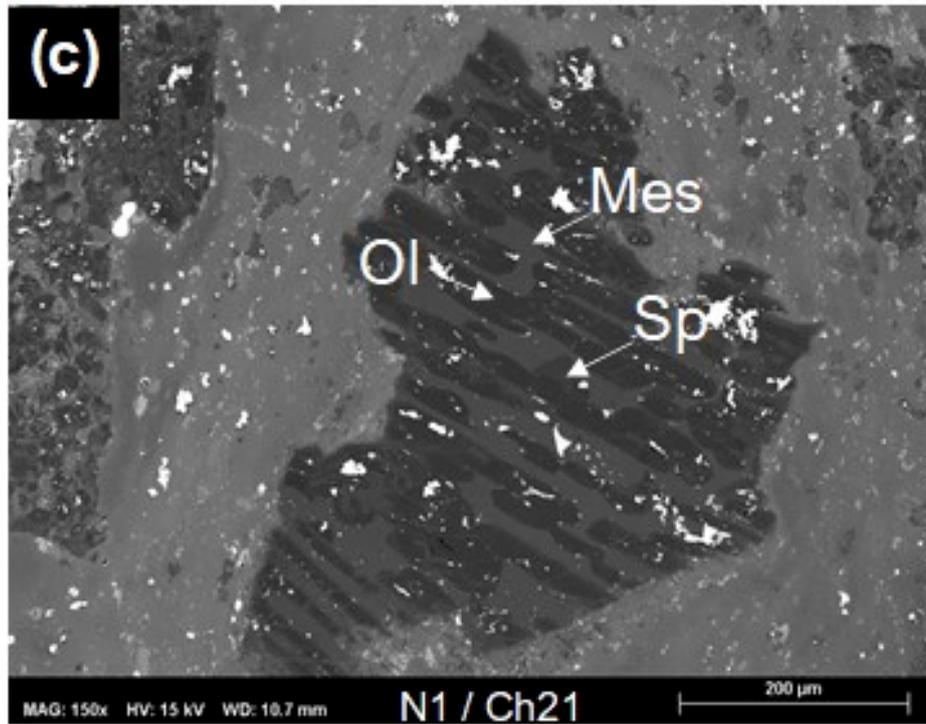


Figure 2-2 : Chondre barré à olivines, Ch-21 de NWA 10235-01. Malgré un polissage minutieux après une métallisation à l'or, de nombreuses pépites persistent dans les fractures du chondre. Suite à cela, une métallisation au carbone plus épaisse que précédemment sera favorisée.

Pour les mesures de LA-ICP-MS et de XANES, la métallisation a été retirée en polissant brièvement les sections avec une pâte diamantée avec une taille de grains de 1 μm afin de retirer uniquement les quelques nanomètres de carbone sans éroder la surface.

II. Microscopie à balayage

Une grande partie de mon travail préparatoire a été d'observer mes sections polies au microscope électronique à balayage (MEB) afin de pouvoir caractériser au mieux les chondres, inclusions réfractaires et grains d'olivines isolés présents. En effet, le MEB permet d'effectuer des observations avec une résolution allant jusqu'au nanomètre, et cela sans altérer l'échantillon. Il permet également, en fonction des détecteurs dont il est équipé, de faire des images en cathodoluminescence (CL), des mesures de cristallographie et d'orientation des minéraux (EBSD), des mesures de chimie et de l'imagerie élémentaire. L'instrument présent au CRPG est un JEOL JSM-6510 équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie ainsi que d'un détecteur de cathodoluminescence.

II.1. Instrumentation

Le principe de fonctionnement d'un MEB repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Un filament de tungstène est soumis à un courant de haute tension (~ entre 0.1 et 30 kV). Ce filament va ainsi émettre des électrons qui seront focalisés et accélérés via des fentes mécaniques, des lentilles magnétiques ou électrostatiques ainsi que par des bobines électromagnétiques. Tous ces mécanismes vont agir sur le faisceau d'électrons pour réduire son diamètre et le focaliser sur la surface de l'échantillon. Ils vont également agir sur sa position afin de balayer sa surface. Puisque la surface de l'échantillon est recouverte d'une fine couche de carbone (ou d'or en fonction du besoin), celle-ci est alors suffisamment conductrice pour permettre l'interaction entre les électrons et les éléments la composant, produisant (i) des électrons secondaires, (ii) des électrons rétrodiffusés, (iii) des rayons X, (iv) de la cathodoluminescence et (v) des électrons Auger (Figure 2-3).

II.1.1. Les électrons secondaires (SE - Scanning Electron)

Les électrons incidents vont interagir avec le cortège électronique de l'atome visé et un électron de ce dernier pourra être expulsé. Étant donné que ces électrons ont une faible énergie (~50 eV), ils ne pourront traverser qu'une faible épaisseur de matière avant d'être captés par un atome environnant. Ainsi, les électrons secondaires captés ne

proviennent que de la surface de l'échantillon. Ce sont donc des outils de choix pour avoir une information sur la topographie de l'objet.

II.1.2. Les électrons rétrodiffusés (BSE - Back Scattered Electrons)

Le faisceau primaire d'électrons va produire via des interactions élastiques ces électrons rétrodiffusés. Comme ils sont fortement énergétiques (jusqu'à 30 keV), ils peuvent être émis depuis la profondeur de l'échantillon (poire d'interaction du faisceau incident : $\sim 1 \mu\text{m}^3$). De ce fait, l'analyse de ces électrons ne donnera que peu d'informations sur la topographie de surface, mais au contraire donnera des informations plus en profondeur.

De ce fait, la résolution des images BSE sera moindre que celle des images en SE, mais l'information portée par ce signal est particulièrement intéressante pour l'analyse structurale et chimique. En effet, l'efficacité de la rétrodiffusion des électrons incidents sera dépendante de la masse de l'atome cible : un atome lourd, plus chargé électriquement, va renvoyer plus d'électrons qu'un atome léger ayant moins de protons. Puisque le renvoi d'électrons est dépendant de l'élément, on obtiendra une information qualitative sur la chimie de l'échantillon. Les images obtenues seront en nuances de gris, un atome lourd renvoyant beaucoup d'électrons apparaîtra plus clair qu'un atome léger (ex : une bille de fer [numéro atomique $Z = 26$] apparaîtra blanche par rapport à un silicate magnésien [$Z_{\text{Si}} = 14$ et $Z_{\text{Mg}} = 12$]).

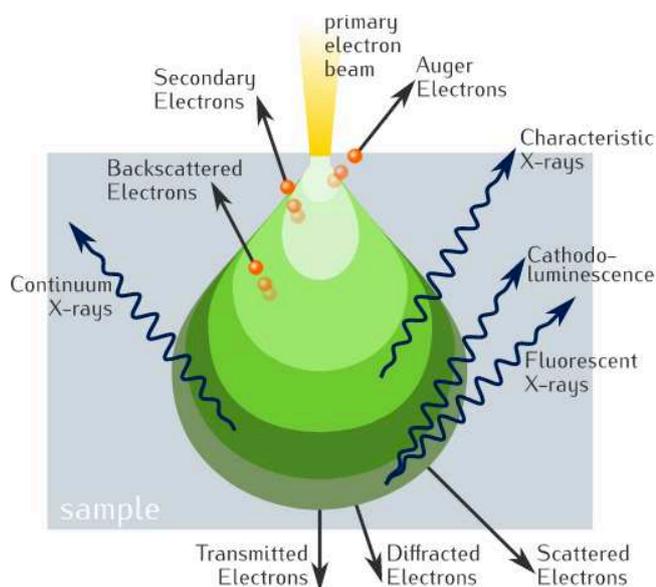


Figure 2-3 : Schéma de la poire d'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon, avec les différents types d'interactions qui en découlent (source : Wikipédia).

II.1.3. Le rayonnement X

Lors de l'interaction des électrons incidents avec le cortège électronique, le réarrangement des électrons du cortège va mener à l'émission d'un photon dans le domaine du rayonnement X (10 pm à 10 nm), la longueur d'onde de ce photon sera alors caractéristique de l'atome émetteur. Ainsi, en effectuant des mesures ponctuelles on pourra obtenir une information semi-quantitative du matériel d'étude, tandis qu'on pourra obtenir la distribution qualitative de chaque élément dans une phase en acquérant des images. En effectuant des images des chondres par rayons X, on peut mettre en évidence les minéraux qui composent l'objet via un simple code couleur (Figure 2-4).

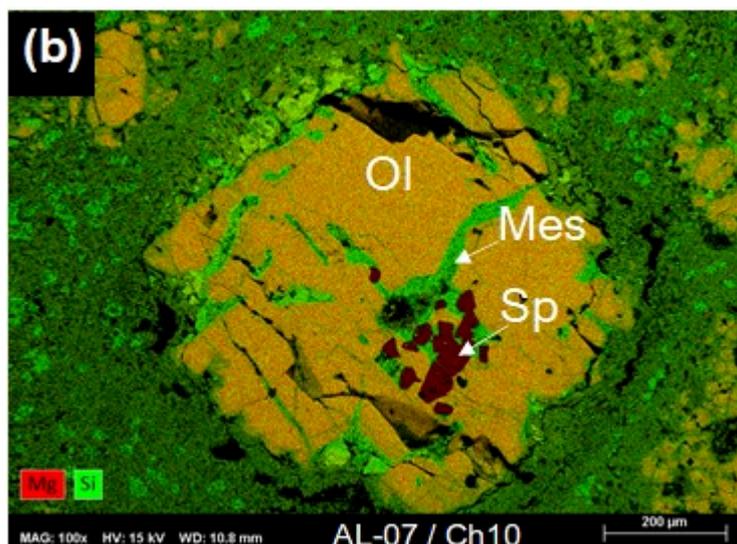


Figure 2-4 : Image composite en rayons X du chondre Ch-10 de Allende-07. Le code couleur est Rouge = Mg et Vert = Si, affichant alors les olivines (Ol) en orange, la mésostase (Mes) en vert et les spinelles (Sp) en rouge. Avec ce code couleur, les spinelles sont facilement mis en évidence dans les chondres, permettant un recensement facile des chondres à spinelles.

II.1.4. La cathodoluminescence (CL)

Du fait d'une structure électronique incomplète, certains éléments permettent à des électrons excités de passer d'un niveau fondamental à un niveau excité et d'émettre un rayonnement lorsqu'ils repassent à leur niveau d'origine stable. Ces éléments, nommés *activateurs*, produiront une luminescence plus importante que d'autres. C'est le cas du titane (Ti^{2+}), du manganèse (Mn^{2+}), du fer et du chrome oxydé (Fe^{3+} et Cr^{3+} respectivement), ou encore des Terre Rare (*Rare Earth Elements* - REE, pour les valences 2+ et 3+). La longueur d'onde émise sera dépendante à la fois de l'élément activateur (comme pour un

rayonnement X), mais également du minéral hôte (de la structure cristalline où est inséré l'activateur). Au contraire des activateurs, il existe des éléments *inhibiteurs* de cathodoluminescence, tels que le fer et le cobalt réduit (Fe^{2+} et Co^{2+} , respectivement). Ces éléments, activateurs comme inhibiteurs, vont prendre la place de cations constitutifs du minéral dans la maille cristalline. La cathodoluminescence permet donc de mettre en évidence des défauts dans le cristal, des impuretés ou des imperfections.

Il existe deux modes de collection d'images de CL : le mode panchromatique et le mode par bande de longueurs d'onde. La CL panchromatique, récupère l'intégralité du spectre visible, tandis que l'autre mode acquiert trois bandes de longueurs d'onde du spectre visible : une dans le rouge, une dans le vert et la dernière dans le bleu, permettant de créer des compositions colorées. Le premier mode présente l'avantage de récupérer l'intégralité du spectre, et donc de profiter au maximum du signal de CL. Cela peut cependant s'avérer problématique lorsque les activateurs sont trop intenses (par exemple le Fe^{3+} dans la mésostase des chondres). Le second mode (par bandes) ne récupère que des parties du spectre visible, mais permet potentiellement de s'affranchir d'activateurs trop intenses présents dans une ou deux des trois bandes.

II.1.5. Les électrons Auger

Lors de la désexcitation d'un électron, celui-ci émettra un rayonnement qui pourra être capté par un électron voisin. Ce faible gain d'énergie pourra entraîner l'éjection de cet électron : c'est l'émission Auger. Bien que ce type d'analyse informe sur la chimie de l'échantillon, ainsi que sur le type de liaisons chimiques, cette technique n'a pas été utilisée lors de ces travaux.

II.2. Stratégie d'étude

Pour chaque section, j'ai réalisé une mosaïque d'images optiques, ainsi qu'avec le MEB une mosaïque d'images BSE et élémentaires par rayons X, assemblées en cartes. J'avais ainsi comme base de travail des images globales de chaque section me permettant de voir les différents objets présents (chondres, CAIs/AOAs, olivine isolée, sulfures...), ainsi qu'une composition colorée avec les éléments de mon choix. En fixant le magnésium

en rouge et le silicium en vert, on peut mettre en évidence les grains d'olivines en orange, les pyroxènes en vert clair, la mésostase en vert foncé et les spinelles en rouge. Cela m'a permis d'avoir un premier aperçu de l'homogénéité (ou non) des différentes phases composant les chondres.

L'intégralité de ces images a été intégrée dans un système d'information géographique (QGis) afin de me permettre de superposer numériquement toutes les images. J'ai ainsi pu conserver tout au long de cette thèse le positionnement de mes mesures directement et automatiquement sur les images.

J'ai ensuite effectué des images en cathodoluminescence sur des chondres qui pouvaient contenir des olivines reliques. Trois instruments différents ont été utilisés pour réaliser ces images : un MEB ZEISS Supra 55 VP équipé d'un photomultiplicateur à la plateforme Camparis à Sorbonne Université (campus Jussieu), un MEB TESCA VEGA3 LM équipé d'un détecteur de CL en couleur Gatan ChromaCL2UV à GéoRessources (Nancy), et enfin sur une microsonde électronique (voir paragraphe suivant) JEOL JXA-8230 équipée d'un détecteur à dérive en silicium doublé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (SSD-EDS) à l'Institut des Sciences de la Terre (Grenoble).

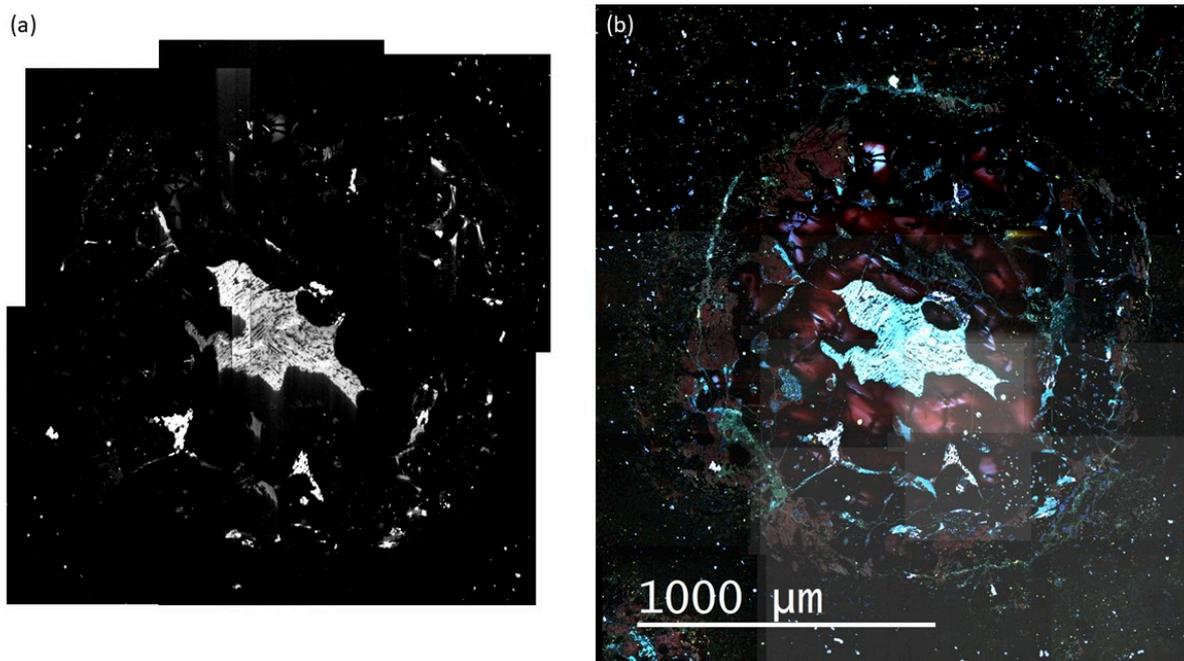
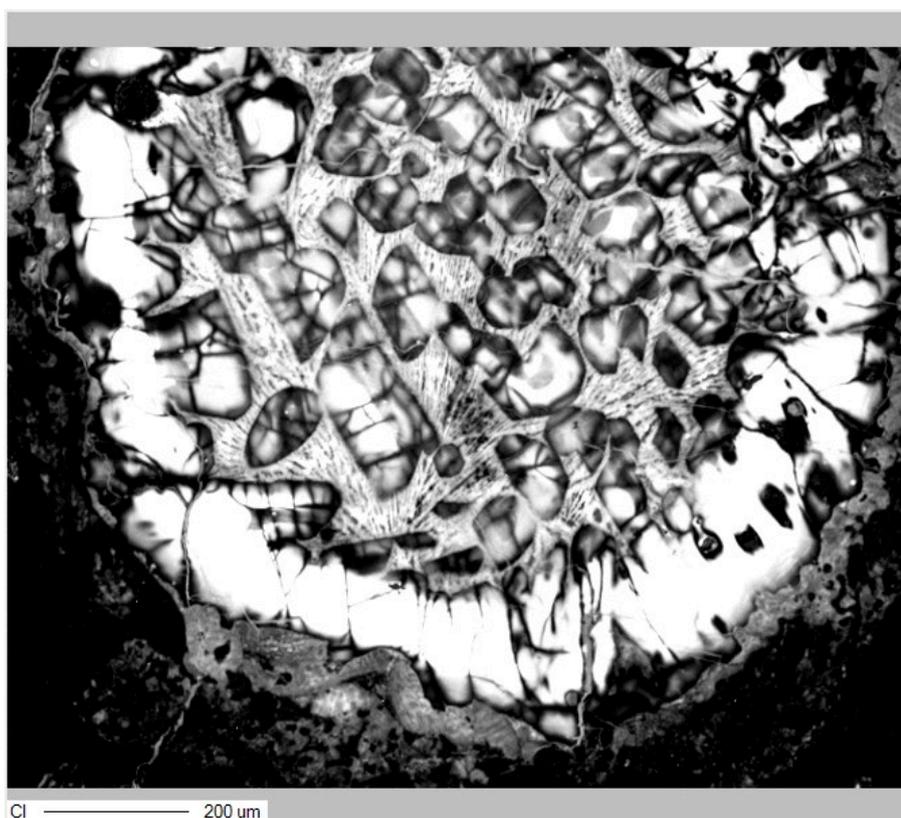


Figure 2-5 : Images en CL acquise en mode (a) panchromatique (Camparis) et (b) RGB (GéoRessources) du chondre Ch-01 de Allende-01. Bien que le CL en RGB montre plus de détails dans les olivines, la luminosité de la mésostase écrase malgré tout le signal environnant.

Le système de CL de Camparis ainsi que celui de GéoRessources présentent le même type de détecteur, constitué d'une matrice de pixel, permettant des acquisitions d'images complètes. Ils diffèrent cependant sur leur mode d'acquisition : le premier est *panchromatique*, c'est-à-dire qu'il récupère le rayonnement de l'intégralité du spectre visible, tandis que le second acquiert les rayonnements sur trois gammes de longueurs d'onde, permettant de faire des images composites RGB. L'inconvénient est qu'en acquérant des images de chondres, c'est principalement la mésostase qui luminesce (riche en activateurs de CL tel que le Fe^{3+}). Même en utilisant le capteur équipé sur le MEB de GéoRessources qui permet de faire des acquisitions RGB, on ne peut se soustraire au problème de mésostase (Figure 2-5).

C'est pour cette raison que j'ai acquis des images via la sonde électronique de Grenoble qui, contrairement aux deux autres instruments, effectue des mesures ponctuelles en réalisant une image pixel par pixel avec l'intégralité du spectre pour avoir un maximum de signal (mode panchromatique). Ainsi, on s'affranchit de la mésostase qui luminesce et on ne récupère l'information que du point de mesure (Figure 2-6). Cela a permis de mettre en évidence des grains d'olivines de chondres qui ne luminescent pas (i.e. pauvres en éléments traces) et donc de potentielles olivines reliques.

Figure 2-6 : Image en CL panchromatique du chondre Ch-01 de Allende-01, acquise à l'ISTerre sur une microsonde électronique. L'acquisition se faisant en ponctuel, la luminescence de la mésostase n'écrase pas le signal des olivines, permettant alors de voir les textures au sein des grains.



III. Microsonde électronique / Microsonde de Castaing

La microsonde électronique (EPMA - *Electron Probe Micro Analysis*) est un instrument se basant sur le même principe de fonctionnement que le MEB (Figure 2-7). Cependant, l'atout de cet instrument est sa précision de mesure non égalée par le MEB, permettant également des mesures quantitatives d'éléments majeurs et mineurs que le MEB ne peut faire. Cela va permettre de mesurer les éléments mineurs dans différentes phases avec une précision pouvant être de quelques ppm. Trois microsondes ont été utilisées au cours de cette thèse : la CAMECA SX-100 située dans la plateforme Camparis à Sorbonne Université (campus Jussieu), la JEOL JXA-8230 à l'Institut des Sciences de la Terre à Grenoble, et la CAMECA SX-FIVE au Laboratoire Magma et Volcan à Clermont-Ferrand.

III.1. Instrumentation

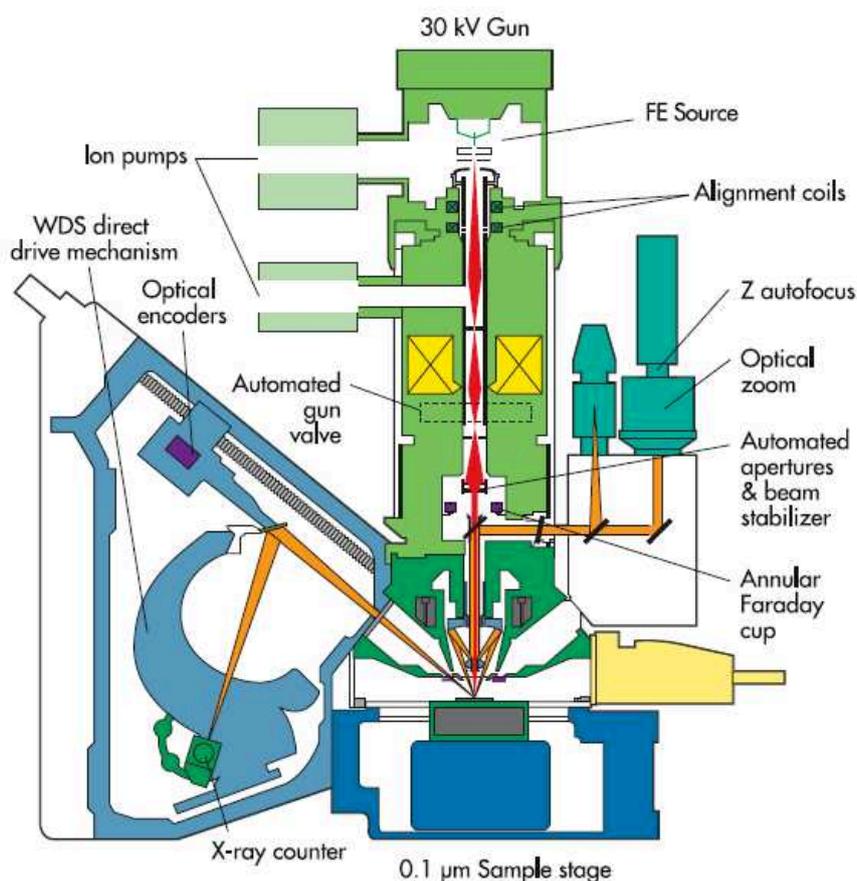


Figure 2-7 : Schéma d'une microsonde électronique (source : Cameca). Bien que le fonctionnement soit similaire au MEB, le système d'analyse des rayons X (en bleu pâle sur la gauche) permet des analyses beaucoup plus performantes. Ce même système est répété 4 autres fois autour de l'échantillon.

De manière similaire au MEB, un faisceau d'électrons est généré et focalisé vers la surface de l'échantillon, permettant l'émission des différents produits d'interaction détaillés auparavant. Toutefois, l'atout qu'a une microsonde par rapport à un MEB est qu'elle va analyser le rayonnement X émis grâce à une méthode plus fine que ce dernier. L'analyse de ces rayonnements se fait à l'aide de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS - *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) composé d'un cristal monochromateur et d'un détecteur, tous deux amovibles. La précision des mesures est possible grâce à un principe d'optique géométrique, la loi de Bragg, exprimée telle que : $2 \times d \times \sin(\theta) = n \times \lambda$; avec d le pas du cristal, θ l'angle entre l'échantillon et le détecteur, n un nombre entier et λ la longueur d'onde du rayonnement (Figure 2-8).

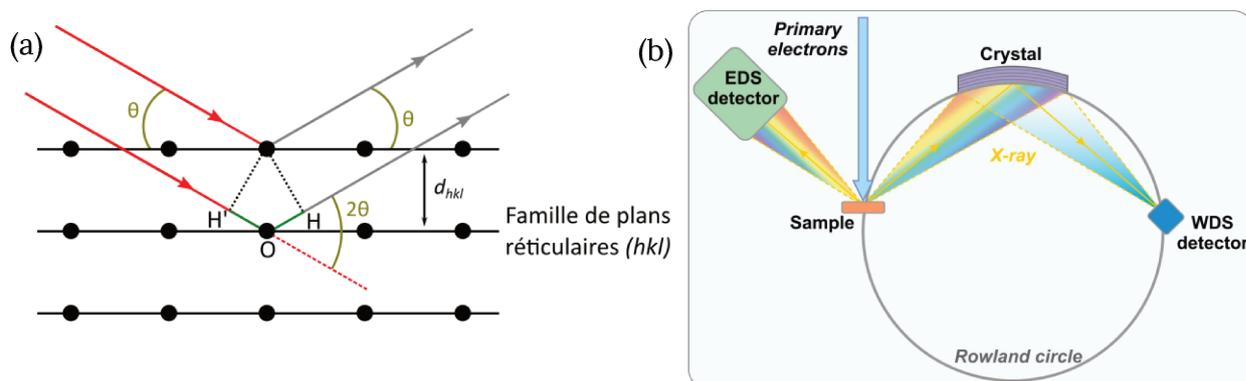


Figure 2-8 : (a) Schéma explicatif de la loi de Bragg (source : Gauthier Roisine et Natan Capobianco, licence : CC-BY-NC-ND). L'angle de réflexion est spécifique pour chaque longueur d'onde et chaque espace inter-réticulaire (i.e. chaque cristal). (b) Schéma explicatif simplifié de l'appareillage d'analyse de l'EPMA. Le cristal de diffraction est courbé afin de réduire la distance au détecteur et concentrer les rayons diffusés. Il est alors possible de multiplier le nombre de cristaux sur le cercle de Rowland, et ainsi augmenter le nombre de mesures simultanées.

Ainsi, pour un cristal donné, donc une distance entre deux plans cristallins spécifique, ce cristal va diffracter les rayonnements selon un angle précis, dépendant également de la longueur d'onde du rayon. En déplaçant le détecteur associé à un cristal, on modifie l'angle de diffraction θ et on analyse une longueur d'onde spécifique, et ainsi mesurer la concentration d'un élément sans se soucier de possibles interférences avec d'autres éléments. Cependant, un cristal, du fait de son pas spécifique, ne pourra diffracter qu'une gamme de longueurs d'onde spécifique. C'est pour cette raison qu'on multiplie le nombre de spectromètres et le nombre de cristaux dans chaque spectromètre, permettant d'effectuer en simultanée les mesures de plusieurs éléments.

III.2. Analyses

Les mesures effectuées au service Camparis (CAMECA SX100) avaient pour but de mesurer les éléments mineurs dans de potentielles olivines reliques, mises en évidence par des images faites au préalable en cathodoluminescence. Les mesures effectuées à l'IsTerre à Grenoble (JEOL JXA-8230) avaient un double objectif : obtenir la chimie des spinelles présents dans les chondres ainsi que dans des inclusions réfractaires, ainsi que mesurer les olivines des chondres ayant été imagés en CL également à Grenoble. Les mesures des olivines ont été réalisées avec une configuration spécifique, avec un courant à très forte intensité (900 nA par rapport à environ 20 nA habituellement), permettant d'obtenir des limites de détection de l'ordre du ppm (Batanova et al., 2015). Enfin, les mesures au LMV à Clermont-Ferrand (CAMECA SX-Five) avaient comme but de compléter les données de spinelles en plus de celles analysées à l'IsTerre (avec une configuration analytique similaire), mais également de mesurer les phases silicatées et la mésostase des chondres afin de préparer les analyses au LA-ICP-MS.

Les différentes configurations de microsonde électronique utilisées au cours de cette thèse sont résumées dans la table 2-1.

| Laboratoire | Type de sonde | Objectif | Configuration analytique du faisceau | | Commentaire |
|-------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------|----------------|---|
| | | | Tension d'accélération (kV) | Intensité (nA) | |
| Camparis | CAMEC A SX-100 | Olivine relique/hôte | 15 | 40 | |
| ISTerre | JEOL JXA-8230 | Olivine | 20 | 900 | Limite de détection basses de quelques ppm |
| | | Spinnelle | 20 | 80 | |
| LMV | CAMEC A SX-Five | Olivine | 15 | 100 | Compléter les données de l'ISTerre pour le géothermomètre (voir partie III) |
| | | Spinnelle | 15 | 100 | |
| | | Silicate | 15 | 15 | Préparation LA-ICP-MS |
| | | Mésostase | 15 | 20 | Préparation LA-ICP-MS (faisceau 20 µm) |

Table 2-1 : Tableau récapitulatif des configurations de microsondes électroniques utilisées au cours de cette thèse.

IV. Sonde ionique

IV.1. Principe

Dans le but de détecter des olivines reliques (isotopiquement, *i.e.* traduisant un potentiel héritage de précurseurs similaires aux AOAs) dans les chondres de mes sections, il m'a fallu mesurer les différents isotopes de l'oxygène (O^{16} , O^{17} et O^{18}). Pour ce faire j'ai utilisé une des sondes ioniques présentes au CRPG (CAMECA 1270-E7). Les mesures par sondes ioniques permettent une analyse *in-situ* et à l'échelle microscopique des concentrations et/ou des rapports isotopiques d'éléments chimiques. De plus, les mesures par sonde ionique sont relativement peu destructives, avec une zone d'ablation de quelques microns de diamètre (~8 μm pour mes analyses) et quelques microns de profondeur (~1 à 2 microns en fonction de l'intensité du faisceau incident).

Pour présenter succinctement le principe de fonctionnement de cet instrument, un faisceau de particules chargées (des ions primaires, positifs ou négatifs, en fonction des éléments à analyser) bombarde la surface de l'échantillon et permet d'en extraire des ions. Ces ions *secondaires* vont être accélérés via des champs électrostatiques, focalisés par des jeux de fentes mécaniques et de lentilles électrostatiques, puis triés en fonction de leurs énergies, leurs charges et leurs masses avant d'être mesurés (d'où le nom de la technique : SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometry*).

IV.2. Instrumentation

Une sonde ionique peut être découpée schématiquement en quatre parties : (i) la colonne d'ions primaires, permettant la génération et la focalisation des ions permettant l'ablation ; (ii) le sas d'introduction des échantillons ; (iii) la colonne secondaire, permettant le tri des ions issus de l'échantillon ; et (iv) les détecteurs, pour visualiser le faisceau d'ions secondaires et les mesurer (Figure 2-9).

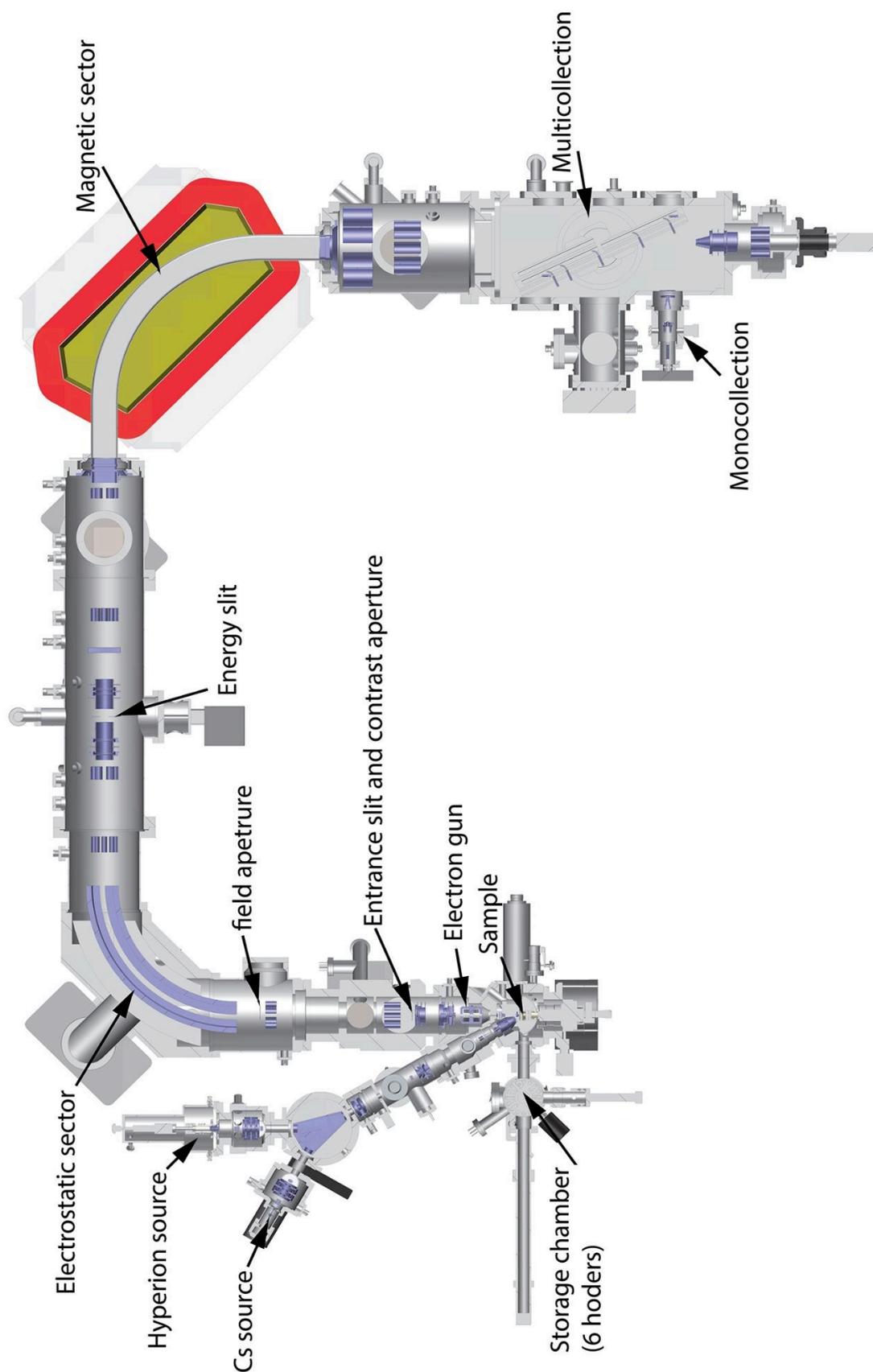


Figure 2-9 : Schéma représentatif d'une sonde ionique CAMECA IMS 1270-1280 (source : Université de Lausanne)

IV.2.1. La colonne primaire

En fonction des éléments que l'on souhaite mesurer, on n'utilisera pas la même source d'ions primaires. Dans le cas où l'on souhaite mesurer des éléments chargés positivement (Al^{3+} , Mg^{2+} par exemple, pour les datations utilisant ce couple de radioisotopes), on utilisera une source d'ions négatifs, typiquement des ions d'oxygène O^- (source radiofréquence à plasma d'oxygène – RF Hypérion-II). Dans le cadre de cette thèse où j'ai souhaité mesurer les isotopes de l'oxygène, il m'a fallu utiliser un faisceau d'ions primaires chargés positivement : une source de césium générant des ions Cs^+ . Pour générer ces ions, une vapeur de césium est générée en chauffant une cartouche de carbonate de césium (Cs_2CO_3). Cette vapeur est ensuite ionisée en entrant en contact avec une plaque de tungstène chauffée à haute température ($\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$). Grâce à un champ électrique appliqué entre la lentille d'extraction et la plaque de tungstène, les ions Cs^+ sont extraits et envoyés vers la colonne primaire.

Les ions sont ensuite accélérés et focalisés dans la colonne primaire via un jeu de quatre lentilles électrostatiques (nommées L1 à L4), d'un prisme électromagnétique (PBMF – *Primary Beam Mass Filter*) et de plusieurs stigmatiseurs et défecteurs. En modifiant leurs courants respectifs, on pourra influencer la position du point focal du faisceau d'ions sur l'échantillon, ainsi que son homogénéité, sa taille ou encore son intensité.

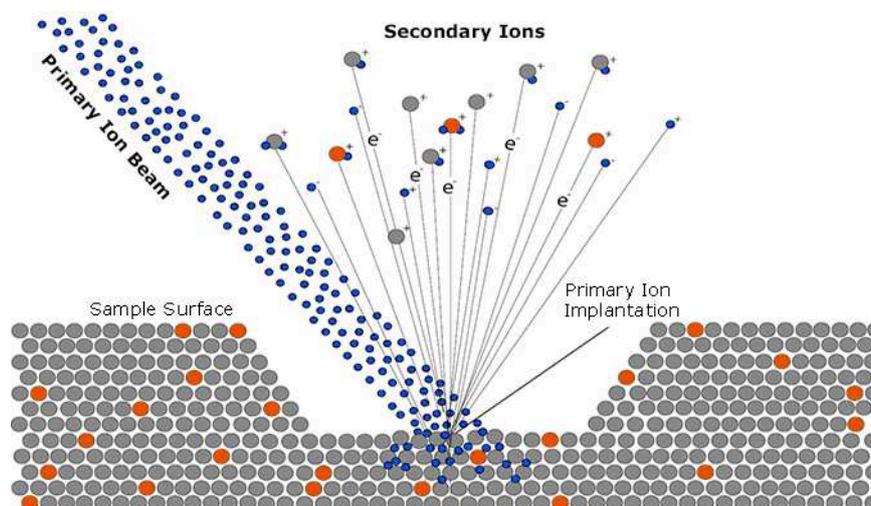


Figure 2-10 : Illustration de l'ablation par des ions primaires (Cs^+ dans le cadre des analyses en oxygène) de la surface de l'échantillon, produisant un faisceau d'ions secondaires qui sera collimaté vers la suite de l'instrument. (source : CAMECA)

Le faisceau primaire va ainsi entrer en contact avec l'échantillon et va en ablater légèrement la surface. Les ions nouvellement produits, chargés négativement dans mon cas, vont être collimatés et envoyés vers le reste du spectromètre de masse pour analyse (Figure 2-10).

IV.2.2. Le canon à électrons

La combinaison de l'implantation de charges positives dans l'échantillon, issues des ions Cs^+ , et de l'extraction d'ions chargés négativement vers la suite de l'instrument peuvent générer un champ électrique local au niveau de la surface de l'échantillon. Ce champ peut amoindrir l'efficacité de la transmission des électrons secondaires en les retenant vers la surface, mais également s'il est trop important endommager l'échantillon en créant un arc électrique. Pour contrebalancer cette augmentation de charges positives au cours des analyses, on utilise un canon à électron qui va générer et envoyer un flux d'électrons vers l'échantillon pour compenser cet excès de charges.

IV.2.3. La colonne secondaire

La partie suivante de l'instrument est composée de (i) l'optique de transfert, dont le but principal est d'optimiser la transmission d'ions secondaires vers le spectromètre de masse ; (ii) du secteur électrostatique (ESA – *ElectroStatic Analyser*), qui permettra un tri en fonction de l'énergie des ions en appliquant une différence de potentiel le long de la trajectoire des ions ; et (iii) du secteur magnétique, qui va permettre cette fois-ci un tri en fonction du rapport masse sur charge (m/z) des ions. À ces différentes parties s'ajoutent également différentes fentes mécaniques et lentilles électrostatiques pour optimiser les trajectoires des ions secondaires ainsi que leur filtrage.

IV.2.4. Le système de détection des ions

Une fois le tri des électrons effectué, les ions restants à analyser sont déviés via un secteur électrostatique soit vers un écran fluorescent (permettant de visualiser le faisceau d'ions et donc de pouvoir optimiser sa forme), soit vers les systèmes de comptage des ions. En fonction des intensités des différents ions à analyser, on pourra soit utiliser

des multiplicateurs d'électrons (EM – *Electron Multiplier*), soit des cages de Faraday (FC – *Faraday Cup*).

IV.2.4.1. Les multiplicateurs d'électrons

Dans le cas où les ions secondaires ont une faible intensité (moins de 2×10^5 coups par seconde - cps), on comptera les ions sur un multiplicateur d'électrons. Ce type de détecteur permet de générer une gerbe d'électrons à partir de l'impact d'un ion (Figure 2-11). Bien que le taux de conversion entre un ion et le courant induit par les électrons varie en fonction de l'élément considéré ainsi que de son isotope, on peut obtenir un taux de comptage pour les faibles intensités.

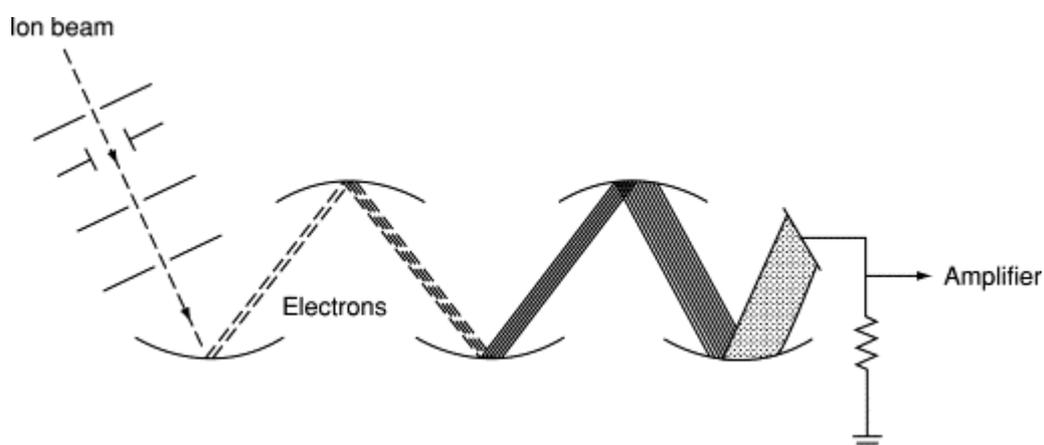


Figure 2-11 : Schéma d'un multiplicateur d'électron. Un ion incident va générer lors d'une première collision une gerbe d'électrons. Chaque électron de la gerbe va générer une nouvelle gerbe d'électrons, augmentant à chaque coup le nombre total d'électron, qui sera ensuite converti en signal électrique.

Ce détecteur est formé d'un ensemble de dynodes alignées les unes à la suite des autres. Lorsqu'un ion secondaire viendra impacter la première dynode, celle-ci générera entre 1 et 3 électrons. En appliquant un potentiel électrique entre cette dynode et la deuxième, les électrons seront accélérés et produiront plus d'électrons lors de l'impact suivant. Ainsi, en enchaînant les dynodes, on augmentera le nombre d'électrons jusqu'à obtenir un courant mesurable. Cependant, dans le cas où l'intensité des ions secondaires est trop importante ($> 2 \times 10^5$ cps), cela entraînera une dégradation du détecteur et le rendement de conversion ion - électrons dérivera rapidement au cours du temps.

Dans le cadre de cette thèse où je n'ai eu qu'à mesurer les isotopes conventionnels de l'oxygène, l'intensité des ions secondaires était trop importante pour utiliser les

multiplicateurs d'électrons, que ce soit dans des olivines (6.7×10^8 cps, 5×10^5 cps et 1.4×10^6 cps pour le ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O respectivement) ou dans des spinelles (6.7×10^8 cps, 2.7×10^5 cps et 1.4×10^6 cps pour le ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O respectivement). Nous avons donc utilisé en guise de détecteur des cages de Faraday.

IV.2.4.2. *La cage de Faraday*

La cage de Faraday consiste simplement en une enceinte métallique qui va générer un électron à chaque impact d'ion, avec peu d'évolution de ce rendement avec le temps. À l'inverse du multiplicateur d'électrons, la cage de Faraday peut mesurer des intensités beaucoup plus importantes, allant jusqu'à 1.6×10^9 cps dans le cas d'une résistance de $10^{10} \Omega$. On ne peut utiliser ce type de détecteur pour de faibles intensités d'ions, car la cage mesure le bruit de fond électronique ambiant, de l'ordre de 10^3 à 10^5 cps.

IV.2.4.3. *Les modes de collection*

On peut compter les ions secondaires de deux façons différentes : en mono-collection ou bien en multi-collection. Dans le premier cas, on mesure les différents ions considérés successivement sur l'un des détecteurs présents sur l'axe optique (EM, FC1 ou FC2 ; Figure 2-12). On change d'ion à mesurer en modifiant l'intensité du champ magnétique du secteur magnétique (Figure 2-9). Ce type de collection est utile dans les cas où l'on cible des ions ayant des masses éloignées (par exemple les terres rares ou les isotopes du Pb et de l'U pour les datations U-Pb), ou lorsque l'on souhaite des résolutions en masse importantes (MRP > 7000, voir paragraphe suivant 2.4.4).

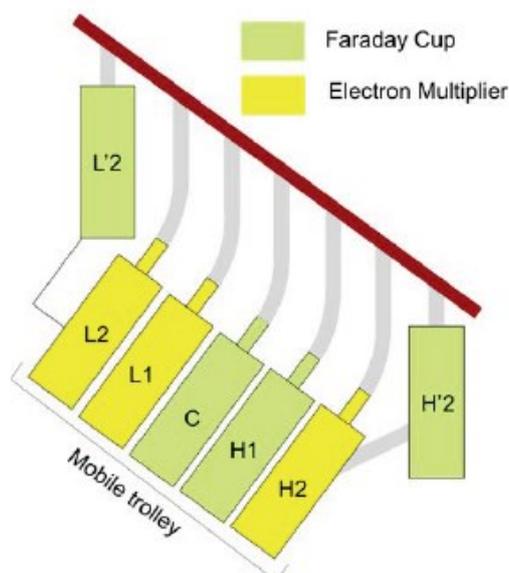


Figure 2-12 : Schéma du système de multicollecion de la sonde ionique. Parmi les 7 détecteurs, trois sont des multiplicateurs d'électrons (partie 4.2.4.1 de ce chapitre) tandis que les quatre autres sont des cages de Faraday (partie 4.2.4.2) (Vacher, 2018).

Le mode de multi-collecion permet quant à lui de mesurer jusqu'à cinq isotopes simultanément. En réglant la valeur du champ magnétique du secteur à une valeur donnée, on obtient une trajectoire stable pour des ions ayant une m/z proche. On déplace ensuite des détecteurs amovibles pour qu'ils coïncident avec les trajectoires des ions. La multi-collecion consiste en 7 détecteurs, 3 multiplicateurs d'électrons et 4 cages de Faraday. Les détecteurs L2 et L'2, ainsi que H2 et H'2 (EM et FC respectivement dans chaque cas) fonctionnent conjointement et se déplacent simultanément, tandis que les trois derniers (L1 -EM-, puis C et H1 -FC-) sont indépendants. Ce mode de collecion est particulièrement pratique pour mesurer les différents isotopes d'un même élément (e.g. ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O) lorsqu'on n'a pas besoin d'une résolution de masse très élevée (MRP de 7000 maximum ; voir paragraphe suivant). Cela permet également d'effectuer des mesures plus rapidement et avec une bien meilleure précision qu'en mono-collecion où les mesures se font isotope par isotope.

IV.2.4.4. La résolution de masse

Le pouvoir de résolution de masse (MRP – *Mass Resolving Power* ; Figure 2-13) permet de quantifier la capacité qu'a un spectromètre de masse à séparer deux ions de masses proches. La relation permettant d'obtenir la résolution de masse est la suivante : $MRP = M/dM$, avec M la masse de l'ion d'intérêt, et dM l'écart de masse entre les deux

ions. On pourra effectuer une mesure lorsque le MRP du spectromètre est supérieur au MRP des deux isotopes. Par exemple, lors des mesures des isotopes de l'oxygène réalisées au cours de cette thèse, la résolution de masse nécessaire pour séparer la contribution de l'hydrure d'oxygène $^{16}\text{OH}^-$ du $^{17}\text{O}^-$ (de masses 17.002739 amu et 16.999131 amu respectivement) est d'environ 5000. On peut modifier la résolution de masse de l'instrument en optimisant les valeurs des secteurs électrostatiques et magnétiques, ainsi qu'en réduisant les fentes en énergie d'entrée et de sortie.

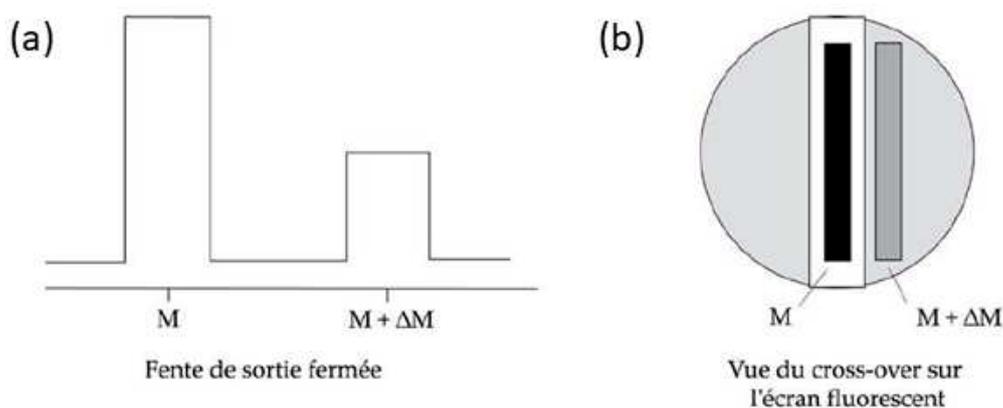


Figure 2-13 : Définition de la résolution de masse (Chaussidon, 1988). (a) L'isotope d'intérêt a une masse M , qu'il faut différencier d'un isotope voisin ayant une masse $M + \Delta M$. (b) Si la résolution de masse (MRP) est assez grande comme c'est le cas sur ce schéma, on ne prendra l'information que de la masse M , dans le cas contraire l'isotope voisin contaminera (du moins en partie) le signal.

IV.2.5. Le fractionnement de masse instrumental

Les mesures effectuées par la sonde ionique ne sont pas encore les rapports isotopiques tels qu'ils sont dans les échantillons. Lors de la génération des ions secondaires, les isotopes les plus légers, ayant des énergies de liaisons légèrement plus faibles, sont émis plus facilement que les isotopes les plus lourds qui ont, quant à eux, des énergies de liaisons plus importantes. Il en résulte un fractionnement de masse purement instrumental qu'il est nécessaire de corriger (IMF - *Instrumental Mass Fractionation*). On utilise pour cela des *standards* dont les signatures isotopiques sont connues, pour permettre de quantifier précisément l'IMF.

Cependant, cette IMF va également dépendre de l'échantillon analysé. Puisqu'un cristal d'olivine n'a ni la même chimie, ni le même arrangement cristallographique qu'un pyroxène ou encore qu'une mésostase, le fractionnement instrumental ne sera pas le

même entre ces différentes phases : c'est ce qui s'appelle un *effet de matrice*. Ainsi, le fractionnement instrumental sera différent entre une olivine et un spinelle, mais également entre le pôle magnésien de l'olivine (forstérite) et son pôle ferreux (fayalite). Il est donc nécessaire de corriger l'IMF avec des minéraux dont la matrice et la composition sont proches de l'échantillon.

Enfin, les conditions analytiques de l'instrument, telles que les valeurs des lentilles, des fentes, la trajectoire et la taille du faisceau, ou encore la qualité du vide dans la chambre d'analyse vont également avoir une influence sur les mesures. Il est donc nécessaire de mesurer des standards de compositions et de cristallographies proches des échantillons, mais également de les mesurer régulièrement lors des sessions de mesures afin d'avoir les mêmes conditions analytiques que les échantillons.

IV.3. Mesures des isotopes de l'oxygène

Avant chaque session de mesures, les échantillons sont métallisés à l'or ou au carbone. Bien que la métallisation à l'or soit plus efficace et plus simple à mettre en œuvre, j'ai préféré limiter cette méthode. En effet, il est difficile de retirer cette couche d'or des fractures des chondres, des mésostases ou de la matrice, laissant des pépites gênant parfois les observations au MEB. J'ai ensuite appliqué une couche de carbone plus épaisse qu'à l'accoutumée (>30 nm au lieu d'environ 15 nm pour les observations MEB) pour permettre une bonne conductivité des ions.

Les échantillons sont ensuite placés dans un banc à dégazer avec un vide primaire ($\sim 10^{-3}$ bar) pour retirer au mieux le gaz présent dans la résine des sections et ainsi avoir de meilleures conditions analytiques.

Dans un premier temps, les mesures ont été réalisées dans le cadre du projet de caractérisation des olivines des chondres, afin de mettre en évidence la présence d'olivines reliques en leur sein (au sens isotopique ; Ushikubo et al., 2012). Des mesures ont été également réalisées dans les chondres contenant des grains de spinelles magnésiens afin de tracer leur origine de ces derniers (nébulaire ou magmatique, voir chapitre III). Dans le dernier cas, les analyses ont été réalisées à la fois dans les grains de spinelles, mais également dans les grains d'olivine en contact avec les spinelles.

Les différentes sessions de mesures des isotopes de l'oxygène ont toutes été réalisées sur la sonde ionique CAMECA IMS 1270-E7 présente au CRPG. Afin de mesurer les isotopes de l'oxygène, nous avons utilisé la source au Césium pour avoir des ions chargés positivement (Cs^+) allant impacter l'échantillon pour générer les ions oxygène chargés négativement (O^-). Le faisceau d'ions primaires faisait environ 8 μm de diamètre, et une intensité d'environ 2 nA. La détection des ions s'est fait en mode multicollection, avec les cages de Faraday L'2 et H'2 en dehors de l'axe optique pour les ions $^{16}\text{O}^-$ et $^{18}\text{O}^-$ respectivement, et le long de l'axe optique sur la cage de Faraday FC2 pour les ions $^{17}\text{O}^-$. Afin d'éviter l'interférence du $^{16}\text{OH}^-$ et du $^{17}\text{O}^-$, nous avons réglé l'instrument pour avoir une MRP d'environ 6200 (voir partie 2.4.4) sur la FC axiale, et d'environ 2500 pour les FC hors axe. Chaque mesure consistait d'abord en 60 secondes d'ablation pour retirer la métallisation et les impuretés de surface, ainsi que pour centrer le faisceau et les masses des isotopes et optimiser le transfert des ions secondaires. La mesure en tant que telle consistait ensuite en 30 cycles de 5 secondes d'acquisition du signal.

Lorsqu'on mesure les isotopes de l'oxygène, on exprime les résultats via la notation *delta* : $\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{x_{\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}}}}{x_{\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000$ (en pour mille - ‰), qui représente la déviation de l'échantillon à un standard de composition connue internationalement : le VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), ayant des valeurs $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ de 2.01×10^{-3} et 3.83×10^{-4} respectivement. Ainsi, lorsqu'on mesure des échantillons terrestres (dans notre cas les différents standards), et qu'on les insère dans un graphique $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{17}\text{O}$ (voir figure 2-14), ils s'alignent le long d'une droite de fractionnement de masse, appelée TFL (*Terrestrial Fractionation Line*). On peut ainsi exprimer les rapports isotopiques en fonction de leur déviation par rapport à la TFL tels que : $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$; et ainsi un point le long de la TFL aura une valeur de $\Delta^{17}\text{O} = 0$ ‰.

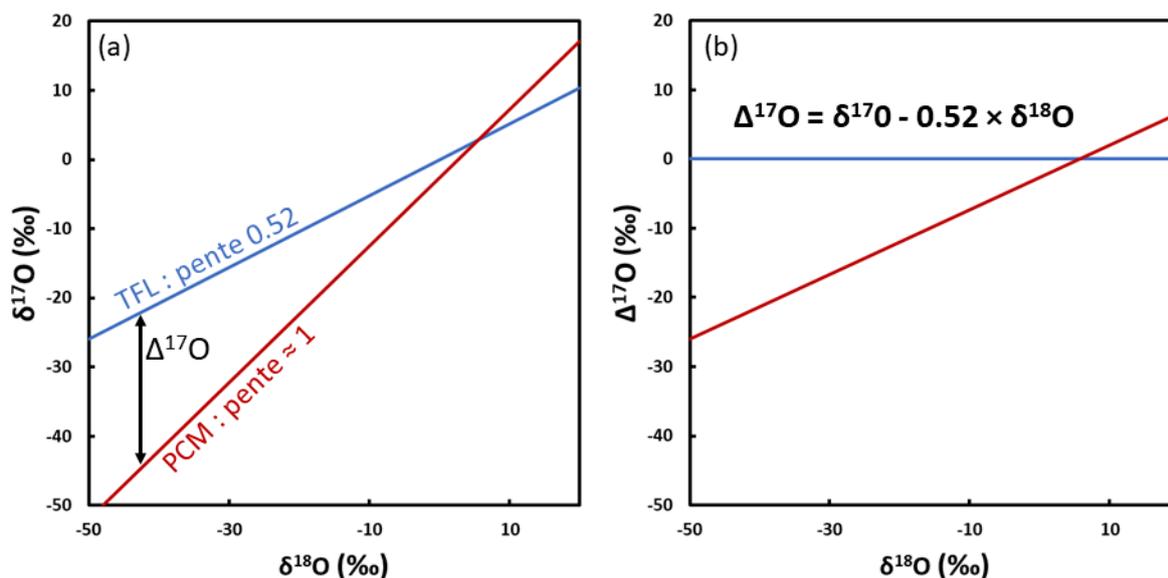


Figure 2-14 : (a) Diagramme des trois isotopes de l'oxygène, exprimant le $\delta^{17}\text{O}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ (en pour mille). La droite de fractionnement terrestre (pente ~ 0.52) est en bleu, et une des droite défini par les matériaux chondritiques, la PCM (Primary Chondrule Minerals, pente ~ 1) est en rouge. L'écart vertical entre la TFL et la PCM définit le $\Delta^{17}\text{O}$. (b) Diagramme exprimant le $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$. Par définition, la TFL est alors horizontale.

Ainsi, il est nécessaire de mesurer différents standards le long de ces sessions pour (i) vérifier que les standards génèrent bien une droite de fractionnement de masse (ici la TFL), (ii) calculer les IMF pour chaque minéral (olivines et spinelles), et (iii) vérifier que les valeurs de dérivent pas au cours du temps. Les standards utilisés sont listés dans la Table 2-2.

| Nom | Minéral | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{17}\text{O}$ |
|-----------|---|-----------------------|-----------------------|
| SCFa10 | San Carlos Olivine (Fayalite 10 - $(\text{Mg}^{90}, \text{Fe}^{10})_2\text{SiO}_4$) | 5.50 | 2.86 |
| Burma | Spinelle (MgAl_2O_3) | 22.10 | 11.50 |
| JV1 | Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) | 20.30 | 10.56 |
| Aragonite | (CaCO_3) | 23.50 | 12.22 |
| Qz Brésil | Quartz (SiO_2) | 19.62 | 10.20 |
| CLRD01 | Verre basaltique (MORB) | 6.10 | 3.17 |

Table 2-2 : Liste des standards utilisés pour les mesures des isotopes de l'oxygène au cours de cette thèse.

Afin de pallier la dérive des mesures au cours du temps, et afin d'éviter d'avoir des valeurs de l'IMF erronées, nous avons mesuré tous les 20 points d'analyse environ les standards nécessaires (olivine et/ou spinelle). Ainsi, en cas de dérive, nous n'avons pris en compte que les mesures de standards proches de nos mesures d'échantillons.

V. Spectrométrie de masse par ablation laser

V.1. Principe

La spectrométrie de masse par ablation laser à couplage inductif (LA-ICP-MS - *Laser Ablation Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry*) est une technique analytique *in-situ* et destructive, permettant de mesurer des concentrations d'éléments traces (concentration inférieure à 0.1 %) avec une précision de mesure pouvant être inférieure au ppm. Parmi ces éléments traces se trouvent notamment les Terre Rare (REE - *Rare Earth Elements*) qui nous intéressent pour la compréhension du lien de parenté entre olivines hôtes et reliques. J'ai également analysé d'autres éléments, tels que le vanadium et le chrome qui sont sensibles au redox de l'environnement de formation des chondres. Les mesures ont été effectuées dans deux laboratoires différents : à GéoRessources (Nancy) pour des données collectées lors de mon stage de fin d'études (printemps 2019), et au Laboratoire Magma et Volcans (Clermont-Ferrand) au cours de cette thèse. À GéoRessources, j'ai utilisé un laser Geolas Pro avec une longueur d'onde de 193 nm, couplé à un spectromètre de masse Agilent 7500, tandis qu'au LMV j'ai utilisé un système *excimer* 193 nm Resonetics M-50E équipé d'un laser ATL, associé à un spectromètre de masse Thermo Element XR à secteur magnétique.

V.2. Instrumentation

V.2.1. L'ablation laser

Pour effectuer ce type de mesures, on ablate une zone de l'échantillon avec un laser de forte intensité. Cette matière ablatée est ensuite transportée sous la forme de nanoparticules via un flux d'un gaz inerte (souvent de l'hélium) pour l'analyser dans un spectromètre de masse. Le diamètre du faisceau laser sur l'échantillon a varié lors de mes mesures entre 24 et 107 μm pour des fréquences de laser comprises entre 3 et 10 Hz, et des fluences (*i.e.* intensités) comprises entre 2.75 et 12 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous avons accommodé la fréquence du laser avec la taille du faisceau (de 3 Hz pour de petits faisceaux de 30 μm de diamètre, jusqu'à 10 Hz pour les faisceaux de 100 μm), tandis que nous avons diminué sa fluence pour les analyses de mésostases du fait que ce matériau soit plus friable. Le détail des paramètres analytiques est listé dans la Table 2-3.

| | | | |
|--|-----------------------------|---|----------|
| Laboratoire | GéoRessources | LMV | |
| Laser | Geolas Pro à 193 nm | Excimer 193 nm Resonetics M-50E + laser ATL | |
| ICP-MS | Agilent 7500 | Thermo Element XR à secteur magnétique | |
| Fluence | 6.4 à 12 J.cm ⁻² | 2.75 J.cm ⁻² | |
| Fréquence d'ablation | 5 à 10 Hz | 3 à 7 Hz | |
| Diamètre du faisceau (µm) | Diopside | - | 53 |
| | Enstatite | 24 - 50 | 53 - 107 |
| | IOG | 24 - 100 | - |
| | Mésostase | 24 - 60 | 47 - 60 |
| | Olivine | 24 - 100 | 33 - 107 |
| | Olivine Relique | 24 - 44 | 33 - 53 |
| | Spinelle | - | 60 |

Table 2-3 : Paramètre analytiques pour les deux systèmes d'ablation laser utilisés au cours de cette thèse. Suite aux premières mesures effectuées à GéoRessources, la taille du faisceau a été sensiblement augmentée pour les mesures au LMV.

V.2.2. La torche plasma

Une fois la matière ablatée et transportée jusqu'au spectromètre de masse, celle-ci est dirigée vers une torche plasma. Ce plasma est généré par l'ionisation d'un gaz d'argon en le chauffant par induction au travers d'une bobine électromagnétique. Ce plasma de très haute température (~10 000 K) va permettre de détruire les particules arrivantes et va ioniser les atomes les constituant. Aux températures considérées pour cette torche, les atomes ne seront ionisés qu'une fois, permettant par la suite d'effectuer leur tri en fonction de leur masse sur charge (m/z) plus aisément que s'ils étaient doublement ionisés.

V.2.3. Le spectromètre de masse

Les ions nouvellement produits sont ensuite dirigés vers la partie analyseur de l'instrument, constitué de deux quadripôles. Un quadripôle est un ensemble de quatre électrodes, deux positifs et deux négatifs mis en vis-à-vis, auxquels une radiofréquence sera appliquée pour faire varier leurs champs électromagnétiques respectifs (Figure 2-15). La trajectoire des ions d'une masse spécifique sera alors stable pour une fréquence particulière, tandis qu'une autre masse aura une trajectoire instable. On peut ainsi trier les ions en fonction de leur masse en faisant varier la fréquence d'oscillation des champs.

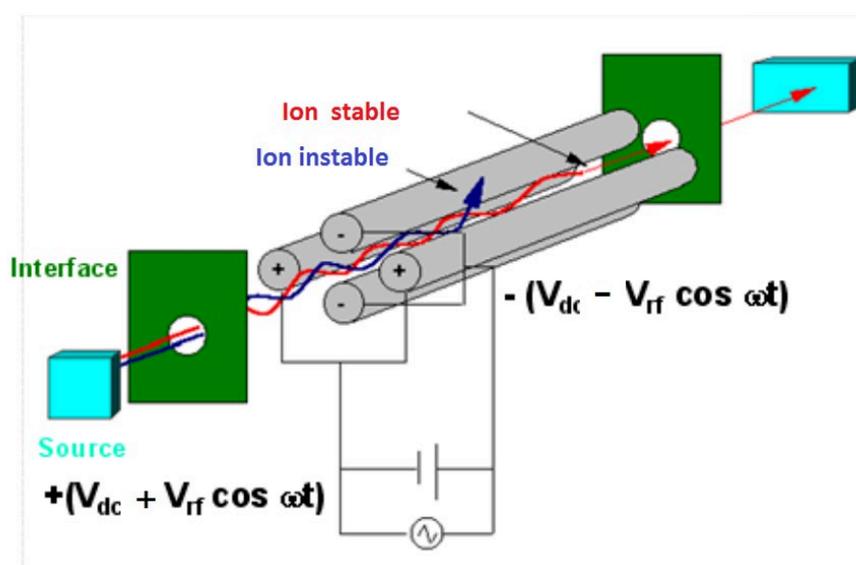


Figure 2-15 : Représentation schématique d'un quadripôle. Deux paires d'électrodes se font face, auxquelles des courants alternatifs sont appliqués pour déstabiliser la trajectoire d'ions de masse sur charge spécifiques.

Le système de détection des ions dépend de l'instrument que j'ai utilisé. Dans le cas du spectromètre Agilent 7500 (GéoRessources), le détecteur est uniquement constitué d'un multiplicateur d'électrons, tandis que dans le cas du Thermo Element XR (LMV), le détecteur combine une cage de Faraday et un multiplicateur d'électrons, permettant ainsi d'analyser de plus grandes gammes de concentrations.

V.3. Mesures des éléments traces

V.3.1. Déroulement des mesures

Chaque analyse s'est déroulé de la façon suivante : (i) une préablation de la zone ciblée afin de retirer la contamination de surface et d'aplanir la zone ; (ii) une mesure d'une trentaine de secondes de bruit de fond du gaz porteur ; puis (iii) environ une minute d'ablation et de mesure. Des mesures de standards internationaux de composition connues ont également été réalisées en début et fin de session analytique, ainsi que toutes les 20 mesures environ. L'analyse des standards ont trois buts distincts : (i) calibrer les éléments (*i.e.* traduire un nombre de coups par secondes sur le détecteur, en concentration), (ii) quantifier la dérive instrumentale au cours du temps ainsi que vérifier la reproductibilité des mesures, et (iii) évaluer le bruit de fond pour chaque élément.

Dans les deux laboratoires, j'ai utilisé le NIST 612 (*National Institute of Standards and Technology* ; verre synthétique) comme standard de normalisation pour les silicates, avec en guise d'inconnu pour vérifier que le traitement fonctionnait soit les NIST 614 (GéoRessources), soit le BCR-2G (LMV ; verre basaltique synthétique de l'USGS). Dans le cas des mesures de spinelles, j'ai utilisé le GSE (verre synthétique) avec comme inconnus le BCR-2G et le GSD-1G (verre synthétique).

V.3.2. Réduction des données

Une fois les analyses effectuées, il a fallu traiter les données pour les convertir de coups par secondes en concentrations. Pour cela, j'ai utilisé le logiciel **SILLS** (*Signal Integration for Laboratory Laser Systems*) développé par l'ETH Zürich.

Pour effectuer cette conversion, il est d'abord nécessaire de renseigner les concentrations des standards externes que nous avons utilisés (ici, le NIST 612). Cela va permettre de traduire le nombre de coups par secondes reçu sur le détecteur en concentrations. Il faut ensuite renseigner la concentration d'un élément pour chaque analyse effectuée. Cet élément, qui servira de *standard interne*, permet de traduire le nombre de coups par seconde en concentration pour la quantité de matière ablatée spécifiquement pour cette analyse. Cette valeur de standard interne est habituellement obtenue au préalable par microsonde électronique. Le standard interne est communément le silicium pour les silicates, présent en grande quantité dans le minéral

ainsi que dans le standard externe. Dans le cas de la mésostase, le calcium est préféré au silicium.

De plus, le logiciel va récupérer automatiquement les dates et heures de chaque mesure, permettant ainsi de quantifier la dérive instrumentale. Si cela n'était pas fait, les mesures de standards en fin de session donneraient des concentrations plus importantes que les standards de début de session.

Pour chaque point de mesure (standard externe et échantillon), il faut spécifier manuellement les plages de bruit de fond et de signal brut à considérer (Figure 2-16). C'est potentiellement à cette étape que les analyses peuvent différer entre deux opérateurs, car les plages utilisées ne seront pas forcément les mêmes, entraînant de potentielles variations sur les concentrations obtenues post-traitement.

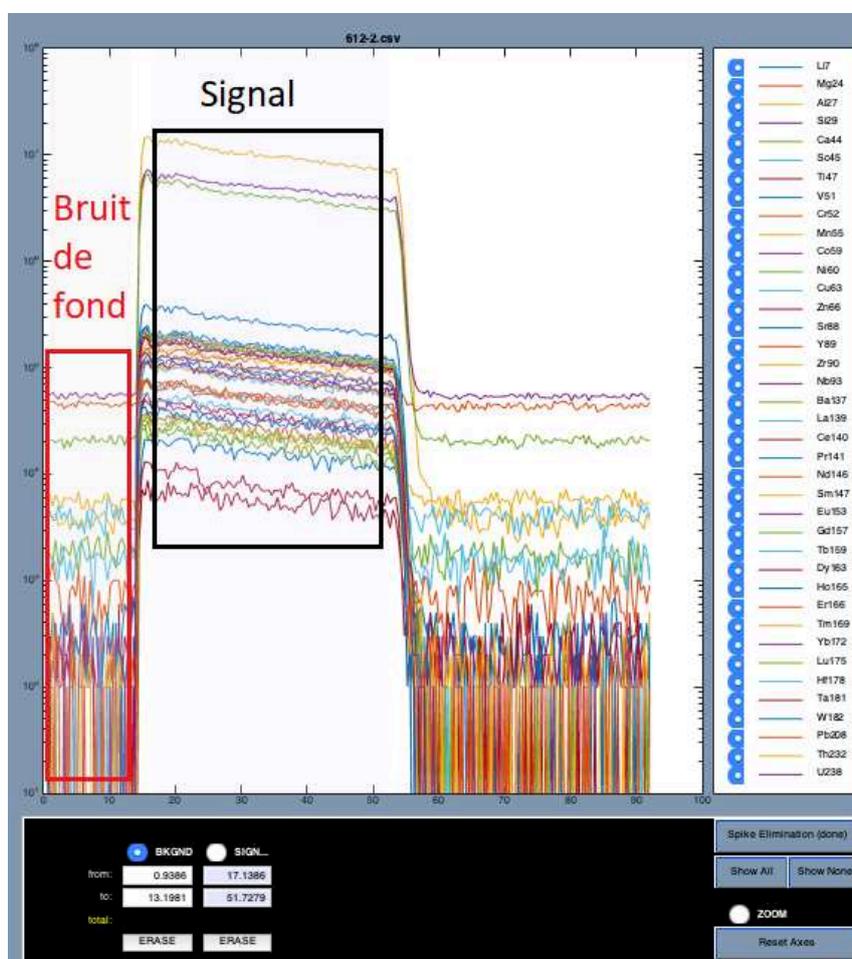


Figure 2-16 : Fenêtre de traitement SILLS d'un standard externe NIST-612. Le nombre de coups par seconde pour chaque élément reçu sur le détecteur est exprimé en fonction du temps. Chaque ligne de couleur correspond à un élément spécifique. Une plage du signal est définie pour le bruit de fond, (encadré rouge) puis pour la matière ablatée où le signal évolue de manière monotone (encadré noir).

L'inconvénient des échantillons naturels par rapport aux standards est qu'ils sont inhomogènes. En particulier, les phases des chondres peuvent contenir des billes de métal, des fractures ou infiltrations, etc... C'est pour cette raison que ce logiciel est particulièrement adapté au traitement des données LA-ICP-MS dans des chondres, car il est possible à l'opérateur d'utiliser plusieurs plages de signal, si celui-ci pense qu'une autre phase a momentanément brouillé le signal (Figure 2-17). On conserve donc les plages où le signal ne varie que peu au cours du temps pour tous les éléments.

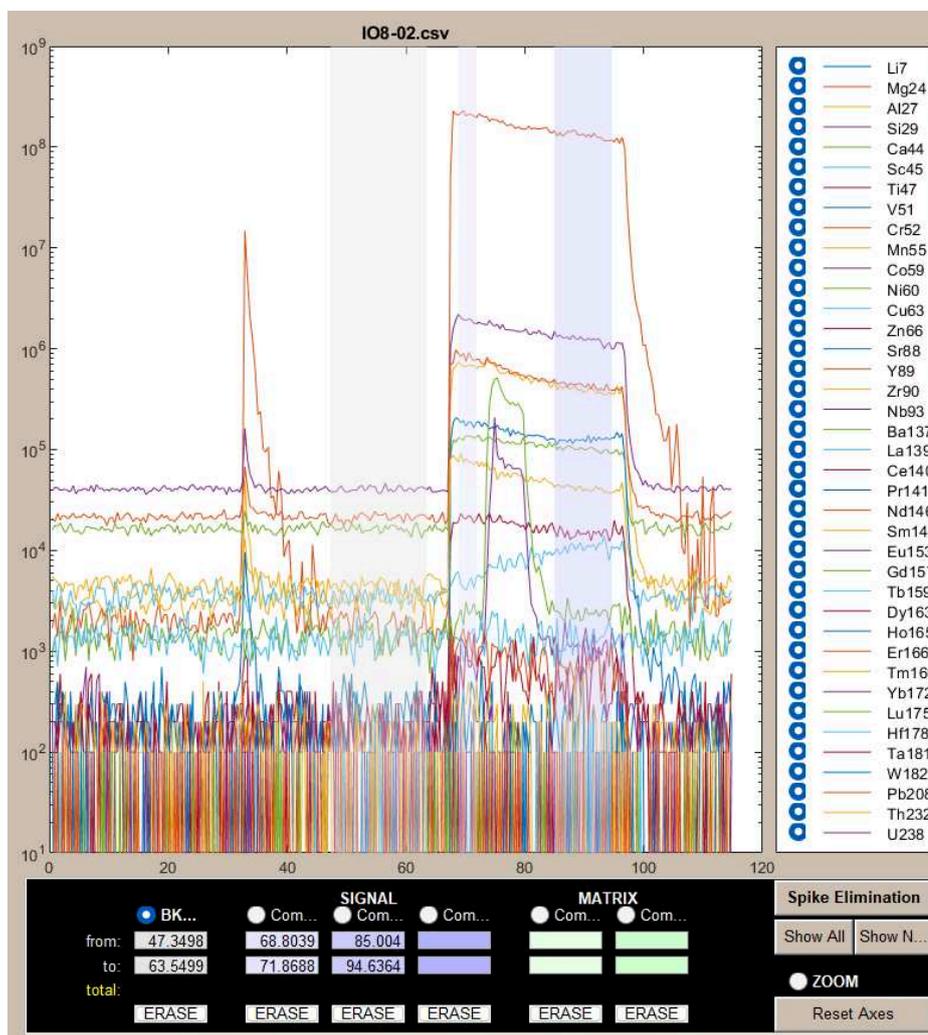


Figure 2-17 : Fenêtre de traitement SILLS d'une IOG (NWA 5958 / IO-08) mesurée à GéoRessources. Le pic à ~30s correspond à une pré-ablation pour retirer une potentielle contamination de surface. Au sein du spectre d'ablation de l'olivine (entre ~65 et 95 s), un pic de cobalt (violet) et nickel (vert) est clairement visible, sans évolution des autres éléments. Suspectant une bille de métal microscopique dans le grain d'olivine, j'ai pris deux plages de signal autour de la bille de métal.

Une fois le traitement des signaux des standards et des échantillons effectués, ainsi que les concentrations des standards externes et du standard interne renseigné, le logiciel peut déterminer les concentrations de chaque élément, ainsi que l'erreur (une déviation standard) associée et les limites de détection.

VI. Spectroscopie d'absorption par rayon X

Dans le but de tracer le redox de l'environnement de formation des chondres, et donc de discriminer les différents modèles de formation (nébulaires vs planétaires), une approche intéressante peut être de mesurer la fugacité d'oxygène enregistrée par les chondres lors de leur formation. Étant donné qu'un environnement nébulaire présente des conditions réductrices ($\log(fO_2) \sim IW-7$ dans une nébuleuse canonique [Grossman et al., 2008]), tandis qu'un environnement planétaire (impacts entre planétésimaux) ou enrichi en poussière génère des conditions nettement plus oxydantes ($\log(fO_2) > IW$ pour le premier, $> IW-4$ pour le second cas), il serait aisé de discriminer ces modèles en mesurant directement la fugacité d'oxygène. Pour ce faire, plusieurs études ont montré que certains éléments, tels que le titane, le vanadium et le chrome, voyaient leur valence évoluer avec le caractère redox de l'environnement où ils se trouvent (Papike et al., 2016). Ainsi, les valences de ces éléments dans les olivines reliques (Marrocchi et al.; 2018, 2019), proposées comme des héritages d'AOAs, devraient être radicalement différentes qu'au sein d'olivines hôtes, formées lors d'un épisode de fusion-recristallisation du chondre.

Une méthode pour mesurer les valences de ces éléments est la spectroscopie d'absorption de rayon X, via un rayonnement synchrotron. Cette technique permet d'étudier (notamment) les valences des éléments avec une grande résolution en énergie ($< eV$) et spatiale (jusqu'au μm). De plus, l'utilisation d'un rayonnement synchrotron permet d'avoir un faisceau de photons de forte intensité, permettant l'obtention d'un rapport signal sur bruit important, nécessaire pour effectuer de fines analyses.

Un projet pour effectuer des mesures XANES au seuil K du titane, du vanadium et du chrome a été déposé et accepté à l'ESRF à Grenoble, sur la ligne de lumière ID-21.

L'utilisation des techniques synchrotrons pour les analyses *in-situ* de matériel extra-terrestre remonte à presque 25 ans, avec des mesures effectuées dans des fragments d'Allende qui ont servi d'analogues aux échantillons de la mission Stardust (Flynn et al, 1996). Depuis, de nombreuses études se sont portées sur les analyses des éléments redox sensibles précédemment évoquées, mais principalement dans des échantillons de météorites différenciées (Shergottites, Ureilites, verres lunaires [Sutton

et al, 2020]). L'étude du titane, du vanadium et du chrome dans les olivines reliques et hôtes de chondres sera ainsi une nouveauté dans le domaine.

VI.1. Théorie

VI.1.1. La fluorescence X

Les rayons X sont des photons dont l'énergie est comprise entre 500 eV et 500 keV, correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 2.5 nm et 2.5 fm respectivement. À de telles énergies, les photons sont absorbés par la matière. Lorsque l'énergie d'un photon incident est proche de l'énergie de liaison de l'électron de cœur d'un atome, cet électron de cœur peut absorber le photon qui est alors éjecté vers une orbitale partiellement ou complètement vide, voire même dans le continuum du milieu (l'énergie du photon est égale à l'énergie d'ionisation de l'atome) : c'est l'effet photoélectrique (Einstein, 1905). Afin de retrouver sa stabilité, le cortège électronique de l'atome nouvellement excité va se réarranger pour venir combler le trou. Un électron d'un niveau énergétique plus élevé va se déplacer vers le niveau de cœur et la différence d'énergie entre ces deux niveaux va entraîner l'émission d'un photon ayant une énergie spécifique : c'est la fluorescence X (Figure 2-18).

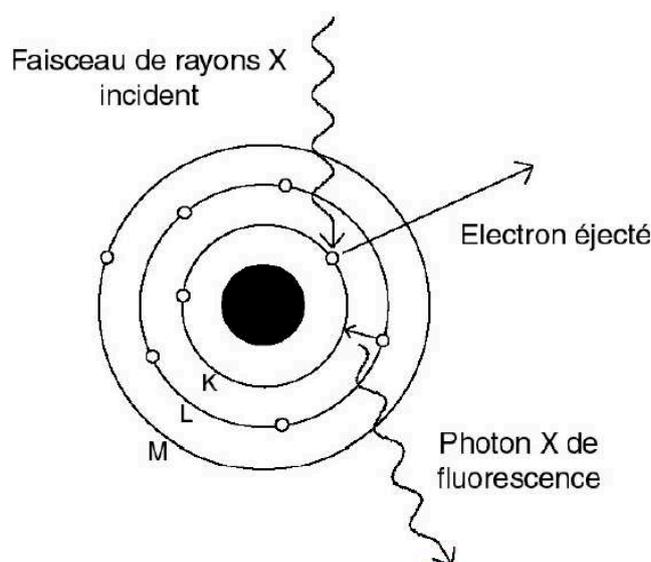


Figure 2-18 : Représentation schématique d'un élément (selon le modèle de Bohr) soumis à un faisceau de rayons X. Cet apport d'énergie peut provoquer l'éjection d'un électron de cœur (couche K), qui sera remplacé par un électron d'une couche supérieure. La perte d'énergie lors de cette transition est traduite par l'émission d'un photon de fluorescence X. (source : Manuel Muñoz, formation Aster'X 2021)

Comme les niveaux d'énergies des électrons ont des énergies spécifiques pour chaque élément, et qu'il en va de même pour les différences d'énergies entre deux niveaux, l'énergie du photon émis est spécifique (i) pour l'élément considéré, et (ii) pour la transition considérée. Ainsi, la fluorescence X est une technique spectroscopique qui, si on a la résolution en énergie suffisante, permet de déterminer quels sont les éléments compris dans le matériau.

Dans le cadre de mes mesures XANES, je vais me concentrer sur la raie d'émission $K\alpha$, c'est-à-dire l'émission générée par la transition entre le niveau L-2p et le niveau K. Ainsi, on va bombarder les échantillons avec des énergies proches des énergies de liaison des électrons de la couche K de chaque élément (Table 2-4).

| Elément | K 1s (eV) | L1 2s (eV) |
|---------|-----------|------------|
| 22 Ti | 4966 | 560.9 |
| 23 V | 5465 | 626.7 |
| 24 Cr | 5989 | 696.0 |

Table 2-4 : Premiers niveaux d'énergies de fluorescence du Ti, V et Cr. Les énergies du niveau L1 sont données à titre de comparaison. Celles-ci sont à beaucoup plus basses énergies, avec des écarts beaucoup plus restreints. Les raies L sont utilisées pour les éléments plus lourds dont les énergies de transitions au seuil K sont trop élevées pour être mesurables.

VI.1.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X

On peut mesurer la spectrométrie d'absorption des rayons X de deux manières différentes : par transmission ou par fluorescence (Figure 2-19). Dans le cas d'échantillons fins, la mesure se fait en transmission et on mesure le coefficient d'absorption des rayons X tel que : $\mu(E) = \ln(I_0(E)/I(E))$. Dans le cas où l'on étudie des échantillons compacts tels que les météorites en lame mince, supposées

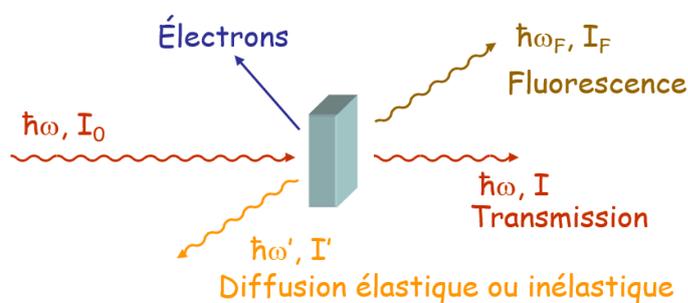


Figure 2-19 : Schéma explicatif des différents types d'interactions possibles entre un faisceau incident d'énergie donné ($E = \hbar\omega$) et un échantillon. Dans le cadre du XANES, les mesures s'effectuent soit par transmission, soit par

homogènes et infiniment épaisses, on analyse la fluorescence, et le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est proportionnel à $I_F(E)/I_0(E)$.

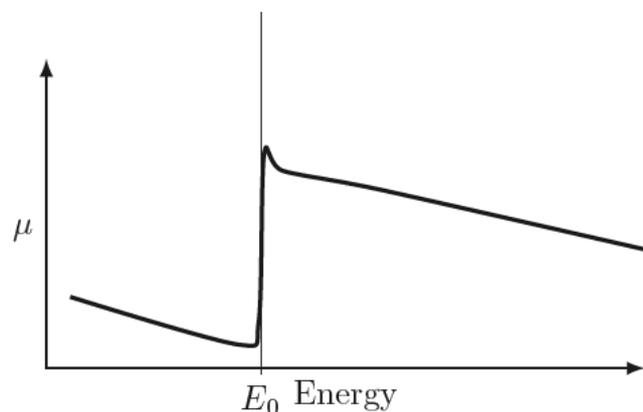


Figure 2-20 : Représentation simplifiée d'un spectre XANES pour un atome isolé. Avec l'énergie du photon incident arrivant à l'énergie seuil E_0 , le coefficient d'absorption augmente drastiquement, puis décroît de manière monotone. Dans le cas d'un milieu plus complexe, le photoélectron émis peut interagir avec les atomes voisins pour revenir sur l'atome émetteur, modifiant alors l'absorption à haute énergie. (Modifié d'après Newville, 2014)

Pour des énergies de photons inférieures à l'énergie de liaison des électrons du niveau 1s, il n'y a pas assez d'énergie pour promouvoir un électron de ce niveau jusqu'au continuum. Comme tous les niveaux de valence sont remplis, il n'y a aucun état que l'électron 1s peut remplir, il n'y a donc pas d'absorption de l'échantillon pour ces énergies. Lorsque l'énergie des photons incidents est similaire à l'énergie de liaison des électrons du niveau 1s, il y a un pic de probabilité de l'absorption des photons : c'est le seuil d'absorption. Dans le cas d'un atome isolé, le coefficient d'absorption augmente uniquement au seuil d'absorption puis diminue lentement avec l'énergie (Figure 2-20). Cependant, dans un cas naturel, l'atome n'est pas isolé mais entouré d'autres atomes, dans une maille cristalline (pour les minéraux) par exemple. Ainsi un spectre d'absorption des rayons X pour le seuil K du titane aura l'allure suivante (Figure 2-21):

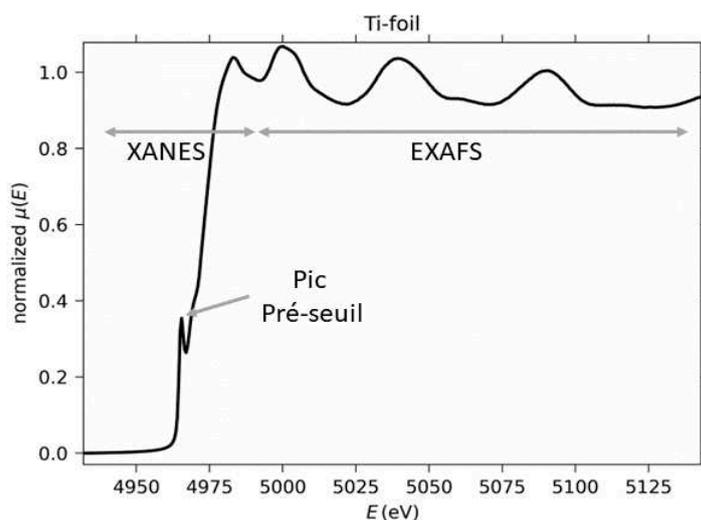


Figure 2-21 : Spectre d'une feuille de Titane autour du seuil K. En plus de l'augmentation nette du coefficient d'absorption à l'approche de l'énergie seuil, on peut voir d'autres structures dans le spectre : un pic pré-seuil, la région XANES et la région EXAFS.

On voit clairement qu'il n'y a pas qu'un seuil d'absorption, mais plusieurs structures différentes, causées par différents processus physiques.

- **Pré-seuil :**

Lorsque l'énergie du photon incident est légèrement inférieure à l'énergie d'ionisation de l'atome visé, il y a une probabilité que des transitions électroniques se produisent entre l'orbitale de cœur (1s) et une orbitale électronique vide ou partiellement vide. Pour les métaux de transitions que sont le Ti, le V et le Cr, la transition se fait entre l'orbitale 1s et la 3d partiellement vide, puis la fluorescence K est générée par le remplissage de la couche 1s par la L-2p. La variation de fluorescence $\mu(E)$ de cette région correspond au pré-seuil (également appelé pré-pic).

Les variations en intensité et en position du pré-pic nécessitent de s'intéresser d'un peu plus près aux états quantiques des atomes. Rappelons qu'un atome (noyau + cortège électronique) peut être défini par plusieurs nombres quantiques :

- le nombre quantique principal n , identifie la couche électronique considérée ($n=1 \rightarrow$ couche K ; $n=2 \rightarrow$ couche L ; etc...)
- le nombre quantique azimutal/secondaire l , correspond au moment angulaire de l'électron et identifie la sous-couche électronique, et est compris entre 0 et $n-1$ ($l=0 \rightarrow$ sous-couche s ; $l=1 \rightarrow$ sous-couche p ; etc...)
- le nombre quantique magnétique m_l ,
- le nombre quantique magnétique de spin m_s , valant $s=1/2$ pour l'électron.

En tenant compte des interactions spin-orbite (*i.e.* interactions entre le spin de la particule et son mouvement propre), on peut ajouter d'autres nombres quantiques alternatifs tels que, notamment :

- le nombre quantique de moment angulaire totale j , compris entre $j \in |l \pm s|$.

Lors d'une transition électronique, si l'on considère le modèle simplifié qu'un atome est un dipôle monoélectronique (en ne considérant que le noyau positif et l'électron négatif en transition), une transition électronique respecte les règles de sélection suivante : $\Delta s = 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j \in [-1 ; +1]$, entre la sous-couche électronique initiale et la finale.

Ainsi, la sous-couche 1s, définie par $n=1$, $l=0$, $s=1/2$, ne peut en théorie avoir une transition que vers une couche p, définie par $l = 1$, mais pas de transitions vers une couche d ($l=2$, alors la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ n'est pas respectée). Cependant, lorsque l'atome visé est dans une maille cristalline de type octaédrique (site centrosymétrique, *i.e.* structure cristalline avec une symétrie centrale), des *transitions quadripolaires* sont autorisées (Heumann et al., 1997 ; Sivr et al., 2001). Ces transitions ont une plus faible probabilité d'avoir lieu, entraînant par conséquent un pré-pic de faible intensité. Parallèlement, si l'atome est dans une maille tétraédrique (site non-centrosymétrique), les orbitales électroniques p et d se combinent partiellement, permettant une transition dipolaire partielle (une transition mixte "dipolaire-quadripolaire"). Ce mélange de transition, couplant une transition quadripolaire de faible probabilité et une transition dipolaire plus probable, permet de générer un pré-pic de relativement forte intensité. Ainsi, en se référant à des composés dont l'agencement cristallographique est connu, il est possible de corrélérer l'intensité du pré-pic au site cristallographique observé. Nous verrons par la suite que ce phénomène physique est utilisé dans le cadre des mesures des valences du titane.

- **XANES** - *X-ray Absorption Near Edge Structure*

Le XANES correspond à la gamme du spectre commençant au niveau du seuil d'absorption, et s'étendant par convention jusqu'à 50 eV par delà ce seuil. L'énergie du photon incident est alors suffisante pour permettre à un électron de cœur d'être expulsé dans le continuum.

L'un des avantages du XANES est qu'il est sensible aux états d'oxydations de l'élément considéré. En effet, un atome ayant un état d'oxydation élevé (*i.e.* avec des électrons en moins) aura un potentiel électromagnétique plus faible étant donné qu'il y aura moins d'électrons pour écranter le noyau. Ainsi, l'extraction d'un électron de cœur de cet atome nécessitera plus d'énergie qu'usuellement.

De plus, comme l'énergie du photon incident est désormais supérieure à l'énergie du seuil d'absorption, l'énergie excédentaire sera transmise à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. L'électron subira alors des diffusions (simples ou multiples) avec les atomes voisins, avant de potentiellement retourner à l'atome d'origine. Ainsi, la région du spectre XANES après le seuil est plus complexe à interpréter, mais donne des informations sur l'environnement atomique local autour de l'atome excité. En utilisant

des composés de référence de composition connus, il est possible d'identifier l'environnement direct de l'élément étudié.

- **EXAFS** - *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

L'EXAFS correspond à la zone du spectre après le XANES, commençant à 50 eV après le seuil, et s'étendant jusqu'à environ 1 keV du seuil. L'électron émis par excitation de l'atome a beaucoup d'énergie cinétique fournie par le photon, et va interagir avec les atomes environnants et générer des ondes sphériques à chaque interaction. La rencontre des ondes sphériques entre elles va générer des figures interférences, qui seront la source des structures du spectre EXAFS. Cela donnera des informations sur la nature des atomes voisins, leur distance, leur nombre....

VI.2. Instrumentation

VI.2.1. Source de rayonnement

Afin de réaliser des mesures de XANES, il faut un rayonnement X qui couple à la fois une excellente précision spatiale et analytique, tout en ayant une très forte brillance afin de discerner le signal du bruit de fond. La seule méthode pour obtenir ces critères simultanément est l'utilisation de synchrotrons, de gigantesques accélérateurs de particules circulaires.

Pour générer ce rayonnement X, il faut se servir du caractère relativiste des particules qui, lorsqu'elles sont accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière dans le vide, pourront générer un photon lorsqu'elles se trouveront déviées de leur trajectoire. Le processus qui génère un photon lors de la déviation d'une particule chargée dans un champ coulombien est appelé rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*). Puisque les protons sont environ 1000 fois plus lourds que les électrons, ces derniers sont préférés pour générer un rayonnement synchrotron.

Avec le développement de la physique expérimentale des particules dans les années 1960 naissent les premiers collisionneurs. Ces machines ont pour objectif de faire se rencontrer à très grande vitesse différentes particules sub-atomiques afin de générer des cascades de nouvelles particules fondamentales, avec comme objectif d'en découvrir de nouvelles. À ce jour, le collisionneur le plus puissant est le LHC - *Large Hadron Collider*

sous la frontière franco-suisse, d'une circonférence de 27 km. Du fait du caractère relativiste des particules dans ces collisionneurs, celles-ci émettent un rayonnement jusqu'alors considéré comme parasite : le rayonnement synchrotron. Les physiciens ont alors canalisé ce rayonnement pour d'autres expériences, donnant naissance aux synchrotrons de première génération.

Les années 1970 et 1980 voient la naissance des synchrotrons de deuxième génération, dédiées uniquement à l'utilisation du rayonnement synchrotron. Le rayonnement X est alors généré lors du passage des électrons dans des aimants de courbure ou dans des wigglers (*tortilleurs*, mais le terme anglais est le plus usité).

Les synchrotrons actuels sont de troisième génération. Développés depuis les années 1990, ils sont optimisés pour avoir une source de rayonnement très intense et un nouveau système d'insertion des photons : les onduleurs. C'est sur l'un de ces synchrotrons que j'ai pu faire mes expériences : l'ESRF - *European Synchrotron Radiation Facility*.

Ces synchrotrons de dernière génération sont composés de plusieurs parties distinctes (Figure 2-22) :

- le pré-injecteur : une cathode génère des électrons qui sont ensuite accélérés dans un accélérateur linéaire (*Linac*) jusqu'à des énergies de quelques centaines de MeV.
- le booster : il permet d'accélérer les électrons jusqu'aux vitesses désirées. Il est constitué de cavités radiofréquences qui accélèrent le faisceau d'électrons à chaque passage, en plus de les regrouper sous forme de paquets. Lorsque les électrons sont à leur énergie nominale (6 GeV à l'ESRF), ils sont envoyés dans l'anneau de stockage.
- l'anneau de stockage : les électrons circulent plusieurs heures dans cet anneau où règne un vide intense ($\sim 10^{-12}$ bar). Afin de conserver un faisceau d'intensité constante, les injections d'électrons ont lieu régulièrement (toutes les heures à l'ESRF).
- les dispositifs d'insertion : il en existe 3 types différents : les *aimants de courbures*, les *wigglers* et les *onduleurs*. Les aimants de courbures font partie intégrante du synchrotron : ils permettent la déviation du faisceau afin de former un cercle, et il y aura l'émission d'un rayonnement à chaque déviation. En alignant des aimants les uns à la suite des autres, avec des polarités alternées, le faisceau d'électrons subira de nombreuses déviations de faibles intensités mais qui, en se cumulant, génèrent un rayonnement important : ce sont des wigglers. Enfin les onduleurs sont similaires aux wigglers, mais les déflexions du faisceau sont plus faibles. Le rayonnement produit est alors discret (*i.e.* ne comprend que certaines longueurs d'onde du fait des interférences des photons entre eux), mais nettement plus intense que pour un wiggler.
- les lignes de lumière : après chaque dispositif d'insertion se trouvent une ou plusieurs lignes de lumières, qui sont définies par leur brillance respective (taille et intensité du faisceau de photons). Ce sont les laboratoires où ont lieu les expériences, comportant à la fois tout un système de focalisation des photons, les différents détecteurs et les installations nécessaires aux expériences (haute pression, refroidissement, etc.).

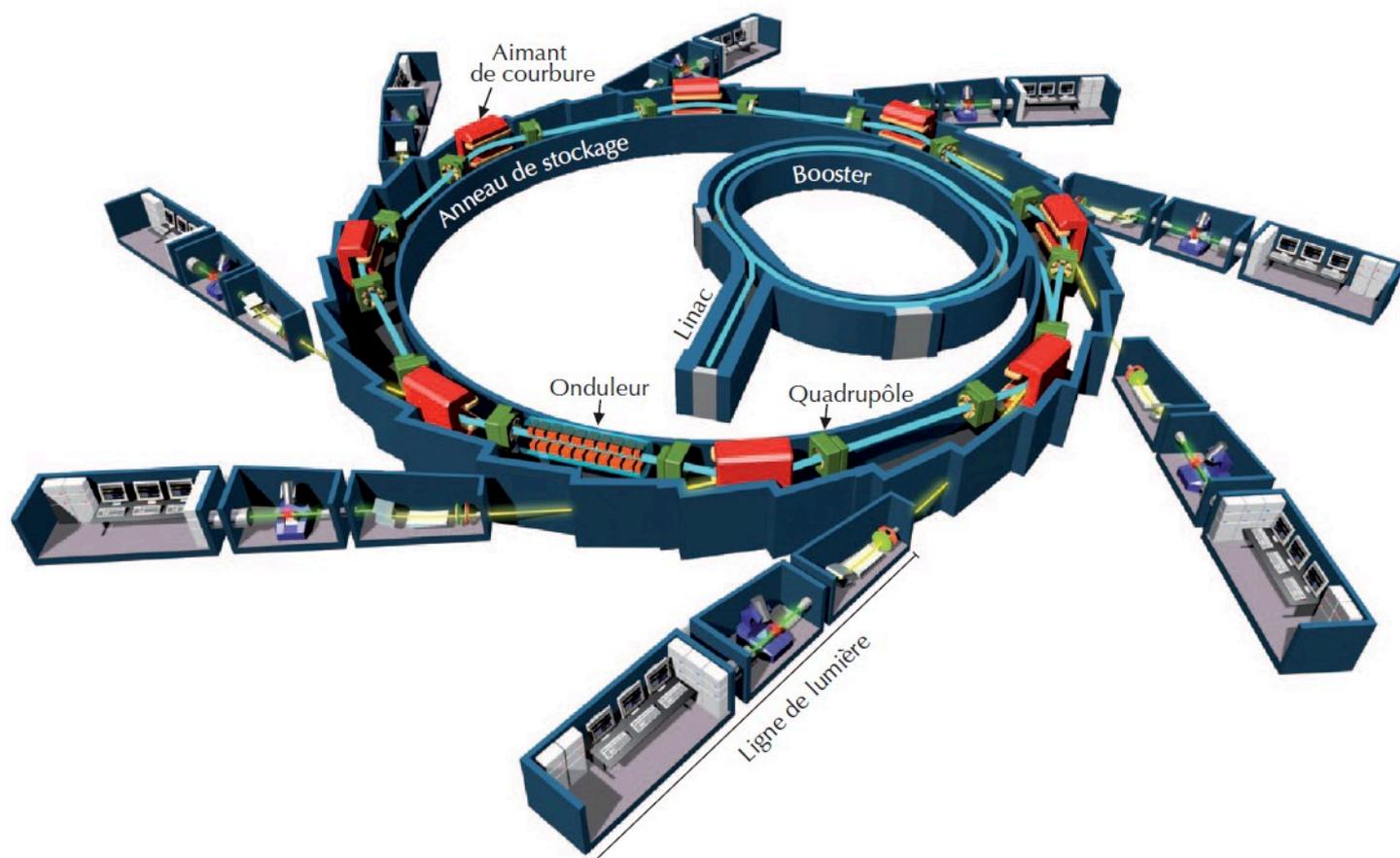


Figure 2-22 : Schéma d'un synchrotron. Le trajet des électrons est symbolisé par le tracé en cyan, tandis que les photons émis par les dispositifs d'injections (aimant de courbure, onduleurs/wigglers) sont en jaune. Pour chaque dispositif d'injection se trouve une ou plusieurs lignes de lumières, permettant d'effectuer des expériences très variées. (source : Couprie et al., 2013)

VI.2.2. Ligne de lumière ID21

Les expériences de fluorescence X du titane, vanadium et du chrome ont eu lieu sur la ligne ID21 de l'ESRF. Cette ligne est spécialisée dans le μ -XANES, c'est-à-dire du XANES avec un faisceau ayant un diamètre de l'ordre de quelques microns, pour des énergies comprises entre 2 et 9.2 keV. La ligne est équipée de trois onduleurs : deux délivrant un maximum d'intensité pour des énergies comprises entre 2 et 6 keV, et un pour des énergies comprises entre 6 et 9.2 keV. Le SXM (*Scanning X-Ray Microprobe*) est équipé d'un double monochromateur constitué de cristaux de silicium Si <111> et Si <220>, permettant de balayer en énergie le faisceau X. Ce faisceau est finalement collimaté via des miroirs de Kirkpatrick-Baez (*KB mirrors*, système de deux miroirs elliptiques, un horizontal et l'autre vertical, principalement utilisés dans des synchrotrons) afin d'avoir un faisceau de l'ordre du micromètre sur l'échantillon. Ce dernier est monté sur un plan horizontal, faisant un angle de 69° par rapport au faisceau incident (Figure 2-23).

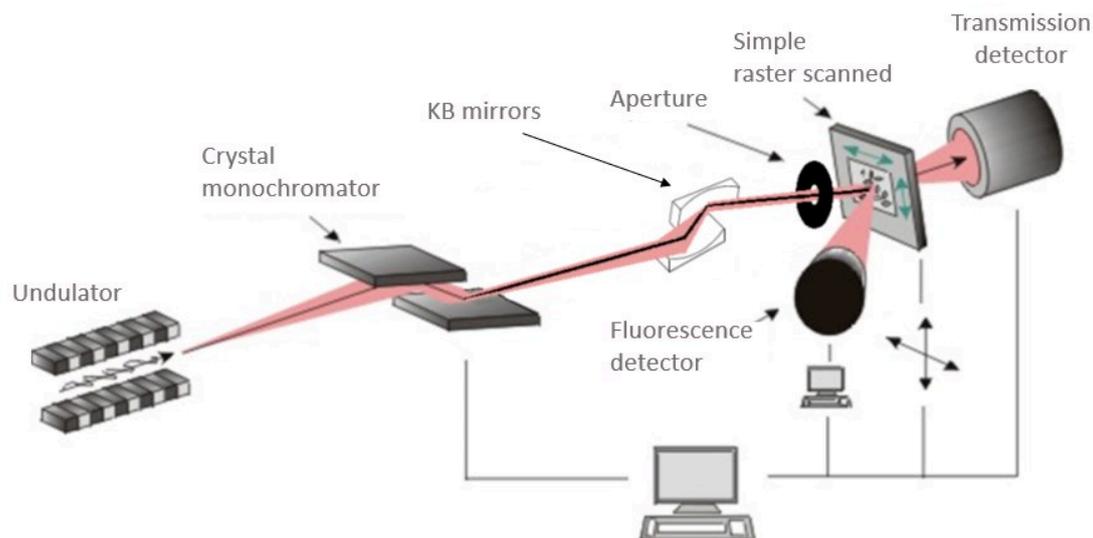


Figure 2-23 : Schéma simplifié de la ligne de lumière ID21 à l'ESRF. les cristaux monochromateurs permettent de choisir précisément l'énergie du faisceau, tandis que les miroirs KB focalisent le faisceau sur l'échantillon de manière à ce qu'il fasse quelques micromètres de diamètre seulement.

L'intensité du faisceau incident est mesurée à l'entrée du SXM, tandis que l'intensité du faisceau en transmission est mesuré en fin de chemin optique, tous deux avec des photodiodes. Enfin, la fluorescence est mesurée grâce à une série de 7 détecteurs à dispersion de longueur d'onde (WDS - *Wavelength Dispersive Detector*) au germanium (Cotte et al., 2017), permettant d'avoir une résolution en énergie allant jusqu'au dixième d'eV.

VI.3. Traitement des données

VI.3.1. Cartographies par fluorescence X

Au préalable de chaque mesure XANES, nous avons réalisé des cartographies par fluorescence X (cartes XRF) des chondres puis des grains d'olivines à différentes résolutions (jusqu'à 1 $\mu\text{m}/\text{px}$). L'objectif était de (i) pouvoir se repérer sur les objets en parallèle du microscope optique, et (ii) repérer de potentielles inhomogénéités au sein d'un grain d'olivine (telles qu'une bille de métal, une intrusion de mésostase...) pour ne pas faire de spectre XANES dans cette zone.

Chaque carte était réalisée avec une énergie d'excitation au-delà du seuil de fluorescence K (Ti : 5170 eV pour un seuil à 4966 eV, V : 5700 eV pour un seuil à 5465 eV, Cr : 6200 eV pour un seuil à 5989 eV). Ainsi, tous les électrons du niveau 1s peuvent être éjectés jusqu'au continuum pour l'élément considéré, ainsi que pour les éléments dont l'énergie d'activation du seuil K en est inférieure. Cela permet notamment d'avoir des images XRF pour les éléments précédents les métaux de transition, tels que le magnésium et le silicium. J'ai ainsi pu générer via le logiciel **Pymca** (Solé et al., 2007) des images RGB multi-éléments pour mettre en valeur les zones d'intérêt de chaque grain d'olivines (Figure 2-24).

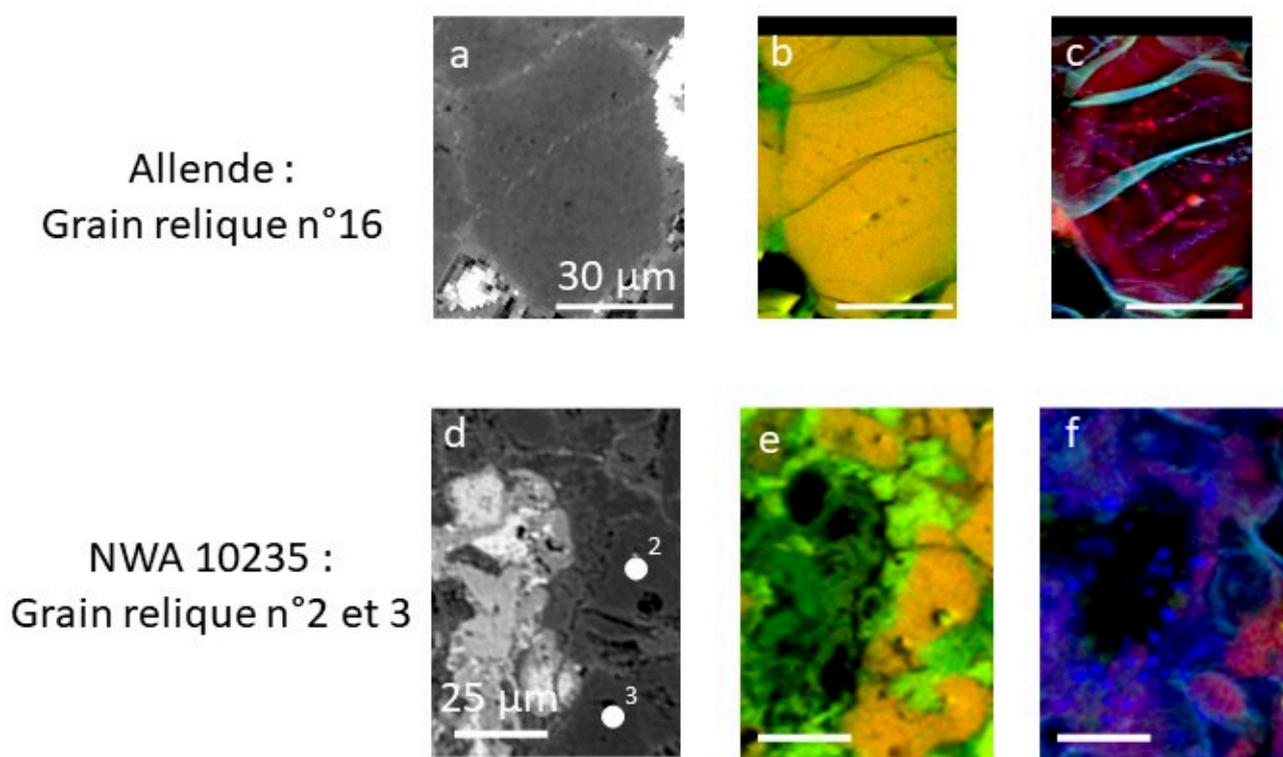


Figure 2-24 : Ensemble d'images MEB (a, d), composite Mg-Si imitant les compositions MEB (RV; b, e), et composite Ti-V-Cr (RVB; c, f) du grain d'olivine n°16 d'Allende (a-c) et n°2 et 3 de NWA 10235-02 (d-f). Les compositions Mg-Si permettent de se repérer par rapport aux images MEB réalisées au préalable. Les compositions Ti-V-Cr permettent de mettre en valeur des hétérogénéités dans chaque grain qui ne seraient pas visibles autrement.

VI.3.2. Mesures XANES

Suite au repérage effectué avec les cartographies XRF, nous avons réalisé entre 5 et 6 spectres XANES par grains d'olivines, pour 21 grains dans le chondre d'Allende et 13 grains pour le chondre de NWA 10235. L'objectif était d'effectuer des mesures à différents

endroits des grains puis, si les spectres étaient similaires, les mélanger pour réduire le bruit de mesure. Chaque mesure commençait entre 50 et 100 eV avant le seuil K d'absorption de l'élément, et balayait en énergie tous les 0.5 eV jusqu'à environ 150 eV après le seuil (Table 2-5).

| Élément | Énergie seuil (eV) | Énergie initiale (eV) | Énergie finale (eV) | Pas (eV) | Temps mort (s) |
|---------|--------------------|-----------------------|---------------------|----------|----------------|
| Ti | 4966 | 4920 | 5170 | 0.5 | 0.101 |
| V | 5465 | 5430 | 5680 | 0.5 | 0.201 |
| Cr | 5989 | 5950 | 6200 | 0.5 | 0.201 |

Table 2-5 : Paramètres d'acquisition des spectres pour chaque élément.

Les spectres XANES, quel que soit l'élément, nécessitent plusieurs étapes de traitement avant de pouvoir permettre de conclure sur les valences des éléments : (i) normalisation des spectres, (ii) énergie du seuil d'absorption de référence pour chaque élément, (iii) extraction du pic d'intérêt. L'intégralité du traitement des spectres a été réalisée avec l'application **XasViewer**, faisant partie du paquet d'applications **Larch** (Newville, 2013).

- **Normalisation** : Puisque le détecteur a uniquement détecté le nombre de coups de photons par seconde, il est nécessaire de normaliser chaque spectre afin de pouvoir les comparer et faire disparaître les différences entre des spectres mesurés en absorption et ceux mesurés en transmission (Wilke et al, 2001 ; Berry et al., 2003). La première partie de la normalisation se fait en modélisant la partie *avant-seuil* du spectre en une fonction linéaire qui permettra à cette partie du spectre d'être proche de zéro après la normalisation (Figure 2-25, tracé rouge). La seconde partie de la normalisation consiste à modéliser la partie *après-seuil* en une fonction polynomiale (mais le plus souvent linéaire ; Figure 2-25, tracé vert). La différence entre la fonction *avant-seuil* et *après-seuil* ainsi obtenue est la valeur du seuil d'absorption. Le spectre est ensuite normalisé en divisant le spectre brut

par cette valeur seuil, permettant d'obtenir des valeurs du spectre comprises entre 0 (*avant-seuil*) et 1 (*après-seuil*).

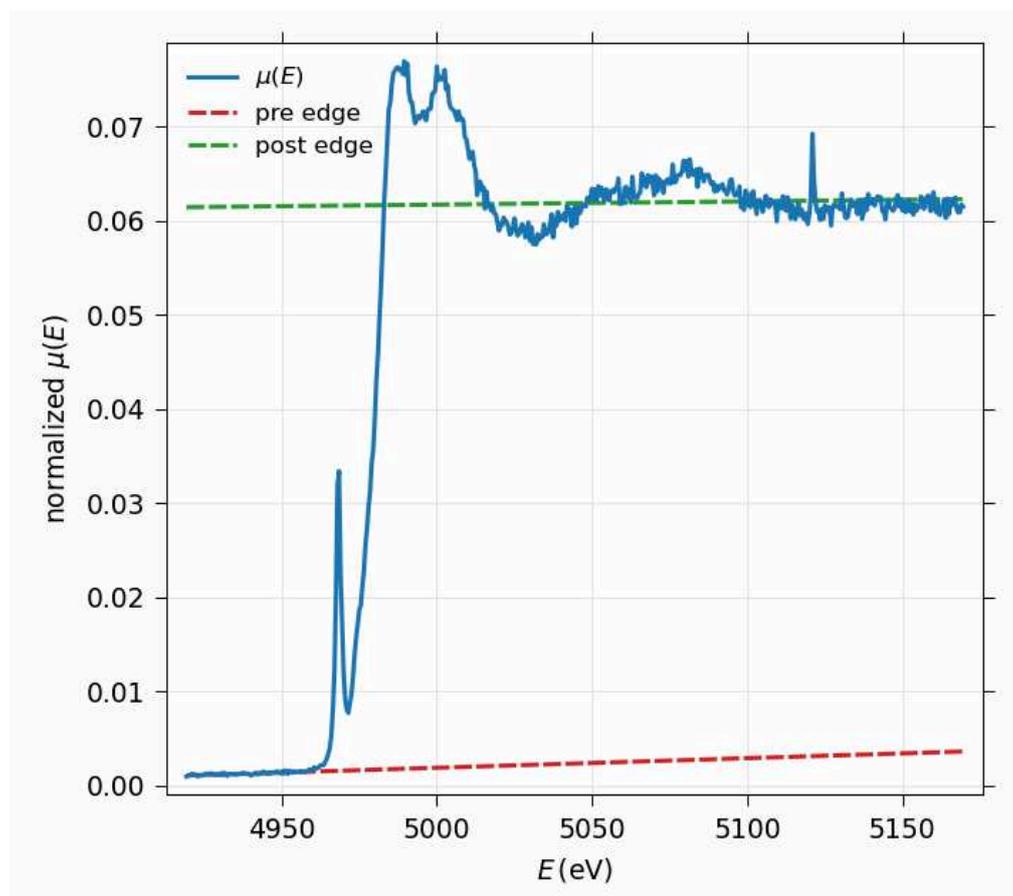


Figure 2-25 : Processus de normalisation d'un spectre d'olivine au seuil du titane. La droite en pointillés rouge représente la valeur du signal avant le seuil, tandis que la droite verte représente la valeur du signal après le seuil sans tenir compte des oscillations de l'EXAFS.

- **Énergie du seuil d'absorption pour les composés de référence** : Bien que les énergies de fluorescence soient parfaitement connues, les valeurs auxquelles elles sont mesurées peuvent varier d'une ligne de lumière à une autre. C'est pour cette raison qu'avant chaque session de mesures XANES, il est nécessaire de mesurer un composé simple qui servira de référence internationalement. Ce composé est le plus souvent l'élément considéré, sous sa forme métallique. Ainsi nous avons mesuré un spectre dans une feuille de titane métallique, et de même pour le vanadium et le chrome. On définit alors l'énergie du seuil E_0 (Figure 2-26, point rouge) telle que le premier maximum de la dérivée de spectre (Figure 2-26, tracé

pointillé rouge). C'est ensuite en comparant la valeur obtenue du E_0 à la littérature que l'on peut comparer nos données.

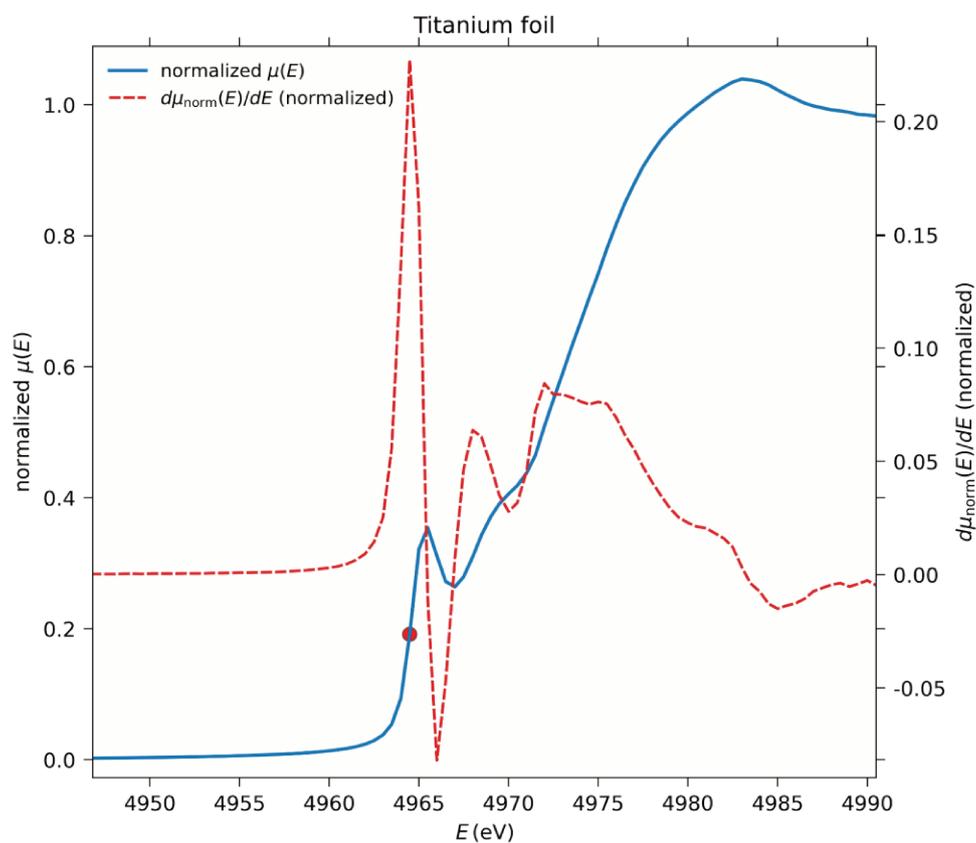


Figure 2-26 : Spectre XANES au seuil K d'une feuille de titane normalisé (bleu). La dérivée du spectre (en rouge pointillé) montre un maximum net pour une énergie donnée, correspondant à l'énergie de seuil (point rouge).

- **Extraction des données :**

- *Titane :*

Le titane voit sa valence évoluer entre le Ti^{3+} et Ti^{4+} dans des conditions très réductrices (Figure 5-1; Papike et al., 2016). De plus, le XANES est sensible au site cristallographique dans lequel s'insère l'atome de titane. Dans un cristal d'olivine, il est attendu que le titane s'insère sous sa forme 3+ uniquement dans un site octaédrique, et sous la forme 3+ et 4+ dans un site tétraédrique. En couplant à la fois les différentes valences du titane et les sites cristallographiques de l'olivine, il a été possible de générer un triangle de calibration indiquant l'intensité du pic de pré-seuil pour chaque valence du titane, et ce dans chaque site, en fonction de l'énergie de photon incident (Figure 2-27). Ainsi, le Ti^{3+}_{oct} aura un pré-pic à faible énergie et intensité, tandis que celui du Ti^{4+}_{tet} sera à faible énergie mais forte intensité et celui du Ti^{4+}_{oct} sera à haute énergie et intensité (Figure 2-22). Ainsi il est nécessaire de mesurer à la fois la position du pré-pic, mais également son intensité (Sutton et al., 2005, 2017, 2020).

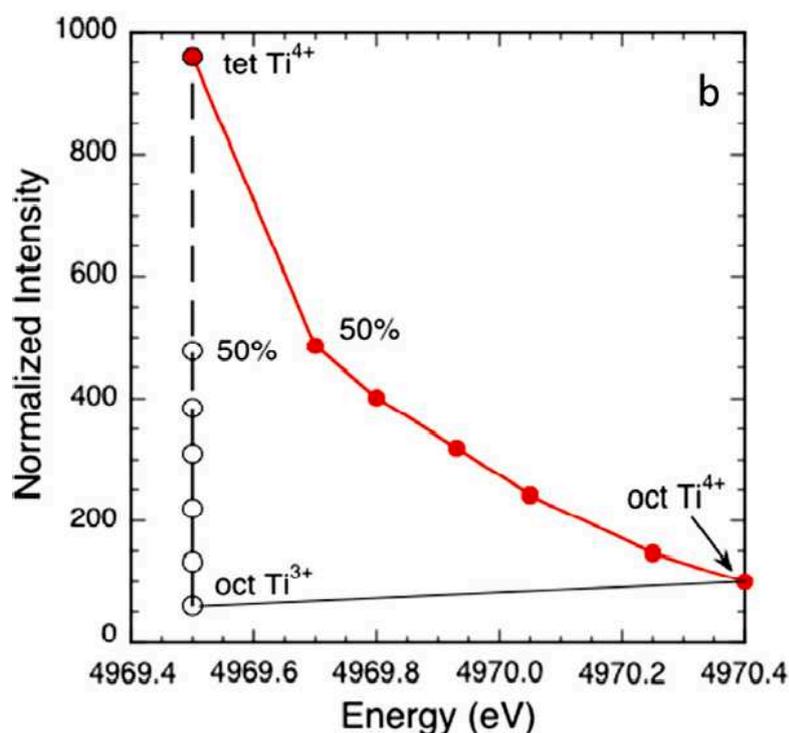


Figure 2-27 : Triangle de calibration de Sutton et al. (2017) pour la détermination de la valence et la coordination du titane dans des échantillons naturels. La droite de calibration Ti^{3+} octaédrique vers Ti^{4+} tétraédrique (pointillés noirs) est une droite de mélange, tandis que la courbe de mélange Ti^{4+} octaédrique vers Ti^{4+} tétraédrique (tracé rouge) est réalisée à partir de points expérimentaux, justifiant pourquoi c'est une courbe et non pas une droite comme dans le premier cas.

Cependant pour réaliser ces calibrations, il faut retirer la contribution du seuil d'absorption à l'intensité du pré-pic. On modélise le début du seuil d'absorption avec la convolution d'une fonction linéaire et d'une fonction lorentzienne (Figure 2-28, tracé vert; Leitzke et al., 2018). Le pré-pic est ensuite modélisé comme une fonction lorentzienne uniquement (Figure 2-28, tracé orange). Cette méthode permet de récupérer les paramètres d'intérêt (taille du pic, largeur à mi-hauteur, valeur de la ligne de fond...) ainsi que les erreurs qui leur sont associées.

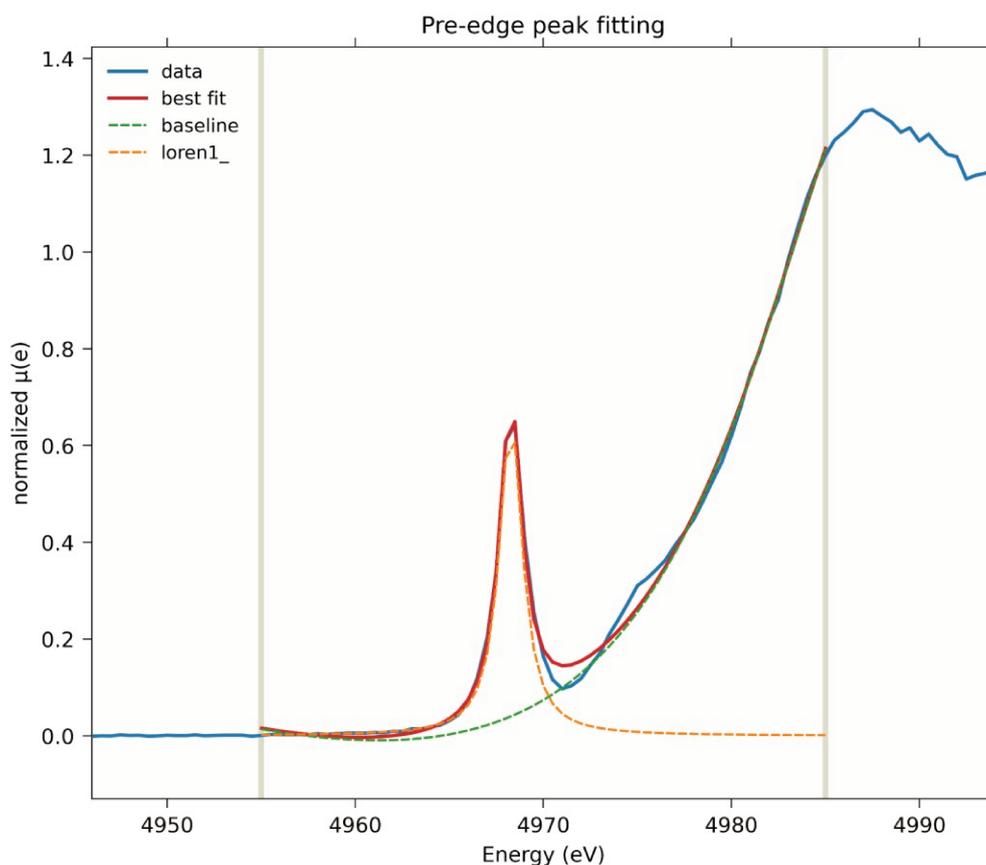


Figure 2-28 : Modélisation du pic de pré-seuil par la méthode de Leitzke et al. (2018). Le spectre initial (bleu) est modélisé entre les deux barres verticales grises par la convolution d'une fonction linéaire et d'une lorentzienne (pointillé vert). Le logiciel déduit du spectre la fonction convoluée, ne laissant en théorie que le signal du pic. Celui-ci est alors modélisé par une lorentzienne (orange). La combinaison des courbes vertes et oranges permettent une reproduction proche du spectre d'origine (courbe rouge).

- Vanadium :

De manière similaire au titane, l'étude XANES du vanadium demande de connaître l'intensité du pré-pic, sans toutefois avoir besoin de mesurer sa position exacte. L'inconvénient majeur de cet élément réside cependant dans les valences auxquelles on s'attend à le mesurer. En effet, dans des conditions réductrices (<IW) la valence du vanadium oscille principalement entre V^{2+} et V^{3+} , ce qui résulte en de faibles intensités de pré-pic (Figure 2-29 ; inférieure à 100 sur un spectre normalisé à 1000 ; Sutton et al., 2005, 2017).

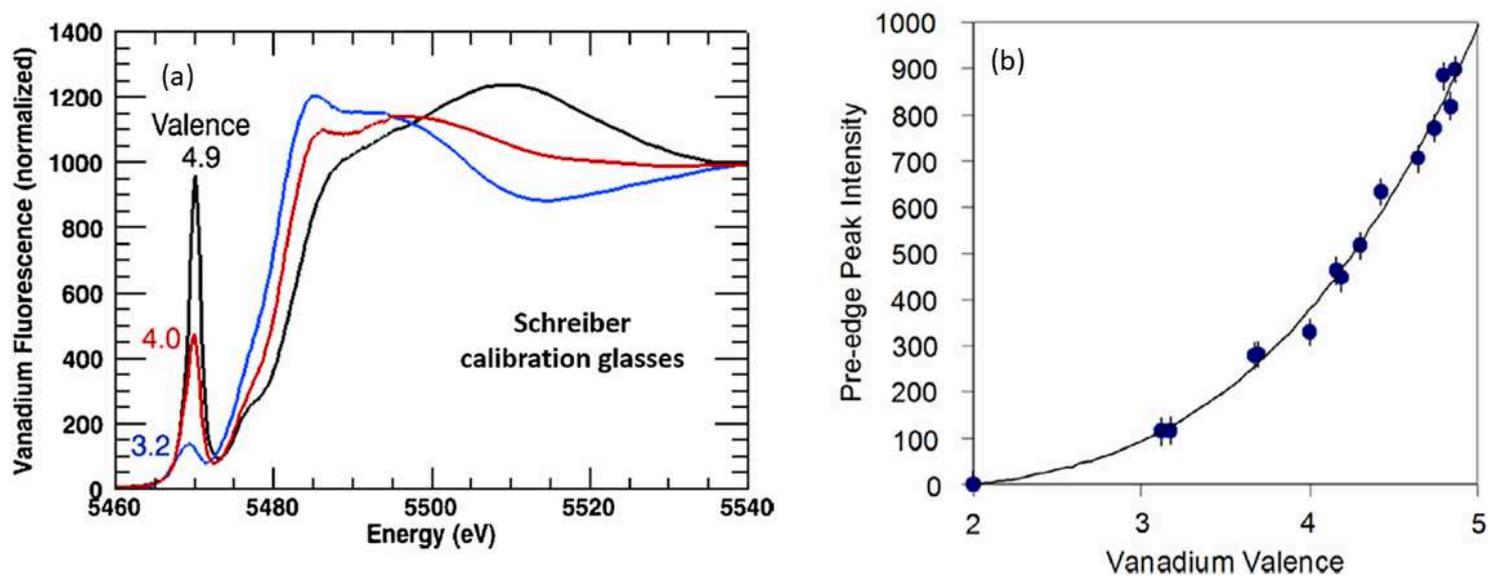


Figure 2-29 : (a) Spectres XANES du vanadium au seuil K pour différents verres de calibration ayant des valences spécifiques normalisés à 1000 (Sutton et al., 2005). (b) Courbe de calibration des valences du vanadium à partir des verres présentés en (a). Le vanadium purement divalent n'a pas de pic de pré-seuil.

Le traitement du vanadium s'effectue donc comme pour le titane, en modélisant le seuil d'absorption puis le pré-pic. Dans certains cas où le logiciel ne discerne pas le pré-pic du seuil d'absorption, j'ai dû mesurer manuellement son intensité.

- Chrome :

Contrairement aux mesures du titane et du vanadium, le XANES du chrome ne se base pas sur l'analyse du pré-pic mais sur celle du seuil d'absorption : il est donc nécessaire d'étudier la dérivée du spectre (Figure 2-30). Le pic en question est celui autour de 5995 eV (Figure 2-31 ; la position du pic pouvant varier de quelques eV en fonction du minéral étudié), et son intensité normalisée ne varie qu'entre 0.20 (Cr^{2+}) et 0 (Cr^{3+}).

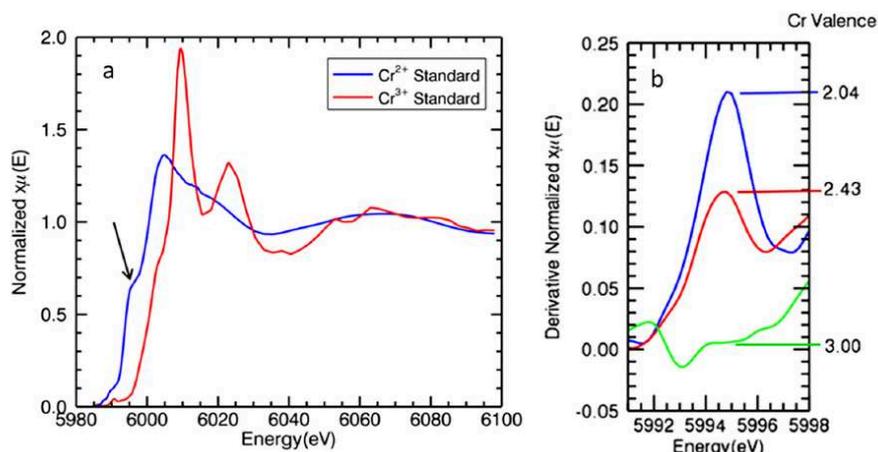
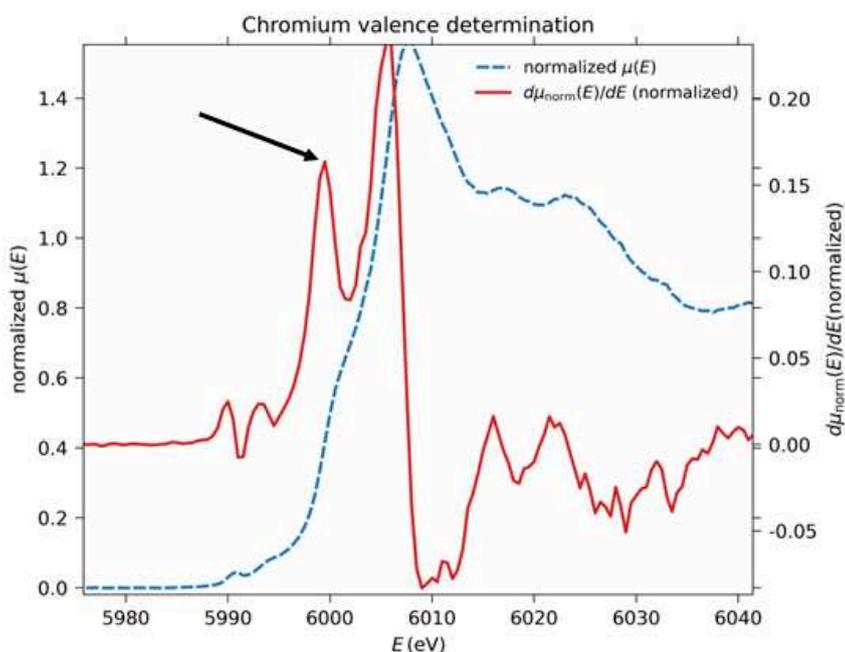


Figure 2-30 : (a) Spectres au seuil K du chrome pour deux standards de composition CMAS (Hanson & Jones, 1998) de Cr^{2+} (en bleu) et Cr^{3+} (en rouge). L'analyse pour déterminer la valence du chrome se fera en étudiant la dérivée du spectre au niveau de la bosse indiquée par la flèche noire. (b) Dérivées normalisées de spectre du chrome : le Cr^{2+} (en bleu) a un pic relativement intense par rapport à celui du Cr^{3+} (en vert) qui est nul.

Figure 2-31 : Analyse d'un spectre du chrome au seuil K. Le spectre normalisé ne pouvant donner d'information, il faut étudier la valeur d'un pic de la dérivée (flèche noire). La position de ce pic peut s'avérer difficile à déterminer avec les spectres naturels.



Chapitre 3 : Les spinelles de chondre comme traceurs de l'héritage de précurseurs

Table des matières – Chapitre 3

| | |
|--|-----|
| I. Génèse du projet..... | 109 |
| II. Résumé de l'article..... | 109 |
| III. Spinel in CV chondrules: Investigating precursor legacy and chondrule thermal histories | 112 |
| IV. Suite du projet..... | 135 |

I. Génèse du projet

Le constat initial de ce projet est que les spinelles magnésiens sont ubiquistes dans les inclusions réfractaires (CAIs et AOAs) mais également dans des chondres de type I riches en olivines (PO). L'idée initiale était donc de savoir s'il y avait un lien génétique entre les spinelles de ces objets. Afin d'éviter toute méprise, les spinelles étudiés dans cette étude correspondent au pôle magnésien-alumineux de la famille des spinelles, regroupant les minéraux ayant comme formule structurale $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Ainsi les spinelles (le minéral) étudiés ont pour formule structurale $MgAl_2O_4$, et seront nommés le plus souvent "Mg-spinelles", ou simplement "spinelles".

Ainsi, en effectuant des cartographies par rayon X au MEB, en utilisant comme code couleur Vert = silicium et Rouge = magnésium, on peut mettre en évidence les spinelles en rouge dans des chondres PO dont les olivines apparaissent en orange et la mésostase en vert clair, le tout baignant dans une matrice verdâtre. De même, on peut mettre en évidence les spinelles dans les CAIs, majoritairement composés de melilite et de pyroxènes (apparaissant vert clair). S'en est suivi la question de leur origine dans ces chondres : ces spinelles sont-ils hérités des inclusions réfractaires, type CAIs ou AOAs ? Ou bien se sont-ils formés *in-situ* lors du processus ayant formé le chondre ?

Pour cela, j'ai réalisé une étude de la chimie des spinelles et des olivines des chondres, ainsi que de l'isotopie de l'oxygène. Dans le cas où les spinelles de chondres seraient issus d'inclusions réfractaires, ceux-ci devraient avoir conservé les signatures isotopiques en oxygène de leur précurseur et seraient alors fortement enrichis en ^{16}O . Dans le cas contraire d'une formation *in-situ*, les spinelles devraient avoir une signature en oxygène similaire aux autres minéraux constitutifs du chondre.

II. Résumé de l'article

La composition chimique des spinelles a été mesurée par microsonde électronique à l'ISTerre à Grenoble, tandis que leur composition isotopique a été mesurée au CRPG à Nancy *via* une sonde ionique.

Pour réaliser cette étude, un recensement de 175 chondres a été réalisé dans 6 sections de météorites (Allende - CV3 et NWA 10235 - CV3). Parmi ces chondres, 17 d'entre eux contenaient des spinelles. En plus de ces chondres, j'ai également recensé

un grain d'olivine isolé (IOG) contenant un spinelle, 2 CAIs et 3 spinelles isolés dans la matrice (*ISp - Isolated Spinel*). Les spinelles des chondres et de l'IOG sont légèrement enrichis en chrome (entre 0.4 et 2.8 wt% de Cr_2O_3) par rapport aux spinelles des inclusions réfractaires (< 0.5 wt%) ou aux ISp (~0.23 wt%) qui sont pratiquement des spinelles purs (Figures 4 et 5 de l'article). Les signatures isotopiques en $\Delta^{17}\text{O}$ des spinelles de chondres et de l'IOG sont comprises entre -6.5 et -1.9 ‰, significativement différentes des CAIs qui sont comprises entre -25.3 et -22.2 ‰. Les AOA et les ISps ont, quant à eux, des signatures en $\Delta^{17}\text{O}$ intermédiaires, comprises entre -25.6 et -9.2 ‰. Lorsqu'on regarde les signatures isotopiques en oxygène des olivines, avec des $\Delta^{17}\text{O}$ compris entre -6.4 et -1 ‰, il devient évident que les spinelles ne sont pas hérités des inclusions réfractaires (Figures 6 et 7 de l'article). On peut toutefois noter qu'un chondre, A1-Ch02, contient également des olivines isotopiquement reliques (voir Chapitre 4). Dans le cadre de cette étude, les olivines considérées pour le géothermomètre ont été uniquement celles possédant une signature en isotopes de l'oxygène similaire aux spinelles. On peut cependant penser à juste titre que, du fait de la nécessité de conserver des olivines, ce chondre possède une histoire qui peut différer légèrement des autres chondres.

De plus, les textures des spinelles nous donnent plusieurs indications : étant donné qu'ils sont présents sous la forme de regroupements de cristaux automorphes dans la mésostase du chondre, ou avec une texture pœcilitique (minéral complètement en inclusion dans un cristal) dans le grain d'olivine mais en contact avec une poche de liquide silicaté, on peut conclure que les spinelles sont à l'équilibre avec les olivines du même chondre, et donc qu'ils se sont formés contemporanément aux olivines lors de la cristallisation du liquide allant former le chondre.

Bien que les spinelles ne puissent nous permettre de tracer un héritage de précurseurs (nébulaires ou planétaires), le fait qu'ils se soient formés contemporanément aux olivines, lors du même processus, nous permet d'avoir des renseignements sur leur histoire thermique. Cet épisode est peu contraint par les modèles, mais il est admis qu'on peut le diviser en trois étapes : le chauffage, le maximum de température, et la vitesse de refroidissement.

Si le premier point est encore largement débattu (cf. Introduction, §3.1), le maximum de température est mieux contraint par la présence de mésostase dans les chondres et la nécessité de conserver des nucléi pour permettre la croissance de

nouveaux cristaux. Ainsi, en fonction de la texture du chondre et de sa composition, cette température est estimée entre 1200 et 2000 °C (Desch et al., 2012 ; Jones et al., 2018), et plus spécifiquement pour les chondres PO de type I des CC, une température autour de 1600 °C est communément acceptée. Enfin, la vitesse de refroidissement est probablement le paramètre le moins bien contraint. Trois trajectoires de refroidissement sont habituellement considérées, avec différentes vitesses de refroidissement associées :

- linéaire : vitesses comprises entre 100 et 1000 °C/h, reproduisant la plupart des textures, mais peine à expliquer la composition chimique et certaines observations pétrographiques.
- non linéaire : vitesses comprises entre 1000 et 10 000 °C/h puis entre 10 et 1000 °C/h vers 1000 °C, cohérent pour des modèles astrophysiques d'onde de choc, mais difficilement réconciliables avec la présence de mésostase vitreuse dans les chondres.
- en deux phases : quelques degrés par heure sur une courte période, plus des vitesses très rapides de l'ordre de 1000 à 10 000 °C/h, en adéquation avec les modèles d'impacts entre planétésimaux.

Grâce à l'utilisation d'un géothermomètre basé sur le partage de l'aluminium et du chrome entre les olivines et les spinelles (Wan et al., 2008 ; Coogan et al., 2014), nous pouvons avoir des informations sur la température de co-cristallisation des deux minéraux. Les températures obtenues pour 13 chondres et l'IOG sont comprises entre 1198 et 1637 °C avec un pic de distribution à 1472 °C (Figure 10 de l'article ; la température anormalement basse d'un chondre, à 1092 °C, est probablement due à sa faible teneur en Al, proche de la limite de détection et donc n'a pas été considérée pour la discussion).

Ces températures sont en accord avec les températures estimées dans la littérature, ainsi qu'inférieures au liquidus estimé des chondres de type I (~1600 °C). Cela est en accord avec les modèles proposant que les chondres porphyriques aient été chauffés à des températures sub-liquidus afin de préserver des sites de nucléation. De plus, étant donné que ces chondres sont majoritairement composés de grains d'olivine, ces résultats laissent supposer que les chondres sont restés à haute température, avec des vitesses de refroidissement lentes, pendant relativement longtemps pour permettre la cristallisation de l'olivine. Cela est en accord avec les modèles de vitesse de

refroidissement non linéaire et en deux phases, à condition que le refroidissement soit lent pour des températures comprises entre 1350 et 1600 °C.

III. Spinel in CV chondrules: Investigating precursor legacy and chondrule thermal histories

Spinel in CV chondrules: Investigating precursor legacy and chondrule thermal histories

Nicolas SCHNURIGER ^{*1}, Camille CARTIER¹, Johan VILLENEUVE ¹, Valentina BATANOVA²,
Maxence REGNAULT¹, and Yves MARROCCHI ¹

¹Université de Lorraine, CRPG, CNRS, UMR 7358, Vandœuvre-lès-Nancy 54501, France

²Université Grenoble Alpes, ISTERRE, CNRS, UMR 5275, Grenoble 38000, France

*Corresponding author. E-mail: nicolas.schnuriger@univ-lorraine.fr

(Received 14 October 2021; revision accepted 14 February 2022)

Abstract—In carbonaceous chondrites, Mg-spinel (MgAl_2O_4) grains are ubiquitous in refractory inclusions but rarely reported in chondrules, where they may correspond to minerals either (i) inherited from chondrule precursors or (ii) crystallized from chondrule melts. Here, we report high-current quantitative electron microprobe measurements and secondary ion mass spectrometry oxygen isotopic analyses of Mg-spinel-bearing chondrules in the CV3 carbonaceous chondrites Northwest Africa 10235 and Allende. Compared to spinels in refractory inclusions, chondrule spinels are characterized by higher Cr contents and ^{16}O -poorer oxygen isotopic signatures ($\Delta^{17}\text{O} \equiv \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, from -2 to -6‰). Because the similar $\Delta^{17}\text{O}$ values of chondrule olivine and spinel crystals imply their comagmatic origin, we applied a geothermometer based on the Al-Cr distribution between these minerals to determine their crystallization temperatures. The calculated temperatures range from 1200 to 1640 °C (mean = 1470 °C), most being lower than the estimated liquidus temperature of porphyritic chondrules (~ 1600 °C). Our results suggest that chondrules experienced relatively slow cooling rates (slower than a few hundreds of °C h^{-1}), which is in good agreement with models of chondrule formation invoking nonlinear or two-stage cooling rates.

INTRODUCTION

Spinel compose a broad group of minerals defined by the general formula $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$. Depending on the dominant trivalent ion, the spinel group is subdivided into three major series: spinel (Al^{3+}), chromite (Cr^{3+}), and magnetite (Fe^{3+} ; e.g., Barnes & Roeder, 2001; Gattacceca et al., 2011). Spinel-series minerals ($\text{A}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$) are common in terrestrial igneous and metamorphic rocks and occur as detrital grains in many sedimentary rocks. They form a continuous solid solution between ferrous (FeAl_2O_4 , hercynite) and magnesian endmembers (MgAl_2O_4 , spinel *stricto sensu*), the latter being the most common of this series. Chromite-series minerals ($\text{A}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$) are commonly observed in ultrabasic igneous rocks. Finally, the magnetite series ($\text{A}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$), including magnetite *stricto sensu* ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), is ubiquitous in terrestrial rocks (e.g., Pilchin, 2010).

Among extraterrestrial rocks, Mg-spinel occurs as euhedral crystals in type A and B calcium-aluminum-rich inclusions (CAIs; Aléon, 2018; Williams et al., 2017) whereas it is generally observed as anhedral grains in type C CAIs and amoeboid olivine aggregates (AOAs). Mg-spinel also represents a major component of Wark–Lovering rims, which are a succession of mineral layers surrounding most CAIs (Wark & Lovering, 1977). It has been proposed that Mg-spinel in refractory inclusions resulted from condensation processes during the evolution of the solar protoplanetary disk (Grossman, 1972; Larimer, 1967). According to thermodynamical calculations, spinel should represent one of the first minerals to condense at temperatures near 1760 °C from a gas of solar composition (i.e., 10^{-3} bar), only after highly refractory components such as corundum, hibonite, and gehlenite (Ebel & Grossman, 2000).

Chondrules are the major high-temperature components in undifferentiated meteorites, but their

formation histories are still poorly understood. They display igneous textures and mostly comprise olivine, pyroxene, glassy or micro-crystalline mesostasis, and metal/sulfur beads (Connolly & Jones, 2016; Marrocchi & Libourel, 2013). The important textural and chemical diversities observed in chondrules are likely due to the heterogeneities of the materials they formed from, their various thermal histories, and/or their environments of formation. It has been thus proposed that chondrules must have experienced at least one high-temperature event (minutes to several days) that reached peak temperatures near or above the liquidus (estimated to be 1400–1700 °C depending on chondrule chemistry) and cooled at rates ranging from a few to thousands of degrees per hour (Connolly & Hewins, 1991, 1995; Connolly et al., 1998; Desch et al., 2012; Hewins et al., 2005; Jones et al., 2018; Radomsky & Hewins, 1990; Wick & Jones, 2012). However, the thermal histories, and therefore the heating mechanism(s) of chondrules, remain only partially constrained. It has been proposed that chondrules could have formed via (i) the recycling of early condensates from the protoplanetary disk, (ii) the recycling of prior chondrules, (iii) the reprocessing of planetary residues interacting with gas and dust from the disk, or (iv) impact splashes (Libourel & Krot, 2007; Libourel & Portail, 2018; Lichtenberg et al., 2018; Marrocchi, Euverte, et al., 2019; Marrocchi et al., 2018; Ruzicka et al., 2007).

Although Mg-spinel is relatively uncommon in chondrules, occurrences have been reported in ferromagnesian barred olivines (BOs; Rudraswami et al., 2011), Al-rich chondrules (ARCs; e.g., Guan et al., 2006; Maruyama et al., 1999), and Na-ARC (Ebert & Bischoff, 2016). Therefore, they could be a key to get better insights into the chondrule-forming event (s). There are two possible explanations for their origin: they could correspond to (i) magmatic minerals resulting from the crystallization of the host melts during the chondrule-forming event, or (ii) unmelted relict crystals inherited from refractory inclusions that were preserved during the chondrule-forming event. The latter scenario could be considered due to the large stability field of Mg-spinel at high temperature (e.g., 1325–1550 °C in calcium-magnesium-alumina-silicate melts at 7 kbar; Presnall et al., 1978). In that case, Mg-spinel grains should have preserved their initial oxygen isotopic signatures because the diffusivity of oxygen is very low at such temperatures ($\sim 0.002 \mu\text{m}^2 \text{yr}^{-1}$ at 1500 °C; Tenner et al., 2018). This scenario is consistent with the fact that several petrographic, chemical, and isotopic evidences suggest that chondrules may partially derive from CAIs and AOAs. For instance, rare occurrences of compound CAI-chondrule objects have been reported in carbonaceous chondrites (e.g., Krot,

2019; Russell et al., 2005), and especially in CH porphyritic chondrules (Krot et al., 2017). In addition, the rare earth element patterns, chemical features, and Si and O isotopic compositions of olivine grains suggest that ferromagnesian type I chondrules are derived from AOAs (Cohen et al., 2004; Jacquet & Marrocchi, 2017; Marrocchi, Euverte, et al., 2019; Marrocchi et al., 2018; Russell et al., 2005; Ruzicka et al., 2012; Schrader et al., 2018; Villeneuve et al., 2020; Yurimoto & Wasson, 2002). Furthermore, isolated chondrules from carbonaceous chondrites show heterogeneous ^{50}Ti and ^{54}Cr nucleosynthetic anomalies suggesting that chondrules were partially formed from precursors isotopically similar to CAIs and AOAs (Gerber et al., 2017; Schneider et al., 2020).

The origin of chondrule spinels can thus be investigated by characterizing their chemistry and oxygen isotopic compositions. Magmatic spinels should have O isotopic compositions similar to those of coexisting olivines and low-Ca pyroxenes (Rudraswami et al., 2011), whereas relict spinels should be enriched in ^{16}O (i.e., $\Delta^{17}\text{O} \equiv \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, $< -20\text{‰}$) relative to coexisting phases (Aléon, 2018; Bodéan et al., 2014; Krot et al., 2006; Maruyama et al., 1999). Both cases have been reported within chondrules, implying that the O isotopic composition of Mg-spinel is useful for (i) understanding the genetic link between refractory inclusions and chondrules, and (ii) distinguishing spinels that can be used to constrain the temperature of chondrule formation based on the results of studies on olivine-spinel assemblages and trace-element distribution as thermometers (Coogan et al., 2014; Wan et al., 2008).

To better understand the origin of Mg-spinel in chondrules, we here report a petrographic, mineralogical, and O isotopic survey of type I chondrules in the CV3 chondrites Allende and Northwest Africa (NWA) 10235. We selected these specific chondrites because Mg-spinels are common in both their refractory inclusions and chondrules, thus allowing their putative genetic link to be tested. Moreover, we use these observations to provide new constraints on the thermal history of chondrules.

MATERIALS AND METHODS

We surveyed all chondrules in three thick sections of Allende (A1, 3, and 7) and three thick sections of NWA 10235 (N1, 2, and 8), all from the CRPG (Nancy, France). The Allende sections come from the well-known chondrite that defined the oxidized Allende-like CV subgroup. NWA 10235 is a CV3 chondrite containing relatively large chondrules (up to 2.8 mm in diameter), AOAs, and fine-grained CAIs (Bouvier et al.,

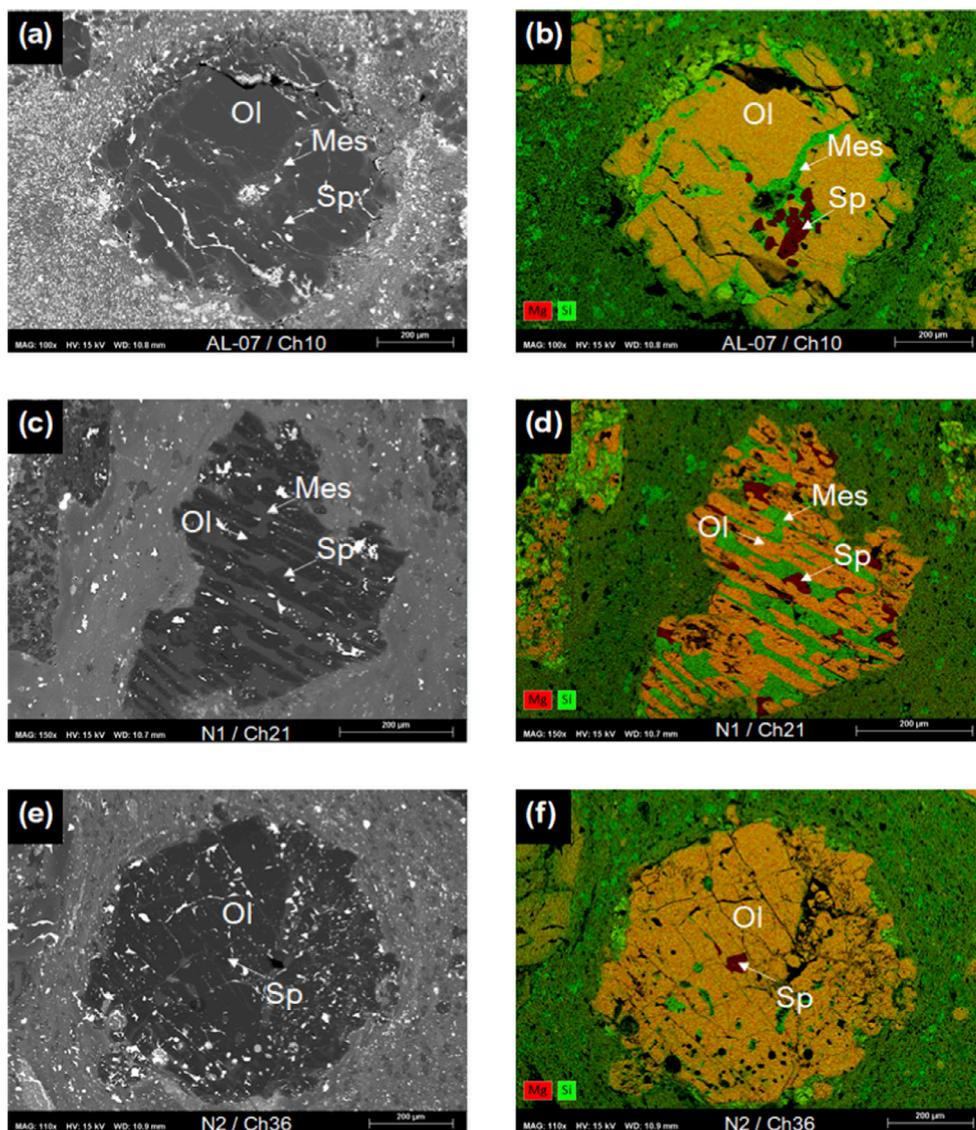


Fig. 1. a, c, e) Back-scattered electron (BSE) images and (b, d, f) corresponding X-ray maps of selected chondrules in NWA 10235 and Allende. In the X-ray maps, Mg is shown in red and Si in green: forsteritic olivine appears orange, rare pyroxenes on the edge appear light green, and mesostasis darker green. Spinel, due to their compositions near the Mg endmember, appear red. a, b) Porphyritic olivine chondrule A7-Ch10 (Allende, section A7). Spinel is commonly in contact with chondrule mesostasis, but sometimes enclosed in olivine. c, d) Barred olivine chondrule N1-Ch21 (NWA 10235, section N1). Spinel is always in contact with olivine bars and glassy mesostasis. e, f) Porphyritic olivine chondrule N2-Ch36 (NWA 10235, section N2). The only spinel grain present is completely enclosed in olivine. White phase in the BSE images corresponds to the gold coating that could not have been removed after the secondary ion mass spectrometry measurements. Ol = olivine; Sp = spinel; Mes = mesostasis. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

2017). We acquired multielement (Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, and Ni) X-ray maps of each section using a JEOL JSM-6510 scanning electron microprobe (SEM) at the CRPG operating with a 3 nA primary beam accelerated at 15 kV. False color maps of Mg (red) and Si (green) were mixed to highlight the presence of spinel (in red) against olivine (orange) and low-Ca pyroxene (green) (Figs. 1 and 2). Among the six sections surveyed in this study, we selected 17 type I

(Mg# = $\text{Mg}/[\text{Mg} + \text{Fe}] > 90\%$) porphyritic-olivine (PO) chondrules and one BO chondrule containing Mg-spinel grains. We also selected three isolated spinel grains (ISPs), three AOAs, two CAIs, and one isolated olivine grain (IOG; Jacquet et al., 2021) containing Mg-spinel (Figs. 1 and 2) to compare their chemical (major and minor element) and O isotopic compositions to those of chondrule Mg-spinels (see Supplementary information for images of every object selected).

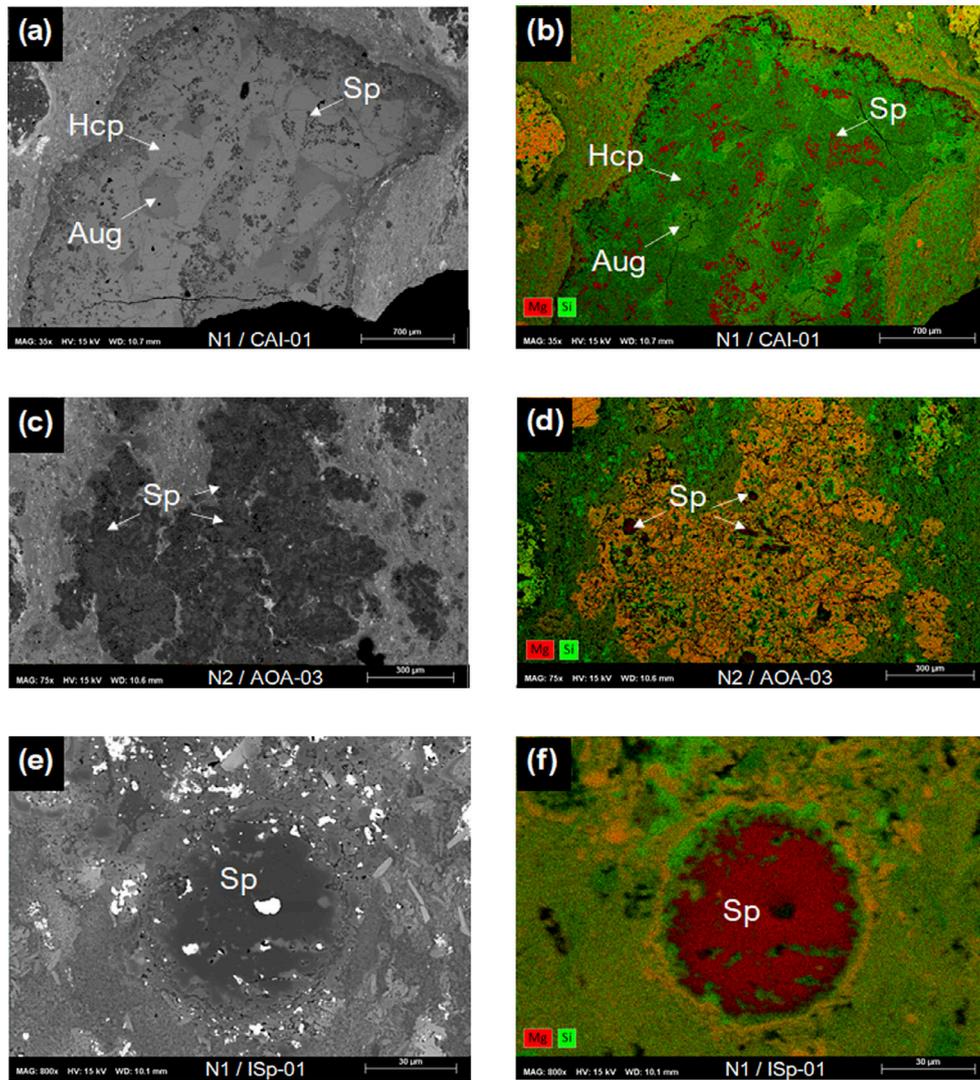


Fig. 2. a, c, e) BSE images and (b, d, f) corresponding X-ray maps of selected refractory inclusions in NWA 10235. In the X-ray maps, Mg is shown in red and Si in green; augite appears light green, high-Ca pyroxene dark green, and spinel red. a, b) Macroscopic Ca-Al-rich inclusion N1-CAI01 (NWA 10235, section N1). Numerous euhedral spinel grains are located within the CAI and within its Wark-Lovering rim. c, d) Amoeboid olivine aggregate N2-AOA03 (NWA 10235, section N2). Spinel is present as small nodules enclosed within olivine grains. e, f) Rounded isolated spinel grain N1-ISp01 (NWA 10235, section N1), which consists almost exclusively of a $>50\text{-}\mu\text{m}$ -diameter spinel grain surrounded by olivine crystals (the opaque phase in the X-ray map correspond to a remnant of gold coating). Sp = spinel; Aug = augite; Hcp = high-Ca pyroxene. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

Electron probe microanalyses of spinels and coexisting olivine grains were performed using a JEOL JXA-8230 at the Institut des Sciences de la Terre (ISTerre, Grenoble, France). Spinel was analyzed at accelerating voltage 20 kV, with probe current 80 nA and a focused beam size. Most elements (Si, V, Ti, Cr, Ni, Ca, Fe, and Mn) were acquired with WDS (wavelength-dispersive spectroscopy) using long counting time on both peak and background positions. Al and Mg were acquired by EDS (energy dispersive spectroscopy) simultaneously in combined WDS/EDS mode. Total

counting times (peak plus background) were 480 s for Si $K\alpha$; 240 s for V $K\alpha$ and Ti $K\alpha$; 400 s for Ca $K\alpha$; 120 s for Fe $K\alpha$; 400 s for Ni $K\alpha$ and Mn $K\alpha$; and 120 s for Cr $K\alpha$. Natural minerals, pure metal, and synthetic oxides were used as primary standards and ZAF correction was applied. Spectral interference (V $K\alpha$ versus Ti $k\beta$) was corrected using the software-calculated correction factor. Spinel sample Bar 8601-10 (Ionov & Wood, 1992) was run as unknown to monitor precision and possible drift correction. The detection limit values calculated by JEOL software using 3-sigma criterion (Batanova et al., 2018)

are below 0.005 wt% for most elements and 0.01 wt% for Cr, Al, and Mg.

Olivine was analyzed following the high-precision method for major, minor, and trace elements at an acceleration voltage of 20 kV, beam current of 900 nA, and beam diameter of 2 μm (see Batanova et al., 2015, 2018; Piralla et al. [2021] for further details). MongOl sh11-2 olivine reference material (Batanova et al., 2019) was used as primary standard for Si, Mg, Fe, and nickel, and was analyzed as unknown after each 40 analyses of olivine to verify precision and accuracy.

The oxygen isotopic compositions of Mg-spinel and associated olivine grains were measured in situ with a CAMECA IMS 1270 E7 secondary ion mass spectrometer at the CRPG (Bouden et al., 2021). Secondary $^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{O}^-$, and $^{18}\text{O}^-$ ions produced by a Cs^+ primary ion beam ($\sim 8 \mu\text{m}$ diameter, $\sim 2 \text{nA}$, rastered over $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) were measured in multicollection mode on two off-axis Faraday cups (FCs, $^{16,18}\text{O}^-$) and the axial FC ($^{17}\text{O}^-$). To remove interference of $^{16}\text{OH}^-$ on the $^{17}\text{O}^-$ peak, the entrance and axial exit slits were adjusted to obtain a mass resolution power (MRP) of ~ 6200 . The MRP of the off-axis FCs was set at 2500 (slit #1). A normal-incident electron gun was used for compensating the charge on the surface of the sample. Each analysis consisted of 60 s of sputtering the sample surface to remove the coating and any surface contamination, automatically centering the secondary ion beam in the transfer optic and the axial mass, and measuring oxygen isotopes for 150 s (30 cycles of 5 s). To define the instrumental mass fractionation line for oxygen isotopes and correct for the matrix effect on spinel and olivine, we regularly measured a set of terrestrial mineral standards (Burma spinel, San Carlos olivine, and JV1 diopside) between samples. Typical count rates obtained on Burma spinel were 6.7×10^8 cps, 2.7×10^5 cps, and 1.4×10^6 cps for ^{16}O , ^{17}O , and ^{18}O , respectively. Similarly, count rates for San Carlos olivine and JV1 diopside were 1.4×10^9 cps, 5.6×10^5 cps, and 3.0×10^6 cps for ^{16}O , ^{17}O , and ^{18}O , respectively. Typical two-sigma uncertainties are 0.5, 0.8, and 0.8 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, and $\Delta^{17}\text{O}$, respectively. The $\delta^x\text{O}$ notation ($x = 17$ or 18) represents the deviation from Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) in parts per thousand, calculated as $\delta^x\text{O} = \left(\frac{x\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}}}{x\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000$. The $\Delta^{17}\text{O}$ notation indicates the deviation from the terrestrial fractionation line ($\Delta^{17}\text{O} = 0$ by definition) as: $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$. The quadratic sum of the errors on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ were used to calculate the errors on $\Delta^{17}\text{O}$. Every ion probe analytical spot was carefully checked on the SEM and any spots near fractures, mesostasis, or not entirely within the targeted grain were removed from the data set.

RESULTS

In chondrules, Mg-spinel grains occur either as small euhedral grains surrounded by glassy mesostasis (Figs. 1a–d and 3a–c) or poikilitically embedded in forsteritic olivine crystals (Figs. 1e–f and 3d). Mg-spinel grain boundaries show various textures, including corroded, smooth, and angular shapes (Fig. 3). Mg-spinel commonly occurs in clusters of several grains that are in contact or close to each other (Figs. 3a–c). When Mg-spinel occurs as a single grain in olivine crystals, a small pocket of silicate melt is systematically observed in contact with the spinel (Fig. 3d). In refractory inclusions, Mg-spinel occurs as euhedral grains in type-B CAIs (Figs. 2a and 2b) or as rounded crystals in complex association with olivine in AOA (Figs. 2c and 2d). Rarely, Mg-spinels are observed within the matrix as isolated (hereafter ISp), rounded grains surrounded by a fine-grained olivine-rich rim, possibly of condensation origin (Figs. 2e–f; Krot et al., 2012).

Within CAIs, Mg-spinels display high Al_2O_3 and MgO contents (70.2–71.2 wt% and 28.4–28.8 wt%, respectively), and low concentrations of FeO, TiO_2 , and Cr_2O_3 (<0.5 wt%; Figs. 4 and 5; Table 1). Spinels in AOA are also nearly pure Mg-spinel, with high Al_2O_3 and MgO contents (69.5–71.7 wt% and 27.8–28.6 wt%, respectively), moderate iron contents (0.75–2.5 wt%), relatively high TiO_2 concentrations (up to 1 wt%), and low amounts of Cr_2O_3 (<0.5 wt%; Figs. 4 and 5; Table 1). The ISp from Allende (A3–ISp01) displays relatively low Al_2O_3 and MgO contents (~ 65.8 wt% and ~ 16.3 wt%, respectively), but high FeO content (~ 17.5 wt%) and low Cr_2O_3 and TiO_2 contents (~ 0.23 and ~ 0.12 wt%, respectively; Figs. 4 and 5; Table 1); the two others (N1–ISp01 and N8–ISp08) show high Al_2O_3 and MgO contents (69.7–71.3 wt% and 27.1–28.1 wt%, respectively), moderate FeO contents (0.6–1.7 wt%), variable TiO_2 contents (0.1–0.8 wt%), and low Cr_2O_3 contents (<0.5 wt%; Figs. 4 and 5; Table 1). Spinels in type I PO chondrules display relatively high Al_2O_3 and MgO contents (61.3–70.9 wt% and 19.43–28.5 wt%, respectively) with various amounts of FeO (0.38–12.26 wt%) and moderate amounts of TiO_2 and Cr_2O_3 (0.1–0.4 wt% and 0.4–2.8 wt%, respectively; Figs. 4 and 5; Table 1). Spinel grains within the BO chondrule (N1–Ch21; Figs. 1c–d) contain variable amounts of Al_2O_3 (61.3–70.9 wt%), have moderate MgO contents (26.9–28.3 wt%) compared to other spinels, and homogeneously low FeO contents (0.93–1.33 wt%). Among all analyzed spinels, Al_2O_3 content is anticorrelated with Cr_2O_3 content (up to 10 wt%; Figs. 4 and 5; Table 1), in agreement with the spinel (Al^{3+})–chromite (Cr^{3+}) substitution; spinel (Al^{3+})–magnetite (Fe^{3+}) substitution is also observed (Fig. 5).

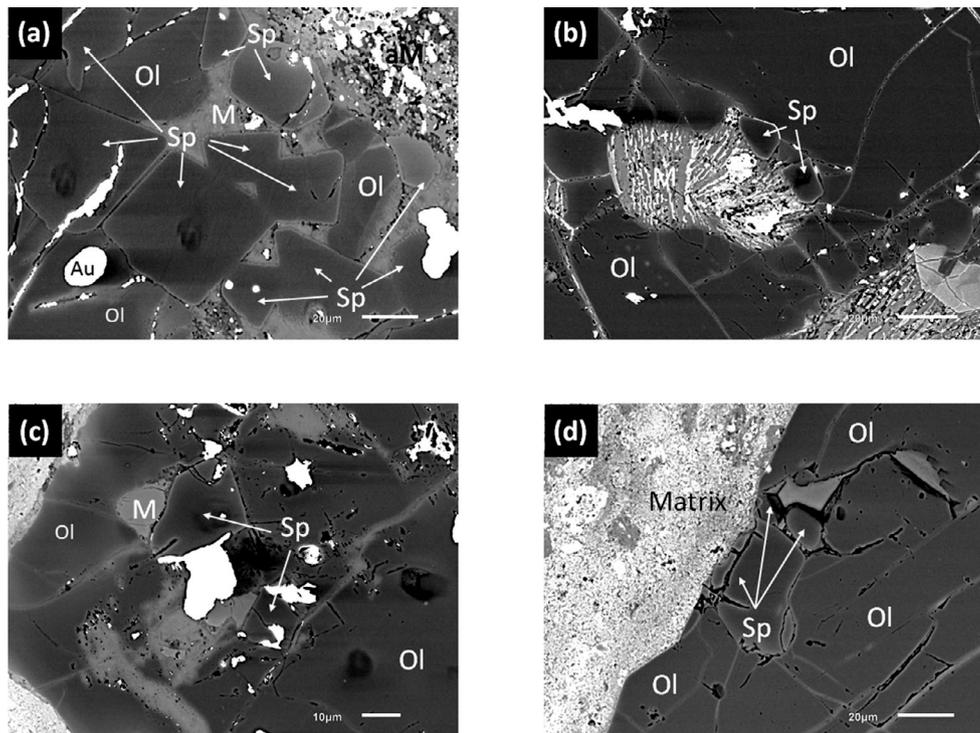


Fig. 3. BSE images of euhedral spinels in (a–c) porphyritic chondrules A7-Ch10 (Allende, section A7), N2-Ch15 (NWA 10235, section N2), and N1-Ch22 (NWA 10235, section N1), respectively, and (d) isolated olivine grain N2-IO03 (NWA 10235, section N2). Spinel crystals are always in direct contact with glassy mesostasis. Sp = spinel; Ol = olivine; M = mesostasis; Au = gold contamination due to Au metallization.

Olivines in chondrules are systematically purely forsteritic grains ($Mg\# \approx 97\%$; Table 2).

Among the 64 chemically characterized Mg-spinel grains, we determined the O isotopic compositions of 43; the eight chondrules containing the remaining spinel grains were too close to the edge of the sections to perform isotopic measurements. We also determined the O isotopic compositions of 84 olivine grains associated with Mg-spinels in chondrules and IOGs. The oxygen isotopic compositions of spinels plot along the primary chondrule minerals line (Fig. 6; Table 1; Ushikubo et al., 2012). Mg-spinels in CAIs have $\delta^{18}O = -50$ to -43.2% , $\delta^{17}O = -51.3$ to -44.6% , and $\Delta^{17}O = -25.3$ to -22.2% . Those in AOAs have wider ranges of O isotopic values: $\delta^{18}O = -48.2$ to -31% , $\delta^{17}O = -50.7$ to -32.7% , and $\Delta^{17}O = -25.6$ to -16.6% (Fig. 6a; Table 2). FeO-poor ISps (N1–ISp01 and N8–ISp01) span a broad range of O isotopic compositions, though most are similar to Mg-spinels in CAIs/AOAs: -48.2 to -32.5% for $\delta^{18}O$, -50.7 to -33.6% for $\delta^{17}O$, and -25.6 to -16.7% for $\Delta^{17}O$. In contrast, the FeO-rich ISp of Allende (A3–ISp01) presents less negative isotopic compositions: $\delta^{18}O = -12.7$ to -11% , $\delta^{17}O = -15.8$ to -14.9% , and $\Delta^{17}O = -9.2\%$. Spinel grains within chondrules have $\delta^{18}O = -9.7$ to $+1.3\%$,

$\delta^{17}O = -11.4$ to -3.9% , and $\Delta^{17}O = -6.5$ to -1.9% (Fig. 6a; Table 1). Olivine grains within chondrules have O isotopic compositions of $\delta^{18}O = -6.7$ to $+7.8\%$, $\delta^{17}O = -9.6$ to $+3.1\%$, and $\Delta^{17}O = -6.4$ to -1% (Table 2). Despite the similar $\Delta^{17}O$ values of olivine and Mg-spinel within individual chondrules (Fig. 7), olivines are, on average, depleted in ^{16}O compared to Mg-spinels, except in the BO chondrule (Fig. 6b; Tables 1 and 2). This likely results from small matrix effects affecting both olivine and spinels grains; our standards having more Cr_2O_3 and FeO than meteoritic spinel and olivine crystals (5 versus 2% of Cr and Mg# of 90 versus 95–99). The oxygen isotopic compositions of Mg-spinel and olivine in Allende chondrules are systematically ^{16}O -rich compared to chondrules in NWA 10235 (Fig. 6b; Tables 1 and 2). All data are available in the supporting information (Tables S1–S4).

DISCUSSION

Origin of Spinel in Chondrules

Our survey of 175 chondrules in NWA 10235 and Allende reveals that Mg-spinels are relatively common in chondrules in the investigated CV chondrites, as 10%

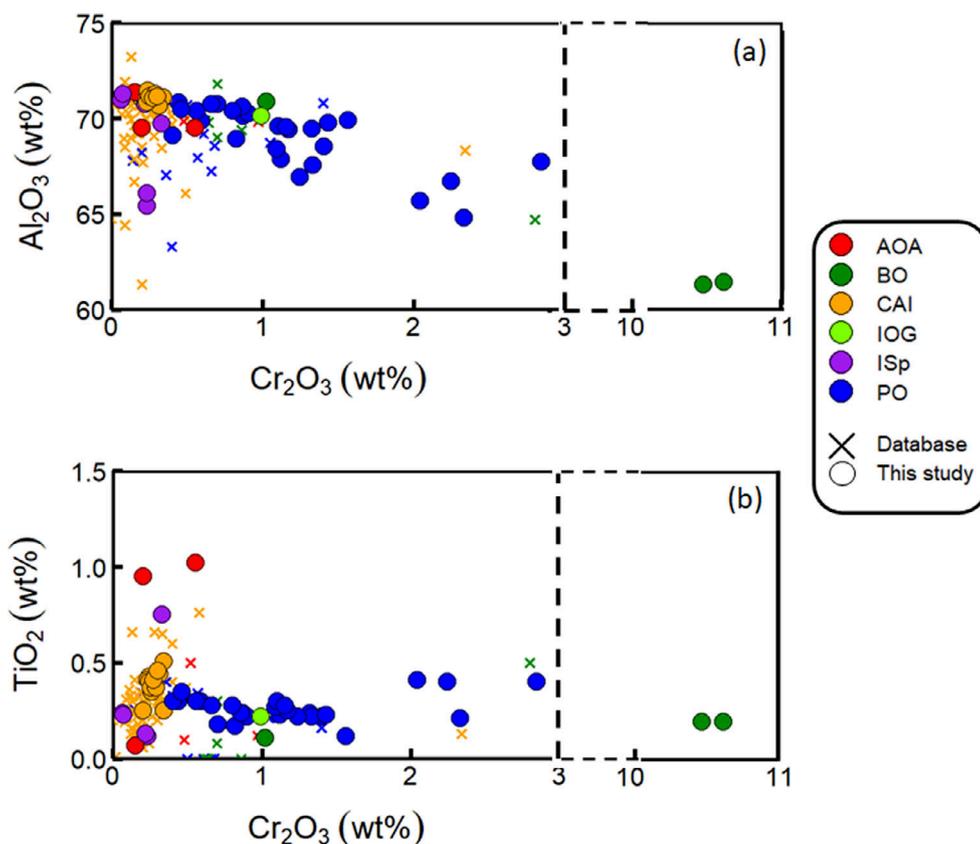


Fig. 4. a) Al_2O_3 and (b) TiO_2 concentrations in spinel as a function of spinel Cr_2O_3 content. Symbols indicate the data source (circles, this study; crosses, literature data) and symbol colors indicate spinel origin: Ca-Al-rich inclusions (CAI, orange), amoeboid olivine aggregates (AOA, red), porphyritic olivine chondrules (PO, blue), barred olivine chondrules (BO, green), isolated olivine grains (IOGs, light green), and isolated spinel (ISp, purple). In (a), most of the data plot near 70 wt% Al_2O_3 with very little Cr_2O_3 , indicating that these minerals correspond to spinel *sensu stricto*. However, some data show higher Cr_2O_3 contents and lower Al_2O_3 contents, indicating Cr substitution for Al in the chromite spinel series. In (b), no specific Al^{3+} – Ti^{3+} substitution is observed. Literature sources: Allen et al. (1978); Bodéan et al. (2014); Caillet et al. (1993); Michel-Levy et al. (1982); Davis et al. (1991); El Goresy (1984); Fuchs et al. (1973); Grossman (1975); Ikeda (1982, 1989); Jones (1992); Kornacki and Wood (1985); Krot and Keil (2002); Kurat et al. (1975); MacPherson and Grossman (1984); MacPherson et al. (1983); Maruyama and Yurimoto (2003); McGuire and Hashimoto (1989); Murakami and Ikeda (1994); Simon et al. (1994); Ushikubo et al. (2017); Zhang et al. (2014). (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

of the surveyed chondrules contain at least one Mg-spinel grain. Furthermore, our analyses underestimate the abundance of Mg-spinel in chondrules due to (i) the difficulty in discerning Mg-spinel from olivine in BSE images (Figs. 1–3), (ii) the small size of Mg-spinel compared to other chondrule minerals (Figs. 1–3), and (iii) sectioning effects leading to a biased estimation in 2D (e.g., Barosch et al., 2020; Cuzzi & Olson, 2017; Ebel et al., 2009; Hezel & Kießwetter, 2010; Hezel & Palme, 2007). In the porphyritic chondrules studied here, Mg-spinel occurs either as clusters of euhedral grains in contact with the mesostasis (Figs. 1a–d and 3a–c) or as isolated euhedral grains poikilitically enclosed in olivine crystals and in contact with melt pockets (Figs. 1e, 1f, and 3d). These textures suggest that the Mg-spinel grains are in equilibrium with the surrounding olivines.

In contrast, Mg-spinel grains in the BO chondrule (Figs. 1c,d) and those isolated in the matrix (Figs. 2e and 2f) display smoother edges.

Previous studies have reported evidence for the recycling of condensed materials in chondrules. Nucleosynthetic $\epsilon^{50}\text{Ti}$ and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ anomalies attributed to a dust component isotopically similar to CAIs/AOAs have been reported in carbonaceous chondrite chondrules (Ebert et al., 2018; Gerber et al., 2017; Schneider et al., 2020). Furthermore, oxygen and silicon isotopic compositions attest to the presence of olivine relics inherited from AOA-like condensates within type I chondrules in carbonaceous chondrites (Marrocchi et al., 2018; Marrocchi, Euverte, et al., 2019; Marrocchi, Villeneuve, et al., 2019; Tenner et al., 2018; Villeneuve et al., 2020). Finally, Mg-spinel grains with ^{16}O -rich

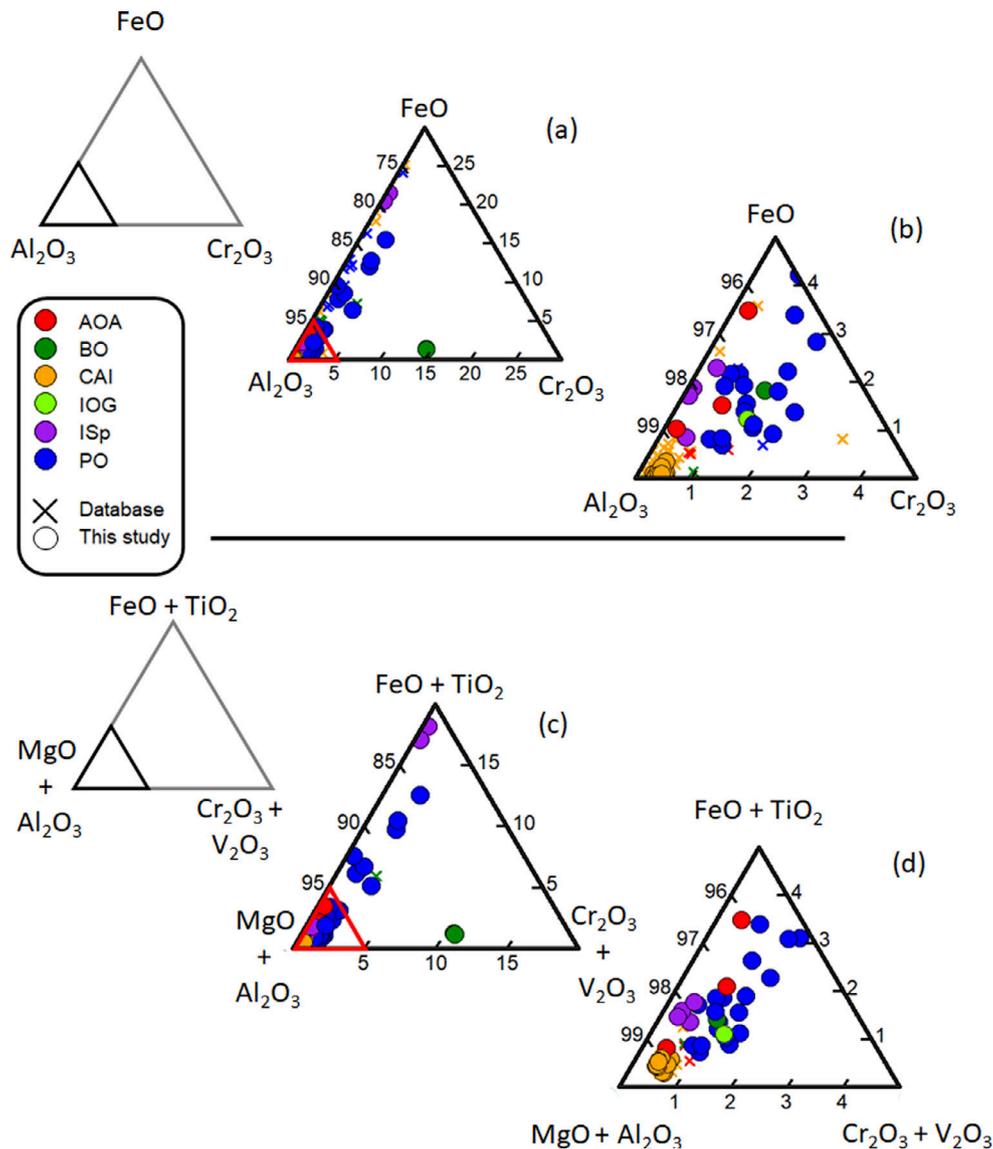


Fig. 5. a) Al-rich portion of the spinel ternary diagram (top, $X = \text{FeO}$; left, $Y = \text{Al}_2\text{O}_3$; right, $Z = \text{Cr}_2\text{O}_3$; proportions normalized to $X + Y + Z = 100$) and (b) zoom in the Al_2O_3 pole (red triangle in [a]). Symbols and data sources are as in Fig. 4. The majority of the spinels plot near the Al_2O_3 pole, with some deviating toward the FeO pole. In this study, only the spinels from BO chondrules plot toward the Cr_2O_3 pole, and only those from an ISp in Allende are enriched in FeO. The integrality of the spinel from CAI is enriched in Al_2O_3 while the spinel from chondrules displays a much higher dispersion. c) The MgO- and Al_2O_3 -rich portion of the spinel ternary with two elements grouped at each pole: FeO + TiO_2 (top), MgO + Al_2O_3 (left), and $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3$ (right) and (d) zoom in the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ pole (red triangle in [c]). (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

signatures similar to CAIs/AOAs have been reported in ARCs and BOs (Maruyama & Yurimoto, 2003; Maruyama et al., 1999; Tenner et al., 2017; Zhang et al., 2014). Here, two of the three isolated Mg-spinel grains (N1—ISp01 and N8—ISp01) show $\Delta^{17}\text{O}$ values and Cr_2O_3 contents consistent with Mg-spinel grains in CAIs and AOAs (Figs. 6a and 8a; Table 1), indicating their genetic link with condensates. The third ISp (A3—ISp01) has a $\Delta^{17}\text{O}$ value intermediate between Mg-spinels in CAIs/AOAs and chondrules, possibly representing

either the reprocessing of a prior generation of condensates interacting with a $^{17,18}\text{O}$ -rich gas or a generation that formed later from an evolved (i.e., non-solar) gas.

Mg-spinel and olivine grains within porphyritic chondrules show similar $\Delta^{17}\text{O}$ values (Figs. 6b and 7; Tables 1–3). In addition, chondrule spinels contain significantly more Cr_2O_3 than spinels in CAIs/AOAs (Fig. 8). Of note, the Cr_2O_3 content of spinels was not significantly affected by thermal metamorphism due to the low diffusion of Cr in Mg-spinels (i.e., $\sim 1 \mu\text{m Ma}^{-1}$

Table 1. Oxygen isotopic (‰) and chemical compositions (wt%) of Mg-spinel grains in chondrules (Ch), refractory inclusions (CAI, AOA), and isolated spinel grains (ISp) of the Allende and NWA 10235 chondrites. Because NiO and MnO content were systematically below the detection limit, these two elements are not displayed.

| Chondrite | Object# | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ | 2σ | $\delta^{17}\text{O}$ | 2σ | $\Delta^{17}\text{O}$ | 2σ | SiO ₂ wt% | FeO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | V ₂ O ₃ | Total |
|-------------|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------------|------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| Allende-01 | A1-Ch02 | -10.7 | 0.5 | -11.5 | 0.8 | -5.9 | 0.8 | 0.1 | 4.8 | 67.8 | 0.0 | 25.4 | 2.8 | 0.4 | 0.1 | 101.4 |
| | | -11.2 | 0.5 | -11.6 | 0.8 | -5.8 | 0.9 | 0.1 | 9.4 | 66.7 | 0.0 | 22.2 | 2.2 | 0.4 | 0.1 | 101.2 |
| | | -11.7 | 0.6 | -13.1 | 0.6 | -7.1 | 0.7 | 0.1 | 9.9 | 65.7 | n.d. | 20.7 | 2.0 | 0.4 | 0.1 | 99.0 |
| Allende-03 | A3-Ch01 | -8.0 | 0.5 | -10.5 | 0.8 | -6.4 | 0.9 | 0.2 | 1.1 | 70.2 | 0.0 | 27.9 | 0.9 | 0.2 | 0.2 | 100.7 |
| | | -8.4 | 0.5 | -10.1 | 0.9 | -5.7 | 0.9 | 0.2 | 1.0 | 70.3 | 0.0 | 28.1 | 0.9 | 0.2 | 0.3 | 100.9 |
| | | -6.1 | 0.5 | -8.7 | 1.0 | -5.5 | 1.1 | 0.2 | 2.1 | 69.4 | 0.0 | 27.4 | 1.3 | 0.2 | 0.3 | 100.9 |
| | | -7.0 | 0.5 | -10.7 | 0.8 | -7.0 | 0.8 | 0.2 | 5.9 | 67.9 | n.d. | 23.9 | 1.1 | 0.2 | 0.2 | 99.4 |
| | | -7.2 | 0.5 | -10.2 | 0.8 | -6.5 | 0.8 | 0.2 | 2.9 | 68.6 | n.d. | 25.8 | 1.4 | 0.2 | 0.3 | 99.3 |
| | | -9.6 | 0.5 | -11.1 | 0.7 | -6.1 | 0.8 | 0.2 | 6.4 | 67.6 | n.d. | 23.2 | 1.3 | 0.2 | 0.2 | 99.2 |
| | | -8.1 | 0.4 | -10.2 | 0.6 | -6.0 | 0.7 | 0.1 | 12.3 | 64.8 | n.d. | 19.4 | 2.3 | 0.2 | 0.3 | 99.5 |
| | -8.2 | 0.6 | -10.0 | 0.8 | -5.8 | 0.9 | 2.7 | 2.8 | 67.0 | n.d. | 26.4 | 1.2 | 0.2 | 0.2 | 100.5 | |
| | -11.0 | 0.5 | -14.9 | 0.7 | -9.2 | 0.8 | 0.0 | 18.0 | 65.5 | 0.0 | 15.8 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 99.9 | |
| | -12.7 | 0.4 | -15.8 | 0.7 | -9.2 | 0.8 | 0.0 | 17.0 | 66.1 | 0.1 | 16.7 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 100.4 | |
| Allende-07 | A7-Ch05 | -9.6 | 0.5 | -11.0 | 0.8 | -6.1 | 0.8 | 0.1 | 1.0 | 69.9 | 0.0 | 27.8 | 1.6 | 0.1 | 0.0 | 100.5 |
| | A7-Ch10 | -9.1 | 0.7 | -10.0 | 0.9 | -5.3 | 1.0 | 0.1 | 3.1 | 69.8 | 0.0 | 26.4 | 0.6 | 0.3 | 0.2 | 100.7 |
| | -10.5 | 0.5 | -12.4 | 0.8 | -7.0 | 0.8 | 0.1 | 1.6 | 70.4 | 0.0 | 27.6 | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 100.9 | |
| NWA10235-01 | N1-Ch03 | -10.0 | 0.5 | -12.1 | 0.8 | -6.9 | 0.9 | 0.1 | 1.6 | 70.8 | 0.0 | 27.7 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 101.4 |
| | | 1.3 | 0.5 | -3.9 | 1.2 | -4.6 | 1.2 | 0.2 | 2.5 | 68.9 | 0.6 | 26.6 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 100.1 |
| | | -3.3 | 0.5 | -8.2 | 0.7 | -6.5 | 0.8 | 0.1 | 1.0 | 61.3 | 0.1 | 26.9 | 10.5 | 0.2 | 0.2 | 100.4 |
| | | -5.2 | 0.6 | -4.6 | 0.6 | -1.9 | 0.7 | 0.1 | 0.9 | 61.5 | 0.1 | 27.0 | 10.6 | 0.2 | 0.2 | 100.7 |
| | | -3.1 | 0.5 | -7.5 | 0.8 | -5.8 | 0.8 | 0.2 | 1.3 | 70.9 | 0.1 | 28.3 | 1.0 | 0.1 | 0.0 | 102.0 |
| | -4.4 | 0.5 | -4.2 | 0.7 | -1.9 | 0.7 | 0.1 | 0.9 | 61.5 | 0.1 | 27.0 | 10.6 | 0.2 | 0.2 | 100.7 | |
| | -1.4 | 0.4 | -6.3 | 0.6 | -5.6 | 0.6 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | N1-Ch22 | -6.8 | 0.4 | -9.0 | 0.7 | -5.4 | 0.8 | 0.1 | 1.4 | 70.7 | 0.0 | 28.0 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 101.4 |
| | N1-CAI01 | -48.5 | 0.6 | -49.9 | 0.7 | -24.7 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 71.1 | 0.2 | 28.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 101.2 |
| | | -50.0 | 0.4 | -51.3 | 1.0 | -25.3 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 71.1 | 0.1 | 28.6 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 100.8 |
| -43.2 | | 0.5 | -44.6 | 0.9 | -22.2 | 1.0 | 0.0 | 0.1 | 71.0 | 0.1 | 28.5 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 100.6 | |
| NWA10235-02 | N1-ISp01 | -48.2 | 0.5 | -50.7 | 0.9 | -25.6 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 69.7 | 0.8 | 28.1 | 0.3 | 0.8 | 0.3 | 101.5 |
| | N2-Ch33 | -7.5 | 0.4 | -9.0 | 0.7 | -5.1 | 0.7 | 0.2 | 7.4 | 69.1 | 0.0 | 23.8 | 0.4 | 0.3 | 0.1 | 101.3 |
| | | -6.6 | 0.5 | -8.3 | 0.6 | -4.9 | 0.7 | 0.2 | 1.4 | 70.5 | 0.0 | 27.6 | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 100.6 |
| | N2-Ch37 | -9.3 | 0.6 | -11.4 | 0.7 | -6.5 | 0.8 | 0.2 | 0.6 | 70.8 | 0.0 | 28.4 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 101.1 |
| | N2-IO03 | -9.1 | 0.5 | -9.3 | 0.7 | -4.6 | 0.7 | 0.1 | 0.9 | 70.1 | 0.0 | 28.3 | 1.0 | 0.2 | 0.3 | 101.0 |
| | N2-AOA02 | -31.0 | 0.4 | -32.7 | 0.6 | -16.6 | 0.7 | 1.4 | 2.5 | 69.5 | n.d. | 25.7 | 0.2 | 0.9 | 0.2 | 100.6 |
| | N2-AOA03 | -32.1 | 0.6 | -33.1 | 0.9 | -16.4 | 0.9 | 0.2 | 0.8 | 71.4 | 0.1 | 28.4 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 101.5 |
| | -36.0 | 0.5 | -37.1 | 0.6 | -18.4 | 0.6 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| | N2-AOA08 | -38.8 | 0.5 | -40.3 | 0.9 | -20.2 | 0.9 | 0.6 | 1.1 | 69.5 | 0.7 | 27.9 | 0.6 | 1.0 | 0.3 | 101.7 |
| | NWA10235-08 | N8-Ch01 | -5.4 | 0.5 | -8.0 | 0.7 | -5.2 | 0.7 | 0.1 | 0.7 | 69.8 | 0.0 | 28.1 | 1.4 | 0.2 | 0.1 |
| -3.3 | | | 0.5 | -5.5 | 0.8 | -3.7 | 0.9 | 0.2 | 0.7 | 68.4 | 0.0 | 27.6 | 1.1 | 0.3 | 0.3 | 98.6 |
| -4.2 | | | 0.4 | -6.8 | 0.5 | -4.7 | 0.5 | 0.2 | 0.8 | 69.6 | n.d. | 27.1 | 1.1 | 0.3 | 0.2 | 99.4 |
| N8-Ch02 | | -9.7 | 0.4 | -9.9 | 0.8 | -4.9 | 0.8 | 0.1 | 0.6 | 70.4 | 0.0 | 28.2 | 0.8 | 0.3 | 0.2 | 100.8 |
| N8-Ch05 | | -1.3 | 0.6 | -5.4 | 0.9 | -4.7 | 1.0 | 0.1 | 1.6 | 69.6 | 0.0 | 27.2 | 1.2 | 0.3 | 0.2 | 100.2 |
| N8-ISp01 | | -41.9 | 0.5 | -42.9 | 0.6 | -21.1 | 0.7 | 0.0 | 1.4 | 71.0 | 0.1 | 27.7 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 100.8 |
| | | -40.5 | 0.7 | -42.9 | 0.8 | -21.8 | 0.9 | 0.1 | 1.7 | 70.7 | n.d. | 27.7 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 100.8 |

n.d. = not determined.

Table 2. Oxygen isotopic (‰) and chemical compositions (wt%) of olivine grains in chondrules containing Mg-spinel grains. Because NiO and MnO content were systematically below the detection limit, these two elements are not displayed.

| Chondrite | Object# | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ | 2σ | $\delta^{17}\text{O}$ | 2σ | $\Delta^{17}\text{O}$ | 2σ | SiO ₂ wt% | FeO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | Total | Mg# | |
|-------------|---------|----------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------------|------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|-------|-------|---|
| Allende-01 | A1-Ch02 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.0 | 1.9 | 0.1 | 0.4 | 54.4 | 0.2 | 0.2 | 98.2 | 95.62 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 40.9 | 6.2 | 0.0 | 0.2 | 52.3 | 0.0 | 0.0 | 99.7 | 86.79 | |
| | | -5.5 | 0.3 | -8.4 | 0.7 | -5.5 | 0.7 | 41.3 | 2.1 | 0.1 | 0.2 | 54.6 | 0.2 | 0.1 | 98.7 | 95.36 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.3 | 2.1 | 0.1 | 0.2 | 55.1 | 0.2 | 0.1 | 99.1 | 95.30 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.0 | 4.2 | 0.0 | 0.2 | 53.3 | 0.2 | 0.1 | 99.1 | 90.70 | |
| | | -5.5 | 0.3 | -8.8 | 0.7 | -6.0 | 0.7 | 41.3 | 2.6 | 0.1 | 0.2 | 54.7 | 0.1 | 0.1 | 99.3 | 94.14 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.1 | 3.6 | 0.2 | 0.5 | 53.1 | 0.1 | 0.2 | 98.7 | 92.03 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.2 | 1.8 | 0.0 | 0.2 | 55.2 | 0.1 | 0.1 | 98.7 | 96.02 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.4 | 1.4 | 0.0 | 0.2 | 55.1 | 0.3 | 0.1 | 98.5 | 96.92 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.1 | 3.1 | 0.0 | 0.2 | 54.0 | 0.1 | 0.1 | 98.7 | 93.05 | |
| Allende-03 | A3-Ch01 | -4.9 | 0.4 | -8.0 | 0.4 | -5.4 | 0.5 | 41.3 | 5.2 | 0.1 | 0.4 | 52.7 | 0.1 | 0.0 | 99.9 | 88.70 | |
| | | -5.9 | 0.4 | -9.0 | 0.4 | -5.9 | 0.5 | 41.8 | 2.2 | 0.2 | 0.4 | 55.1 | 0.2 | 0.1 | 100.0 | 95.01 | |
| | | -6.7 | 0.4 | -9.4 | 0.4 | -5.9 | 0.5 | 42.0 | 1.0 | 0.0 | 0.1 | 56.1 | 0.0 | 0.0 | 99.3 | 97.75 | |
| Allende-07 | A7-Ch05 | -6.1 | 0.4 | -8.6 | 0.4 | -5.4 | 0.5 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | — | |
| | | -6.4 | 0.2 | -9.0 | 0.3 | -5.6 | 0.3 | 42.1 | 1.3 | 0.0 | 0.1 | 55.6 | 0.1 | 0.0 | 99.2 | 97.09 | |
| | | -6.4 | 0.3 | -9.2 | 0.3 | -5.9 | 0.3 | 41.8 | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 55.9 | 0.1 | 0.0 | 99.2 | 98.56 | |
| | | -6.1 | 0.2 | -8.7 | 0.3 | -5.5 | 0.3 | 41.9 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 56.1 | 0.3 | 0.0 | 99.1 | 99.22 | |
| | | -6.7 | 0.3 | -9.1 | 0.2 | -5.6 | 0.3 | 42.2 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 56.6 | 0.1 | 0.0 | 99.4 | 99.04 | |
| | A7-Ch10 | -6.6 | 0.2 | -8.7 | 0.3 | -5.3 | 0.3 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | — |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.7 | 0.2 | 0.4 | 0.7 | 55.8 | 0.1 | 0.1 | 98.9 | 99.46 | |
| | | -8.1 | 0.2 | -10.5 | 0.2 | -6.3 | 0.3 | 41.4 | 0.2 | 0.4 | 0.7 | 55.7 | 0.1 | 0.1 | 98.6 | 99.47 | |
| | | -8.0 | 0.3 | -10.9 | 0.3 | -6.7 | 0.3 | 41.6 | 0.3 | 0.3 | 0.7 | 55.8 | 0.1 | 0.1 | 98.8 | 99.42 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.7 | 0.3 | 0.4 | 0.7 | 55.9 | 0.1 | 0.1 | 99.1 | 99.25 | |
| NWA10235-01 | N1-Ch03 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.5 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 55.6 | 0.1 | 0.1 | 98.7 | 99.18 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.7 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 55.6 | 0.1 | 0.1 | 99.1 | 99.10 | |
| | | -5.5 | 0.5 | -8.2 | 0.5 | -5.3 | 0.5 | 41.7 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 56.5 | 0.1 | 0.0 | 98.9 | 99.14 | |
| | N1-Ch21 | -6.3 | 0.5 | -8.1 | 0.4 | -4.8 | 0.5 | 41.4 | 0.5 | 0.0 | 0.1 | 56.6 | 0.1 | 0.0 | 98.8 | 98.92 | |
| | | -5.9 | 0.4 | -8.0 | 0.4 | -5.0 | 0.5 | 41.4 | 0.7 | 0.0 | 0.2 | 56.2 | 0.3 | 0.1 | 99.1 | 98.35 | |
| | | 7.8 | 0.5 | 3.1 | 0.4 | -1.0 | 0.5 | 42.0 | 1.3 | 0.1 | 0.7 | 55.3 | 0.2 | 0.0 | 99.8 | 97.11 | |
| | | 3.5 | 0.5 | -0.1 | 0.5 | -1.9 | 0.6 | 41.9 | 1.2 | 0.2 | 0.8 | 55.0 | 0.2 | 0.0 | 99.5 | 97.16 | |
| | | 4.1 | 0.5 | 0.7 | 0.5 | -1.4 | 0.6 | 42.1 | 1.1 | 0.2 | 0.8 | 55.3 | 0.2 | 0.1 | 99.6 | 97.54 | |
| | | 5.2 | 0.5 | 1.4 | 0.5 | -1.3 | 0.6 | 41.4 | 1.1 | 0.2 | 1.5 | 54.6 | 0.2 | 0.1 | 99.1 | 97.44 | |
| | | 4.1 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | -1.5 | 0.6 | 41.1 | 1.3 | 0.2 | 3.1 | 53.6 | 0.2 | 0.1 | 99.6 | 97.05 | |
| | N1-Ch22 | 5.5 | 0.6 | -2.3 | 0.8 | -5.1 | 0.9 | 42.2 | 0.6 | 0.2 | 0.7 | 55.9 | 0.1 | 0.1 | 99.9 | 98.58 | |
| | | 2.8 | 0.5 | -3.7 | 0.7 | -5.2 | 0.7 | 41.9 | 0.7 | 0.2 | 0.6 | 55.5 | 0.2 | 0.1 | 99.2 | 98.42 | |
| | | 2.3 | 0.6 | -4.2 | 0.6 | -5.3 | 0.7 | 41.4 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 55.1 | 0.2 | 0.2 | 98.8 | 98.53 | |

Origin of chondrule spinels

Table 2. *Continued.* Oxygen isotopic (‰) and chemical compositions (wt%) of olivine grains in chondrules containing Mg-spinel grains. Because NiO and MnO content were systematically below the detection limit, these two elements are not displayed.

| Chondrite | Object# | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ | 2σ | $\delta^{17}\text{O}$ | 2σ | $\Delta^{17}\text{O}$ | 2σ | SiO ₂ wt% | FeO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | Total | Mg# | |
|-------------|-------------|----------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-------------------------|------|--------------------------------|-----|------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| NWA10235-02 | N2-Ch33 | -5.0 | 0.5 | -6.4 | 0.3 | -3.7 | 0.4 | 41.9 | 0.2 | 0.3 | 0.7 | 55.9 | 0.1 | 0.1 | 99.2 | 99.43 | |
| | | -4.4 | 0.5 | -6.8 | 0.3 | -4.6 | 0.4 | 41.8 | 0.3 | 0.3 | 0.8 | 56.1 | 0.1 | 0.1 | 99.6 | 99.29 | |
| | | -5.7 | 0.5 | -7.1 | 0.3 | -4.2 | 0.4 | 42.0 | 0.2 | 0.2 | 0.7 | 56.1 | 0.1 | 0.1 | 99.5 | 99.54 | |
| | N2-Ch37 | -6.2 | 0.5 | -9.4 | 0.3 | -6.2 | 0.4 | 41.9 | 0.3 | 0.3 | 0.8 | 55.8 | 0.1 | 0.1 | 99.4 | 99.26 | |
| | | -6.7 | 0.5 | -9.6 | 0.3 | -6.1 | 0.4 | 41.9 | 0.4 | 0.1 | 0.4 | 56.2 | 0.1 | 0.0 | 99.2 | 99.06 | |
| | | -5.5 | 0.5 | -9.2 | 0.3 | -6.4 | 0.4 | 42.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 56.4 | 0.1 | 0.1 | 99.9 | 99.46 | |
| | N2-IO03 | -2.6 | 0.5 | -6.0 | 0.3 | -4.7 | 0.4 | 41.7 | 0.7 | 0.3 | 0.6 | 56.0 | 0.1 | 0.1 | 99.5 | 98.49 | |
| | | -2.5 | 0.5 | -5.6 | 0.3 | -4.2 | 0.4 | 41.9 | 0.7 | 0.3 | 0.6 | 55.9 | 0.2 | 0.1 | 99.7 | 98.35 | |
| | | -2.0 | 0.5 | -5.5 | 0.3 | -4.4 | 0.4 | 41.7 | 0.7 | 0.3 | 0.6 | 56.1 | 0.1 | 0.1 | 99.6 | 98.44 | |
| | NWA10235-08 | N8-Ch01 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 42.2 | 1.6 | 0.1 | 0.4 | 55.7 | 0.3 | 0.1 | 100.5 | 96.51 |
| | | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 42.2 | 0.7 | 0.1 | 0.4 | 56.0 | 0.3 | 0.1 | 99.9 | 98.44 |
| | | | -5.1 | 0.5 | -7.1 | 0.3 | -4.5 | 0.4 | 41.8 | 2.2 | 0.1 | 0.3 | 55.0 | 0.3 | 0.1 | 100.0 | 95.04 |
| N8-Ch02 | | -5.0 | 0.5 | -7.1 | 0.3 | -4.5 | 0.4 | 42.0 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 56.0 | 0.2 | 0.1 | 99.6 | 98.81 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 42.1 | 0.6 | 0.1 | 0.3 | 56.0 | 0.3 | 0.0 | 99.6 | 98.72 | |
| | | -2.9 | 0.5 | -6.7 | 0.3 | -5.2 | 0.4 | 41.8 | 0.6 | 0.1 | 0.5 | 56.1 | 0.3 | 0.1 | 99.7 | 98.57 | |
| N8-Ch05 | | -2.3 | 0.5 | -7.0 | 0.3 | -5.8 | 0.4 | 42.0 | 1.0 | 0.2 | 0.3 | 56.0 | 0.5 | 0.1 | 100.2 | 97.69 | |
| | | -2.8 | 0.5 | -6.9 | 0.3 | -5.4 | 0.4 | 42.1 | 0.4 | 0.2 | 0.7 | 56.3 | 0.1 | 0.1 | 100.0 | 99.00 | |
| | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.8 | 0.4 | 0.2 | 0.7 | 55.8 | 0.1 | 0.1 | 99.1 | 99.17 | |
| | | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 41.7 | 0.3 | 0.2 | 0.7 | 55.8 | 0.1 | 0.1 | 98.9 | 99.20 | |
| | | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 42.0 | 0.3 | 0.2 | 0.7 | 56.0 | 0.1 | 0.1 | 99.4 | 99.21 | |

n.a. = not analyzed.

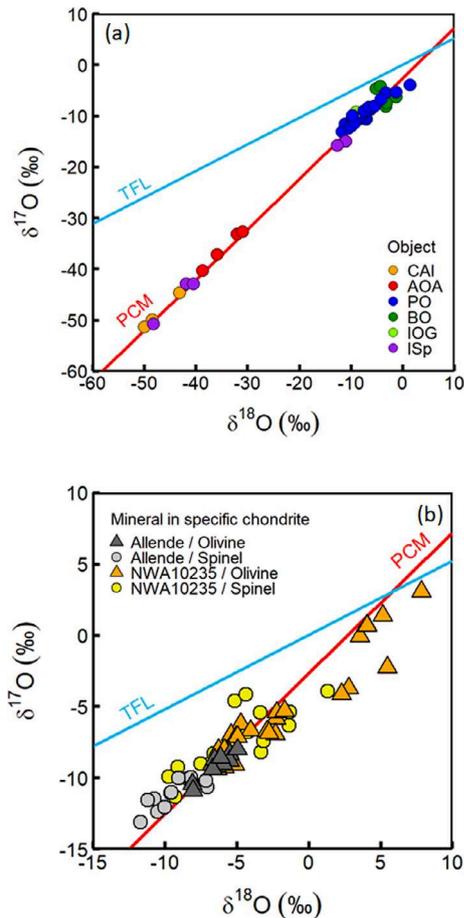


Fig. 6. a) Oxygen isotopic composition of spinel grains within different objects: CAIs (orange), AOAs (red), PO chondrules (blue), BO chondrules (dark green), IOGs (light green), and ISps (purple). Data are from this study only. Error bars on the measurements are smaller than the symbol size. The terrestrial fractionation line (cyan) and primary chondrule minerals line (PCM, red; Ushikubo et al., 2012) are shown for reference. Spinel in CAIs are highly enriched in ^{16}O ($\delta^{18}\text{O} = -50$ to -40‰), as is typical for CAIs, whereas those from AOAs display a wider range of values, but still plot along the PCM. In contrast, all spinel grains from chondrules in this study are relatively enriched in heavy isotopes. Two measurements in an ISp (ISp-01, NWA 10235, section N1; see Figs. 2e and 2f) unexpectedly show values depleted in ^{16}O , similar to spinels from chondrules. b) Oxygen isotopic compositions of olivine (triangles) and spinel grains (circles) within NWA 10235 (orange and yellow, respectively) and Allende (dark and light gray, respectively). Error bars of the measurements are smaller than the symbols. Spinel and olivine grains show broadly similar oxygen isotopic compositions plotting along the PCM line, although those in NWA 10235 span a larger range of values ($\delta^{18}\text{O} = -10$ to $+10\text{‰}$) than those in Allende ($\delta^{18}\text{O} = -12$ to -5‰). In the same chondrite, spinel grains are systematically slightly enriched in ^{16}O . (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

at 600 °C ; Posner et al., 2016). These results imply that chondrule Mg-spinels were not inherited from refractory precursors but are of magmatic origin, resulting from

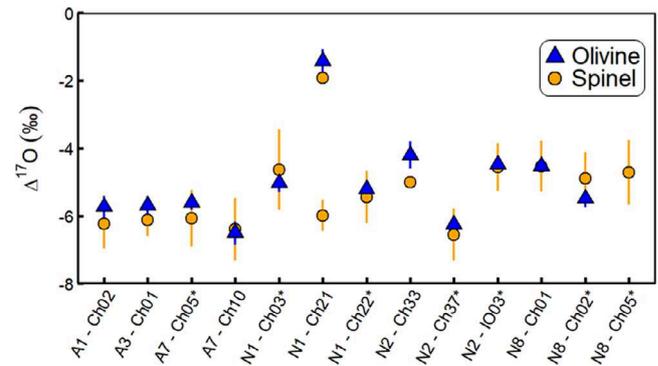


Fig. 7. Bulk $\Delta^{17}\text{O}$ values of olivines (blue) and spinels (orange) within individual studied chondrules. Most olivines show $\Delta^{17}\text{O}$ values that overlap those of coexisting spinels, indicating their common origin. Asterisks (*) indicate chondrules in which only one spinel was measured; for those chondrules, the error bars represent analytical errors instead of the standard deviation. Two separate spinel values are provided for BO chondrule N1-Ch21 because we subdivided those spinels according to their oxygen isotopic compositions (see Fig. 6; Table 1). Although we did not measure olivine in chondrule N8-Ch05, the spinel value is given for comparison to the other chondrules. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

the crystallization of the host chondrule melt. Of note, the oxygen isotopic compositions of Mg-spinel grains within the BO chondrule define two groups with $\Delta^{17}\text{O} \approx -6\text{‰}$ and -2‰ , the latter being similar to those of BO olivines (Fig. 7; Tables 1–3). Interestingly, the former, ^{16}O -rich Mg-spinels in the BO chondrule, have O isotopic compositions similar to those of olivine and spinel in porphyritic chondrules of CV chondrites, thus suggesting that the BO chondrule could have been inherited from a previous generation of chondrules.

Implications for the Thermal History of Chondrules

Knowing the thermal history of chondrules is fundamental to constraining the environment and conditions under which they formed. Their thermal history is characterized by three main features: heating, peak temperature, and cooling rate. The initial heating event of chondrules remains controversial, but most authors agree that a flash heating event brought the precursor materials from their ambient to peak temperature within several seconds to a few minutes (Connolly et al., 1998; Jones et al., 2018; Tachibana & Huss, 2005). In contrast, the peak temperatures experienced by chondrules are well constrained by phase liquidus temperatures and the necessity of preserving crystal nuclei during heating. Thus, peak temperatures ranging from 1200 to 2000 °C have been proposed depending on chondrule texture and chemistry (see

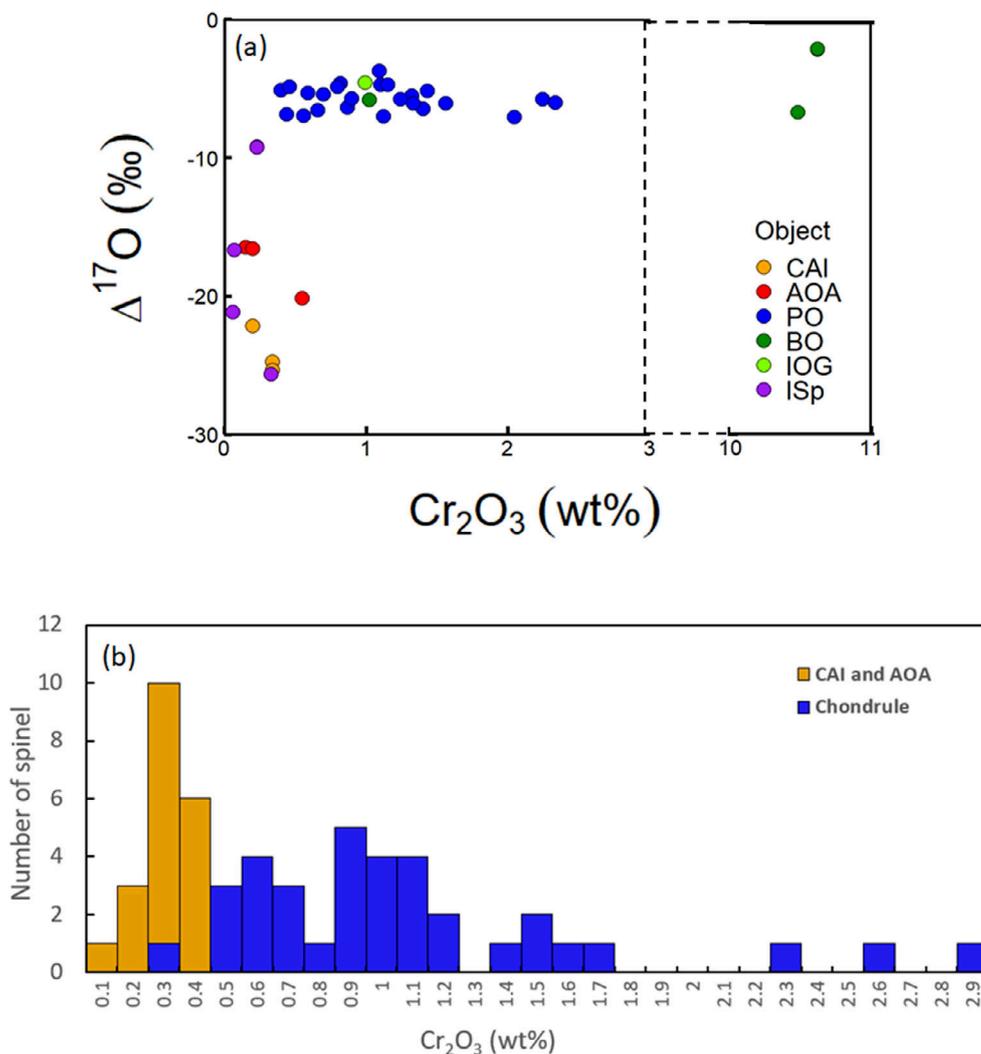


Fig. 8. a) $\Delta^{17}\text{O}$ values of spinel grains in CAIs (orange), AOAs (red), PO chondrules (blue), BO chondrules (dark green), IOGs (light green), and ISps (purple) plotted against their Cr_2O_3 contents. Chondrule spinels are characterized by higher Cr_2O_3 contents but consistently $^{17,18}\text{O}$ -rich isotopic compositions. AOA, ISp, and CAI spinels contain very little Cr_2O_3 , but AOA and ISp spinels span a large range of isotopic compositions whereas CAI spinels have extremely low $\Delta^{17}\text{O}$ values. b) The distributions of Mg-spinel Cr_2O_3 contents in CAIs/AOAs (orange) and chondrules (blue). Mg-spinel in refractory inclusions has lower Cr_2O_3 contents than those in chondrules. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

reviews by Desch et al., 2012; Hewins et al., 2005; Jones et al., 2018; Lofgren, 1996). For carbonaceous chondrites containing mostly type I porphyritic chondrules, a peak temperature around 1600 °C is widely accepted. Interestingly, recent dynamic crystallization experiments mimicking chondrule formation from the melting of AOA-like assemblages showed that relict spinel is totally resorbed at temperature ≥ 1600 °C (Whattam et al., 2021). As no inherited grain was observed within the type I chondrules we surveyed, this suggests they have experienced peak temperatures of at least 1600 °C.

Cooling rates are probably the most ambiguous among chondrules' thermal histories. Three main

cooling paths have been proposed so far: linear, nonlinear, and two-stage cooling models (see fig. 3.10 of Jones et al., 2018). Although linear cooling models ($100\text{--}1000^\circ\text{C h}^{-1}$) can reproduce all chondrule textures, many chemical and petrographic observations require a more complex explanation. Nonlinear cooling models propose that fast cooling rates of $1000\text{--}10,000^\circ\text{C h}^{-1}$ at the onset of cooling slowed to $10\text{--}1000^\circ\text{C h}^{-1}$ at lower temperatures (around 1000 °C). These models are consistent with thermal histories inferred from shock wave models (Desch & Connolly, 2002; Desch et al., 2012; Morris & Desch, 2010). Whereas the crystallization of plagioclase and zoning profiles in

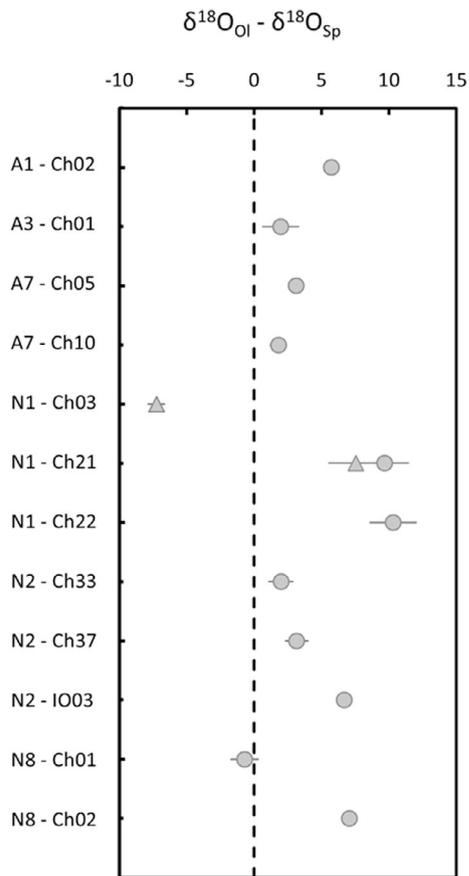


Fig. 9. Olivine–spinel O isotopic fractionations per chondrule. Most chondrules show positive fractionations (i.e., olivine being enriched in heavy isotopes relative to spinel) consistent with theoretical calculations (see Implications for the Thermal History of Chondrules section). However, chondrule N1-Ch03 displays a negative fractionation, and any conclusions about this specific chondrule must be taken cautiously and the calculated temperatures might be wrong. Similarly, the population of spinel grains of N1-Ch21 with isotopic signature at $\Delta^{17}\text{O} \approx -6\text{‰}$, which are not at the isotopic equilibrium with the surrounding olivine dendrites, cannot be used for the thermometry calculations. These two populations of spinel grains (N1-Ch03 and part of N1-Ch21 spinel) are highlighted with triangle symbols.

metal grains, which require slow cooling rates of tens of $^{\circ}\text{C h}^{-1}$, are consistent with these models (Chaumard & Devouard, 2016; Wick & Jones, 2012), the presence of a glassy mesostasis in chondrules is hardly reconcilable with slow cooling rates near glass transition temperatures ($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Two-stage cooling models propose that chondrules first cooled slowly at high temperature during a limited amount of time (minutes to hours), then cooled much faster ($1000\text{--}10,000\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$) at lower temperatures. These models can explain the preservation of relict olivine grains by preventing their dissolution in the chondrule melt, and are supported by

Fe-Mg interdiffusion profiles between relict and surrounding olivines (Soulié et al., 2017; Villeneuve et al., 2015). Two-stage models are also consistent with thermal histories inferred from planetesimal impact scenarios (e.g., Dullemond et al., 2016; Johnson et al., 2018).

The olivine–Mg-spinel mineral pair is promising for investigating chondrule thermal histories because an accurate geothermometer based on Al-Cr partitioning between olivine and spinel has been developed (Coogan et al., 2014; Wan et al., 2008). Another geothermometer exists based on thermodynamical calculations of oxygen isotopic fractionation, but it is only defined for temperatures of $0\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and requires that calculations for the quartz–olivine system be combined with calculations for the quartz–Mg-spinel system to determine the olivine–Mg-spinel fractionation (Zheng, 1991, 1993). These calculations predict positive $\delta^{18}\text{O}$ fractionations between olivine and Mg-spinel over the considered temperatures, which is in line with all our isotopic fractionation data (ranging from -0.7 ± 1 to $+10.3 \pm 1.8\text{‰}$; Fig. 9; Table 3) except for one chondrule that displays a very negative value (N1–Ch03; $-7.2 \pm 0.7\text{‰}$). However, the crystallization temperatures we obtain with this method are as low as $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, clearly inconsistent with chondrule thermal histories. We therefore exclusively use the Al-Cr geothermometer, which is based on partitioning between forsteritic olivine and Mg-spinel, thus obviating the need to analyze the mesostasis, which is often altered in chondrules. This empirical geothermometer is given by:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{10,000}{0.575(0.162) + 0.884(0.043)\text{Cr\#} - 0.897(0.025)\ln(K_d)} - 273.15,$$

where $K_d = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{olivine}}}{\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{spinel}}}$, spinel $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ in atomic percent³ between 0 and 0.69 (values of geothermometer calibration), and the values in parentheses are the standard errors for each the parameters. Coogan et al. (2014) evaluated the temperature uncertainties to be $\pm 22\text{ }^{\circ}\text{C}$.

It is therefore possible to calculate olivine–Mg-spinel crystallization temperatures for our 13 chondrules and one IOG (Fig. 10; Table 4). The low crystallization temperature obtained for chondrule N1-Ch03 ($1092 \pm 24\text{ }^{\circ}\text{C}$) is probably incorrect because the Al contents in its olivines (212 ppm atom%) are the lowest measured herein and close to the detection limit (100 ppm atom%); furthermore, the observed olivine–Mg-spinel $\delta^{18}\text{O}$ fractionation for this chondrule is negative, whereas a positive fractionation is expected

Table 3. Bulk oxygen isotopic compositions (‰) of olivine and Mg-spinel in chondrules. Chondrules in which only one spinel was measured are labeled with an “*”; reported errors for those chondrules are analytical and not standard deviations. We identified two populations of spinel in chondrule N1-Ch21 (“Spinel-1” and “Spinel-2”) based on their isotopic compositions.

| Chondrite | Object# | Mineral | <i>n</i> | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ | 2σ | $\delta^{17}\text{O}$ | 2σ | $\Delta^{17}\text{O}$ | 2σ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ol}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Sp}}$ | 2σ |
|-------------|---------|----------|----------|----------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|---|-----------|
| Allende-01 | A1-Ch02 | Spinel | 3 | -11.2 | 0.7 | -12.1 | 1.3 | -6.2 | 1.1 | 5.7 | 0.8 |
| | | Olivine | 2 | -5.5 | 0.3 | -8.6 | 0.8 | -5.7 | 0.8 | | |
| Allende-03 | A3-Ch01 | Spinel | 8 | -7.8 | 0.8 | -10.2 | 1.3 | -6.1 | 1.2 | 1.9 | 1.1 |
| | | Olivine | 4 | -5.9 | 0.6 | -8.8 | 0.8 | -5.7 | 0.6 | | |
| Allende-07 | A7-Ch05 | Spinel* | 1 | -9.6 | 0.5 | -11.0 | 0.8 | -6.1 | 0.8 | 3.1 | 0.6 |
| | | Olivine | 5 | -6.4 | 0.3 | -9.0 | 0.4 | -5.6 | 0.4 | | |
| | A7-Ch10 | Spinel | 3 | -9.9 | 0.9 | -11.5 | 1.6 | -6.4 | 1.3 | 1.8 | 0.9 |
| | | Olivine | 2 | -8.1 | 0.3 | -10.7 | 0.5 | -6.5 | 0.5 | | |
| NWA10235-01 | N1-Ch03 | Spinel* | 1 | 1.3 | 0.5 | -3.9 | 1.2 | -4.6 | 1.2 | -7.2 | 0.8 |
| | | Olivine | 3 | -5.9 | 0.5 | -8.1 | 0.5 | -5.0 | 0.6 | | |
| | N1-Ch21 | Spinel-1 | 3 | -2.6 | 1.0 | -7.3 | 1.2 | -6.0 | 0.9 | 7.5 | 1.6 |
| | | Spinel-2 | 2 | -4.8 | 0.8 | -4.4 | 0.7 | -1.9 | 0.7 | 9.7 | 1.5 |
| | | Olivine | 5 | 4.9 | 1.3 | 1.1 | 1.2 | -1.4 | 0.7 | | |
| N1-Ch22 | Spinel* | 1 | -6.8 | 0.4 | -9.0 | 0.7 | -5.4 | 0.8 | 10.3 | 1.5 | |
| | Olivine | 3 | 3.5 | 1.4 | -3.4 | 1.2 | -5.2 | 0.9 | | | |
| NWA10235-02 | N2-Ch33 | Spinel | 2 | -7.0 | 0.8 | -8.7 | 0.9 | -5.0 | 0.8 | 2.0 | 1.0 |
| | | Olivine | 3 | -5.0 | 0.7 | -6.8 | 0.5 | -4.2 | 0.6 | | |
| | N2-Ch37 | Spinel* | 1 | -9.3 | 0.6 | -11.4 | 0.7 | -6.5 | 0.8 | 3.2 | 0.9 |
| | | Olivine | 3 | -6.1 | 0.7 | -9.4 | 0.3 | -6.2 | 0.4 | | |
| | | N2-IO03 | Spinel* | 1 | -9.1 | 0.5 | -9.3 | 0.7 | -4.6 | 0.7 | 6.7 |
| Olivine | 3 | | -2.4 | 0.5 | -5.7 | 0.5 | -4.4 | 0.5 | | | |
| NWA10235-08 | N8-Ch01 | Spinel | 3 | -4.3 | 0.9 | -6.8 | 1.5 | -4.5 | 1.1 | -0.7 | 1.0 |
| | | Olivine | 2 | -5.0 | 0.5 | -7.1 | 0.3 | -4.5 | 0.4 | | |
| | N8-Ch02 | Spinel* | 1 | -9.7 | 0.4 | -9.9 | 0.8 | -4.9 | 0.8 | 7.1 | 0.6 |
| | | Olivine | 3 | -2.7 | 0.5 | -6.9 | 0.3 | -5.5 | 0.5 | | |
| | N8-Ch05 | Spinel* | 1 | -1.3 | 0.6 | -5.4 | 0.9 | -4.7 | 1.0 | — | — |
| Olivine | | 0 | — | — | — | — | — | — | | | |

according to thermodynamic calculations (Zheng, 1991, 1993; Fig. 9). For the other chondrules and the IOG, we obtained olivine–Mg-spinel crystallization temperatures ranging from 1198 to 1637 °C with a distribution that peaks at ~1470 °C (Fig. 10; Table 4). This temperature range is below the liquidus estimated for type I carbonaceous chondrite chondrules (>1600 °C; Jones et al., 2018) and consistent with the notion that porphyritic chondrules were heated to subliquidus peak temperatures, thus preserving crystal nucleation sites (Desch et al., 2012; Hewins et al., 2005; Jones et al., 2018; Radosky & Hewins, 1990). Because olivine is the most abundant constituent of type I chondrules in carbonaceous chondrites, our results suggest that these chondrules spent the majority of their high-temperature history at temperatures near 1470 °C (± 130 °C, 1 SD) and cooled sufficiently slowly (slower than a few hundreds of °C h⁻¹) to form large, chemically homogeneous, and porphyritic olivine crystals. These results are consistent with nonlinear and

two-stage cooling models, provided that cooling rates are sufficiently low at 1350–1600 °C.

CONCLUSIONS

We surveyed six sections of two CV chondrites (NWA 10235 and Allende) and found that ~10% of type I chondrules contain Mg-spinel. We combined quantitative in situ high-current electron microprobe measurements and secondary ion mass spectrometry oxygen isotopic analyses of Mg-spinel and olivine grains within these chondrules. Our main results are:

- 1) Chondrule spinels show euhedral textures and are either surrounded by glassy mesostasis or poikilitically enclosed in olivine crystals while in direct contact with a layer of glass (i.e., a quenched melt pocket).
- 2) Chondrule spinels correspond to the Mg-endmember of the spinel group (MgAl₂O₄). Although they contain various amounts of Cr₂O₃

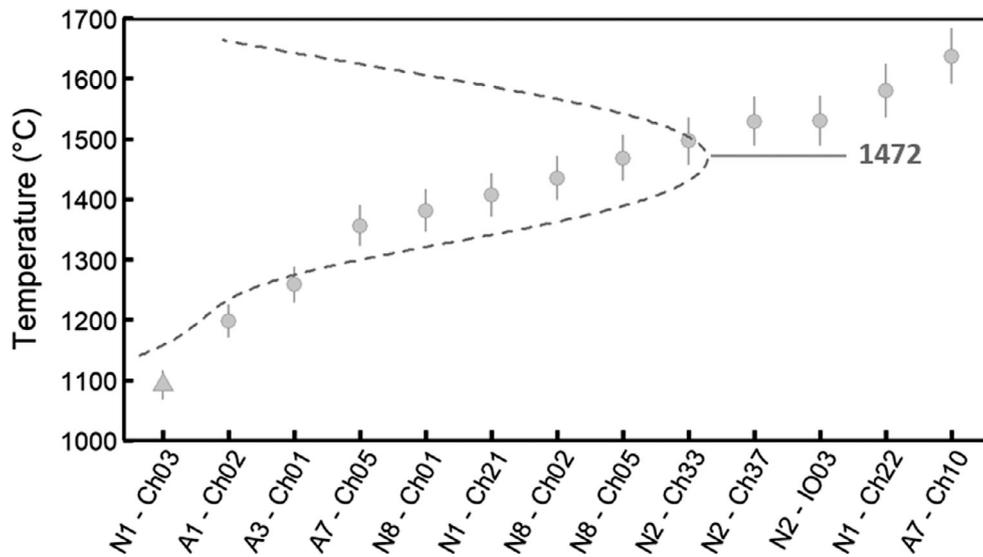


Fig. 10. Olivine–Mg-spinel crystallization temperatures obtained using the Al–Cr distribution geothermometer (Coogan et al., 2014; Wan et al., 2008). The temperature calculated for chondrule N1-Ch03 (triangle) is not included in the probability distribution function (dashed curve) because its $\delta^{18}\text{O}$ fractionation is opposite to that in the other chondrules and predicted by theoretical calculations (see Implications for the Thermal History of Chondrules section).

Table 4. Olivine–Mg-spinel cocrystallization temperatures calculated using the Al–Cr distribution geothermometer as updated by Coogan et al. (2014).

| Object# | Spinel | | | | | Olivine | | | | | T (°C) | 2σ |
|---------|--------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|---------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|----------|-----------|
| | n | Al_2O_3 (wt%) | 2σ | Cr_2O_3 (wt%) | 2σ | n | Al_2O_3 (wt%) | 2σ | Cr_2O_3 (wt%) | 2σ | | |
| N1-Ch03 | 1 | 68.93 | 0.33 | 0.82 | 0.01 | 3 | 0.04 | 0.01 | 0.19 | 0.03 | 1092 | 24 |
| A1-Ch02 | 3 | 66.73 | 0.33 | 2.38 | 0.01 | 10 | 0.07 | 0.01 | 0.15 | 0.01 | 1198 | 28 |
| A3-Ch01 | 8 | 68.21 | 0.33 | 1.32 | 0.01 | 3 | 0.09 | 0.01 | 0.12 | 0.01 | 1258 | 30 |
| A7-Ch05 | 1 | 69.93 | 0.33 | 1.56 | 0.01 | 4 | 0.15 | 0.02 | 0.14 | 0.01 | 1356 | 34 |
| N8-Ch01 | 3 | 69.27 | 0.33 | 1.22 | 0.01 | 5 | 0.16 | 0.02 | 0.27 | 0.03 | 1381 | 35 |
| N1-Ch21 | 1 | 61.46 | 0.33 | 10.62 | 0.01 | 5 | 0.18 | 0.03 | 0.21 | 0.03 | 1407 | 36 |
| N8-Ch02 | 1 | 70.42 | 0.33 | 0.80 | 0.01 | 3 | 0.20 | 0.03 | 0.29 | 0.44 | 1435 | 37 |
| N8-Ch05 | 1 | 69.55 | 0.33 | 1.15 | 0.01 | 3 | 0.22 | 0.03 | 0.09 | 0.01 | 1468 | 38 |
| N2-Ch33 | 2 | 69.78 | 0.33 | 0.43 | 0.01 | 3 | 0.24 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 1496 | 40 |
| N2-Ch37 | 1 | 70.75 | 0.33 | 0.66 | 0.01 | 3 | 0.28 | 0.04 | 0.09 | 0.01 | 1529 | 41 |
| N2-IO03 | 1 | 70.14 | 0.33 | 0.99 | 0.01 | 3 | 0.28 | 0.04 | 0.14 | 0.01 | 1530 | 41 |
| N1-Ch22 | 1 | 70.75 | 0.33 | 0.70 | 0.01 | 3 | 0.33 | 0.05 | 0.17 | 0.01 | 1580 | 44 |
| A7-Ch10 | 3 | 70.36 | 0.33 | 0.53 | 0.01 | 6 | 0.39 | 0.05 | 0.09 | 0.01 | 1637 | 46 |

(0.4–2.8 wt%), they are systematically enriched in Cr_2O_3 compared to Mg-spinels in refractory inclusions.

- 3) The $\Delta^{17}\text{O}$ values of chondrule Mg-spinels differ significantly from those of Mg-spinels in refractory inclusions but are similar to those of coexisting olivine.

From these observations, we conclude that Mg-spinels in chondrules are not inherited from refractory inclusions, but instead correspond to magmatic minerals that crystallized alongside chondrule olivines. Consequently, we applied the olivine-spinel

geothermometer based on the Al–Cr distribution between the two minerals. We estimate that olivine–Mg-spinel cocrystallization occurred between 1200 and 1640 °C (mean = 1470 °C), and thus below the estimated liquidus temperature of type I carbonaceous chondrite chondrules (~1600 °C). This is consistent with models in which chondrules were heated to subliquidus temperatures for long enough to produce porphyritic textures. Furthermore, this implies relatively slow cooling rates (slower than a few hundreds of $^\circ\text{C h}^{-1}$), consistent with nonlinear or two-stage chondrule cooling paths.

Acknowledgments—Nordine Bouden is thanked for technical assistance with SIMS measurements. This research was funded by l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) through grant CASSYSS ANR-18-CE31-0010-01 (PI Johan Villeneuve). We thank Samuel Ebert and Daisuke Nagashima for helpful reviews, and Timothy Jull for editorial handling. This is CRPG contribution #2793.

Data availability statement—The data that support the findings of this study are openly available on the Ordar database: <https://doi.org/10.24396/ORDAR-100>.

Editorial Handling—Dr. A. J. Timothy Jull

REFERENCES

- Aléon, J. 2018. Closed System Oxygen Isotope Redistribution in Igneous CAIs upon Spinel Dissolution. *Earth and Planetary Science Letters* 482: 324–33.
- Allen, J. M., Grossman, L., Davis, A. M., and Hutcheon, I. D. 1978. Mineralogy, Textures and Mode of Formation of a Hibonite-Bearing Allende Inclusion (Abstract). 9th Lunar and Planetary Science Conference. pp. 1209–33.
- Barnes, S. J. and Roeder, P. L. 2001. The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. *Journal of Petrology* 42: 2279–302.
- Barosch, J., Hezel, D. C., Sawatzki, L., Halbauer, L., and Marrocchi, Y. 2020. Sectioning Effects of Porphyritic Chondrules: Implications for the PP/POP/PO Classification and Correcting Modal Abundances of Mineralogically Zoned Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 55: 993–9.
- Batanova, V. G., Thompson, J. M., Danyushevsky, L. V., Portnyagin, M. V., Garbe-Schönberg, D., Hauri, E., Kimura, J., 2019. New Olivine Reference Material for In Situ Microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research* 43: 453–73.
- Batanova, V. G., Sobolev, A. V., and Kuzmin, D. V. 2015. Trace Element Analysis of Olivine: High Precision Analytical Method for JEOL JXA-8230 Electron Probe Microanalyser. *Chemical Geology* 419: 149–57.
- Batanova, V. G., Sobolev, A. V., and Magnin, V. 2018. Trace Element Analysis by EPMA in Geosciences: Detection Limit, Precision and Accuracy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 304.
- Bodénan, J. D., Starkey, N. A., Russell, S. S., Wright, I. P., and Franchi, I. A. 2014. An Oxygen Isotope Study of Wark-Lovering Rims on Type A CAIs in Primitive Carbonaceous Chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 401: 327–36.
- Bouden, N., Villeneuve, J., Marrocchi, Y., Deloule, E., Füre, E., Gurenko, A., Piani, L., Thomassot, E., Peres, P., and Fernandes, F. 2021. Triple Oxygen Isotope Measurements by Multi-Collector Secondary Ion Mass Spectrometry. *Frontiers in Earth Science* 8: 1–9.
- Bouvier, A., Gattacceca, J., Agee, C., Grossman, J., and Metzler, K. 2017. The Meteoritical Bulletin No. 104. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 2284.
- Cailliet, C., MacPherson, G. J., and Zinner, E. K. 1993. Petrologic and Al-Mg Isotopic Clues to the Accretion of Two Refractory Inclusions onto the Leoville Parent Body: One Was Hot, the Other Wasn't. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4725–43.
- Chaumard, N. and Devouard, B. 2016. Chondrules in CK Carbonaceous Chondrites and Thermal History of the CV-CK Parent Body. *Meteoritics & Planetary Science* 51: 547–73.
- Cohen, B. A., Hewins, R. H., and Alexander, C. M. O. D. 2004. The Formation of Chondrules by Open-System Melting of Nebular Condensates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1661–75.
- Connolly, H. C. and Hewins, R. H. 1991. The Influence of Bulk Composition and Dynamic Melting Conditions on Olivine Chondrule Textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 2943–50.
- Connolly, H. C. and Hewins, R. H. 1995. Chondrules as Products of Dust Collisions with Totally Molten Droplets Within a Dust-Rich Nebular Environment: An Experimental Investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3231–46.
- Connolly, H. C. and Jones, R. H. 2016. Chondrules: The Canonical and Noncanonical Views. *Journal of Geophysical Research: Planets* 119: 2501–17.
- Connolly, H. C., Jones, B. D., and Hewins, R. H. 1998. The Flash Melting of Chondrules: An Experimental Investigation into the Melting History and Physical Nature of Chondrule Precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2725–35.
- Coogan, L. A., Saunders, A. D., and Wilson, R. N. 2014. Aluminum-in-Olivine Thermometry of Primitive Basalts: Evidence of an Anomalously Hot Mantle Source for Large Igneous Provinces. *Chemical Geology* 368: 1–10.
- Cuzzi, J. N. and Olson, D. M. 2017. Recovering 3D Particle Size Distributions from 2D Sections. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 532–45.
- Davis, A. M., Macpherson, G. J., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Sylvester, P. J., Grossman, L., Hinton, R. W. 1991. Melt Solidification and Late-Stage Evaporation in the Evolution of a FUN Inclusion from the Vigarano C3V Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 621–37.
- Desch, S. J. and Connolly, H. C. 2002. A Model of the Thermal Processing of Particles in Solar Nebula Shocks: Application to the Cooling Rates of Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 37: 183–207.
- Desch, S. J., Morris, M. A., Connolly, H. C., and Boss, A. P. 2012. The Importance of Experiments: Constraints on Chondrule Formation Models. *Meteoritics & Planetary Science* 47: 1139–56.
- Dullemond, C. P., Harsono, D., Stammler, S. M., and Johansen, A. 2016. Forming Chondrules in Impact Splashes. II. Volatile Retention. *The Astrophysical Journal* 832: 91.
- Ebel, D. S. and Grossman, L. 2000. Condensation in Dust-Enriched Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 339–66.
- Ebel, D. S., Leftwich, K., and Weisberg, M. K. 2009. Abundance and Size Distribution of Inclusions in CV3 Chondrites by X-Ray Image Analysis (Abstract #2065). 40th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Ebert, S. and Bischoff, A. 2016. Genetic Relationship Between Na-Rich Chondrules and Ca, Al-Rich Inclusions? – Formation of Na-Rich Chondrules by Melting of Refractory and Volatile Precursors in the Solar Nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 177: 182–204.

- Ebert, S., Render, J., Brennecka, G. A., Burkhardt, C., Bischoff, A., Gerber, S., and Kleine, T. 2018. Ti Isotopic Evidence for a Non-CAI Refractory Component in the Inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* 498: 257–65.
- El Goresy, A., Palme, H., Yabuki, H., Nagel, K., Herrwerth, I., and Ramdohr, P. 1984. A Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Essebi (CM2) Chondrite: Evidence for Captured Spinel-Hibonite Spherules and for an Ultra-Refractory Rimming Sequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2283–98.
- Fuchs, L. H., Olsen, E., and Jensen, K. J. 1973. Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*: 1–39.
- Gattacceca, J., Rochette, P., Lagroix, F., Mathé, P. E., and Zanda, B. 2011. Low Temperature Magnetic Transition of Chromite in Ordinary Chondrites. *Geophysical Research Letters* 38: 1–6.
- Gerber, S., Burkhardt, C., Budde, G., Metzler, K., and Kleine, T. 2017. Mixing and Transport of Dust in the Early Solar Nebula as Inferred from Titanium Isotope Variations Among Chondrules. *The Astrophysical Journal* 841: L17.
- Grossman, L. 1972. Condensation in the Primitive Solar Nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36: 597–619.
- Grossman, L. 1975. Petrography and Mineral Chemistry of Ca-Rich Inclusions in the Allende Meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39: 433–54.
- Guan, Y., Huss, G. R., Leshin, L. A., MacPherson, G. J., and McKeegan, K. D. 2006. Oxygen Isotope and ²⁶Al-²⁶Mg Systematics of Aluminum-Rich Chondrules from Unequilibrated Enstatite Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 41: 33–47.
- Hewins, R. H., Connolly, H. C., Lofgren, G. E., and Libourel, G. 2005. Experimental Constraints on Chondrule Formation. *Chondrites and the Protoplanetary Disk* 341: 1183–8.
- Hezel, D. C. and Kießwetter, R. 2010. Quantifying the Error of 2D Bulk Chondrule Analyses Using a Computer Model to Simulate Chondrules (SIMCHON). *Meteoritics & Planetary Science* 45: 555–71.
- Hezel, D. C. and Palme, H. 2007. The Conditions of Chondrule Formation, Part I: Closed System. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 4092–107.
- Ikeda, Y. 1982. Petrology of the ALH-77003 Chondrite (C3). *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 25: 34–65.
- Ikeda, Y. 1989. Petrochemical Study of the Yamato-691 Enstatite Chondrite (E3) III: Descriptions and Mineral Compositions of Chondrules. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 2: 75–108.
- Ionov, D. A. and Wood, B. J. 1992. The Oxidation State of Subcontinental Mantle: Oxygen Thermobarometry of Mantle Xenoliths from Central Asia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 111: 179–93.
- Jacquet, E. and Marrocchi, Y. 2017. Chondrule Heritage and Thermal Histories from Trace Element and Oxygen Isotope Analyses of Chondrules and Amoeboid Olivine Aggregates. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 1–23.
- Jacquet, E., Piralla, M., Kersaho, P., and Marrocchi, Y. 2021. Origin of Isolated Olivine Grains in Carbonaceous Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 56: 13–33.
- Johnson, B. C., Ciesla, F. J., Dullemond, C. P., and Melosh, H. J. 2018. Formation of Chondrules by Planetesimal Collisions. In *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes*, edited by S. Russell, H. Connolly Jr., and A. Krot, pp. 375–99. Cambridge, UK: Cambridge Planetary Science.
- Jones, R. H. 1992. On the Relationship Between Isolated and Chondrule Olivine Grains in the Carbonaceous Chondrite ALHA 77307. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 3593.
- Jones, R. H., Villeneuve, J., and Libourel, G. 2018. Thermal Histories of Chondrules: Petrologic Observations and Experimental Constraints. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, edited by S. Russell, H. Connolly, and A. Krot, pp. 57–90. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Kornacki, A. S. and Wood, J. A. 1985. Mineral Chemistry and Origin of Spinel-Rich Inclusions in the Allende CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1219–37.
- Krot, A. N. 2019. Refractory Inclusions in Carbonaceous Chondrites: Records of Early Solar System Processes. *Meteoritics & Planetary Science* 54: 1647–91.
- Krot, A. N. and Keil, K. 2002. Anorthite-Rich Chondrules in CR and CH Carbonaceous Chondrites: Genetic Link Between Calcium-Aluminum-Rich Inclusions and Ferromagnesian Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 37: 91–111.
- Krot, A. N., Nagashima, K., and Petaev, M. I. 2012. Isotopically Uniform, ¹⁶O-Depleted Calcium, Aluminum-Rich Inclusions in CH and CB Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83: 159–78.
- Krot, A. N., Nagashima, K., van Kooten, E. M. M., and Bizzarro, M. 2017. Calcium–Aluminum-Rich Inclusions Recycled During Formation of Porphyritic Chondrules from CH Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201: 185–223.
- Krot, A. N., Yurimoto, H., McKeegan, K. D., Leshin, L., Chaussidon, M., Libourel, G., Yoshitake, M., Huss, G. R., Guan, Y., and Zanda, B. 2006. Oxygen Isotopic Compositions of Chondrules: Implications for Evolution of Oxygen Isotopic Reservoirs in the Inner Solar Nebula. *Chemie Der Erde* 66: 249–76.
- Kurat, G., Hoinkes, G., and Fredriksson, K. 1975. Zoned CaAl-Rich Chondrule in Bali: New Evidence Against the Primordial Condensation Model. *Earth and Planetary Science Letters* 26: 140–4.
- Larimer, J. W. 1967. Chemical Fractionations in Meteorites—I. Condensation of the Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31: 1215–38.
- Libourel, G. and Krot, A. N. 2007. Evidence for the Presence of Planetesimal Material Among the Precursors of Magnesian Chondrules of Nebular Origin. *Earth and Planetary Science Letters* 254: 1–8.
- Libourel, G. and Portail, M. 2018. Chondrules as Direct Thermochemical Sensors of Solar Protoplanetary Disk Gas. *Science Advances* 4: 1–12.
- Lichtenberg, T., Golabek, G. J., Dullemond, C. P., Schönbachler, M., Gerya, T. V., and Meyer, M. R. 2018. Impact Splash Chondrule Formation During Planetesimal Recycling. *Icarus* 302: 27–43.
- Lofgren, G. E. 1996. A Dynamic Crystallization Model for Chondrule Melts. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, edited by R. H. Hewins, R. H. Jones, and E. R. D. Scott, pp. 187–96. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- MacPherson, G. J., Bar-Matthews, M., Tanaka, T., Olsen, E., and Lawrence, G. 1983. Refractory Inclusions in the

- Murchison Meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 823–39.
- MacPherson, G. J. and Grossman, L. 1984. “Fluffy” Type A Ca-, Al-Rich Inclusions in the Allende Meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 29–46.
- Marrocchi, Y., Euverte, R., Villeneuve, J., Batanova, V., Welsch, B., Ferrière, L., and Jacquet, E. 2019. Formation of CV Chondrules by Recycling of Amoeboid Olivine Aggregate-Like Precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247: 121–41.
- Marrocchi, Y. and Libourel, G. 2013. Sulfur and Sulfides in Chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119: 117–36.
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Batanova, V., Piani, L., and Jacquet, E. 2018. Oxygen Isotopic Diversity of Chondrule Precursors and the Nebular Origin of Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 496: 132–41.
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Jacquet, E., Piralla, M., and Chaussidon, M. 2019. Rapid Condensation of the First Solar System Solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116: 23461–6.
- Maruyama, S. and Yurimoto, H. 2003. Relationship Among O, Mg Isotopes and the Petrography of Two Spinel-Bearing Compound Chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3943–57.
- Maruyama, S., Yurimoto, H., and Sueno, S. 1999. Oxygen Isotope Evidence Regarding the Formation of Spinel-Bearing Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 169: 165–71.
- McGuire, A. V. and Hashimoto, A. 1989. Origin of Zoned Fine-Grained Inclusions in the Allende Meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 1123–33.
- Michel-Levy, M.C., Kurat, G., and Brandstätter, F. 1982. A New Calcium-Aluminate from a Refractory Inclusion in the Leoville Carbonaceous Chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* 61: 13–22.
- Morris, M. A. and Desch, S. J. 2010. Thermal Histories of Chondrules in Solar Nebula Shocks. *Astrophysical Journal* 722: 1474–94.
- Murakami, T. and Ikeda, Y. 1994. Petrology and Mineralogy of the Yamato-86751 CV3 Chondrite. *Meteoritics* 29: 397–409.
- Pilchin, A. 2010. Magnetite: The Story of the Mineral’s Formation and Stability. In *Magnetite: Structure, Properties and Applications*, edited by D. M. Angrove, pp. 1–99. New York: Nova Sciences Publishers.
- Piralla, M., Villeneuve, J., Batanova, V., Jacquet, E., and Marrocchi, Y. 2021. Conditions of Chondrule Formation in Ordinary Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 313: 295–312.
- Posner, E. S., Ganguly, J., and Hervig, R. 2016. Diffusion Kinetics of Cr in Spinel: Experimental Studies and Implications for ⁵³Mn-⁵³Cr Cosmochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 175: 20–35.
- Presnall, D. C., Dixon, S. A., Dixon, J. R., O’Donnell, T. H., Brenner, N. L., Schrock, R. L., and Dycus, D. W. 1978. Liquidus Phase Relations on the Join Diopside-Forsterite-Anorthite from 1 atm to 20 kbar: Their Bearing on the Generation and Crystallization of Basaltic Magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 66: 203–20.
- Radomsky, P. M. and Hewins, R. H. 1990. Formation Conditions of Pyroxene-Olivine and Magnesian Olivine Chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 3475–90.
- Rudraswami, N. G., Ushikubo, T., Nakashima, D., and Kita, N. T. 2011. Oxygen Isotope Systematics of Chondrules in the Allende CV3 Chondrite: High Precision Ion Microprobe Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 7596–611.
- Russell, S. S., Krot, A. N., Huss, G. R., and Keil, K. 2005. The Genetic Relationship Between Refractory Inclusions and Chondrules. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, edited by A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth, pp. 317–50. San Francisco, CA: Astronomical Society of the Pacific.
- Ruzicka, A., Floss, C., and Hutson, M. 2012. Amoeboid Olivine Aggregates (AOAs) in the Efremovka, Leoville and Vigarano (CV3) Chondrites: A Record of Condensate Evolution in the Solar Nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79: 79–105.
- Ruzicka, A., Hiyagon, H., Hutson, M., and Floss, C. 2007. Relict Olivine, Chondrule Recycling, and the Evolution of Nebular Oxygen Reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters* 257: 274–89.
- Schneider, J. M., Burkhardt, C., Marrocchi, Y., Brennecke, G. A., and Kleine, T. 2020. Early Evolution of the Solar Accretion Disk Inferred from Cr-Ti-O Isotopes in Individual Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 551: 116585.
- Schrader, D. L., Nagashima, K., Waitukaitis, S. R., Davidson, J., McCoy, T. J., Connolly, H. C., and Lauretta, D. S. 2018. The Retention of Dust in Protoplanetary Disks: Evidence from Agglomeratic Olivine Chondrules from the Outer Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223: 405–21.
- Simon, S. B., Grossman, L., Podosek, F. A., Zinner, E., and Prombo, C. A. 1994. Petrography, Composition, and Origin of Large, Chromian Spinels from the Murchison Meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 1313–34.
- Soulié, C., Libourel, G., and Tissandier, L. 2017. Olivine Dissolution in Molten Silicates: An Experimental Study with Application to Chondrule Formation. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 225–50.
- Tachibana, S. and Huss, G. R. 2005. Sulfur Isotope Composition of Putative Primary Troilite in Chondrules from Bishunpur and Semarkona. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 3075–97.
- Tenner, T. J., Kimura, M., and Kita, N. T. 2017. Oxygen Isotope Characteristics of Chondrules from the Yamato-82094 Ungrouped Carbonaceous Chondrite: Further Evidence for Common O-Isotope Environments Sampled Among Carbonaceous Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 268–94.
- Tenner, T. J., Ushikubo, T., Nakashima, D., Schrader, D. L., Weisberg, M. K., Kimura, M., and Kita, N. T. 2018. Oxygen Isotope Characteristics of Chondrules from Recent Studies by Secondary Ion Mass Spectrometry. In *Chondrules. Records of Protoplanetary Disk Processes*, edited by S. Russell, H. C. Connolly, and A. Krot, pp. 196–246. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Ushikubo, T., Kimura, M., Kita, N. T., and Valley, J. W. 2012. Primordial Oxygen Isotope Reservoirs of the Solar Nebula Recorded in Chondrules in Acfer 094 Carbonaceous Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90: 242–64.
- Ushikubo, T., Tenner, T. J., Hiyagon, H., and Kita, N. T. 2017. A Long Duration of the ¹⁶O-Rich Reservoir in the Solar Nebula, as Recorded in Fine-Grained Refractory Inclusions

- from the Least Metamorphosed Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201: 103–22.
- Villeneuve, J., Libourel, G., and Soulié, C. 2015. Relationships Between Type I and Type II Chondrules: Implications on Chondrule Formation Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160: 277–305.
- Villeneuve, J., Marrocchi, Y., and Jacquet, E. 2020. Silicon Isotopic Compositions of Chondrule Silicates in Carbonaceous Chondrites and the Formation of Primordial Solids in the Accretion Disk. *Earth and Planetary Science Letters* 542: 116318.
- Wan, Z., Coogan, L. A., and Canil, D. 2008. Experimental Calibration of Aluminum Partitioning Between Olivine and Spinel as a Geothermometer. *American Mineralogist* 93: 1142–7.
- Wark, D. A. and Lovering, J. F. 1977. Marker Event in the Early Evolution of the Solar System: Evidence from Rims on Ca-Al-Rich Inclusions in Carbonaceous Chondrites. Proceedings, 8th Lunar Science Conference. pp. 95–112.
- Whattam, S. A., Hewins, R. H., Seo, J., and Devouard, B. 2021. Refractory Inclusions as Type IA Chondrule Precursors: Constraints from Melting Experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 319: 30–55.
- Wick, M. J. and Jones, R. H. 2012. Formation Conditions of Plagioclase-Bearing Type I Chondrules in CO Chondrites: A Study of Natural Samples and Experimental Analogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 98: 140–59.
- Williams, C. D., Ushikubo, T., Bullock, E. S., Janney, P. E., Hines, R. R., Kita, N. T., Hervig, R. L. et al. 2017. Thermal and Chemical Evolution in the Early Solar System as Recorded by FUN CAIs: Part I—Petrology, Mineral Chemistry, and Isotopic Composition of Allende FUN CAI CMS-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201: 25–48.
- Yurimoto, H. and Wasson, J. T. 2002. Extremely Rapid Cooling of a Carbonaceous-Chondrite Chondrule Containing Very ^{16}O -Rich Olivine and a ^{26}Mg -excess. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 4355–63.
- Zhang, A. C., Itoh, S., Sakamoto, N., Wang, R. C., and Yurimoto, H. 2014. Origins of Al-Rich Chondrules: Clues from a Compound Al-Rich Chondrule in the Dar al Gani 978 Carbonaceous Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130: 78–92.
- Zheng, Y.-F. 1991. Calculation of Oxygen Isotope Fractionation in Metal Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 2299–307.
- Zheng, Y.-F. 1993. Calculation of Oxygen Isotope Fractionation in Anhydrous Silicate Minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 1079–91.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found in the online version of this article. Supplementary Information

Table S1. Oxygen isotopes and chemistry of Mg-spinel.

Table S2. Oxygen isotopes and chemistry of olivine.

Table S3. Bulk oxygen isotopic composition of Mg-spinel and olivine in chondrules.

Table S4. Olivine-Mg-spinel co-crystallization temperatures.

IV. Suite du projet

Bien que les spinelles de chondres ne soient pas des minéraux hérités d'inclusions réfractaires, le fait qu'ils se soient formés lors de la formation du chondre, en parallèle des olivines a son intérêt.

Si l'on s'intéresse à la chronologie de la formation des premiers objets du système solaire, on se rend compte qu'il y a un dilemme entre les chronologies absolues et relatives (cf. Introduction, partie 2.4.3) : les datations Pb-Pb montrent des âges de formation des chondres tôt dans l'histoire du système solaire et s'étendant sur 4 Ma, tandis que les âges ^{26}Al - ^{26}Mg indiquent une formation des chondres plus tardive, entre 1.5 et 4 Ma après la formation des CAIs. L'origine de ce décalage n'est pas résolue, bien que plusieurs pistes aient été proposées, telles que: (i) la distribution initiale hétérogène du ^{26}Al (Bollard et al., 2017, 2019) ; (ii) des âges Pb-Pb de chondres étant un mélange de constituants d'âges différents (Blichert-Toft et al., 2020) ; (iii) les deux chronomètres datant deux événements différents (Kita et al., 2013). De plus, les processus secondaires ayant eu lieu sur les corps parents (altération aqueuse et métamorphisme thermique) peuvent également modifier les âges des deux chronomètres (Siron et al., 2022 ; Kita et al., 2013 ; Van Orman et al., 2014 ; Lewis et al., 2019).

L'utilisation des spinelles dans les chondres est alors une approche prometteuse pour dater la formation des chondres, étant donné qu'ils se sont formés en même temps que les olivines. De plus, la faible diffusion du magnésium dans les spinelles, à la différence des phases usuellement utilisées pour les datations (mésostase et plagioclase), assure que la composition isotopique du magnésium des spinelles a été préservée lors des altérations secondaires.

Des mesures ont été ainsi réalisées sur les spinelles de chondres de mon étude, ainsi que sur des météorites d'autres types : CM (Asuka 12236 et Paris), CR (Dar Al Ghani 574 et Dhofar 1432), OC-LL (Piancaldoli et Semarkona) et R (NWA 12482).

Les résultats montrent que les datations de formation des chondres par ^{26}Al - ^{26}Mg sont plus vieux d'un million d'années qu'estimés précédemment et qu'ils s'étendent sur toute la vie du disque, et que l'âge du système solaire devrait être réévalué à 4568.5 Ma, réconciliant les chronomètres Pb-Pb et ^{26}Al - ^{26}Mg . Les résultats de cette étude ont été acceptés pour une publication dans *Icarus Letter* (Annexe A)

Introduction générale aux chapitres scientifiques

Comme précédemment évoquée, la formation des chondres est encore une question épineuse pour la compréhension de l'évolution du système solaire. Les scénarios évoqués sont nombreux, mais apportent chacun à leur manière des réponses tout en soulevant d'autres questions. Cependant, nous avons vu que les modèles de formation des chondres peuvent toutefois être séparés en deux groupes : les modèles nébulaires et les modèles planétaires. Favoriser un groupe par rapport à un autre permettra déjà une avancée substantielle dans notre compréhension de notre système solaire.

Pour cela, deux sujets distincts seront abordés. D'une part, je m'intéresserai à la signature en éléments traces des olivines de chondres. Cela s'appuie sur de récents travaux ayant proposé, sur la base des isotopes de l'oxygène, l'existence d'un lien génétique entre des olivines (dites reliques) et des inclusions réfractaires similaires aux AOAs (Marrocchi et al., 2018, 2019). En parallèle de cela, j'étudierai également le partage entre les silicates et la mésostase des chondres de certains éléments traces sensibles au redox (vanadium et chrome) pour essayer de déterminer les conditions redox de l'environnement de formation des chondres, et ainsi tracer de manière univoque le type de processus ayant formé les chondres.

Enfin, j'étudierai de nouveau les olivines reliques en étudiant les valences de certains éléments traces sensibles au redox (Ti, V et Cr). Ce faisant, je pourrais caractériser le redox de l'environnement de formation de ces minéraux spécifiques.

Chapitre 4 : Les éléments traces comme marqueurs des processus de formation des chondres

Table des matières – Chapitre 4

| | |
|---|-----|
| I. Introduction..... | 140 |
| II. Méthodologie..... | 143 |
| III. Résultats | 147 |
| III.1. Les différences entre les olivines reliques et les olivines hôtes. | 147 |
| III.2. Les différences entre les olivines hôtes et les grains d'olivine isolés..... | 155 |
| III.3. Les différences entre les olivines hôtes et les enstatites..... | 159 |
| IV. Conclusion..... | 165 |

I. Introduction

L'objectif principal de cette thèse est de tester le lien génétique potentiel entre les inclusions réfractaires et les chondres. Nous avons éprouvé ce lien lors du précédent chapitre *via* la présence de spinelles dans les chondres. Malheureusement, cette étude n'a pas permis de démontrer un quelconque lien entre les chondres et les inclusions réfractaires. Néanmoins, nous avons pu apporter plus de contraintes sur l'histoire thermique des chondres grâce à un géothermomètre utilisant le partage de l'aluminium et du chrome entre les spinelles et les olivines.

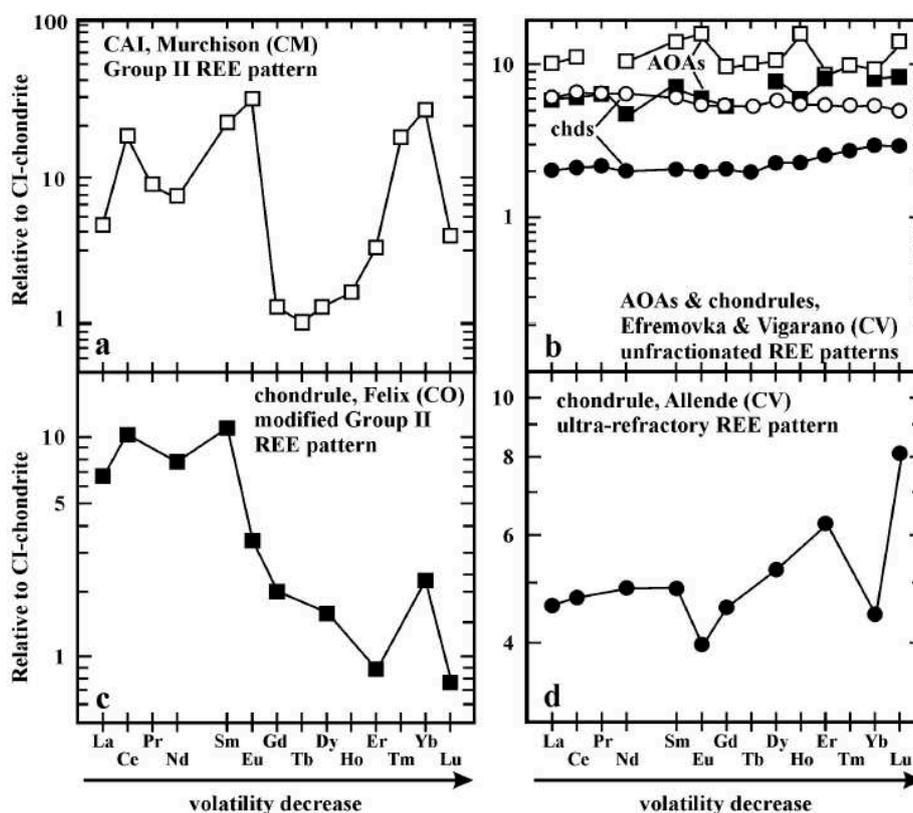


Figure 4-1: Concentrations normalisées à CI en REE dans des chondres, CAIs et AOAs au sein de chondrites carbonées. (a) Profil d'un CAI de groupe II de la chondrite Murchison (CM2). L'enrichissement global ($\sim 10 \times$ CI) est net pour les LREE, tandis qu'un appauvrissement se fait pour les REE intermédiaires. (b) Profils d'AOAs et de chondres des météorites Efremovka et Vigarano (CV3). Dans chaque cas, les profils ne sont pas fractionnés et sont enrichis par rapport aux CI. (c) et (d) présentent des profils fractionnés de REE dans des chondres de différentes météorites (Felix - CO3.3 et Allende - CV3). (Russell et al., 2005)

Un autre outil à notre disposition se trouve dans certains éléments traces, et notamment les Terres Rares (REE - Rare Earth Element). L'intérêt d'étudier les REE est qu'ils présentent des fractionnements très spécifiques dans les CAIs et les AOAs. Dans le

premier cas, les REE sont globalement fortement enrichis par rapport aux CI ($\sim 10 \times$ CI; Figure 4-1 a ; Russell et al., 2005) mais présentent d'importants appauvrissements dans certains éléments (du gadolinium -Gd- à l'erbium -Er- ; Figure 4-1 a). Dans le cas des AOAs, les profils de REE sont majoritairement plats, malgré un léger appauvrissement en europium (Eu). L'enrichissement de tous les éléments par rapport aux CI est relativement important dans le cas des mesures réalisées uniquement sur les inclusions réfractaires séparées du reste de la météorite (6 à $10 \times$ CI, Figure 4-1 b ; Russell et al., 2005). Il est cependant intéressant de noter que des mesures *in-situ* indiquent les mêmes tendances mais dans des proportions moindres, avec des concentrations inférieures aux CI (comprises entre 0.1 et $1 \times$ CI, Figure 4-2 ; Ruzicka et al., 2012).

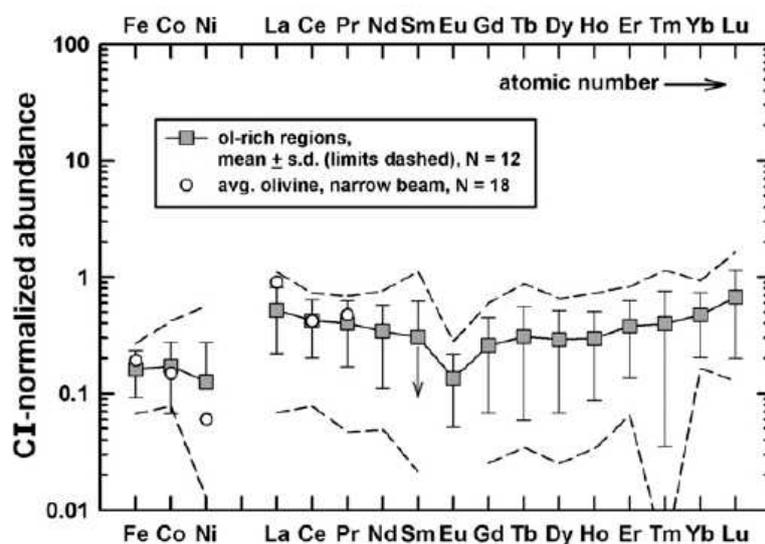


Figure 4-2 : Concentration en sidérophiles et en REE dans une région riche en olivine d'un AOA. Bien que le profil en REE soit relativement plat, les concentrations sont inférieures à CI. (Ruzicka et al., 2012)

Nous avons déjà évoqué précédemment que certaines olivines des chondres sont considérées comme des reliques du fait de leurs compositions isotopiques singulières (Ushikubo et al., 2012). Grâce à des analyses pétrographiques et chimiques, il a été proposé que ces olivines soient héritées d'inclusions réfractaires similaires aux AOAs (Figure 4-3 ; Marrocchi et al., 2018, 2019). D'autres études ont également proposé la présence de précurseurs similaires aux inclusions réfractaires via la présence de CAIs et d'AOAs visibles dans certains chondres (Aléon and Bourrot-Denise, 2008; Krot et al., 2009; Yurimoto and Wasson, 2002), dans des chondres alumineux (Russell et al., 2000; Krot and Keil, 2002) et grâce à des mesures des concentrations de terres rares (Jacquet & Marrocchi, 2017; Misawa & Nakamura, 1988 ; Kennedy et al., 1993).

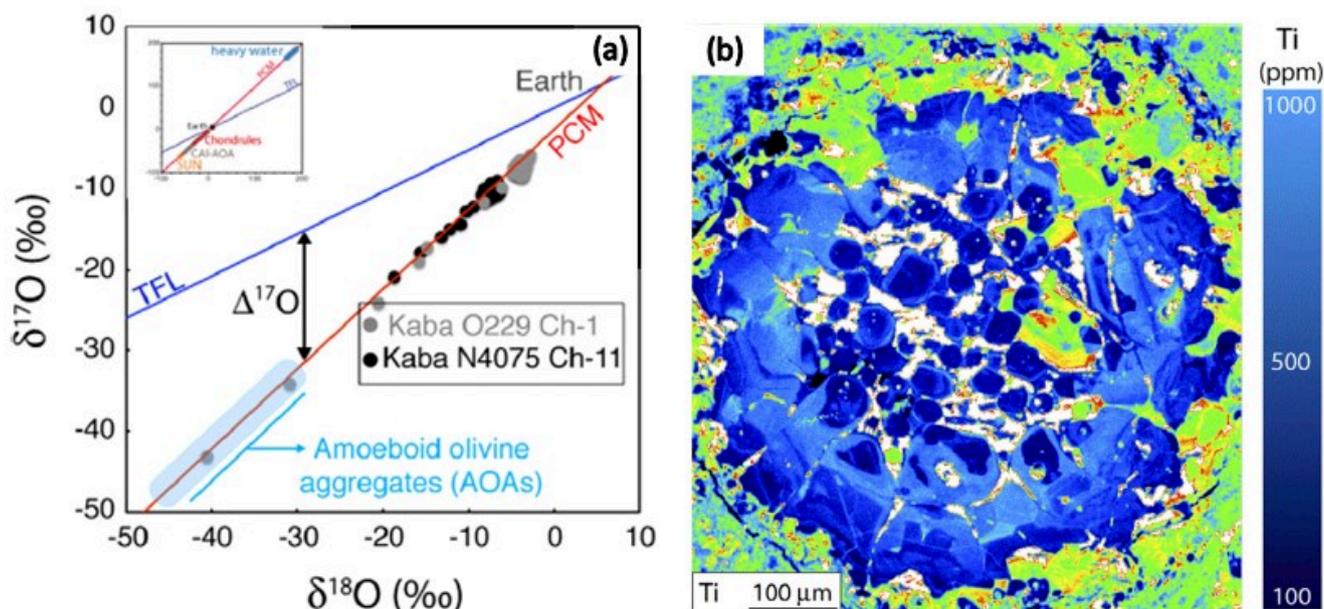


Figure 4-3 : (a) Diagramme des trois isotopes de l'oxygène pour deux chondres de Kaba (CV3). Chaque chondre possède des grains d'olivines avec des signatures en isotopes de l'oxygène présentant des variations de plus de 40 ‰, jusqu'à des valeurs similaires aux AOAs (zone bleutée). (b) Image en rayons X indiquant la distribution dans le chondre Ch-11 de Kaba, révélant plusieurs structures internes au sein du chondre, notamment des olivines de cœur pauvres en Ti étant des reliques.

L'objectif de cette étude est alors de tester le lien génétique entre les inclusions réfractaires et les chondres en utilisant des analyses *in-situ* à haute résolution des éléments traces. Ainsi, si les olivines reliques repérées isotopiquement dans les chondres sont héritées d'inclusions réfractaires, les analyses des REE devraient mettre en évidence un tel héritage via des fractionnements en REE similaires aux inclusions réfractaires. Au contraire, des olivines issues de processus de cristallisation (*i.e.* lors de l'évènement de formation du chondre) devraient présenter des fractionnements en REE inconciliables avec les inclusions réfractaires, avec un fractionnement important des terres rares légères par rapport aux lourdes.

II. Méthodologie

Afin de réaliser cette étude, il a fallu dans un premier temps repérer les chondres contenant des olivines reliques. Pour cela, j'ai cherché dans les différentes sections de météorites à ma disposition (Allende et NWA 10235) des chondres de type I - PO ayant des textures similaires aux chondres de la littérature. Ces chondres devaient présenter de multiples grains d'olivines en leur centre, et des surcroissances d'olivines épitaxiales sur leur pourtour (Figure 4-3 ; Marrocchi et al., 2018, 2019). Une fois ces chondres repérés, j'ai alors réalisé des cartographies en cathodoluminescence (CL, Chapitre 2 partie II.1.4) afin de mettre en valeur des différences de textures liées à des variations de concentrations en éléments traces (Figure 4-4). Pour les chondres présentant ces variations, j'ai ensuite effectué des mesures des isotopes de l'oxygène à la sonde ionique afin de mettre en évidence les grains d'olivines reliques au sein des chondres.

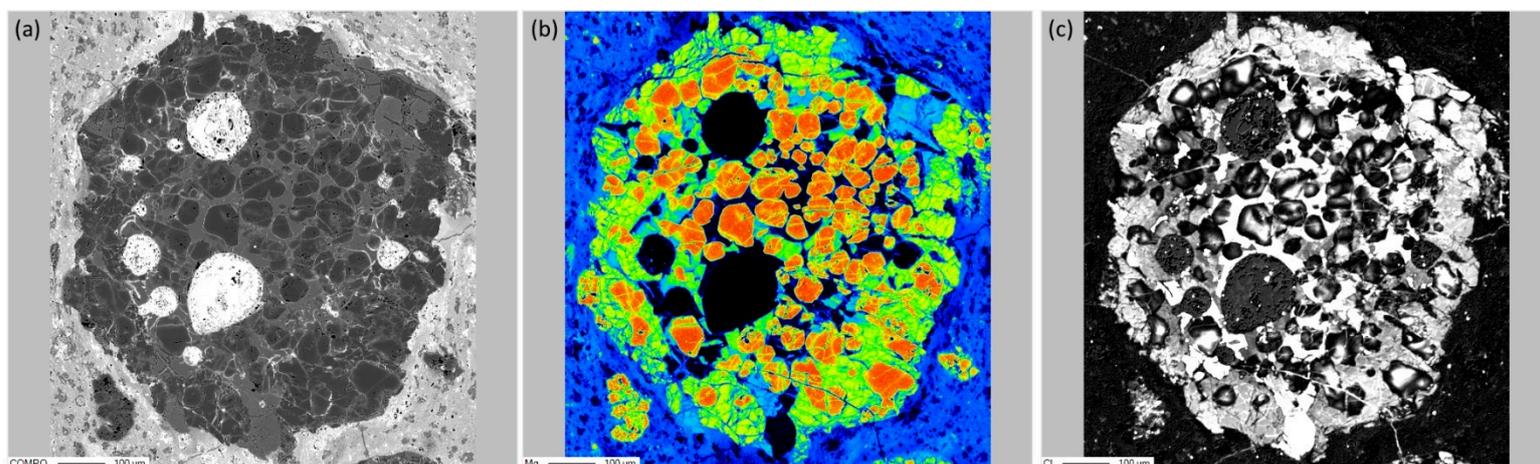


Figure 4-4 : Images du chondre NWA 10235-02 / Ch45 (a) en électrons rétrodiffusés, (b) de la distribution du Mg, mettant en évidence les olivines (~orange) et les enstatites (~vert), et (c) en CL, mettant en évidence des olivines automorphes pauvres en traces, tandis que d'autres présentent des variations de textures.

J'ai ainsi caractérisé isotopiquement 15 chondres, et 9 d'entre eux contiennent des olivines reliques. J'ai également utilisé pour la suite de l'étude le chondre de NWA 5958 / Ch-1 déjà caractérisé chimiquement et isotopiquement (Marrocchi et al., 2018). Au total, j'ai à ma disposition 47 mesures isotopiques d'olivines reliques, et 301 d'olivines hôtes. Certains chondres contiennent des olivines reliques avec de remarquables enrichissements en ^{16}O (Figure 4-5). Toutefois, 2 chondres parmi les 10

contenant des olivines reliques ont été conservés pour des mesures ultérieures de XANES (voir Chapitre 5).

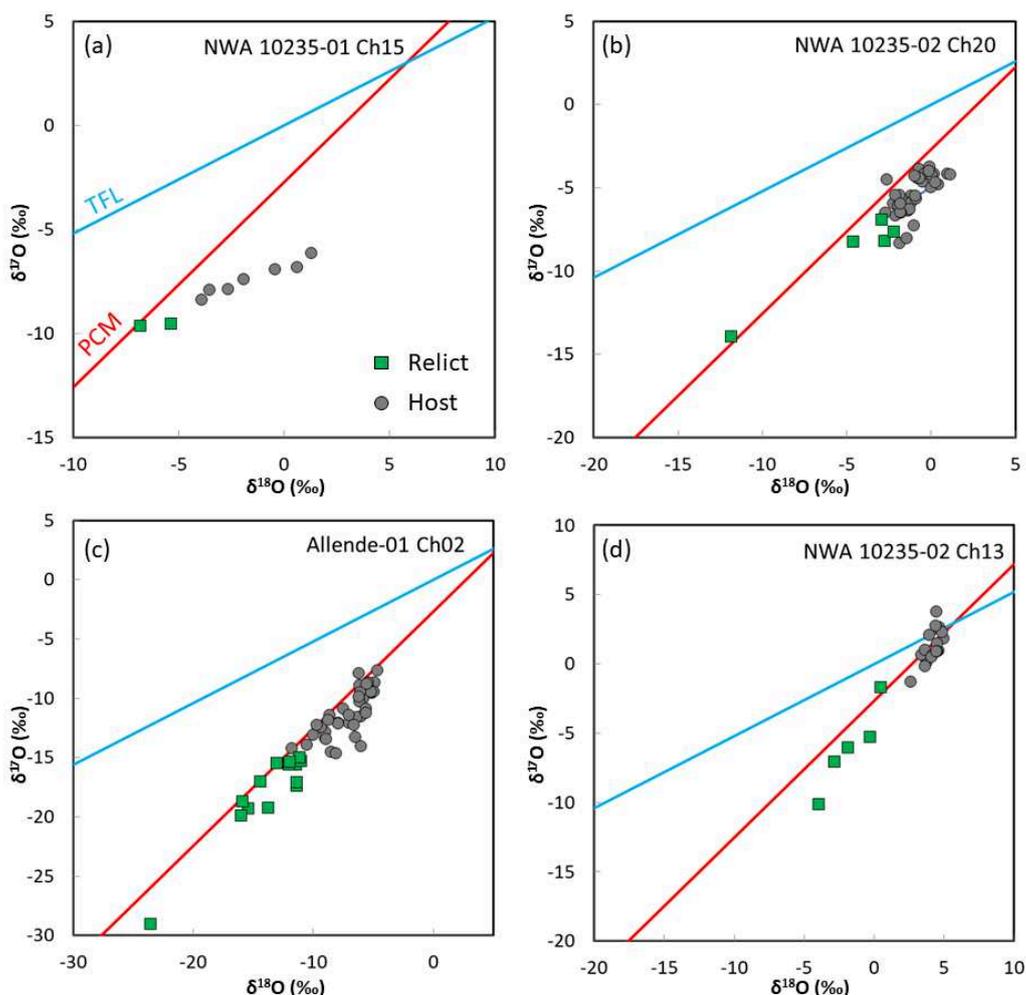
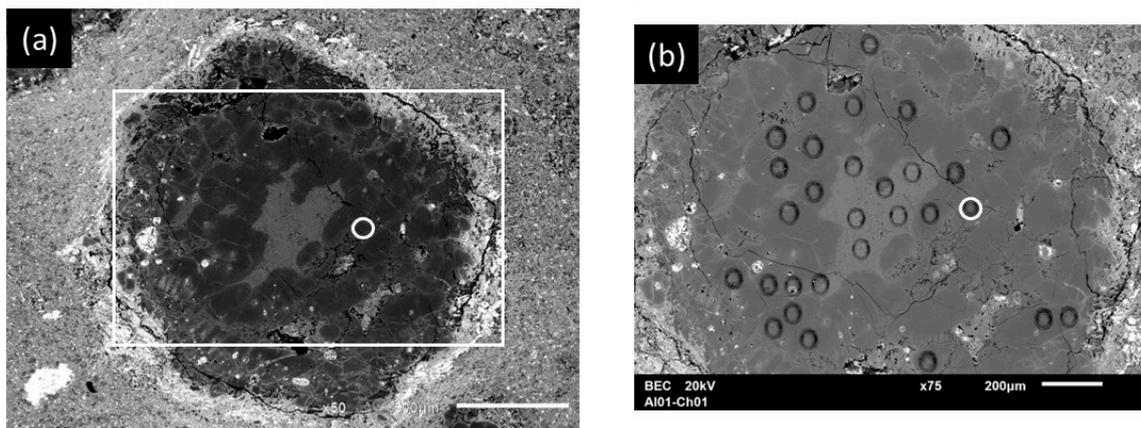


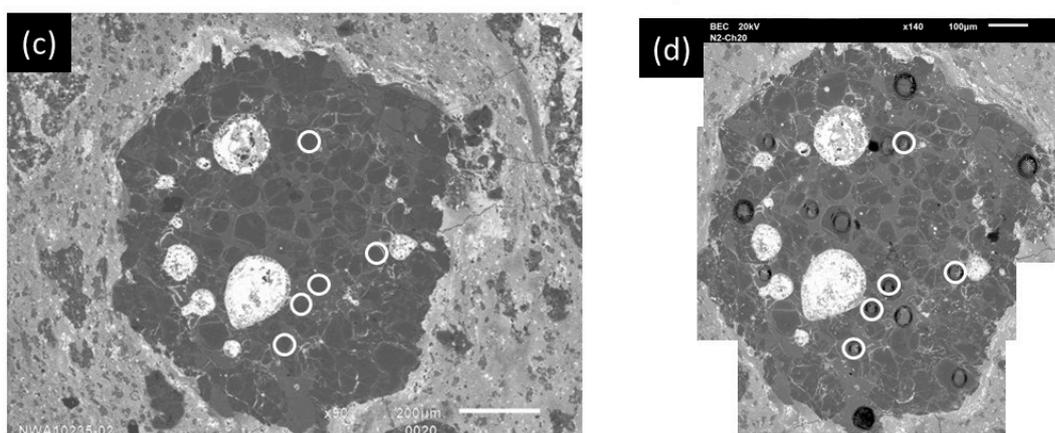
Figure 4-5 : Diagramme des trois isotopes de l'oxygène pour 4 chondres parmi ceux étudiés au cours de cette thèse : (a) NWA 10235-01 Ch15, (b) NWA 10235-02 Ch20, (c) Allende-01 Ch02 et (d) NWA 10235-02 Ch13. La droite de fractionnement terrestre (TFL) est en cyan, et la PCM en rouge. Pour chaque chondre, les olivines reliques sont en carré vert tandis que les hôtes sont en rond gris. Le chondre NWA 10235-01 Ch15 semble présenter des fractionnements dépendant de la masse (formant une droite parallèle à la TFL), sous-entendant une formation potentiellement différente des autres chondres. Les chondres Allende-01 Ch02 et NWA 10235-02 Ch13 (c et d) contiennent des olivines reliques présentant d'importants fractionnements indépendants de la masse. De ce fait, ces chondres n'ont pas été analysés au LA-ICP-MS, mais préservés pour les analyses XANES.

Ainsi, avec les 8 chondres restants, j'ai effectué des mesures de spectrométrie de masse par ablation laser dans les olivines reliques présentes, les olivines hôtes, ainsi que dans les cristaux d'enstatite et dans la mésostase (Figure 4-6). Suite à la réduction des données, j'ai finalement à ma disposition des informations dans 6 chondres contenant des olivines reliques et hôtes.

Allende-01 / Ch01



NWA 10235-02 / Ch20



NWA 5958 / Ch1

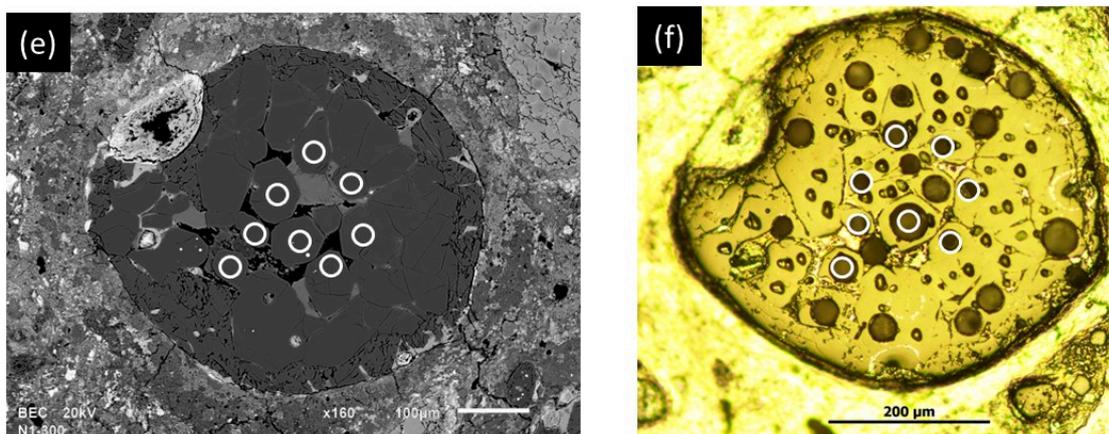


Figure 4-6 : (a-e) Images en électrons rétrodiffusés et (f) au microscope optique de chondres contenant des olivines reliques (repérées par des cercles blancs). (a-b) Chondre Ch01 de Allende-01. L'encadré blanc en (a) délimite l'image de (b). (c-d) Chondre Ch20 de NWA 10235-02. (e-f) Chondre Ch1 de NWA 5958. (b, d et f) Les différents trous d'ablation laser sont visibles sur ces images, à la fois dans les olivines reliques mais également dans les autres phases disponibles à chaque fois. (f) En plus des trous d'ablation laser, de plus petits trous sont visibles. Ils correspondent aux ablations réalisées lors des mesures des isotopes de l'oxygène à la sonde ionique.

Au cours de cette étude, j'ai également voulu en plus tester le lien potentiel entre les chondres et les olivines isolées. J'ai ainsi effectué des mesures dans 5 IOG supplémentaires (Figure 4-7).

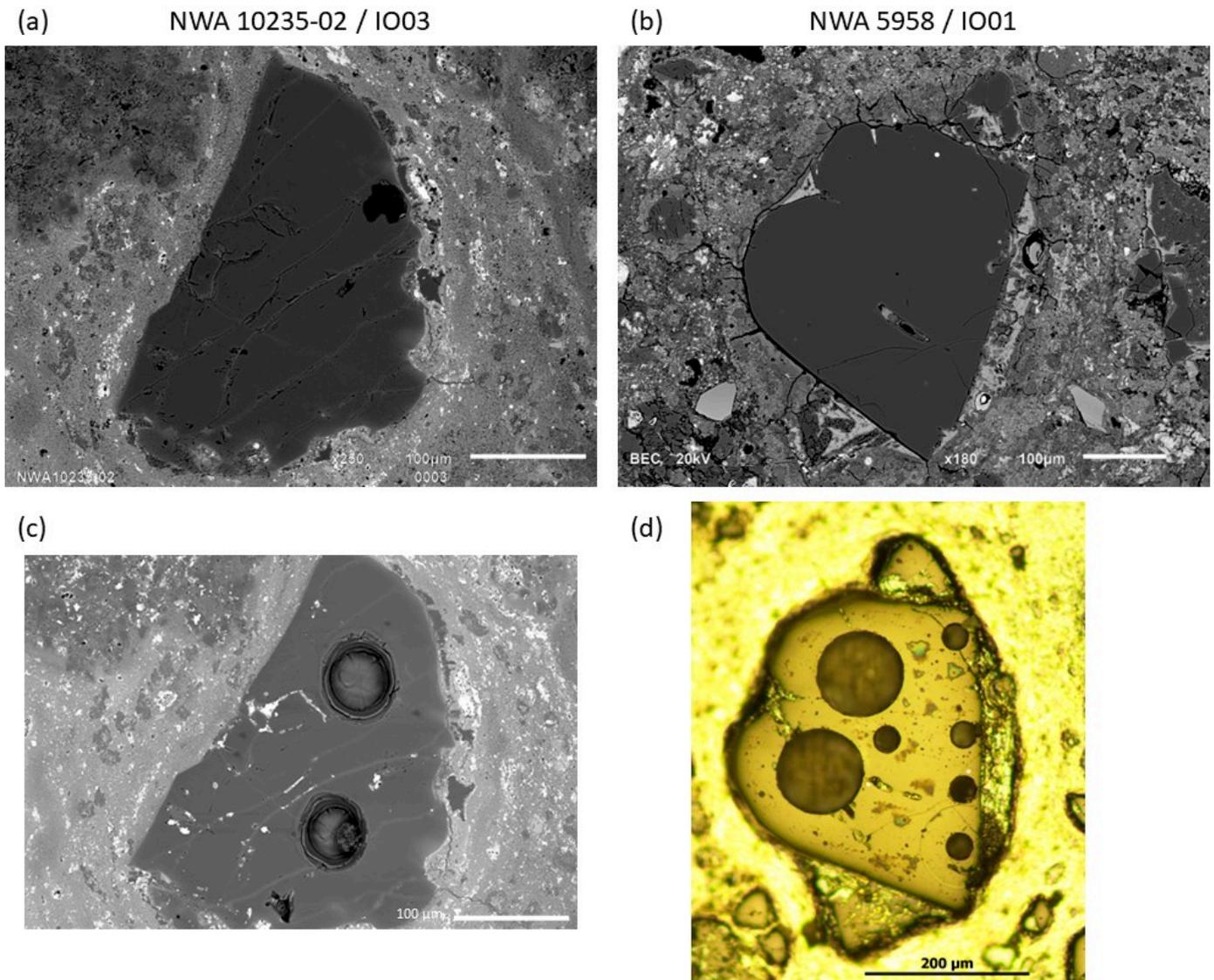


Figure 4-7 : Images en électrons rétrodiffusés (a-c) et en optique (d) de deux IOGs : (a et c) NWA 10235-02 / IO03 et (b et d) NWA 5958 / IO01. (c-d) Images réalisées après les mesures d'ablation laser dont les trous sont visibles. Deux tailles de faisceau sont observables sur (d) car des différences de textures sont visibles entre la bordure de l'IOG et son centre (voir la figure 4-F de Jacquet et al. (2021)).

III. Résultats

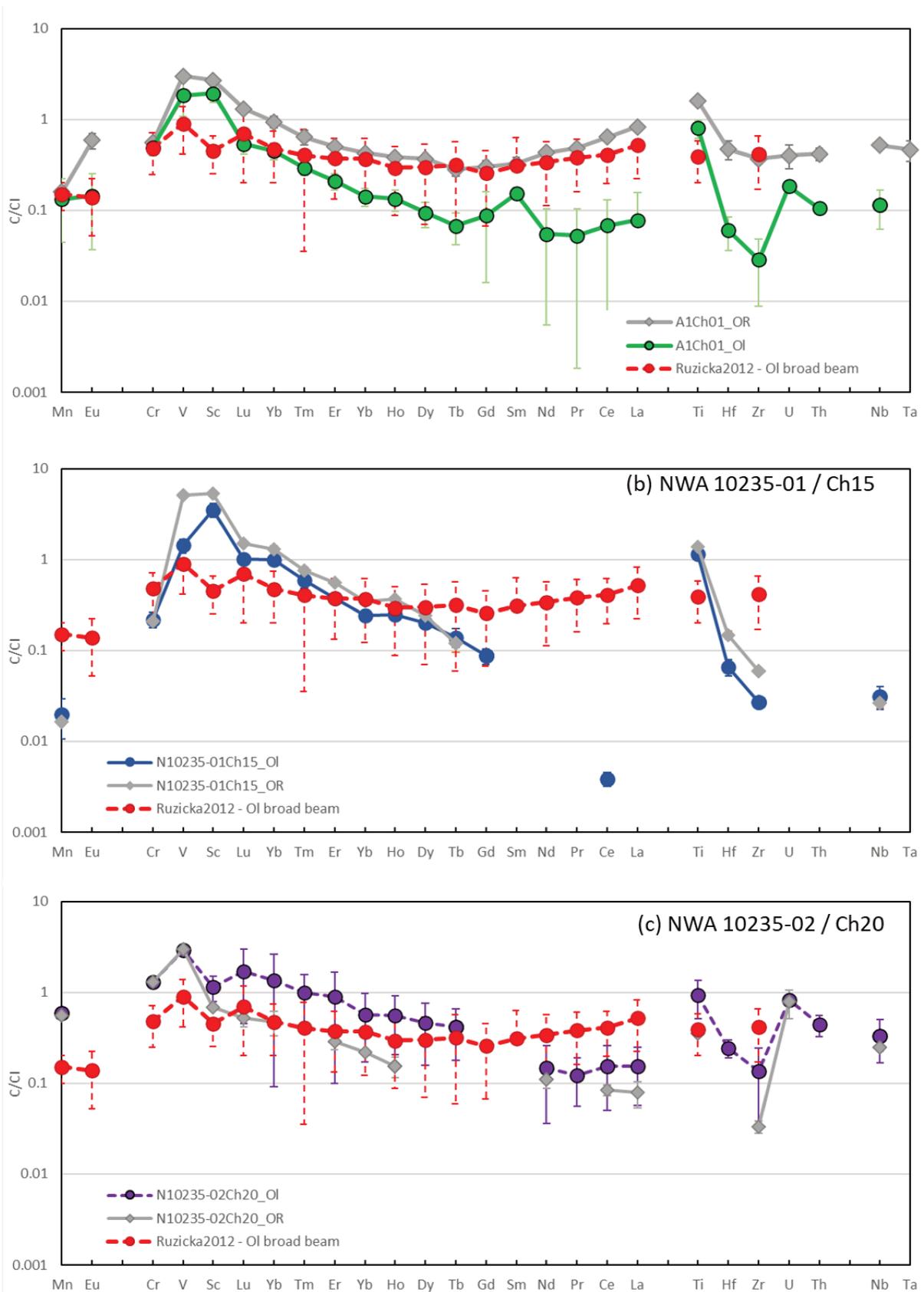
Étant donné que les mesures par spectrométrie de masse par ablation laser représentent la majeure partie des mesures réalisées au cours de cette thèse, et ce dans le cadre de deux projets différents (ce chapitre et le suivant), le volume de données obtenu est relativement important. Ainsi, l'intégralité des tables de résultats est disponible en annexes, de même que les graphiques associés (Annexes B et C). Dans le contexte de ce chapitre, je vais présenter mes résultats en les axant selon plusieurs questions spécifiques.

III.1. Les différences entre les olivines reliques et les olivines hôtes.

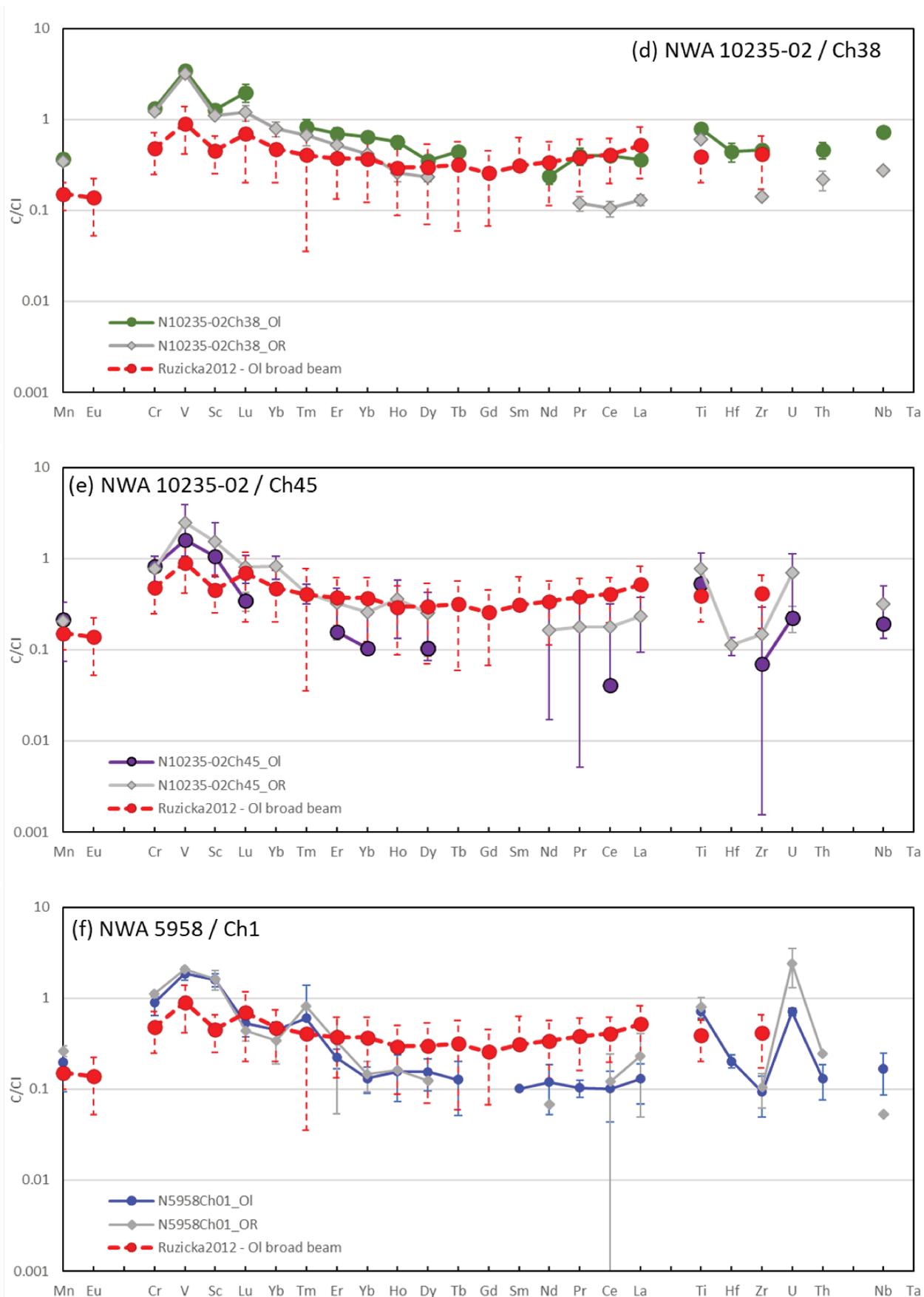
Le premier objectif de cette étude est de tester l'existence de différences entre les *olivines reliques*, pauvres en éléments mineurs et en isotopes lourds de l'oxygène, et les *olivines hôtes*, plus riches en éléments mineurs et dont la composition en isotopes de l'oxygène est enrichie en isotopes lourds, vers des valeurs plus typiques pour les chondres. Dans le cas où les olivines reliques seraient issues d'inclusions réfractaires similaires aux AOA, elles devraient refléter des compositions en REE similaires à ces derniers, sans enrichissements particuliers quel que soit l'élément considéré. Au contraire, si les reliques ne sont pas héritées d'olivines d'AOAs, elles devraient présenter des teneurs en REE relativement fractionnées, comme les olivines hôtes.

Les résultats des mesures des éléments traces pour les deux générations d'olivines sont présentés dans des diagrammes rangeant les éléments en fonction de leurs valences (du 2+ à 5+) et pour des compatibilité croissantes. Ce faisant, on peut étudier des éléments ayant à la fois des comportements et des rayons ioniques proches. Les résultats pour les six chondres ayant des olivines reliques sont présentés en figure 4-8. Les teneurs d'un AOA mesurées à la sonde ionique sont systématiquement indiquées à titre de comparaison pour chaque chondre (tracé rouge en pointillé ; Ruzicka et al. (2012)).

Chapitre 4 : Les éléments traces comme marqueurs des processus de formation des chondres



Chapitre 4 : Les éléments traces comme marqueurs des processus de formation des chondres



Chapitre 4 : Les éléments traces comme marqueurs des processus de formation des chondres

Figure 4-8 : Concentrations en éléments mineurs et traces normalisées à CI dans les olivines reliques (losanges gris) et hôtes (ronds colorés) dans les différents chondres ayant été mesurés. Les éléments sont triés en fonction de leur valence et compatibilité croissante. Pour chaque chondre, le profil en éléments traces des AOAs obtenus par Ruzicka et al. (2012) est indiqué à titre de comparaison (pointillés rouges). Bien que chaque chondre présente des profils différents, seulement le chondre Allende-01 / h 01 en (a) présente un profil d'olivine relique significativement différent des hôtes.

Parmi ces six chondres, les graphiques de la Figure 4-8 (b-f) ne présentent aucune différence entre les olivines reliques et les olivines hôtes, les deux tracés se superposant à chaque fois. Le chondre NWA 10235-02 / Ch45 (Figure 4-8 e) pourrait présenter des différences entre les deux générations d'olivines. Cependant, le peu de mesures pour les LREE rend difficile une interprétation rigoureuse. Finalement, c'est uniquement le chondre Allende-01 / Ch01 (Figure 4-8 a) qui présente une différence significative entre les olivines hôtes et l'unique point d'olivine relique présent. Cette dernière montre un spectre remarquablement similaire à la référence d'AOA de Ruzicka et al. (2012).

Sur la base de ces résultats, il est difficile de conclure catégoriquement que les olivines reliques possèdent des concentrations en REE différentes des olivines hôtes, malgré la présence du chondre Allende-01 / Ch01. On peut toutefois s'essayer à proposer des justifications à ces résultats :

- Les précurseurs des chondres ne correspondraient pas aux AOAs. Dans ce cas, cela implique que les précurseurs (i) aient eu une composition isotopique en oxygène similaire aux AOAs, (ii) aient été composés principalement d'olivine et (iii) soient porteurs d'anomalies synthétiques en ^{50}Ti et ^{54}Cr (Schneider et al., 2020). Un tel objet n'a jamais été décrit jusqu'à présent, ce qui rend cette interprétation relativement peu probable. Au contraire, les données pétrographiques et géochimiques montrent que les AOAs présentent ces trois caractéristiques importantes. De plus, les olivines des AOAs possèdent un profil plat en REE avec un très faible enrichissement par rapport à CI. Si le fait de retrouver ce genre de signature dans les olivines reliques ne démontre pas sans ambiguïté que les AOAs sont les précurseurs des chondres mais cela ne représente pas un obstacle majeur à ce modèle. Le plus probable est que les chondres porphyriques de type I résultent du recyclage d'AOAs. La présence d'anomalies nucléosynthétiques dans les AOAs et ces chondres représente toujours une contrainte majeure à ce titre.

- Une diffusion des éléments chimiques lors de la formation du chondre : les concentrations en REE des deux générations d'olivines auraient alors été uniformisées, tout en laissant intactes les compositions isotopiques en oxygène. Cela paraît cependant difficile de concilier ces deux points, étant donné que les vitesses de diffusion des REE sont proches de celles du titane et de l'oxygène. Si l'on considère une température de l'ordre de 1200 °C lors de la formation du chondre, la vitesse de diffusion des REE dans l'olivine est seulement un ordre de grandeur plus élevée que celle de l'oxygène et de titane ($\log(D) \sim -19.3 \text{ m}^2/\text{s}$ pour les REE vs $-20.5 \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'oxygène et le titane ; Figure 4-9, Cherniak & Liang, 2014, 2014 ; Chakraborty, 2010). En prenant en compte ces vitesses de diffusion, on ne peut pas non plus argumenter en ce sens pour expliquer la similarité en REE des deux générations d'olivines.

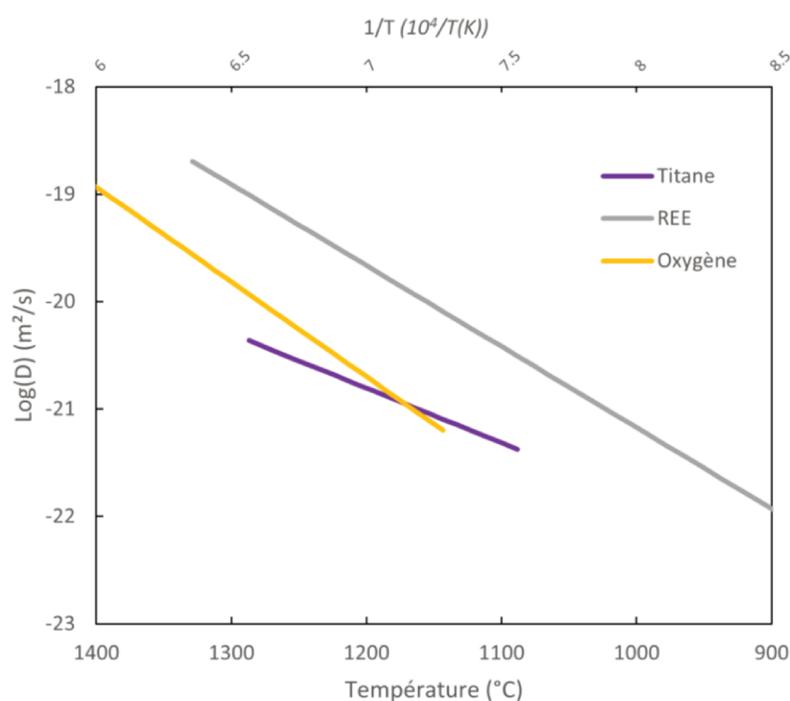


Figure 4-9 : Diffusion du titane, de l'oxygène et des REE dans l'olivine en fonction de la température. Sources : Ti - Cherniak & Liang, 2014; O - Chakraborty, 2010; REE - Cherniak, 2010.

- Les olivines ne seraient pas totalement homogènes : une idée serait que les olivines des chondres PO ne seraient pas des cristaux purs d'olivine, mais contiendraient également des inclusions vitreuses résultant du piégeage d'un silicate fondu lors du refroidissement du chondre. Des expériences

essayant de reproduire les textures des chondres avec différentes vitesses de refroidissement ont démontré que des profils de REE relativement plats pouvaient être reproduits en incorporant de très faibles fractions (< 1 %) de liquide réfractaire dans des olivines formées lentement, fortement fractionnées en LREE (Figure 4-10 ; Kennedy et al., 1993). Dans ce cas, les concentrations relevées pour les olivines reliques ne seraient qu'une contamination de ce liquide réfractaire, incorporé lors de la formation des olivines.

Une opportunité pour vérifier cela serait d'effectuer des mesures complémentaires avant l'ablation laser, par exemple via des découpes FIB (Faisceau d'Ion Focalisé) au sein de la relique afin d'avoir une information supplémentaire sur la profondeur. On peut alors penser à des observations au microscope électronique à transmission (TEM) qui permettraient de voir ces inclusions, non visibles au MEB.

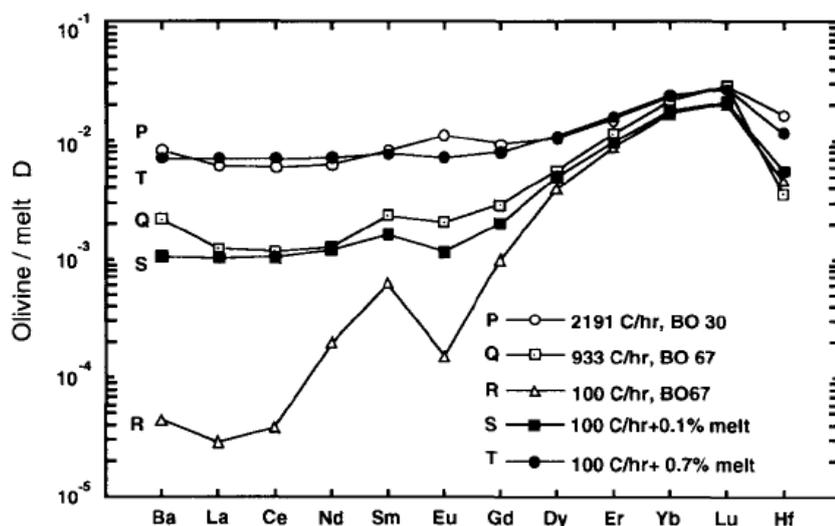


Figure 4-10 : Coefficient de partage olivine / liquide silicaté pour différentes expériences de cristallisation dynamique, avec des vitesses de refroidissement variables. Les profils S et T sont calculés en incorporant respectivement 0.1 et 0.7 % de liquide silicaté au profil R, reproduisant alors les profils Q et P ayant des vitesses de refroidissement plus importantes. (Kennedy et al., 1993)

- La dernière hypothèse serait que l'on n'a pas encore la précision analytique pour mesurer les REE dans les olivines de chondres. La taille du faisceau d'ablation serait trop importante par rapport aux limites de détections désirées et à la taille des olivines reliques, faisant qu'on échantillonnerait (presque) systématiquement l'olivine hôte avec la relique. Pour pallier ce problème, il faudrait au préalable des ablations avoir des images à haute précision et à fort courant (Figure 1-26 ; Batanova et al., 2015 ; Marrocchi et

al. 2018, 2019) ou bien des images XRF (Figure 2-25), permettant de délimiter les reliques. L'inconvénient de ces images est qu'elles sont soit chronophages (une image en CL à fort courant peut prendre jusqu'à 24 heures), soit difficiles à mettre en œuvre (les images XRF ont été réalisées lors des mesures XANES dans un synchrotron, nécessitant l'acceptation d'un projet compétitif). S'en suivrait alors le problème de la taille du faisceau, qui ne peut être réduite de trop si l'on veut conserver des limites de détection relativement basses. Du développement analytique serait alors nécessaire pour pallier à ce problème en développant un système d'analyses plus performant.

J'ai également voulu tester les différences pouvant exister entre les olivines luminescentes/non-luminescentes, sans qu'elles soient qualifiées de reliques/hôtes par les isotopes de l'oxygène. Un chondre en particulier sied à ce projet, NWA 5958 / N1-07, car il présente de petits grains d'olivines pauvres en éléments traces (ne luminescent pas) en son centre, ainsi que des surcroissances luminesçant fortement, avec des zonations (Figure 4-11). Ce chondre est, en considérant sa texture, très proche du chondre NWA 5958 / Ch1 étudié par Marrocchi et al. (2018) (Figure 1-26). Cependant, ce chondre est parfaitement homogène isotopiquement, sans aucun enrichissement en ^{16}O . Ainsi, j'ai uniquement étudié avec ce chondre les différences entre deux types d'olivines en fonction de leur luminescence.

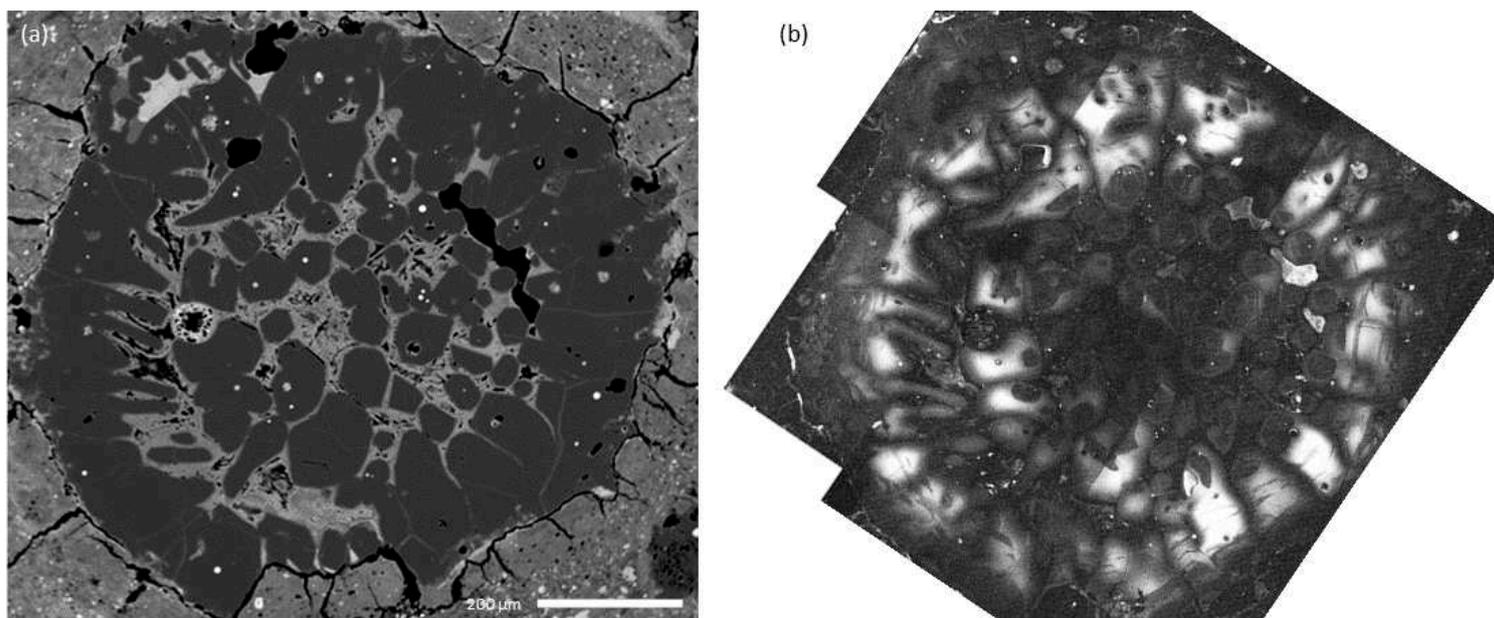


Figure 4-11 : Images de NWA 5958 / N1-07 (a) en électrons rétrodiffusés et (b) en cathodoluminescence. Comme le chondre NWA 5958 / Ch1 de Marrocchi et al. (2018), ce chondre présente des variations de textures en CL pouvant être interprétées comme différentes générations d'olivines.

Théoriquement, puisque les REE sont des activateurs de la CL, les zones sombres sur la Figure 4-11 (b) devraient être pauvres en REE tandis que les zones plus claires devraient en être enrichies. Les résultats de spectrométrie de masse ne montrent cependant aucune différence entre les deux types d'olivines (Figure 4-12).

Similairement aux hypothèses pour les différences entre olivines reliques et hôtes, on peut penser que le faisceau du laser ait ablaté les deux générations d'olivines lors des mesures, mélangeant les signaux. Une autre idée, directement liée au phénomène de cathodoluminescence, peut cependant être évoquée : la présence d'éléments inhibiteurs dans les olivines de cœur. Communément, cela correspond à la présence de fer ou de cobalt réduit (*i.e.* Fe^{2+} et Co^{2+}), pouvant sous-entendre un environnement de formation des cœurs plus réduit que les excroissances. On peut ainsi proposer une première génération d'olivine qui aura été recyclée dans un environnement enrichi en poussière, provoquant des fO_2 nettement plus oxydantes. Cependant, cet enrichissement devrait se faire sans modification des propriétés isotopiques du milieu.

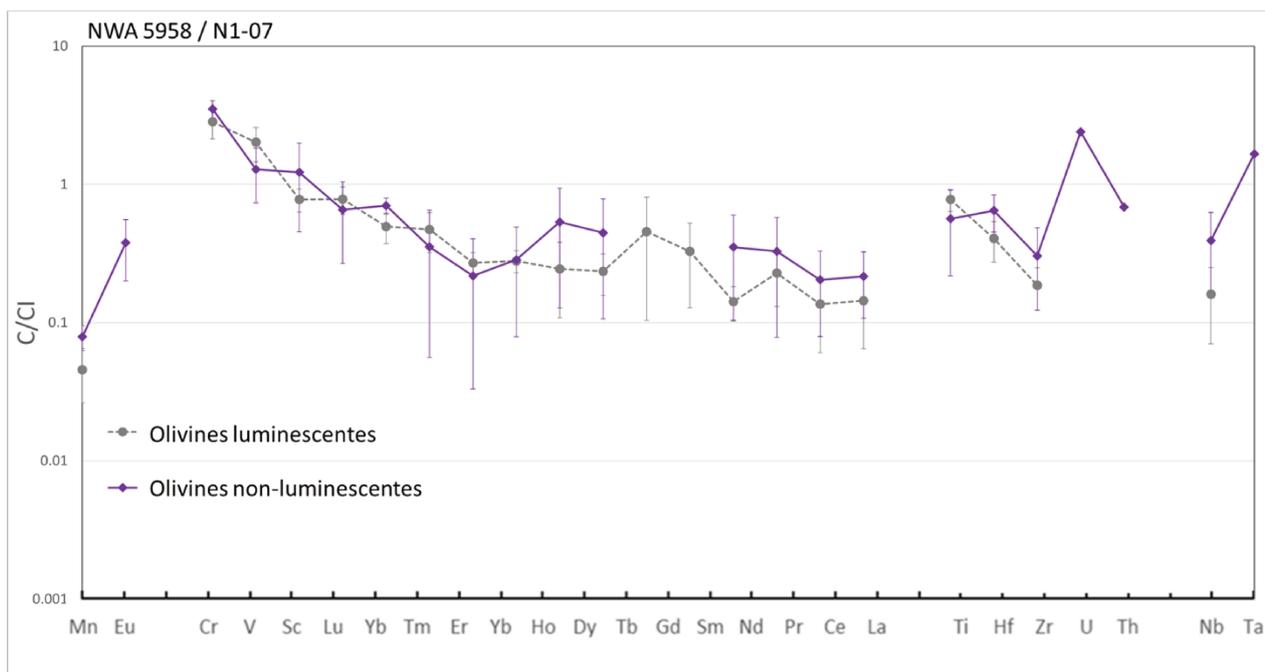


Figure 4-12 : Concentrations en éléments mineurs et traces normalisées à CI dans les olivines luminescentes (pointillés gris) et non luminescentes (tracé violet) du chondre NWA 5958 / N1-07. Les éléments sont triés en fonction de leur valence et compatibilité croissante.

III.2. Les différences entre les olivines hôtes et les grains d'olivine isolés

Le deuxième objectif de cette étude a été d'étudier les grains d'olivine isolés (IOG) parfois présents dans les sections. La plupart d'entre eux sont des grains automorphes arrondis, avec souvent de l'enstatite sur le pourtour (Figure 4-13). Bien que la plupart des IOGs fassent quelques centaines de microns de diamètre, certains peuvent avoir une taille allant jusqu'à quelques dizaines de microns dans leur plus petit côté, rendant les analyses par ablation laser parfois ardues.

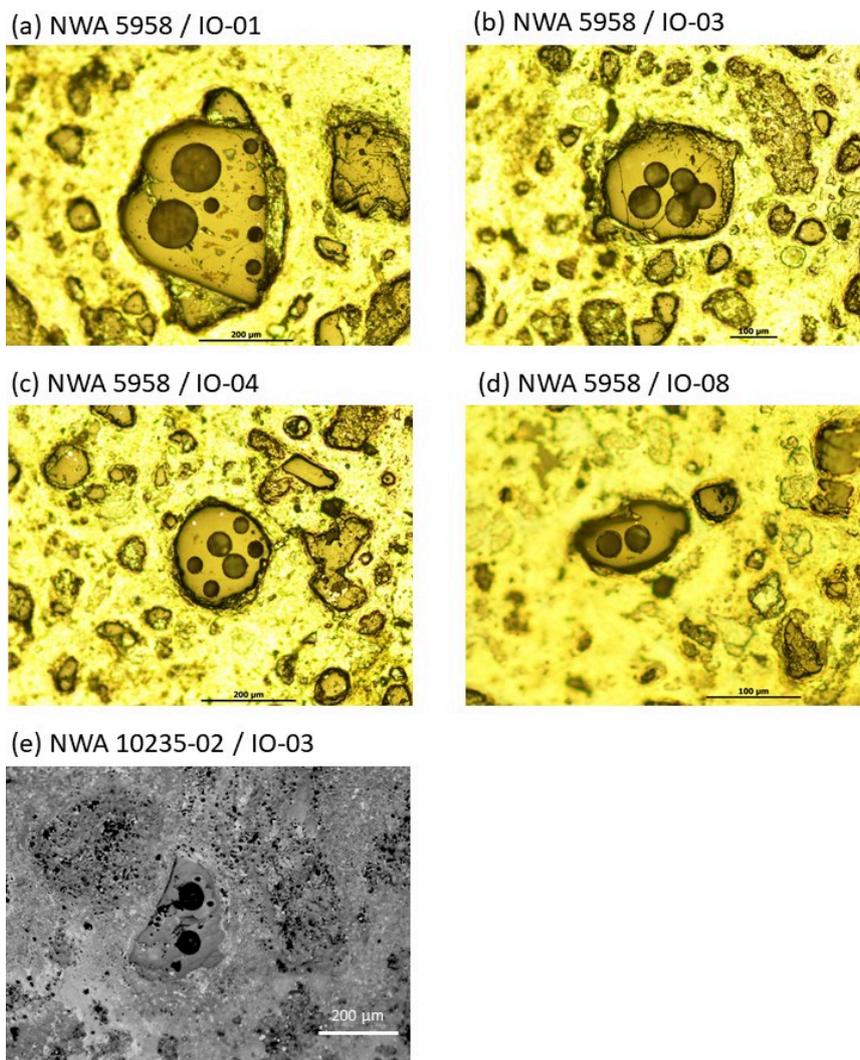


Figure 4-13 : Photographies optiques des IOGs étudiées après les analyses d'ablation laser. L'IOG NWA 5958 / IO-01 (a) a été précédemment étudié par Jacquet et al. (2021) en CL (leur Figure 4F, l'IOG étant nommé IO21), montrant une zonation sur la bordure que nous avons essayé d'analyser.

Parmi les différentes sections à ma disposition et suite à la réduction des données, j'ai des résultats pour 5 différents IOG : un dans la section NWA 10235-02 et les quatre autres dans NWA 5958.

Dans la section NWA 10235-02, les mesures du grain IO03 indiquent de très faibles concentrations en LREE, en dessous des limites de détection (Figure 4-7, a et c, Figure 4-14, a). Cependant, si l'on se réfère à uniquement au cérium pour les LREE, ce grain présenterait un relativement fort fractionnement en LREE par rapport au HREE. En comparant cet IOG avec la moyenne des 51 olivines analysées dans cette météorite, l'IOG est plus appauvri en LREE que les olivines de chondre.

Similairement, les grains analysés dans NWA 5958 sont fortement appauvris en LREE, souvent en dessous des limites de détection (Figure 4-14, b). Cependant, en prenant cependant en compte les quelques LREE détectées, on retrouve la même tendance que dans l'IOG de NWA 10235-02, i.e. un fractionnement des LREE par rapport aux HREE. De même, les IOGs de cette météorite sont plus fractionnés en LREE que la moyenne des 15 olivines mesurées dans des chondres de NWA 5958.

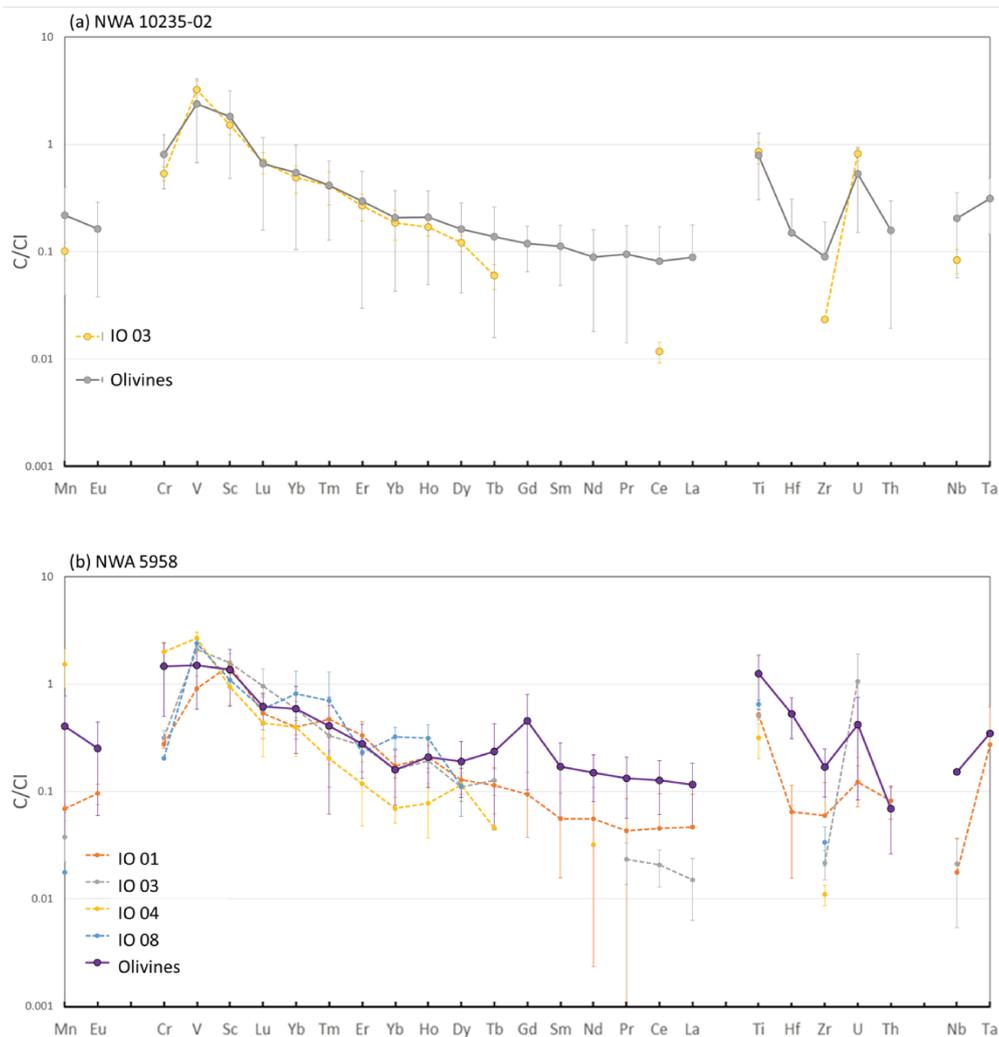


Figure 4-14 : Concentrations en éléments mineurs et traces normalisées à CI dans les olivines hôtes (traits pleins) et les olivines isolées (pointillés colorés) dans (a) NWA 10235-02 et (b) NWA 5958. Comme précédemment, les éléments sont triés en fonction de leur valence et compatibilité croissante. Bien que les LREE soient peu détectées, on peut toutefois voir les tendances globales de fractionnement par rapport aux olivines des chondres de chaque météorite.

On retrouve des fractionnements similaires à la littérature (Figure 4-15 ; Jacquet et al., 2012 ; Jacquet & Marrocchi, 2017), traduisant une formation ignée proche de l'équilibre. Cela est par ailleurs en opposition avec une formation par fusion d'AOAs formés par condensation, ces derniers ayant des spectres de REE plats (Ruzicka et al., 2012).

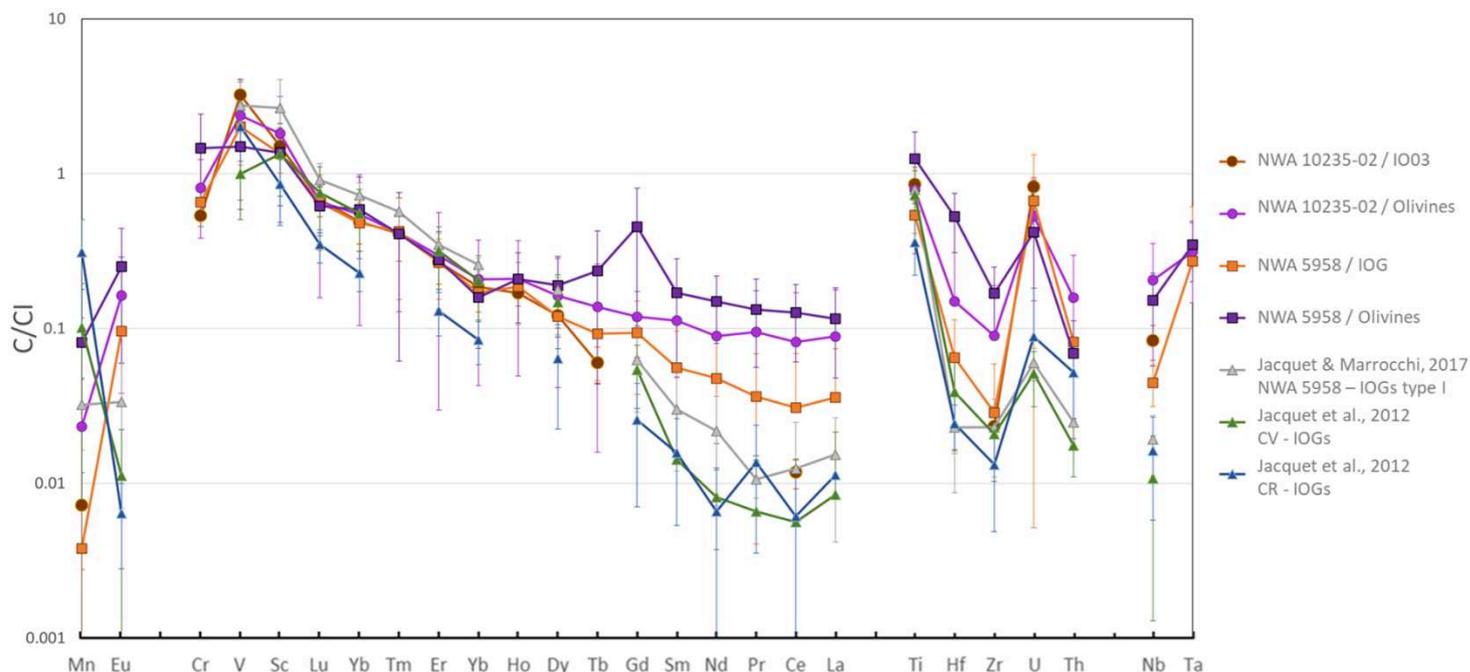


Figure 4-15 : Concentrations en éléments mineurs et traces normalisées à CI dans NWA 10235-02 (ronds) et NWA 5958 (carrés) pour les IOGs (marron) et les olivines de chondres (violet). Les données de la littérature ont des figurés triangulaires. Comme précédemment, les éléments sont triés en fonction de leur valence et compatibilité croissante. (Jacquet et al., 2012; Jacquet & Marrocchi, 2017)

Dans leur étude, Jacquet et al. (2021) propose que les IOG aient des liens génétiques avec les chondres plutôt qu'avec les inclusions réfractaires. En effet, les similarités dans les isotopes de l'oxygène ($\Delta^{17}\text{O} \approx -5 \text{ ‰}$, similaire aux silicates des chondres) tendent vers ce lien génétique. De même, la présence de mésostase laisse supposer une origine ignée, incompatible avec un quelconque processus de condensation. Enfin, la présence de phases telles que du métal et des pyroxènes, plus communes dans les chondres, appuient cette conclusion. Dans le cadre de mon étude, la présence d'un grain de spinelle au sein de NWA 10235-02 / IO-03 (Figure 4-7, a) atteste également d'un lien génétique fort avec les chondres, et sous-entend une histoire thermique probablement similaire (voir Chapitre 3 ; Schnuriger et al., 2022).

De même que pour les précédentes études sur les IOGs, les résultats de cette étude tendent vers des conclusions similaires. Les IOGs pourraient être des sous-produits de la formation des chondres, expulsés du chondre en formation lors de collisions lorsqu'il était toujours fondu. S'en serait suivi dans un premier temps une interaction avec un gaz riche en Si et Mg permettant la croissance des olivines de toute part, aboutissant à des tailles de cristaux supérieures aux cristaux habituellement visibles dans les chondres, puis dans un second temps avec un gaz de SiO pour permettre la formation d'enstatite en bordure de grain. Dès lors, les cœurs des IOGs (en opposition aux bordures formées par interaction avec le gaz) seraient également des sondes thermochimiques de l'environnement de formation des chondres, *lato sensu*. Ce faisant, nous pouvons utiliser ces objets pour étudier l'environnement de formation des chondres, que nous verrons au prochain chapitre.

III.3. Les différences entre les olivines hôtes et les enstatites

Dans le cadre de ce projet, j'ai également mesuré des enstatites, afin de (i) examiner leurs différences avec les olivines hôtes, et (ii) d'appliquer des oxybaromètres pour contraindre leur environnement de formation (voir le chapitre suivant).

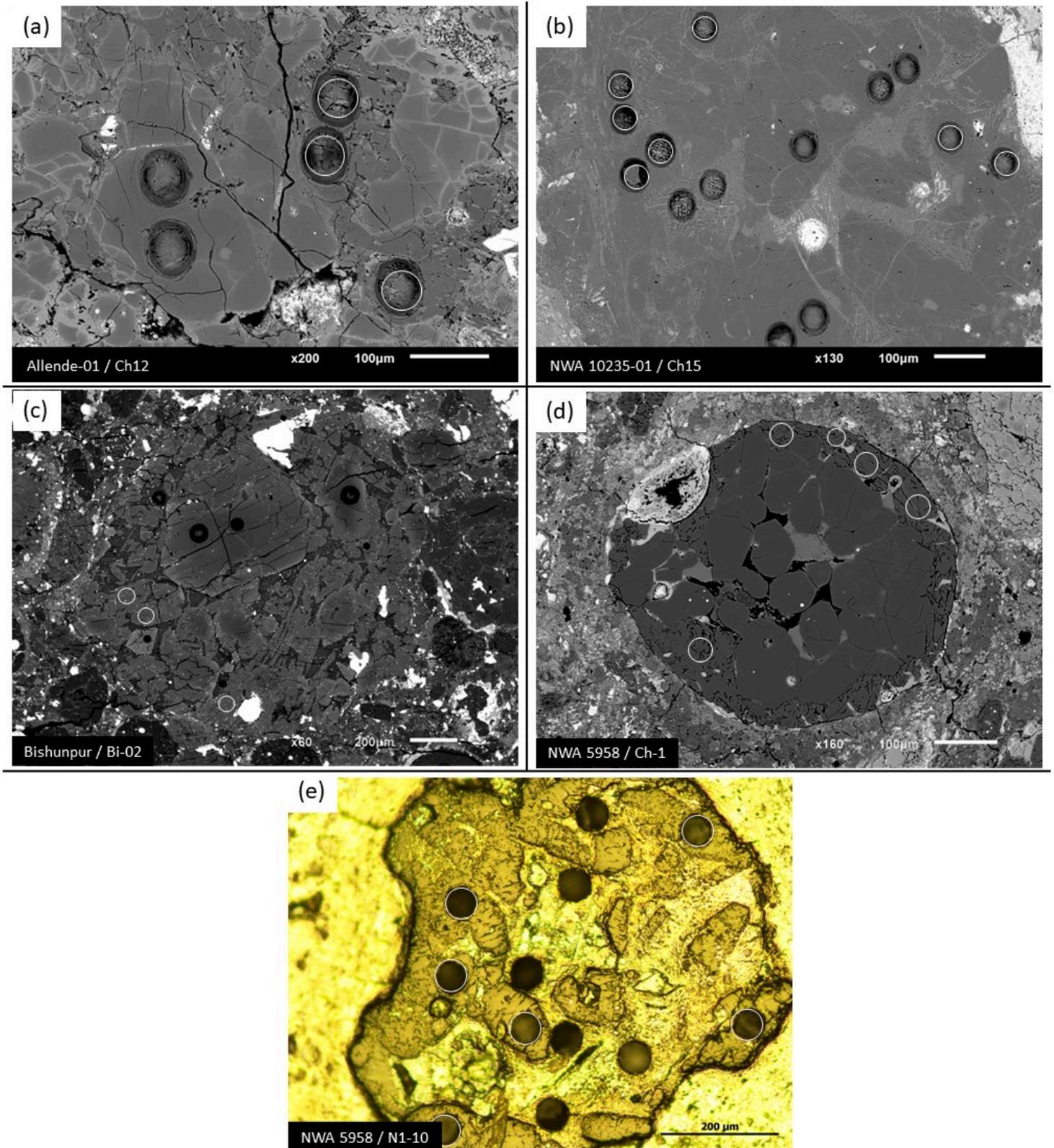


Figure 4-16 : Images BSE (a - d) et optiques (e) de différents chondres dont les enstatites ont été mesurées. (a) Allende-01 / Ch12 ; (b) NWA10235-01 / Ch15 ; (c) Bishunpur / Bi-02 ; (d) NWA 5958 / Ch-1 ; (e) NWA 5958 / N1-10. Les enstatites mesurées sont cerclées de blanc.

Parmi les 4 météorites analysées, j'ai des mesures d'enstatite dans 3 chondres d'Allende et de NWA 10235, 1 chondre de Bishunpur et 2 chondres de NWA 5958 (Figure 4-16). Le chondre NWA 5958 / N1-10 (Figure 4-16 e) présente la particularité d'avoir des cristaux d'enstatite dont l'évolution des teneurs en éléments traces reproduisent celles de la mésostase du chondre, à deux ordres de grandeur près (Figure 4-17 ; Jacquet & Marrocchi, 2017). De plus, ce chondre est un chondre porphyrique à pyroxènes avec de grandes plages de mésostase, différent des chondres PO qu'on a mesuré dans le reste de cette étude. De ce fait, ces enstatites ne sont certainement pas représentatives des enstatites habituellement présentes dans des chondres porphyriques à olivine, ne laissant que les analyses de NWA 5958 / Ch01 comme mesures dans cette météorite.

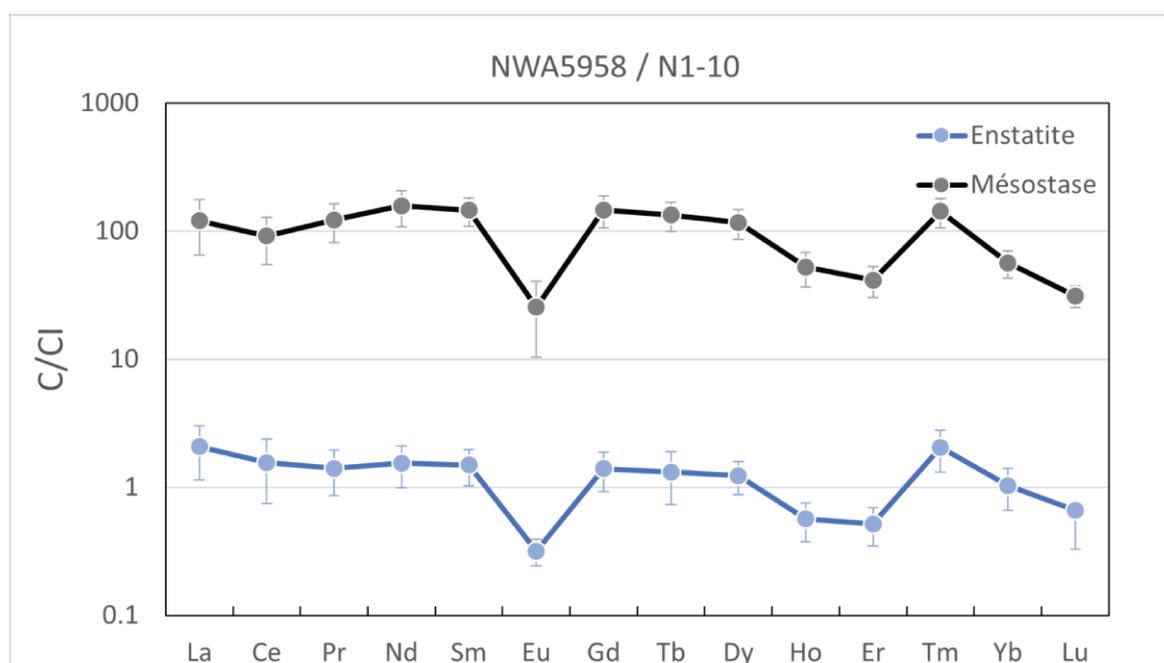


Figure 4-17 : Concentrations des REE normalisées à CI des enstatites (bleu) et de la mésostase (noir) du chondre NWA 5958 / N1-10. La similarité presque parfaite des deux tendances laisse supposer un contexte de formation très spécifique, peu applicable aux autres chondres de cette étude.

En regardant uniquement les REE, on peut s'apercevoir que les enstatites sont moins fractionnées en LREE que les olivines des chondres pour chaque météorite (Figure 4-18). Parmi les quatre météorites étudiées, NWA 10235 (Figure 4-18 b) est celle reproduisant le plus les profils observables dans la littérature (Jacquet et al., 2012). On peut également voir une anomalie positive en Eu dans les enstatites d'Allende et de NWA 10235, similaire à celle présente dans Vigarano, tandis que celles de NWA 5958 présentent une anomalie négative. Dans le premier cas, il a été proposé que ce serait dû

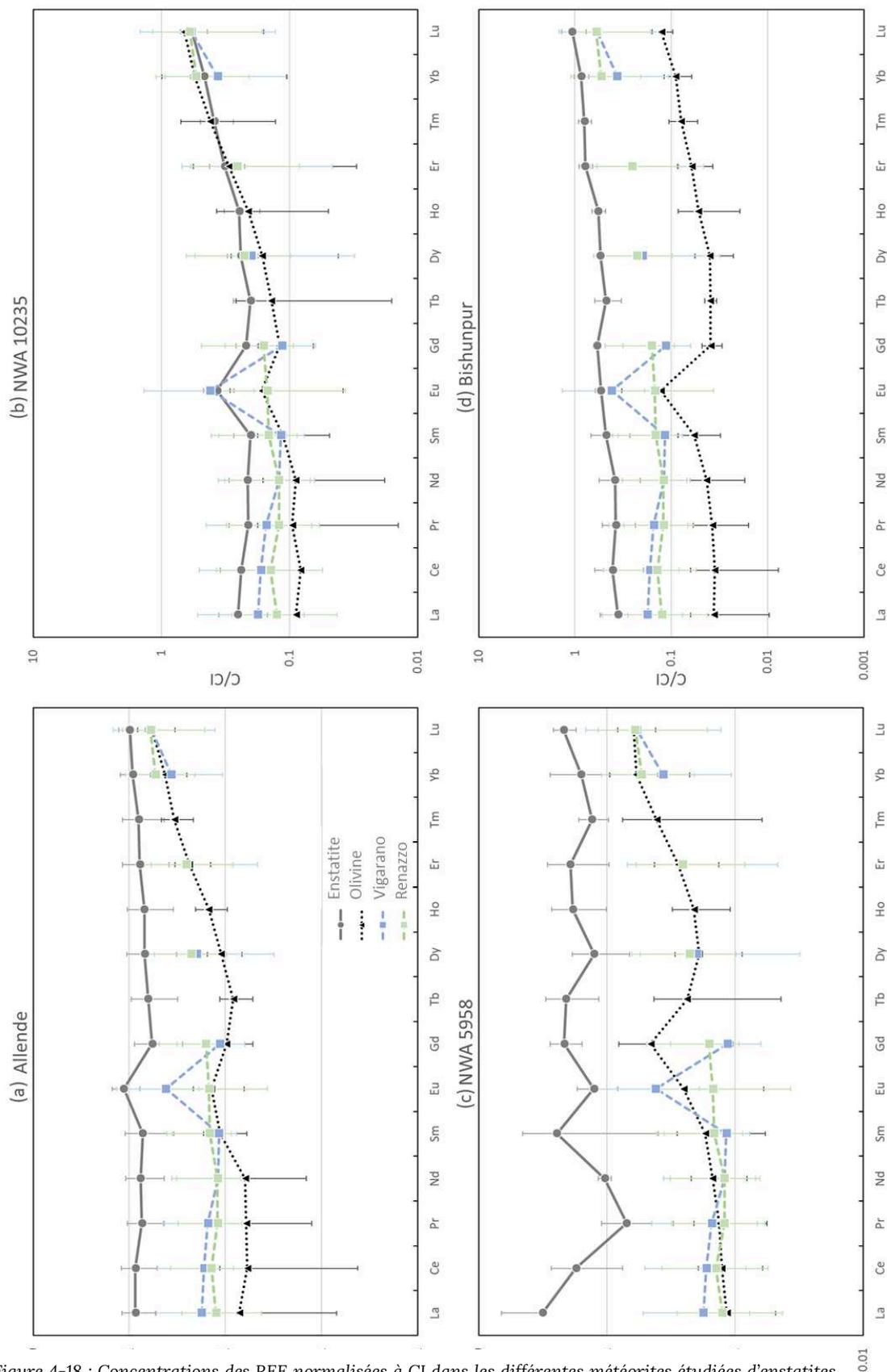


Figure 4-18 : Concentrations des REE normalisées à CI dans les différentes météorites étudiées d'enstatites (tracés gris pleins) et d'olivines (pointillés noirs) par rapport à des données d'enstatites de la littérature (chondres de Vigarano - tirets bleus- et de Renazzo- tirets verts. Jacquet et al., 2012. Les barres d'erreurs pour les données de la littérature représentent leurs premiers et troisièmes quartiles, permettant de mieux évaluer les variations des données).

à une faible contamination d'un liquide silicaté ($\approx 1\%$), tandis que l'anomalie négative pourrait provenir du changement de valence de l' Eu^{3+} en Eu^{2+} (Jacquet et al., 2012). Dans le cas d'un changement de valeur, cela pourrait également traduire un environnement de formation plus plus réduit que pour les autres chondres, l'Eu ayant un changement de valence majoritaire autour de IW (Papike et al., 2016).

On peut notamment remarquer le profil étonnamment plat des REE au sein des enstatite d'Allende, malgré l'anomalie en Eu. En se basant sur les teneurs dans Vigarano comme des teneurs d'olivines "pures", il est possible de reproduire le profil d'Allende par une contamination de la mésostase d'Allende de quelques pour cent (Figure 4-19). Cette potentielle contamination n'a pas été relevée lors du traitement des données, que ce soit par vérification optique des points de mesures ou lors de la réduction des données via SILLS. De même, le profil présent dans les enstatites de Bishunpur est peu fractionné en LREE, d'une manière assez similaire aux teneurs mesurées dans Renazzo (tracé vert clair, Figure 4-17 d). Ce fractionnement n'est cependant pas reproductible via une simple contamination d'une mésostase à partir des teneurs de Renazzo.

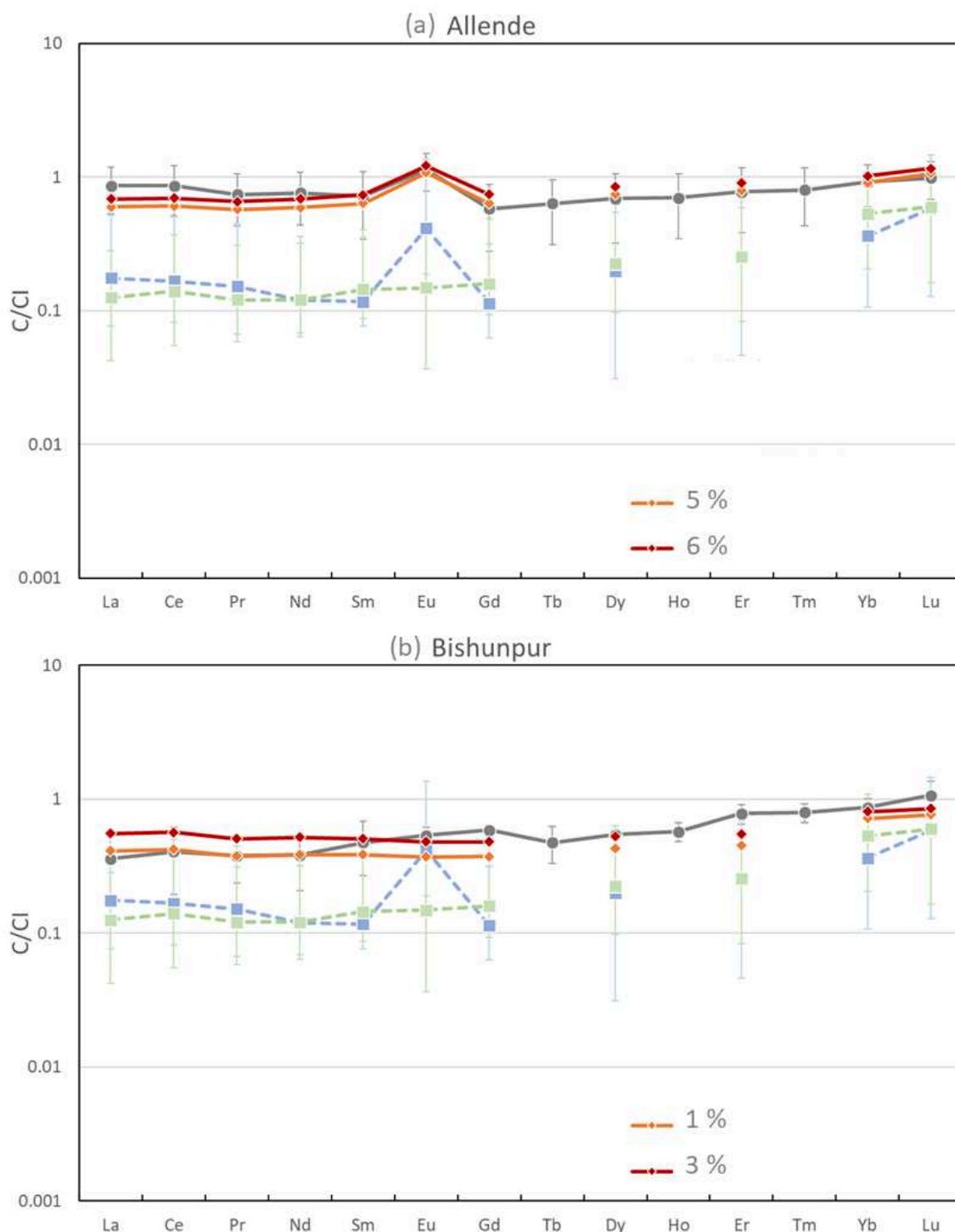


Figure 4-19 : Concentrations des REE normalisées à CI dans (a) Allende et (b) Bishunpur avec différents profils d'enstatites contaminées avec de la mésostase (les tracés orange et rouge indiquent le pourcentage de contamination présumé). Le reste du code couleur est le même que pour la figure 4-18. Pour Allende, l'enstatite de départ du modèle provient de mesures dans Vigarano (CV3), tandis que pour Bishunpur, elle provient de Renazzo (Jacquet et al., 2012).

On peut toutefois se demander si la plupart des mesures d'énstatites dans les chondres ne seraient pas majoritairement contaminées par de la mésostase. En effet, outre le fait que la plupart des spectres ne présentent pas les profils en REE auxquels on a l'habitude de voir dans la littérature, les observations au MEB mettent facilement en évidence les multiples fractures visibles au sein de chaque cristal (Figure 4-16 d, les cristaux d'énstatite où ont été réalisées les mesures sont fortement fracturées). De ce fait, la question de la nature d'un vrai signal d'énstatite peut se poser : mesure-t-on réellement le minéral ou bien est-ce systématiquement un mélange avec une phase contaminante ?

IV. Conclusion

L'objectif premier de cette étude était de tester le lien génétique potentiel entre les inclusions réfractaires et les chondres. Ce travail se basait sur le constat que certains chondres présentent des olivines pauvres en éléments traces et ayant des signatures en isotopes de l'oxygène proche des AOAs. De ce fait, il a été proposé que ces olivines *reliques* soient héritées d'inclusions réfractaires similaires aux AOAs, mais ayant été recyclées. Au contraire, les olivines *hôtes* devraient s'être formées à postériori, lors du processus de fusion/recristallisation des précurseurs des chondres. Ainsi, en mesurant les Terre Rare dans ces différents types d'olivines, il est théoriquement possible de tracer le lien entre les olivines reliques avec les AOAs.

Suite à un travail de repérage des chondres par des observations au MEB et en CL, j'ai mesuré les teneurs en éléments majeurs et mineurs des olivines des chondres ciblés par microsonde électronique, puis les isotopes de l'oxygène par sonde ionique. Pour les quelques chondres ayant des olivines reliques, celles-ci ont été analysées à la sonde électronique puis par spectrométrie de masse par ablation laser afin d'obtenir les teneurs en éléments traces.

Les données ainsi acquises ne permettent pas de discriminer les olivines reliques des olivines hôtes sur la base des éléments traces, incluant les REE. Une seule olivine relique a un spectre de REE significativement différent des hôtes, tandis que les spectres des autres reliques sont indiscernables des olivines hôtes. J'évoque plusieurs pistes pour essayer d'expliquer cette absence de différences, telles que :

- (i) les AOA ne seraient pas le matériel précurseur des chondres : il faudrait dans ce cas trouver un précurseur ayant à la fois une composition isotopique riche en ^{16}O , riche en olivines et porteur d'anomalies nucléosynthétiques en ^{50}Ti et ^{54}Cr . Or les AOA présentent ces caractéristiques, en plus d'avoir la faveur de données pétrographiques et géochimiques. Si les REE ne permettent pas de démontrer sans ambiguïté que les AOA sont les précurseurs des chondres, cela ne rentre pas non plus en contradiction avec ce modèle.
- (ii) la diffusion des éléments qui uniformise les concentrations des deux types d'olivine (peu probable également au vu des vitesses de diffusion)
- (iii) les olivines des chondres seraient parsemées d'inclusions de verre, brouillant le signal.
- (iv) une limitation analytique, avec un faisceau de laser trop important pour les limites de détection désirées, faisant qu'on échantillonne différentes phases lors des analyses.

J'ai également analysé des grains d'olivines isolés, afin de tester leur lien avec les chondres. Mes résultats corroborent ceux de précédentes études (Jacquet et al., 2012), les IOGs présentant des fractionnements en LREE plus importants que les olivines de chondres. Cela va dans le sens que les IOGs seraient des sous-produits de chondres, dont les cœurs seraient issus d'un chondre en cristallisation, tandis que les bordures et les excroissances d'enstatite se formeraient en interaction avec le gaz. Dans ce cas, ces cœurs d'IOGs peuvent également servir de sondes thermochimiques pour étudier l'environnement de formation des chondres.

Enfin, j'ai également analysé des cristaux d'enstatite dans les chondres. Ces derniers sont moins fractionnés en LREE que les olivines des mêmes chondres, mais présentent souvent des profils en REE inhabituels. Bien que le profil de REE d'un chondre puisse s'expliquer par une contamination d'une enstatite "pure" avec de la mésostase, je me questionne sur la légitimité des mesures dans les enstatites des chondres. Puisqu'aucune intrusion n'a été mise en évidence lors du traitement de l'enstatite contaminée, cette contamination ne pourrait-elle pas provenir des fractures que l'on observe dans les cristaux. Dans ce cas, quel est le vrai signal d'un cristal d'enstatite dans les chondres ?

Chapitre 5 : Les conditions redox des processus de formation des chondres

Table des matières – Chapitre 5

| | | |
|--------|---|-----|
| I. | Pourquoi chercher le redox des processus de formation des chondres ?..... | 170 |
| II. | Les oxybaromètres pour contraindre les mécanismes de formation des chondres | 172 |
| II.1. | Matériel d'étude..... | 172 |
| II.2. | Oxybarométrie..... | 173 |
| II.3. | Discussion autour des oxybaromètres | 184 |
| III. | Le redox des olivines reliques vu par le XANES..... | 187 |
| III.1. | Génèse du projet | 187 |
| III.2. | Matériel d'étude..... | 187 |
| III.3. | Mesures XANES | 189 |
| III.4. | Conclusion du XANES..... | 210 |

I. Pourquoi chercher le redox des processus de formation des chondres ?

Le dernier volet de ce manuscrit va porter sur la caractérisation des mécanismes de formation des chondres. Nous avons vu précédemment que pour contraindre ces mécanismes, de précédentes études se sont notamment focalisées sur la nature des précurseurs des chondres. Il a ainsi été proposé qu'ils puissent être d'origine planétaire, tels que des manteaux planétaires, du régolithe de planétésimaux, de la vapeur émise lors d'impacts entre planétésimaux... (Libourel & Krot, 2007 ; Krot et al., 2005 ; Dullemond et al., 2016,) ou bien d'origine nébulaire, comme des inclusions réfractaires (Marrocchi et al., 2018, 2019 ; Trinquier et al., 2009 ; Schneider et al., 2020). Les modèles de formation des chondres sont également contraints par l'histoire thermique du chondre en formation, via des expériences essayant de reproduire les textures des minéraux ou leur chimie (Jones et al., 2018 ; Desch et al., 2012 ; Hewins et al., 2005). En plus de cela, des témoins pétrographiques appuient le fait que les chondres en formation aient été en interaction avec un gaz. En effet, les zonations des teneurs en éléments traces dans des olivines de chondres sont probablement dues à une interaction avec un gaz, tout comme la présence de cristaux d'enstatite en bordure de chondres (Tissandier et al., 2002).

C'est toutefois la nature de ce gaz qui va nous intéresser : quelle est l'origine de ce gaz ? Est-ce un gaz nébulaire ou planétaire ? Ce gaz a-t-il une composition typique de la nébuleuse solaire, ou bien a-t-il subi des enrichissements en poussière ? Dans ce dernier cas, quelle a été la nature de la poussière ? Était-ce une poussière similaire aux chondrites de type CI, ou est-ce de la glace d'eau ? Enfin, dans le cas d'un gaz enrichi en poussière, dans quelle proportion aurait été cet enrichissement ?

Si de telles questions se posent, c'est que cela va fortement influencer la fugacité d'oxygène (fO_2) du milieu de formation des chondres, et nous avons vu dans l'introduction que la fO_2 est d'une importance primordiale pour caractériser un système géologique.

Il est cependant important de remarquer que, en se basant sur des calculs thermodynamiques, la fO_2 du milieu de formation des chondres puisse évoluer selon (i) la température du milieu (Figure 1-28 ; on doit donc considérer la fO_2 pour une température spécifique, c'est-à-dire la température de formation des chondres entre 1500 et 1800 K),

mais également (ii) avec les mécanismes mis en place pour expliquer la formation des chondres. Rappelons que dans le cadre des modèles nébulaires, l'environnement de la nébuleuse canonique présente des fO_2 particulièrement réduites, de l'ordre de IW-7. Le système peut se retrouver légèrement plus oxydant dans le cadre d'enrichissements en glace d'eau, augmentant la fO_2 vers IW-4/-5, mais également par des enrichissements en poussières sèches de chondrites ordinaires, permettant alors d'atteindre des fO_2 de l'ordre de IW-3 (Figure 1-29 ; Grossman et al., 2008). À l'opposé, dans le cadre des modèles planétaires, des calculs thermodynamiques prédisent que des impacts entre planétésimaux puissent générer de telles températures que cela va provoquer la volatilisation des espèces, entraînant la libération d'oxygène et résultant en des fO_2 fortement oxydantes de l'ordre de IW+4 (Figure 1-30 ; Visscher et al., 2013).

Pour essayer de mieux contraindre l'environnement de formation des chondres, je vais dans un premier temps utiliser les analyses en éléments traces précédemment acquises pour appliquer des oxybaromètres sur des chondres. Ces proxys de la fO_2 , calibrés expérimentalement, devraient me permettre de déterminer la fO_2 de leur environnement de formation. Dans un second temps, je vais étudier grâce à des analyses XANES les valences d'éléments sensibles aux variations de redox (Ti, V et Cr) afin de contraindre la fO_2 de formation des olivines reliques et hôtes étudiées précédemment.

II. Les oxybaromètres pour contraindre les mécanismes de formation des chondres

II.1. Matériel d'étude

Pour la première partie de cette étude, j'ai focalisé mon attention sur des chondres de type I présentant une mésostase vitreuse peu altérée. Ce choix est lié au fait que les chondres de type II sont, selon certaines études, issus du recyclage de chondres de type I ayant été retraités (Villeneuve et al., 2015). De ce fait, si l'on souhaite obtenir des informations sur l'environnement de formation des chondres les plus primitifs, il est nécessaire d'affiner l'étude sur uniquement les chondres magnésiens. De plus, il a été nécessaire de mesurer des chondres présentant des mésostases peu altérées. En effet, les oxybaromètres présents dans la littérature se basent sur le partage d'éléments entre un silicate (le plus souvent l'olivine ou l'enstatite) et un silicate fondu, nécessitant une mésostase vierge de toute trace d'altération.

Cependant, malgré la nécessité d'avoir une mésostase intacte dans les chondres, j'ai également analysé des chondres ne possédant pas de mésostase, ou bien celle-ci était altérée. Ce choix est la conséquence de deux problèmes : (i) les chondres présents dans mes sections présentent malheureusement souvent des mésostases fortement altérées, si ce n'est détruites, et (ii) les chondres ayant les plus grandes plages d'olivines ne possèdent souvent pas de mésostase. Dans ce cas, étant donné que les mésostases des chondres d'une même météorite sont fortement similaires, j'ai utilisé une mésostase "fictive" pour calculer les partages des éléments traces et ainsi pouvoir appliquer les oxybaromètres. Cela m'a notamment permis de tester les oxybaromètres sur les grains d'olivine isolés, qui ont une histoire légèrement différente des chondres classiques (voir le chapitre précédent, partie 4.3.2).

J'ai ainsi effectué les repérages des chondres susceptibles d'être analysés au MEB, puis des analyses en microsonde électronique pour avoir les compositions en éléments majeurs et mineurs. Ces mesures m'ont également permis d'avoir un élément pour la standardisation interne lors de la réduction des données de spectrométrie de masse par ablation laser (voir Chapitre 2.5.3.2). J'ai ainsi à ma disposition 32 chondres dans lesquels

j'ai pu calculer les partages (19 d'entre eux étant des partages fictifs), dont 28 avec des olivines (dont 14 fictifs) et 10 avec des enstatites (dont 5 fictifs).

II.2. Oxybarométrie

Il existe pléthore d'oxybaromètres en géochimie, dont une majorité se base sur le partage du fer entre différents minéraux. L'inconvénient est que ces oxybaromètres sont conçus pour étudier des conditions terrestres, toutes majoritairement oxydantes (autour de IW+4 et au-delà), et souvent dans des conditions de pression reproduisant le manteau terrestre (quelques GPa). Si l'on veut toutefois se rapprocher de potentielles conditions réductrices pour expliquer la formation des chondres (dans le cas des scénarios nébulaires, jusqu'à IW-7), il faut utiliser des proxys (i) couvrant des fugacités d'oxygène à la fois oxydantes, mais également fortement réductrices, et (ii) basés sur le partage d'éléments dans des minéraux présents dans les chondres (*i.e.* olivine, pyroxène et plus rarement le spinelle).

En plus de cela, il faut également étudier des éléments sensibles au changement de redox dans la gamme de fO_2 concernée. Dans notre cas, le fer sera moins utile, car pour des fO_2 inférieures à IW, le fer est principalement sous son état réduit (Fe^0). Cependant, un élément de choix est le vanadium. En effet, il a été montré que cet élément voit sa valence principale évoluer avec la fO_2 , le vanadium étant principalement sous sa forme 2+ pour des fO_2 inférieures à IW-7, et sous la forme 5+ pour des fO_2 supérieures à IW+5 (Figure 5-1 ; Papike et al., 2016). Utiliser les propriétés du vanadium est donc particulièrement intéressant pour tracer le processus de formation des chondres.

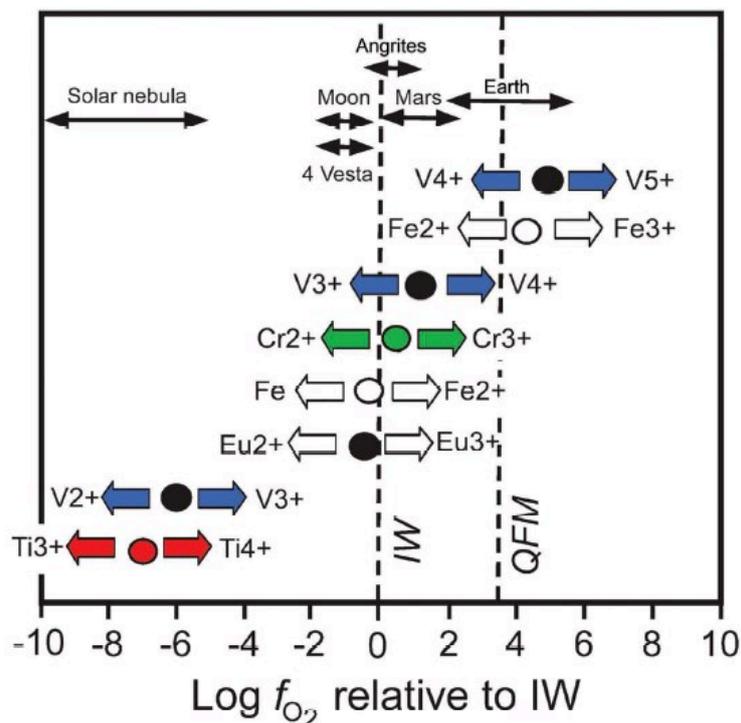


Figure 5-1: Valences de cations multivalents dans des systèmes ignés et dans les inclusions réfractaires et les f_{O_2} pour lesquelles ils sont majoritaires. Chaque point représente la f_{O_2} pour laquelle les deux valences de l'élément sont en même proportions. (Papike et al., 2016)

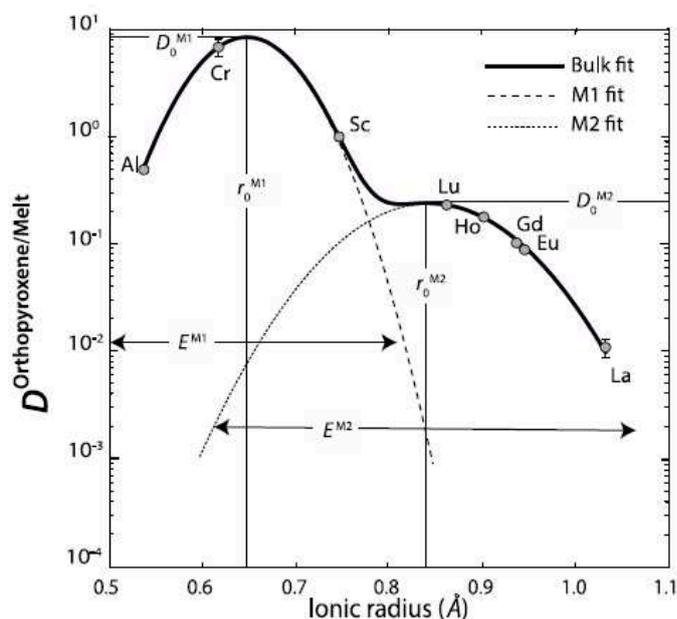
Deux oxybaromètres se prêtent bien à l'étude des chondres pour les conditions que l'on souhaite sonder :

- le premier a été développé uniquement sur la base du partage du vanadium, mais entre différents minéraux (olivine, enstatite, diopside et spinelle) et la mésostase (Mallman & O'Neill, 2009). La paramétrisation de ce proxy s'est faite expérimentalement principalement à une pression atmosphérique et à 1300 °C, pour des f_{O_2} s'étendant d'environ IW-8 à IW+10. Les auteurs ont également effectué des expériences à haute pression (1 à 3 GPa) et entre 1315 et 1450 °C afin d'atteindre des conditions plus oxydantes (jusqu'à IW+16).
- le second se base sur le partage du vanadium mais également sur celui du chrome, uniquement entre l'enstatite et la mésostase (Cartier et al., 2014). Ce proxy est calibré grâce à des expériences réalisées à 5 GPa, les températures étant comprises entre 1580 et 1850 °C et les f_{O_2} entre IW-8.2 et IW-0.8, s'ajoutant aux données de la littérature pour obtenir un proxy s'étendant de IW-8.2 à IW+9.

Toutefois, la condition *sine qua non* pour l'utilisation de ces proxys est que les minéraux des chondres soient à l'équilibre avec la mésostase du chondre en question. Une manière relativement simple pour tester cet équilibre est de vérifier si les éléments traces (*i.e.* les REE principalement) s'insèrent dans les cristaux de silicates en suivant le modèle de la maille élastique (Blundy & Wood, 1994). Ce modèle décrit le partage des éléments en fonction de la taille du site cristallographique, le rayon ionique de chaque élément et leur état de valence. On considère alors la structure du cristal comme un corps élastique (Nagasawa, 1966 ; Brice, 1975), et les substitutions d'un élément constitutif du cristal par un élément trace ne peuvent avoir lieu que si les propriétés de l'élément trace listées précédemment sont similaires au cation constitutif.

Dans le cas de l'olivine, les cations divalents, trivalents et tétravalents se substituent principalement au sein du site cristallographique M2, à la place du magnésium (Lee et al., 2007 ; Michely et al., 2017). Dans le cas des pyroxènes (enstatite ou diopside), les substitutions peuvent avoir lieu dans les sites octaédriques M1 et M2 (substitution du magnésium et du calcium respectivement ; Wood & Blundy, 2003 ; Sun, 2018).

Le modèle de la maille élastique reproduit ainsi la relation entre les rayons ioniques des éléments traces isovalents (ayant la même valence) et leur coefficient de partage entre le minéral et le liquide, formant alors une série de paraboles inversées, avec comme apex le rayon ionique du cation remplacé (Figure 5-2 ; Onuma et al., 1968). Dans le cas où le partage des éléments d'une phase avec le liquide associé reproduit ces paraboles d'isovalence, il sera possible de conclure que cette phase est à l'équilibre avec



le liquide, permettant dès lors l'application des oxybaromètres.

Figure 5-2 : Exemple d'application du modèle de maille élastique pour le partage d'éléments traces trivalents entre un cristal d'enstatite et un liquide basaltique. Les coefficients de partage forment deux paraboles, centrées sur les rayons ioniques des deux sites M1 et M2 de l'enstatite. La courbe pleine représente le meilleur résultat d'un modèle numérique de maille élastique, ayant généré les deux paraboles en pointillés (Dalou et al., 2018).

Cependant, plusieurs des chondres que j'ai mesurés ne comprennent pas de mésostase, ou bien les mesures réalisées n'ont pas abouti à la suite de réduction des données. Puisque les mésostases mesurées dans chaque météorite ne présentent que peu de variation, j'ai dès lors calculé des mésostases fictives pour chacun des chondres n'en possédant pas. Ces mésostases sont calculées comme étant la moyenne arithmétique des mésostases mesurées dans chaque chondre pour chacune des météorites (Figure 5-3 ; Annexe B).

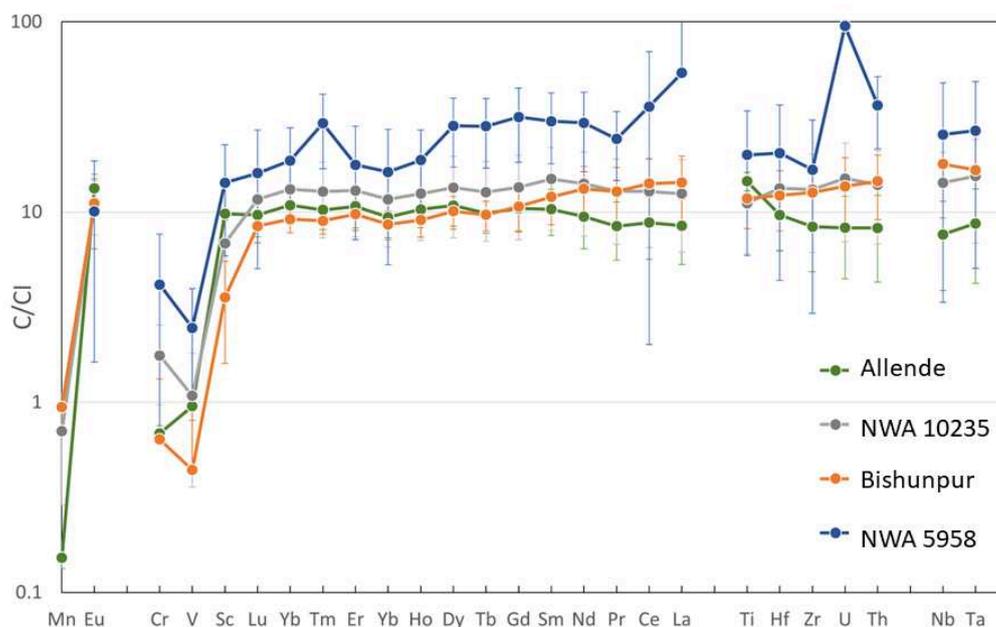
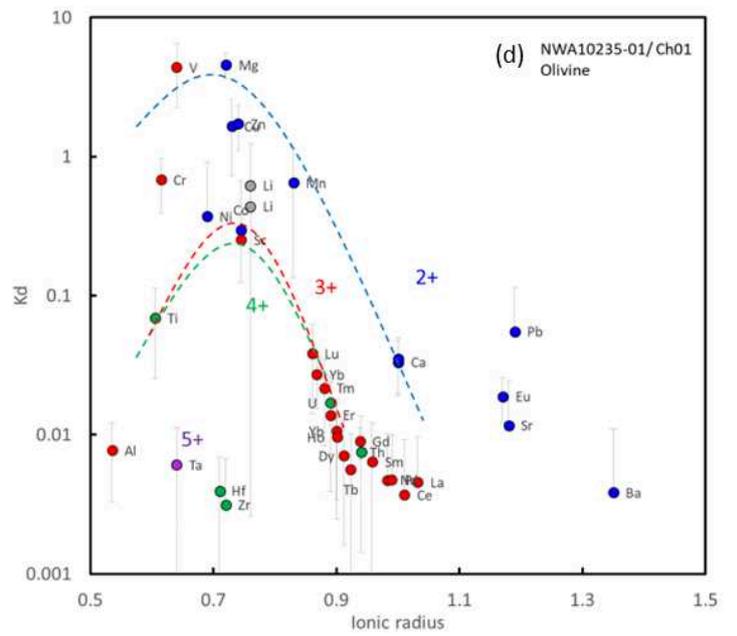
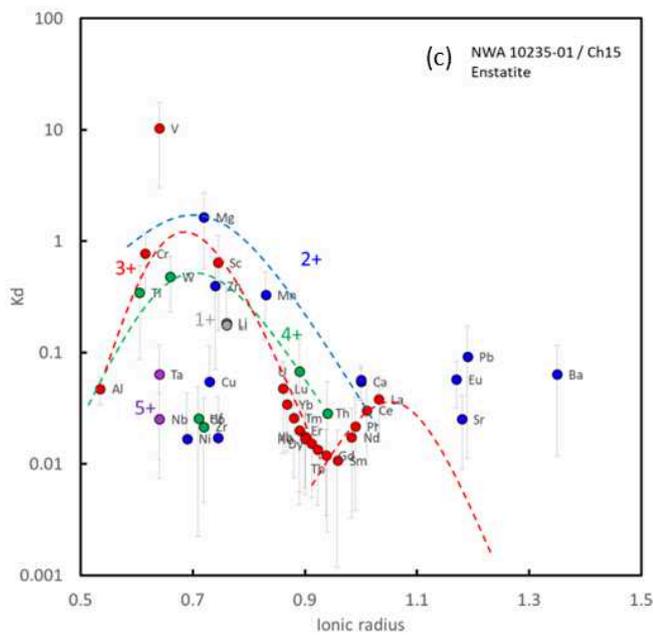
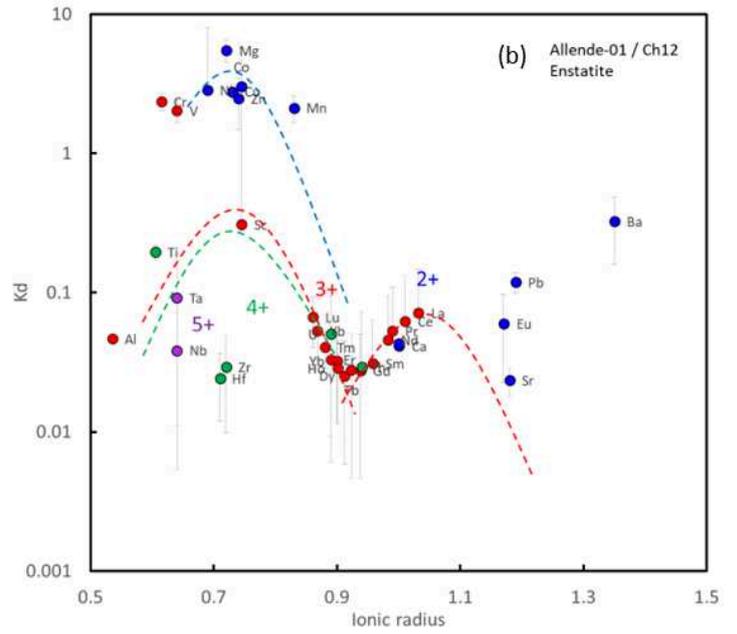
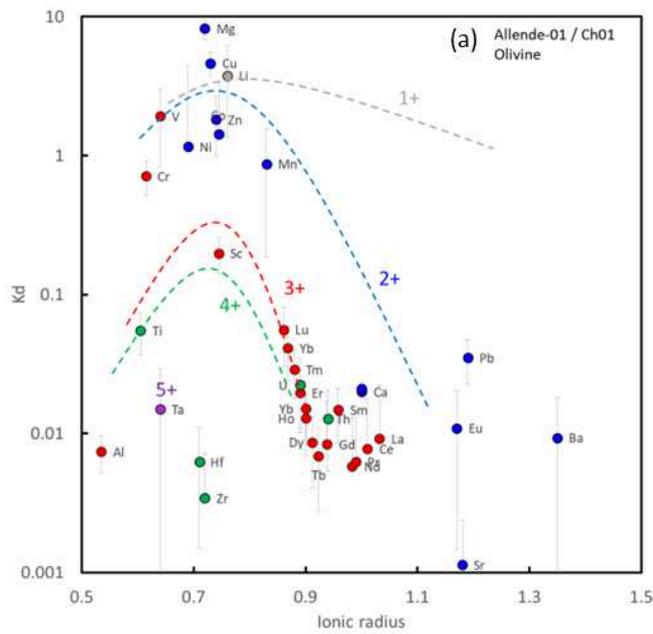


Figure 5-3 : Teneurs en éléments traces normalisées aux CI des mésostases des quatre météorites étudiées. Les mésostases de Allende, NWA 10235 et Bishunpur sont assez semblables, toutes ayant des concentrations en REE autour de $10 \times CI$. NWA 5958 a, quant à elle, une concentration en REE légèrement supérieure aux autres. Ce point sera discuté un peu plus tard.

J'ai ainsi calculé les coefficients de partage pour tous les chondres et IOGs dans lesquels j'avais effectué des mesures en ablation laser. L'intégralité de ces résultats est disponible en Annexe D.

J'ai ensuite pu générer des diagrammes dits d'Onuma, exprimant le coefficient de partage entre le silicate et la mésostase d'un chondre, en fonction du rayon ionique des éléments (Figure 5-2). Ce faisant, je peux estimer visuellement si les chondres étudiés sont à l'équilibre avec leur mésostase ou non, et dans le cas des chondres (et IOGs) n'ayant pas de mésostase, s'ils sont en équilibre avec une potentielle mésostase fictive représentative de la météorite. Un échantillon des diagrammes d'Onuma est présenté ici (Figure 5-4), tandis que le reste est disponible en Annexe E.

Chapitre 5 : Les conditions redox des processus de formation des chondres



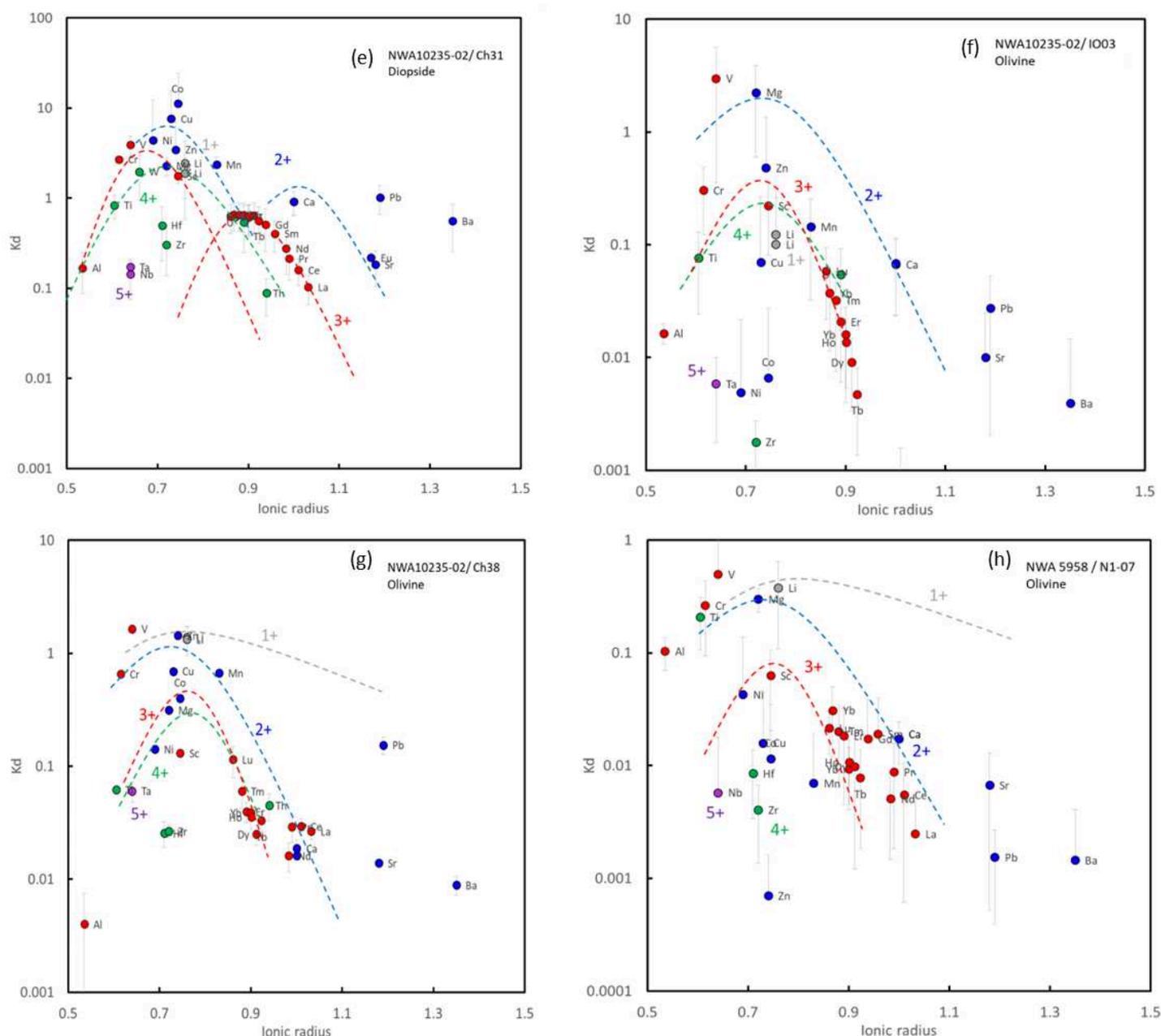


Figure 5-4 : Diagrammes d'Onuma montrant le coefficient de partage minéral-mésostase mesuré pour tous les éléments en fonction de leur rayon ionique (en Å) dans différents objets de l'étude. (a, d, f-h) Partage olivine-mésostase; (b, c) partage enstatite-mésostase; et (e) partage diopside-mésostase. Le code couleur indique la valence supposée des éléments (gris : monovalent ; bleu : divalent ; rouge : trivalent ; vert : tetravalent ; violet : pentavalent). Les courbes en pointillés représentent les paraboles du modèle de maille élastique, indiquées uniquement à titre indicatif (aucun modèle numérique n'a été utilisé pour produire ces courbes). Bien que la plupart des objets voient les REE s'aligner pour former les paraboles (a-f), indiquant alors un équilibre chimique, certains ne suivent pas le modèle de maille élastique (g-h) et ne peuvent être qualifiés d'équilibrés.

Tout d'abord, on peut remarquer que le partage de la plupart des REE décroît continuellement avec le rayon ionique croissant. Le sommet de la parabole des éléments 3+ est cependant difficile à déterminer, du fait du manque d'éléments ayant un rayon ionique autour de 0.72 Å (rayon ionique du magnésium dans un site tétraédrique). On peut

cependant s'aider du partage de l'aluminium pour ancrer la parabole et ainsi avoir une tendance globale des éléments trivalents.

On peut également noter que plusieurs éléments ne suivent pas le modèle de maille élastique précédemment décrit. Certains comportements étaient à prévoir, par exemple pour les éléments divalents tels que les sidérophiles (Ni, Zn ou Cu), connus pour avoir d'étranges comportements lors des analyses laser. De ce fait, ils ne sont habituellement pas considérés pour les modèles de maille élastique. On se doit également de noter le comportement du vanadium et du chrome, deux éléments qu'on utilisera par la suite avec nos oxybaromètres.

En effet, ces deux éléments, habituellement considérés comme trivalents, ne suivent pas les tendances pour ces éléments. Au contraire, ils montrent presque systématiquement des coefficients de partage beaucoup plus élevés, plus proches des tendances des éléments divalents. On peut dans ce cas déjà présupposer que ces deux éléments ne sont pas purement trivalents dans les chondres étudiés mais peuvent être, du moins partiellement, divalents. On se doit cependant de noter que dans plusieurs chondres (NWA 10235-01 / Ch01 pour le partage de l'enstatite, NWA 10235-02 / Ch20 et Ch36 pour le partage de l'olivine), le coefficient de partage du vanadium dépasse largement les autres, au-delà même de la tendance des éléments divalents. La question de la validité des oxybaromètres pour ces chondres sera alors légitime, cet élément ayant un comportement inhabituel.

Dans le cas des trivalents, on peut régulièrement voir une remontée plus ou moins franche des LREE dans les olivines (Figure 5-4, a et d). Comme également évoqué lors du précédent chapitre (partie 4.3.1 ; Figure 4-10), il a été proposé que ces anomalies en LREE soient dues à une contamination de l'olivine par une inclusion magmatique. Cette contamination pourrait provenir d'un élément extérieur, il ne suffirait dans ce cas que d'une fraction de liquide pour affecter les concentrations en REE (Figure 4-10 ; Figure 5-5). L'autre hypothèse serait que des inclusions de silicates fondus se soient retrouvées piégées lors du refroidissement rapide de l'olivine en formation (avec des vitesses de refroidissement de plusieurs milliers de kelvins par heure ; Kennedy et al., 1993).

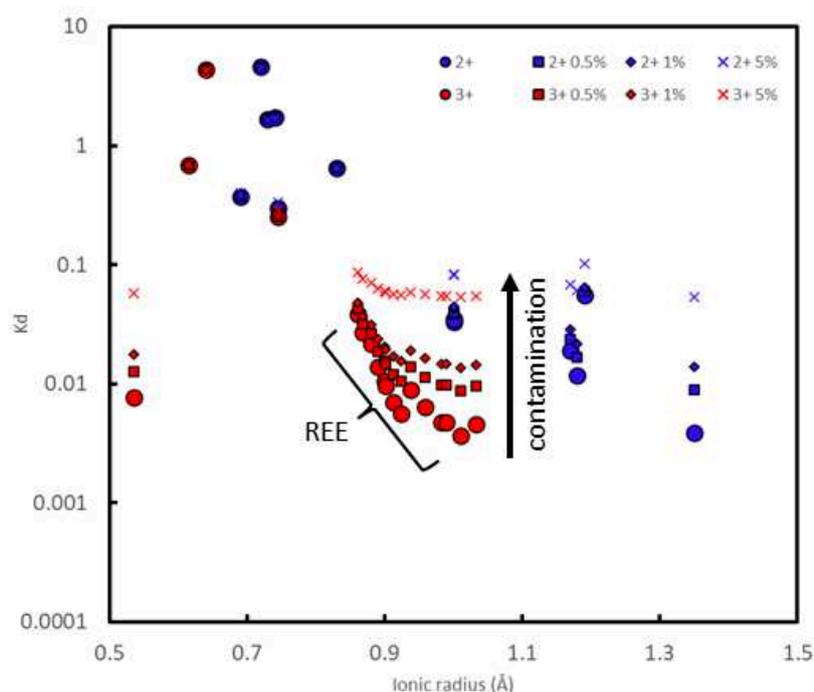


Figure 5-5 : Diagramme d'Onuma de l'olivine de NWA 10235-01 / Ch01 pour différents taux de contamination de sa mésostase (0.5, 1 et 5 %). Quelques pourcents de contamination de mésostase suffisent à affecter les concentrations des REE, sans toucher aux éléments majeurs.

En se basant sur les tendances des éléments trivalents (notamment les REE) dans les diagrammes d'Onuma, on peut estimer que les silicates ayant des REE suivant le modèle de la maille cristalline (alignement le long de paraboles) sont à l'équilibre avec leur mésostase associées. Dans ces cas uniquement, il a été possible d'appliquer les deux oxybaromètres de cette étude.

Le premier proxy se base donc uniquement sur le partage du vanadium entre différents minéraux et la mésostase (Mallman & O'Neill, 2009). Il se base sur une approche à la fois thermodynamique du comportement du vanadium, considérant toutes les valences qu'il peut atteindre, ainsi qu'expérimentale pour étudier son comportement à des fO_2 extrêmes (Figure 5-6). En plus d'avoir réalisé leur approche expérimentale jusqu'à des fO_2 très réductrices, les auteurs ont également calibré leur proxy pour 4 minéraux (olivine, enstatite, diopside et spinelle) que l'on retrouve tous dans les chondres. Cela rend cet outil particulièrement intéressant pour notre étude. Il est cependant nécessaire de faire correspondre nos coefficients de partage à l'équation de la figure 5-6 (a) pour ainsi obtenir une fO_2 .

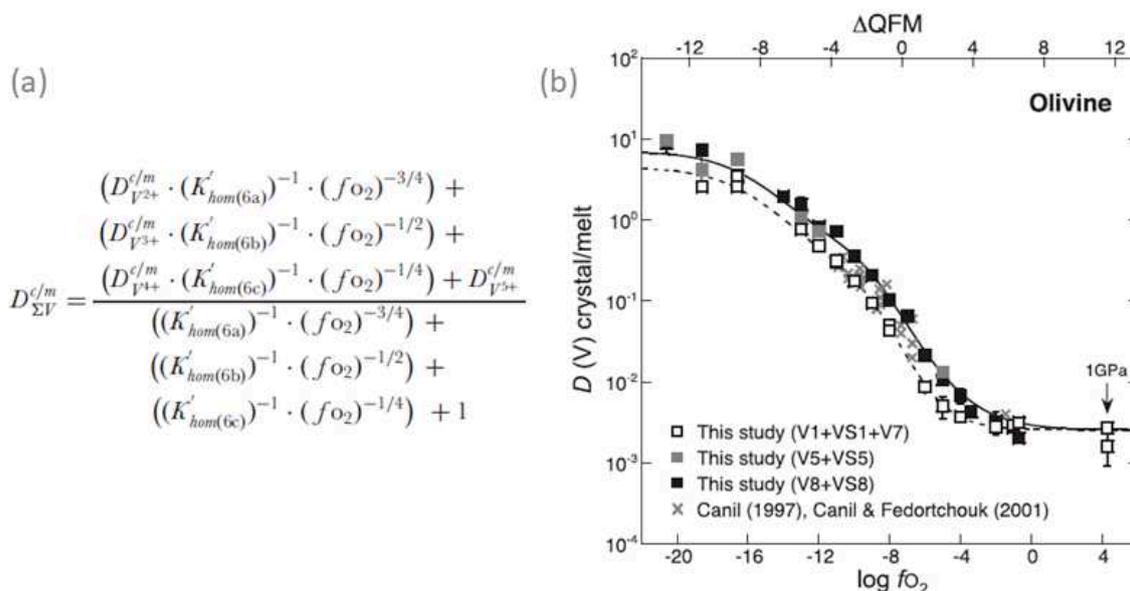


Figure 5-6 : (a) Expression littérale du proxy dépendant du coefficient de partage du vanadium sous toutes ses formes en fonction de la f_{O_2} . Le proxy prend en compte les différentes valences de l'élément, du V^{2+} au V^{5+} , et de constantes d'équilibres calibrées expérimentalement κ' (Mallman & O'Neill., 2009). (b) Coefficients de partages expérimentaux du vanadium entre l'olivine et un liquide silicaté en fonction de la f_{O_2} (à 1300 °C et 1 atm, sauf quand indiqué différemment). Les courbes indiquent les meilleures modélisations de l'équation en (a). Pour information : $\Delta QFM=0$ équivaut à environ IW+4. La gamme de f_{O_2} en (b) s'étend donc environ de IW-8 à IW+16

Le second proxy que j'ai utilisé se base sur le partage du vanadium et du chrome entre l'enstatite et le liquide associé, calibré expérimentalement (Figure 5-7 ; Cartier et al., 2014). L'intérêt de ce proxy est sa simplicité d'utilisation si les objets à étudier sont à l'équilibre. Dans ce cas, il suffit d'obtenir les coefficients de partage à la fois du vanadium et du chrome pour l'appliquer.

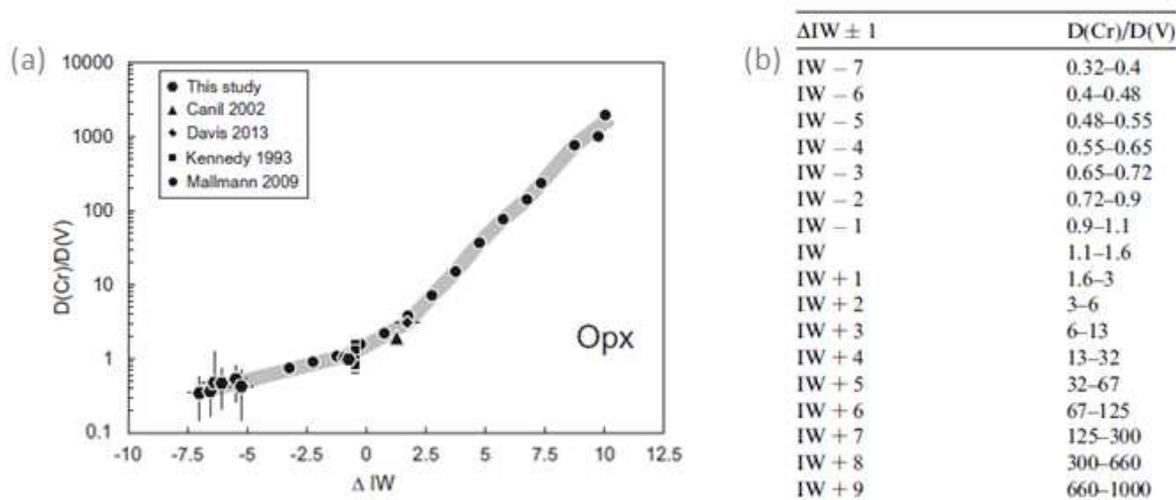


Figure 5-7 : (a) Evolution du rapport $D(Cr)/D(V)$ dans des enstatites pour différentes expériences, en fonction de la f_{O_2} . (b) Proxy empirique issue de la tendance des données en (a) (Cartier et al., 2014).

Chapitre 5 : Les conditions redox des processus de formation des chondres

Les résultats des deux oxybaromètres sont résumés dans la Table 5-1 ainsi que dans la Figure 5-8.

| Météorite | Nom | Minéral | D(V) | σ | D(Cr) (Enstatite) | σ | D(Cr)/D(V) | Proxy Mallman ΔIW | σ | Proxy Cartier $\Delta IW (\pm 1)$ | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------------|----------|------------|------------------------------|----------|--------------------------------------|---|
| Allende | -1 | Ch01 | Olivine | 1.93 | 0.85 | | | -5.25 | 1.50 | | |
| | | Ch05* | Olivine | 1.11 | 0.39 | | | -3.71 | 0.91 | | |
| | | Ch12* | Olivine | 1.87 | 1.36 | | | -5.14 | 2.80 | | |
| | | Enstatite | 2.02 | 0.32 | 2.35 | 0.25 | 1.16 | -5.41 | 0.53 | 0 | |
| | Ch15* | Olivine | 1.79 | 0.41 | | | | -5.01 | 0.70 | | |
| | | Enstatite | 1.84 | 0.29 | 1.78 | 0.18 | 0.97 | -5.09 | 0.48 | -1 | |
| | -3 | Ch25* | Olivine | 1.34 | 0.59 | | | | -4.18 | 1.25 | |
| | | Ch28* | Enstatite | 2.02 | 0.32 | 2.32 | 0.55 | 1.15 | -5.38 | 0.52 | 0 |
| NWA 10235 | -1 | Ch01 | Olivine | 4.39 | 1.52 | | | -∞ | | | |
| | | Ch03* | Olivine | 1.26 | 0.88 | | | -4.03 | 2.23 | | |
| | | Ch05* | Olivine | 1.35 | 1.08 | | | -4.21 | 2.82 | | |
| | | Ch07* | Olivine | 1.96 | 1.52 | | | -5.30 | 3.25 | | |
| | | Enstatite | 1.37 | 0.92 | 0.67 | 0.30 | 0.49 | -4.26 | 2.16 | -5 | |
| | | Ch11* | Olivine | 1.84 | 1.26 | | | -5.09 | 2.54 | | |
| | | Ch15 | Olivine | 3.63 | 1.50 | | | -8.35 | 2.97 | | |
| | -2 | Enstatite | 10.36 | 5.21 | 0.78 | 0.37 | 0.07 | -∞ | | -∞ | |
| | | Ch20* | Olivine | 2.68 | 1.81 | | | -6.47 | 4.19 | | |
| | | Ch31 | Olivine | 1.39 | 0.21 | | | -4.29 | 0.40 | | |
| | | Diopside | 3.92 | 0.66 | | | | -9.26 | 2.00 | | |
| | | Ch36 | Olivine | 5.71 | 1.58 | | | -∞ | | | |
| | | Ch38 | Olivine | 1.65 | 0.10 | | | -4.78 | 0.17 | | |
| | | Ch42 | Olivine | 1.22 | 0.39 | | | -3.95 | 0.86 | | |
| | | Enstatite | 2.37 | 1.21 | 0.72 | 0.10 | 0.30 | -5.95 | 2.20 | -∞ | |
| Ch45* | Olivine | 1.48 | 0.99 | | | -4.47 | 2.19 | | | | |
| IO03* | Olivine | 2.99 | 2.10 | | | -6.99 | 4.18 | | | | |
| Bishunpur | Bi01 | Olivine | 4.03 | 1.41 | | | -9.73 | 2.58 | | | |
| | Bi02 | Olivine | 4.71 | 3.35 | | | -∞ | | | | |
| | Enstatite | 15.11 | 9.85 | 33.34 | 25.64 | 2.21 | -∞ | | 1 | | |
| NWA 5958 | Ch01* | Olivine | 0.93 | 0.14 | | | | -3.27 | 0.39 | | |
| | | Enstatite | 0.46 | 0.02 | 0.05 | 0.01 | 0.11 | -1.63 | 0.08 | -∞ | |
| | N103* | Olivine | 0.92 | 0.56 | | | | -3.25 | 1.73 | | |
| | N107 | Olivine | 0.76 | 0.30 | | | | -2.78 | 1.00 | | |
| | N110 | Enstatite | 1.82 | 1.00 | 0.16 | 0.10 | 0.09 | -5.07 | 1.86 | -∞ | |
| | IO01* | Olivine | 0.37 | 0.23 | | | | -1.11 | 1.50 | | |
| | IO03* | Olivine | 0.86 | 0.65 | | | | -3.09 | 2.30 | | |
| | IO04* | Olivine | 1.09 | 0.68 | | | | -3.66 | 1.83 | | |
| IO08* | Olivine | 0.98 | 0.60 | | | | -3.40 | 1.74 | | | |

Table 5-1 : Récapitulatif des chondres dans lesquels les oxybaromètres ont été appliqués. Les chondres avec une étoile (*) sont ceux dont les coefficients de partages ont été calculés à partir de la mésostase moyenne de la météorite. Pour les chondres avec des cristaux d'enstatite, les coefficients de partage du chrome ainsi que le rapport D(Cr)/D(V) ont été précisés pour permettre l'utilisation du second oxybaromètre (Cartier et al., 2014). Les valeurs obtenues inférieures aux calibrations des oxybaromètres ont été remplacées par des -∞.

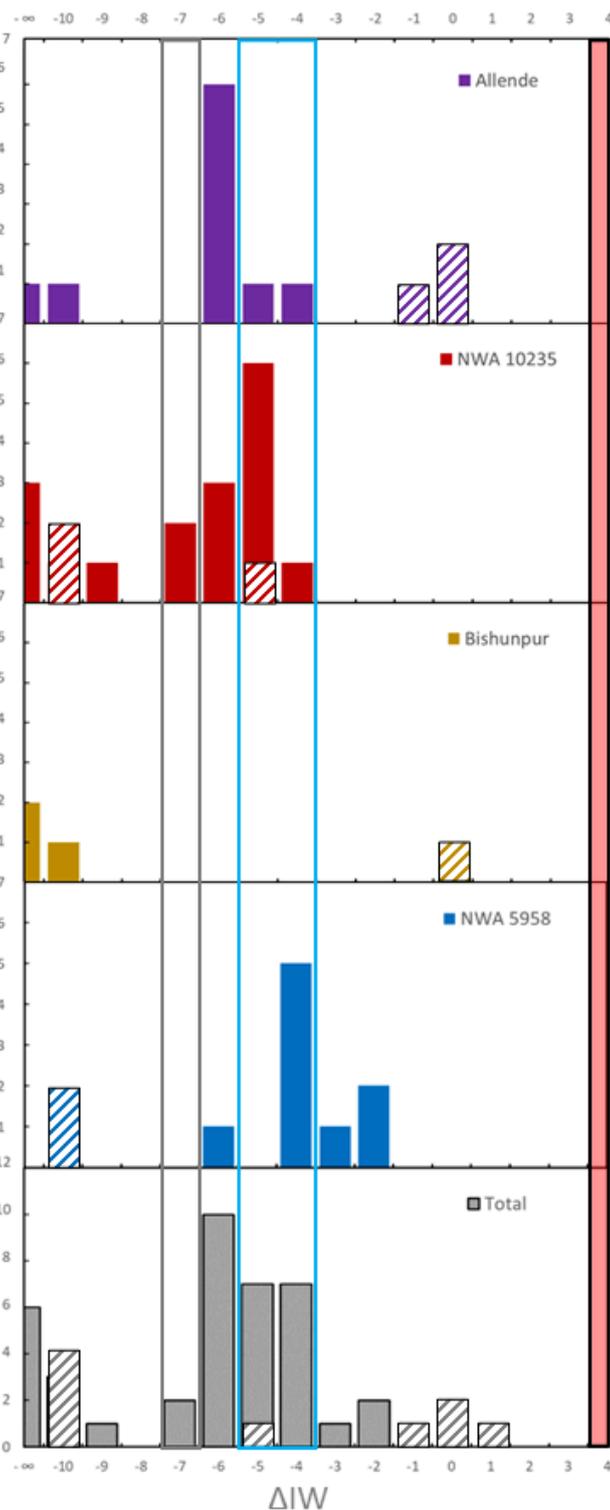


Figure 5-8 : Histogrammes des fO_2 obtenues avec l'oxybaromètre de Mallman & O'Neil (2009) (histogrammes pleins) et celui du Cartier et al (2014) (histogrammes rayés) dans les 4 météorites étudiées. L'encadré gris correspond à la fO_2 de la nébuleuse solaire (IW-7), le bleu correspond aux valeurs d'une nébuleuse enrichi en poussière/en glace d'eau ($120\times$ et $10\times$ respectivement par rapport à la composition solaire, entre IW-5 et IW-3.5) pour une pression totale de 10^{-3} atm (Grossman et al., 2008). Enfin, l'encadré rouge correspond aux conditions minimales présentes dans la vapeur générées par l'impact entre deux planétésimaux ($>IW+4$; Visscher et al., 2013).

II.3. Discussion autour des oxybaromètres

II.3.1. Conclusion sur les fugacités d'oxygène

Les résultats de ces oxybaromètres nous indiquent une fugacité d'oxygène lors de la formation de ces chondres relativement réduite, entre IW-6 et IW-4. Étonnamment, les valeurs produites par le second proxy proposent des fO_2 pour la plupart beaucoup plus élevées que le proxy de Mallman & O'Neill, ou au contraire nettement plus faibles, aux limites de la calibration. Mis à part ces anomalies, on peut conclure que les chondres analysés, tous de type I, se sont formés à des fugacités d'oxygène réduites. Cela sous-entend des mécanismes de formation issus de processus nébulaires, à l'opposé des mécanismes planétaires fortement oxydants (>IW+4; Visscher et al., 2013).

De plus, les fO_2 calculées ne reflètent pas les conditions canoniques de la nébuleuse solaire, estimées à IW-7. Pour des températures de cristallisation des chondres comprises entre 1400 et 1800 K, en accord avec les précédents résultats de cette thèse (cf. Chapitre III), de telles fO_2 peuvent correspondre à des environnements de formation légèrement enrichis en glace d'eau ou en poussières anhydres de chondrites ordinaires (Figure 1-29 ; Grossman et al., 2008).

Les gammes de valeurs de fO_2 ainsi calculées pouvaient déjà être pressenties en se référant aux valeurs des coefficients de partages, et visuellement en observant les diagrammes d'Onuma. En effet, le vanadium, et le chrome dans une moindre mesure, a souvent des coefficients de partages plus élevés qu'initialement prévu dans les modèles de maille élastique, les rapprochant des tendances prévues pour les éléments divalents par le modèle. Il est alors intéressant de regarder sous quelles conditions ces éléments peuvent devenir majoritairement divalents : si l'on se reporte aux évolutions de leurs valences respectives en fonction de la fO_2 (Figure 5-1), le vanadium est majoritairement divalent pour des fO_2 inférieures à IW-6, tandis que le chrome est majoritairement divalent pour des fO_2 inférieures à IW-0.5. Ainsi, un changement de valence peut dès lors traduire un environnement redox réduit, se reflétant dans les résultats des oxybaromètres.

II.3.2. Anomalies en vanadium

Un deuxième point d'intérêt provient des chondres ayant des coefficients de partage du vanadium étonnamment élevés ($K_d \geq 10$) : Allende-03 / Ch01 (Olivine), NWA 10235-01 / Ch01 (Olivine) NWA 10235-01 / Ch15 (Olivine et enstatite), NWA 10235-02 / Ch31 (Diopside), NWA 10235-02 / Ch36 (Olivine) (Figure 5-9). Premièrement, tous ces chondres obtiennent des valeurs de fO_2 hors calibration. Cela paraît en accord avec ce comportement inhabituel du vanadium. De plus, les silicates de ces chondres présentent des concentrations en vanadium anormalement élevées, mais pas dans la mésostase. On ne peut donc pas soumettre l'idée d'un problème venant de cette dernière, telle qu'une altération aqueuse ayant lessivé le vanadium hors du verre. Le traitement des analyses de ces chondres ne se différenciant pas des autres, la seule conclusion que l'on peut avoir à propos de ces comportements inhabituels du vanadium ne peut provenir que des objets en eux-mêmes.

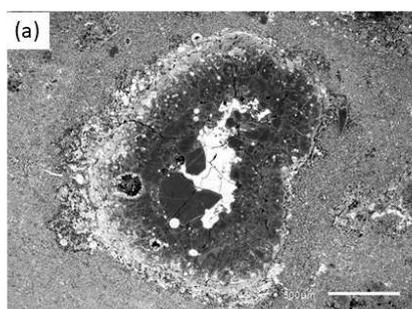
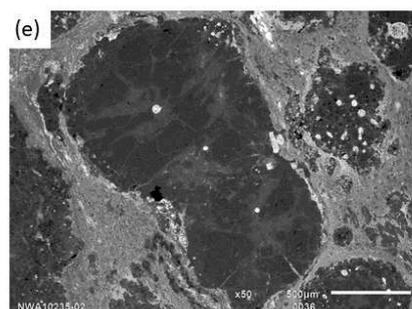
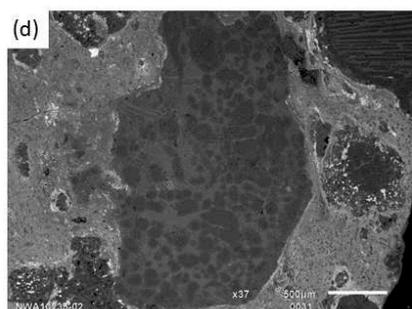
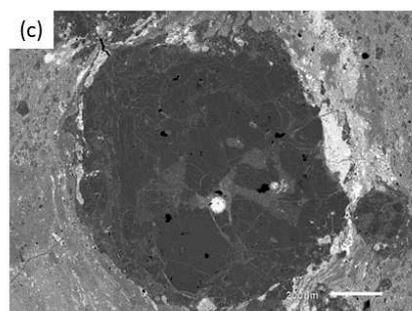
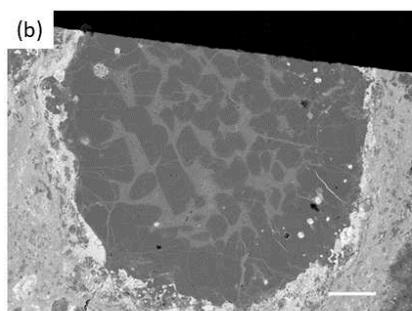


Figure 5-9 : Images BSE des chondres présentant des anomalies en vanadium. Ces chondres ne sont pas des chondres classiques de type I mais diffèrent chacun à leur façon : (a) Allende-03 / Ch01, un coeur de métal en visible ainsi qu'une couronne de spinelles ; (b) NWA 10235-01 / Ch01, chondre barré de très grande taille ; (c) NWA 10235-01 / Ch15, les plages de silicates sont particulièrement grandes et la mésostase est totalement recristallisée ; (d) NWA 10235-02 / Ch31, un morceau de chondre faisant plus de 1.5 mm dans sa plus grande largeur avec de grandes plages de verre ; et (e) NWA 10235-02 / Ch36, similaire à (c) et en plus un assemblage de deux chondres (les mesures ont été réalisées dans le fragment supérieur).



On peut voir que ces chondres présentent des textures peu communes, éloignées des classiques chondres de type I. Si ces chondres sont bel et bien à l'équilibre avec leur mésostase (ce qui devrait être le cas d'après les diagrammes d'Onuma), on peut supposer que leur histoire de formation est passée par des étapes ou des environnements inhabituels. Ce faisant, il pourrait être possible d'incorporer plus de vanadium dans les silicates que lors des processus de formation des chondres de type I (ou bien avec un précurseur différent préalablement enrichi en cet élément).

II.3.3. Reproductibilité des oxybaromètres

Un dernier point à aborder est la différence que l'on voit entre les deux oxybaromètres, alors qu'on a analysé les mêmes objets.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que pour l'oxybaromètre de Mallman & O'Neill, lorsqu'on a analysé plusieurs minéraux au sein d'un même chondre les résultats sont cohérents entre eux (par exemple pour Allende-01 / Ch12, avec une fO_2 de IW-5.14 pour le partage avec l'olivine, et de IW-5.41 pour celui avec l'enstatite). Cela permet d'appuyer la robustesse de cet oxybaromètre.

Cependant, les résultats obtenus avec le second oxybaromètre ne concordent que dans un seul cas avec le premier proxy (NWA 10235-01 / Ch07, IW-5 vs IW-4.26). Ce problème peut s'expliquer potentiellement par deux faits :

- une contamination : ici encore, l'hypothèse d'une contamination des cristaux d'enstatite n'est pas à écarter. Ces cristaux au sein des chondres sont fortement fracturés et craquelés, rendant cette hypothèse plausible. Cependant, l'oxybaromètre de Mallman & O'Neill devrait dans ce cas être également affecté, ce qui n'est pas le cas étant donné la reproductibilité des résultats utilisant le partage avec l'olivine.
- une calibration à haute pression : les données à basse fO_2 (inférieures à IW-5) de ce proxy ont toutes été réalisées à 5 GPa, tandis que le proxy de Mallman & O'Neill a été réalisé à pression atmosphérique. Le partage du vanadium pourrait être influencé par la pression du milieu, et ainsi introduire un biais dans l'utilisation de ce proxy pour les chondres qui sont formés à très basse pression.

III. Le redox des olivines reliques vu par le XANES

III.1. Génèse du projet

Nous avons précédemment évoqué lors du précédent chapitre le modèle entourant les olivines reliques. Ces olivines sont enrichies en ^{16}O mais appauvries en Ca, Al et Ti, permettant de penser qu'elles seraient héritées d'olivines d'inclusions réfractaires similaires aux AOAs mais préservées lors de la fusion du précurseur. Au contraire, les olivines hôtes seraient des surcroissances cristallisées à partir du liquide enrichi en Ca-Al-Ti autour des reliques, en interaction permanente avec le gaz environnant.

L'objectif de cette étude est alors double :

- confirmer la nature du précurseur des olivines reliques ;
- contraindre la nature du gaz en interaction avec le chondre en cours de cristallisation.

Pour ce faire, j'ai concentré mon attention sur trois éléments spécifiques : le titane, le vanadium et le chrome. Comme évoqué précédemment, ces trois éléments voient leur valence varier avec la $f\text{O}_2$ (Figure 5-1). Ainsi, les olivines reliques, héritées d'olivines formées dans les conditions très réduites de la nébuleuse solaire, devraient être composées de titane tendant vers une valence $3+$, le vanadium vers le $2+$ et le chrome devraient être largement sous sa forme divalente. Les olivines hôtes devraient quant à elles montrer des valences de ces éléments traduisant des environnements plus oxydants, donc des valences tendant vers du Ti^{4+} , V^{3+} et Cr^{3+} .

III.2. Matériel d'étude

Pour ce projet, j'ai conservé deux des chondres caractérisés chimiquement et isotopiquement initialement prévus pour les analyses en ablation laser. Le premier chondre, Allende-01 / Ch02, est un grand chondre porphyrique à olivine, avec une multitude de cristaux d'olivines en son centre et des olivines palissadiques. Il présente également les plus importants fractionnements indépendants de la masse en isotopes de l'oxygène que j'ai pu observer dans les chondres que j'ai analysés (jusqu'à $\Delta^{17}\text{O} = -16.73 \text{ ‰}$

; Figure 5-10 (a-b)). Le second, NWA 10235-02 / Ch13, est un fragment de chondre porphyrique à olivine et pyroxènes. Il présente également des fractionnements indépendants de la masse relativement importants, bien que de moindre ampleur que le chondre d'Allende (jusqu'à $\Delta^{17}\text{O} = -8.06 \text{ ‰}$; Figure 5-10 (c-d)).

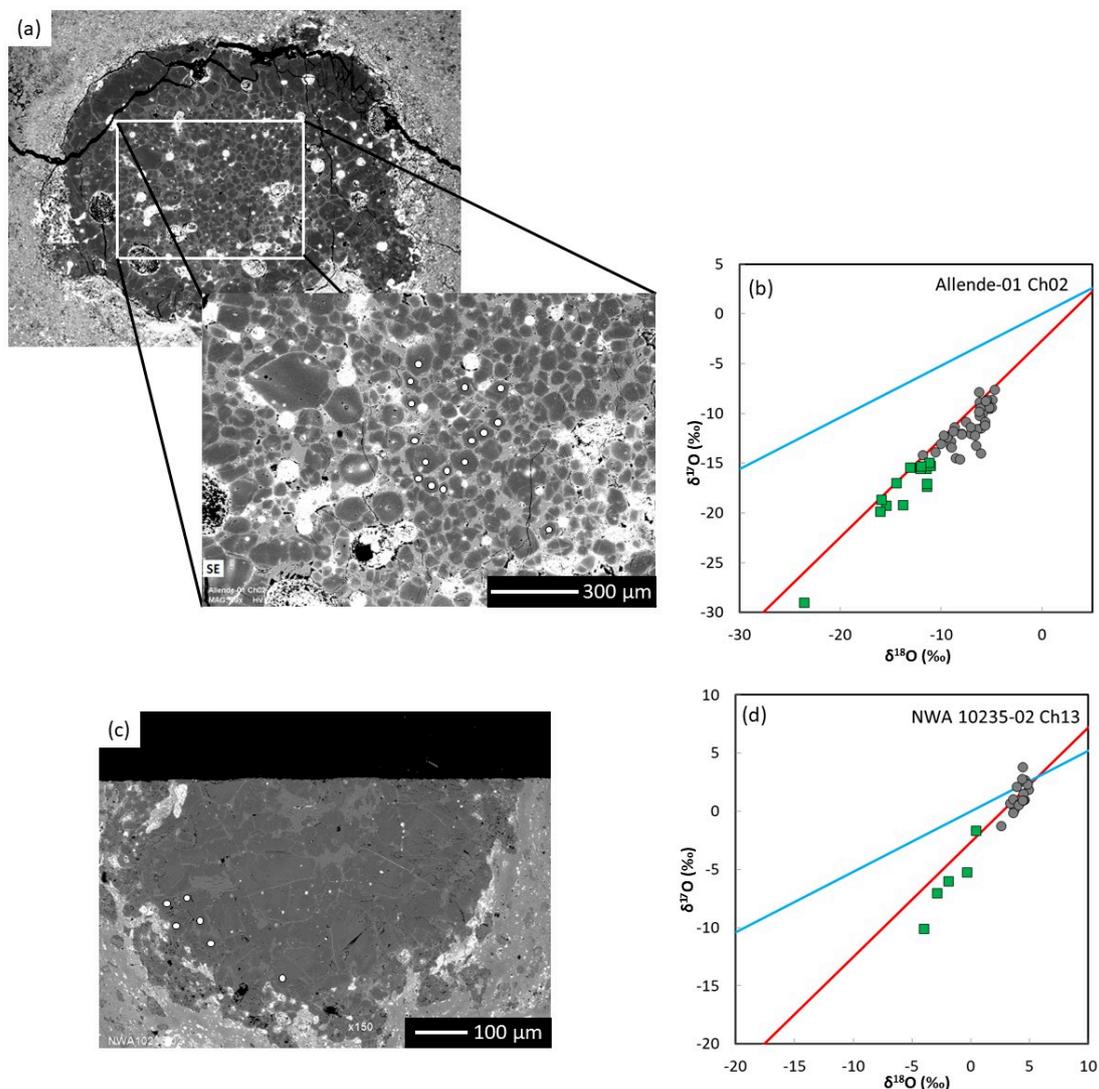


Figure 5-11 : Images MEB des deux chondres utilisés pour cette étude ((a) - Allende-01 / Ch02 et (c) - NWA 10235-02 / Ch13) et les diagrammes des trois isotopes de l'oxygène associés ((b) et (d) respectivement). Les olivines reliques sont indiquées en carrés vert par rapport aux hôtes en ronds gris.

Pour le chondre Allende-01 / Ch02, j'ai analysé 21 grains d'olivines, 12 d'entre eux étant des reliques. J'ai en moyenne effectué 6 spectres par grains, aboutissant à l'acquisition de 110 spectres du Ti, 95 spectres de V, et 113 spectres de Cr. Dans le cas du chondre NWA 10235-02 / Ch13, j'ai analysé 12 grains d'olivines, dont 7 sont des reliques. Ainsi, j'ai 70 spectres de Ti, 48 spectres de V et 50 spectres de Cr.

III.3. Mesures XANES

III.3.1. Images XAS

Avant d'effectuer des mesures XANES pour chaque élément, nous avons au préalable réalisé des images XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) afin de (i) nous repérer sur le chondre, et (ii) repérer de potentielles billes de métal ou d'inclusions de liquide en sub-surface. J'ai réalisé des compositions Mg-Si imitant celles que j'avais réalisées au MEB, ainsi que des compositions RGB en Ti/V/Cr pour mettre en valeur les phases contaminatrices (Figure 5-12).

Ce faisant, nous avons mis en évidence grâce aux compositions Ti/V/Cr (Figure 5-12, c et f) des bordures dans les grains d'olivines du chondre d'Allende uniquement. Nous en avons profité pour investiguer ces bordures qui n'avaient pas été mises en évidence auparavant.

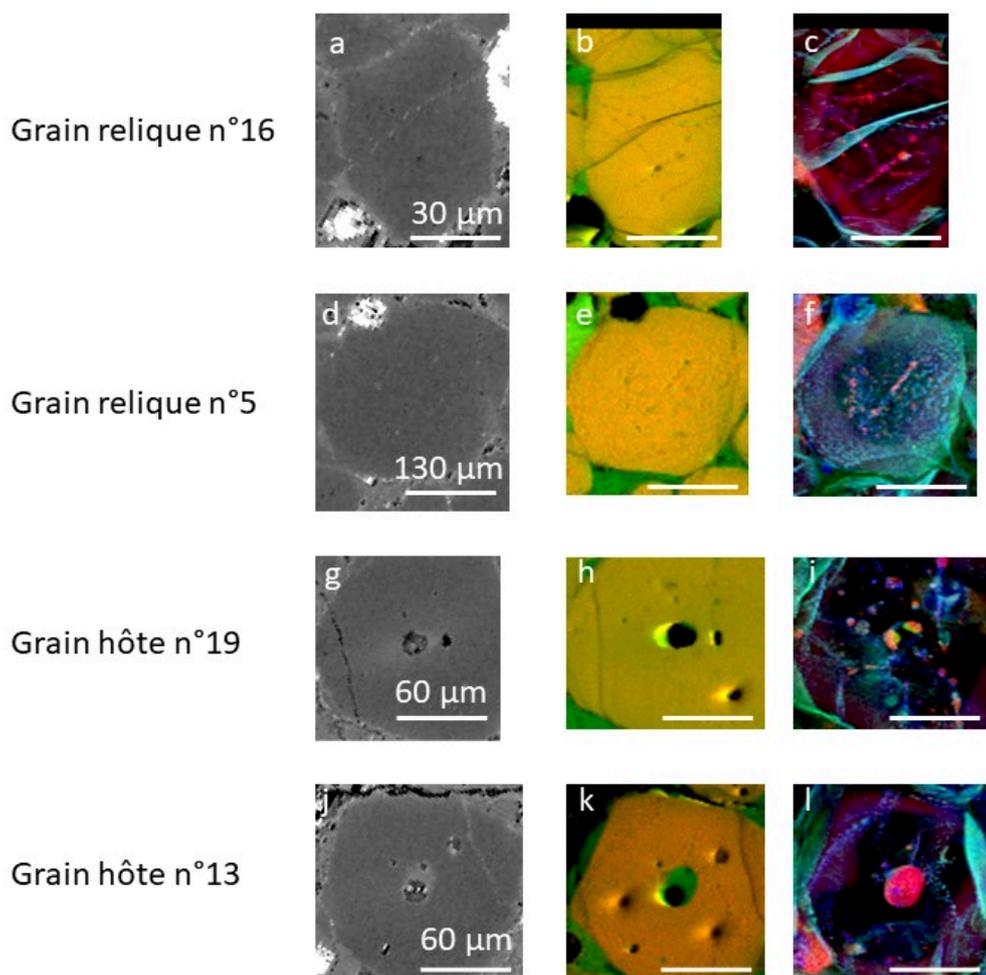


Figure 5-12 : Ensemble d'images MEB (a, d, g, j), composite Mg-Si (RV; b, e, h, k) imitant les compositions MEB, et composite Ti-V-Cr (RVB; c, f, j, l) de quatre grains d'olivine d'Allende : les grains reliques n°16 (a-c) et n°5 (d-f) et les grains hôtes n°19 (g-i) et n°13 (j-l). Les compositions Mg-Si permettent de se repérer par rapport aux images MEB réalisées au préalable. Les compositions Ti-V-Cr permettent de mettre en valeur des hétérogénéités dans chaque grain qui ne seraient pas visibles autrement.

III.3.2. Problèmes dans les calibrations

Nous avons utilisé pour les mesures dans chacun des éléments des poudres d'oxydes en guise de standard (Table 5-1). Nous avons cependant utilisé du PbCrO_4 au lieu du CrO_3 comme dernière référence du chrome car ce dernier est hygroscopique et commençait à se liquéfier au contact de l'air. Nous avons également utilisé des feuilles métalliques de chaque élément en guise de référence en énergie (*i.e.* sert d'énergie de comparaison entre différentes expériences/synchrotron). Mesurer ces feuilles avant chaque session de XANES permet d'avoir une référence en énergie unique, permettant alors de recalibrer ses résultats par rapport aux valeurs de la littérature.

| Elément | Oxyde | Valence |
|---------|--------------------------------------|------------------|
| Ti | TiO | Ti ²⁺ |
| | Ti ₂ O ₃ | Ti ³⁺ |
| | TiO ₂ | Ti ⁴⁺ |
| V | V ₂ O ₃ | V ³⁺ |
| | VO ₂ | V ⁴⁺ |
| | V ₂ O ₅ | V ⁵⁺ |
| Cr | Cr ₂ O ₃ | Cr ³⁺ |
| | CrO ₃ /PbCrO ₄ | Cr ⁶⁺ |

Table 5-1 : Liste des poudres d'oxydes utilisées comme références.

Les analyses au seuil K du titane varient en fonction de la valence qu'aura le titane dans l'olivine (Figure 5-13, a et b), mais également en fonction du site cristallographique dans lequel s'insère l'atome de titane. Comme évoqué plus en détail dans le chapitre 2 (partie 6.3.2.), le titane peut s'insérer dans le site tétraédrique ou dans le site octaédrique de l'olivine. Dans le premier site, le titane sera principalement tétravalent, tandis que dans le second site il pourra être soit trivalent, soit tétravalent. L'énergie et l'intensité du pic

de pré-seuil vont varier en fonction de la valence du titane mais également en fonction du site cristallographique.

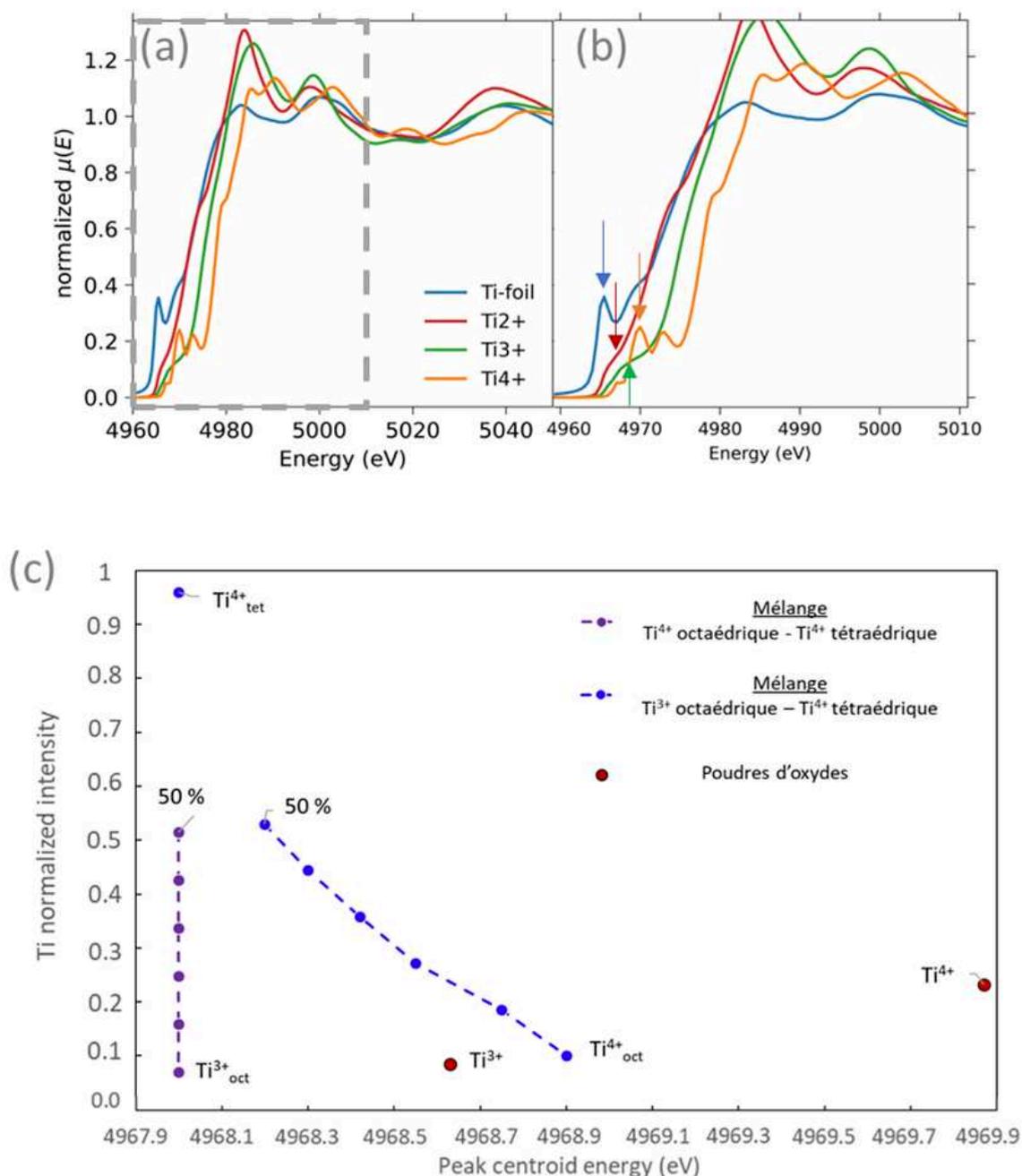


Figure 5-13 : (a) Spectres XANES normalisés des composés de référence du titane (bleu : feuille de titane ; rouge : titane divalent ; vert : titane trivalent ; orange : titane tetravalent). (b) Agrandissement de la zone encadrée en (a). Les flèches mettent l'accent sur les pics de pré-absorption utilisés pour les analyses XANES. (c) Triangle de calibration du XANES du titane (Sutton et al., 2017). Les pôles Ti^{4+}_{tet} - Ti^{4+}_{oct} - Ti^{3+}_{oct} sont respectivement une forsterite et deux aegirine (pyroxènes riches en fer et en sodium). La courbe violette est construite par la règle du levier, tandis que la courbe bleue est générée empiriquement en mélangeant en divers proportions les deux pôles puis en les mesurant comme des inconnus. Les deux poudres d'oxydes que j'ai mesuré lors de ma session au synchrotron (points rouges) ne coïncident pas avec celle de la littérature.

Bien que plusieurs valences soient représentées dans les oxydes que nous avons analysés, nous n'avons pas pris en compte les effets de matrice qui allaient avoir lieu lors des mesures, ni les effets du site cristallographique. Cela rend impossible de générer un triangle de calibration entre les différents arrangements du titane ($\text{Ti}^{4+}_{\text{tet}}$ - $\text{Ti}^{4+}_{\text{oct}}$ - $\text{Ti}^{3+}_{\text{oct}}$, Figure 2-27 ; Sutton et al., 2017) et donc de pouvoir déterminer de manière absolue des valences (Figure 5-13 c).

Les analyses au seuil K du vanadium et du chrome varient uniquement en fonction de la valence de l'élément, bien qu'un effet de matrice ait une forte influence à la fois sur l'énergie de pic de pré-seuil et sur son intensité. De précédentes études se sont basées sur l'évolution croissante et monotone de l'intensité du pic de pré-seuil avec l'énergie du rayon incident pour quantifier la valence du vanadium. Comme pour le titane, nous n'avons pas réussi à reproduire cette tendance avec nos poudres de références, l'intensité du V^{4+} étant inférieure à celle du V^{3+} (Figure 5-14 a - c). Les conclusions que je ferais sur les mesures du vanadium se feront en utilisant les valeurs de références de la littérature (Figure 5-14 d ; Sutton et al., 2005) et pourront être erronées.

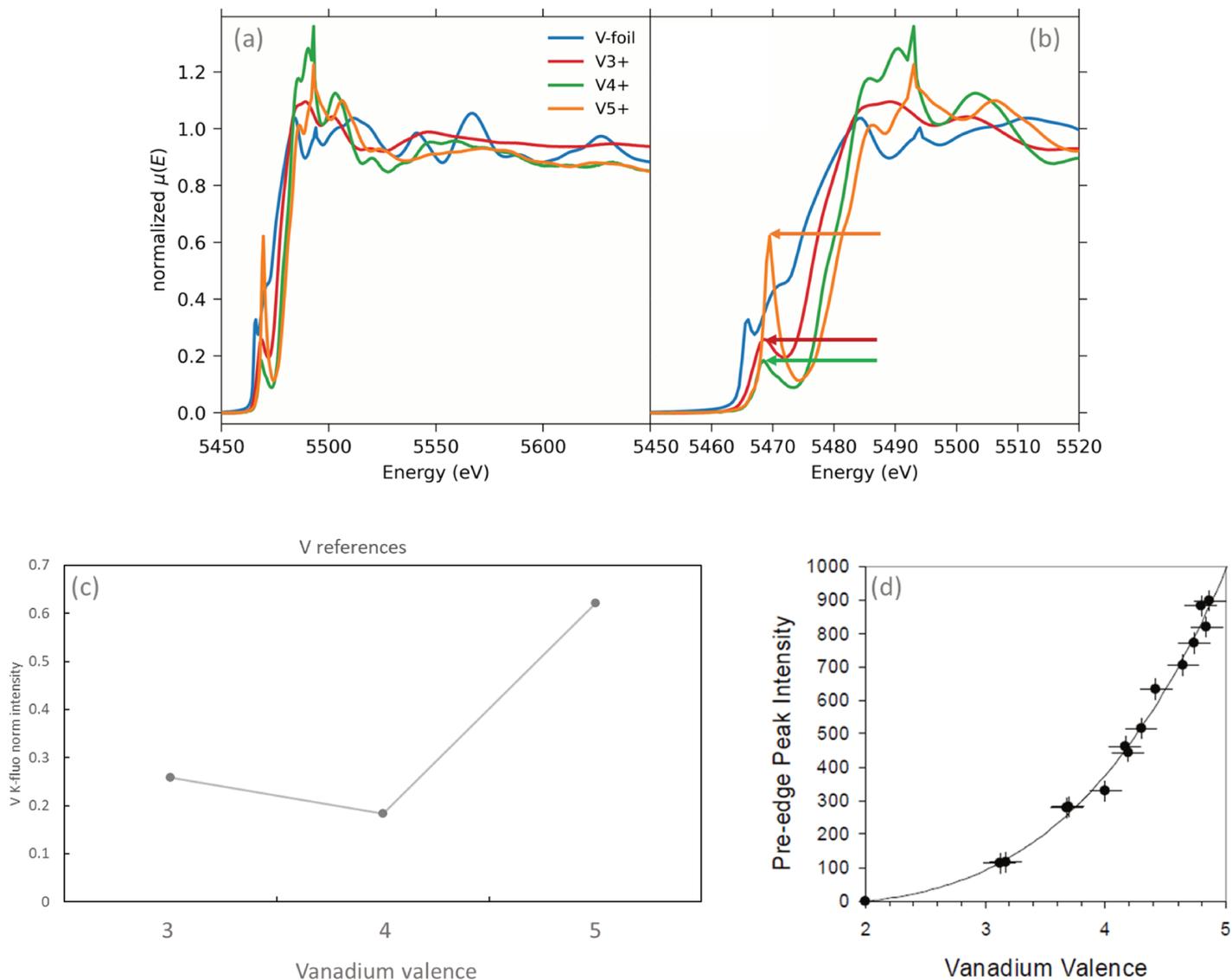


Figure 5-14 : (a) Spectres XANES normalisés des composés de référence du vanadium (bleu : feuille de vanadium ; rouge : vanadium trivalent ; vert : vanadium tétravalent ; orange : vanadium pentavalent). (b) Agrandissement de (a) autour des pic de pré-absorption. Les flèches mettent en évidence les intensités des composés de référence. (c) Intensité du pic de pré-seuil pour les poudres d'oxydes utilisées pour cette étude et (d) dans la littérature (Sutton et al., 2005).

Enfin pour les analyses au seuil K du chrome, nous devons comparer nos mesures avec les dérivées des spectres de référence pour le Cr^{2+} et le Cr^{3+} . Premièrement, nous avons à notre disposition uniquement des poudres d'oxydes, entraînant les mêmes problèmes d'effets de matrice qu'avec les deux éléments précédents. Ensuite, nous n'avions pas à notre disposition d'espèces ayant du chrome divalent en son sein, ne nous permettant pas de comparer les valences du chrome des olivines aux deux valences de références. Cependant, le spectre du chrome trivalent que nous avons mesuré ressemble fortement à celui de la littérature (Figure 5-15 ; Sutton et al., 2017), on peut donc espérer que les mesures du chrome puissent être (dans une certaine mesure) valides.

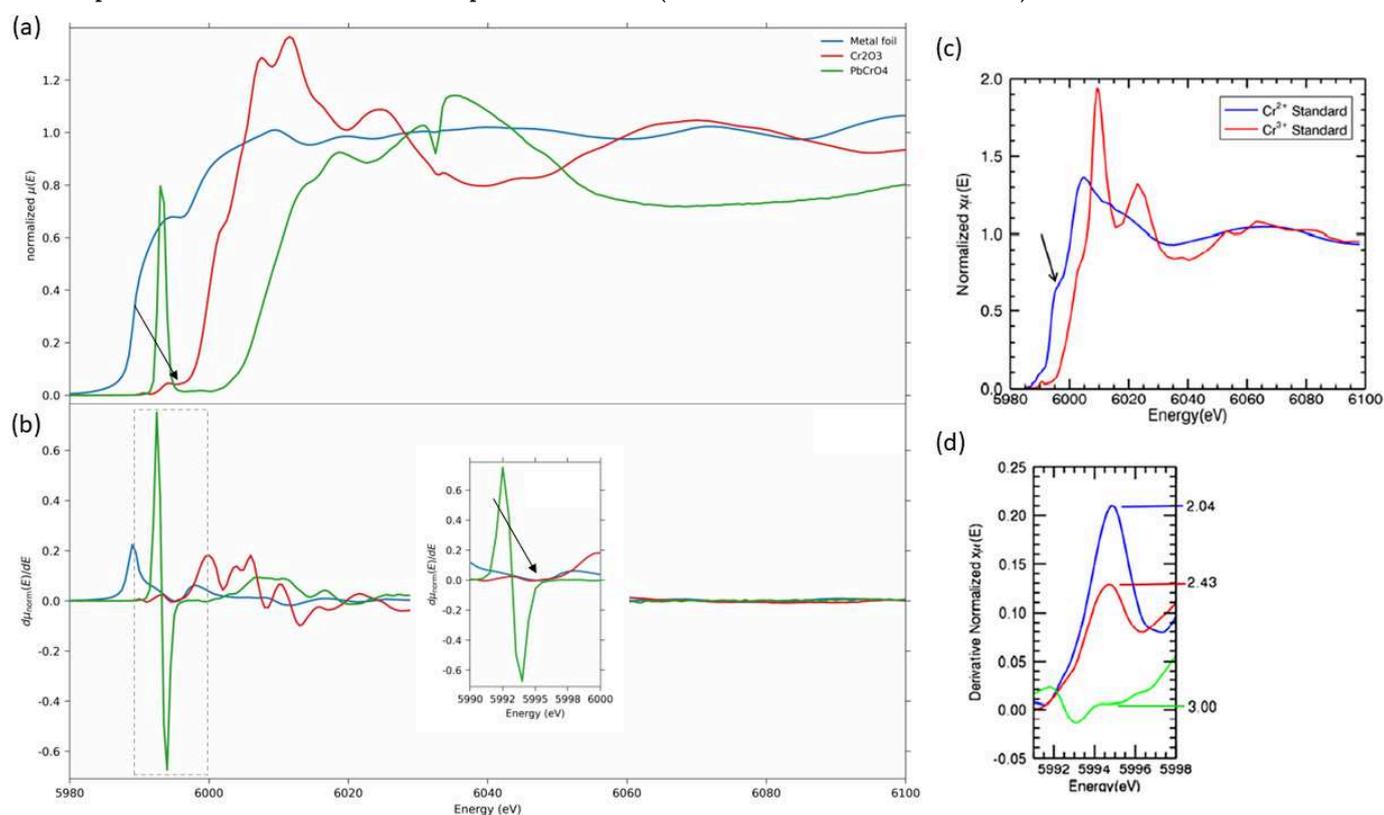


Figure 5-15 : Spectres XANES du chrome. (a-b) Références utilisées lors de la session du mesure (bleu : feuille de chrome métallique, rouge : $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}^{3+}$; bleu : $\text{PbCrO}_4 / \text{Cr}^{6+}$), (a) spectre normalisé et (b) dérivé, l'encadré gris étant zoomé. (c-d) Spectres de la littérature de standards en verre CMAS dopés (c) normalisé (bleu : Cr^{2+} ; rouge : Cr^{3+}) et (d) dérivé pour trois valences différentes (bleu : $\text{Cr}^{2.04+}$; rouge : $\text{Cr}^{2.43+}$; vert : $\text{Cr}^{3.00+}$). Le pic de pré-seuil ne donnant pas directement d'information sur la valence, il faut comparer les spectres dérivés.

Bien que les mesures aient été réalisées dans de très bonnes conditions, le manque de composants de références adéquats rend l'interprétation des résultats ardue. Nous allons cependant voir ce que l'on peut dire des analyses que nous avons réalisées malgré ce handicap.

III.3.3. XANES du titane

Des spectres XANES du titane ont donc été réalisés dans les olivines reliques et hôtes, dans leurs cœurs mais également sur les bordures mises en évidence avec les images XAS. Les compositions chimiques et isotopiques de chaque grain sont résumées dans la Table 5-2. Suite au processus de réduction de données et de la modélisation du pic et du seuil d'absorption pur, j'ai affiché mes résultats dans le triangle de calibration évoqué précédemment (Table 5-3 ; Figure 5-16 ; Sutton et al. 2017).

| Météorite | ID | Nature | SiO ₂ | MgO | FeO | MnO | CaO | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | NiO | Cr ₂ O ₃ | V ₂ O ₃ | Total | Fo | δ ¹⁸ O | 2σ | δ ¹⁷ O | 2σ | Δ ¹⁷ O | err 2σ | |
|-----------|-----|-----------|------------------|-------|------|------|------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|--------|------|
| | | | (wt%) | | | | | | | | | | | (‰) | | | | | | | |
| Allende | 1 | Relict | 40.88 | 54.26 | 2.93 | 0.05 | 0.25 | 0.46 | 0.13 | 0.02 | 0.37 | 0.03 | 99.39 | 93.49 | -12.02 | 0.31 | -15.58 | 0.78 | -9.33 | 0.79 | |
| | 2 | Relict | 41.43 | 54.59 | 2.66 | 0.03 | 0.30 | 0.04 | 0.09 | 0.03 | 0.09 | 0.00 | 99.26 | 94.09 | -11.03 | 0.34 | -15.29 | 0.77 | -9.56 | 0.79 | |
| | 3 | Relict | 41.62 | 55.31 | 2.22 | 0.04 | 0.23 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 0.05 | b.d.l. | 99.57 | 95.07 | -23.58 | 0.33 | -29.00 | 0.85 | -16.73 | 0.86 | |
| | 4 | Host | n.a. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5 | Relict | 41.82 | 55.96 | 0.96 | 0.03 | 0.26 | 0.08 | 0.11 | 0.01 | 0.14 | 0.00 | 99.38 | 97.84 | -11.17 | 0.31 | -14.97 | 0.80 | -9.15 | 0.81 | |
| | 6 | Relict | 41.53 | 54.49 | 3.04 | 0.05 | 0.21 | 0.03 | 0.07 | 0.08 | 0.12 | 0.00 | 99.62 | 93.29 | -6.63 | 0.35 | -12.22 | 0.80 | -8.77 | 0.82 | |
| | 7 | Relict | 40.96 | 54.20 | 2.12 | 0.04 | 0.23 | 0.05 | 0.10 | 0.03 | 0.11 | b.d.l. | 97.84 | 95.20 | -11.80 | 0.43 | -14.20 | 0.70 | -8.07 | 0.73 | |
| | 8 | Host | 41.67 | 55.17 | 2.50 | 0.04 | 0.21 | 0.04 | 0.09 | 0.02 | 0.10 | 0.00 | 99.83 | 94.49 | -6.17 | 0.43 | -8.91 | 0.64 | -5.71 | 0.67 | |
| | 9 | Host | 41.16 | 54.41 | 2.57 | 0.05 | 0.18 | 0.14 | 0.16 | 0.04 | 0.54 | 0.03 | 99.29 | 94.26 | -5.22 | 0.43 | -9.42 | 0.64 | -6.70 | 0.68 | |
| | 10 | Relict | 41.33 | 54.13 | 2.53 | 0.05 | 0.57 | 0.20 | 0.21 | 0.02 | 0.73 | 0.02 | 99.78 | 94.32 | -13.79 | 0.28 | -19.23 | 0.78 | -12.06 | 0.80 | |
| | 11 | Relict | 41.30 | 53.97 | 2.61 | 0.05 | 0.41 | 0.27 | 0.17 | 0.02 | 0.50 | 0.01 | 99.30 | 94.13 | -11.37 | 0.34 | -17.37 | 0.76 | -11.46 | 0.78 | |
| | 12 | Host | 40.94 | 52.87 | 5.26 | 0.04 | 0.23 | 0.02 | 0.06 | 0.03 | 0.07 | 0.00 | 99.51 | 88.63 | -4.92 | 0.47 | -8.64 | 0.94 | -6.08 | 0.97 | |
| | 13 | Host | 41.48 | 54.02 | 3.22 | 0.06 | 0.28 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.09 | 0.00 | 99.27 | 92.87 | -6.03 | 0.31 | -14.03 | 0.83 | -10.89 | 0.84 | |
| | 14 | Host | 41.84 | 56.13 | 1.03 | 0.02 | 0.43 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.09 | 0.00 | 99.65 | 97.68 | -6.24 | 0.45 | -7.86 | 0.70 | -4.61 | 0.73 | |
| | 15 | Relict | 41.65 | 55.42 | 1.79 | 0.05 | 0.24 | 0.03 | 0.10 | 0.01 | 0.07 | b.d.l. | 99.36 | 96.00 | -8.94 | 0.45 | -13.40 | 0.63 | -8.75 | 0.67 | |
| | 16 | Relict | 41.69 | 53.64 | 2.34 | 0.03 | 0.77 | 0.51 | 0.14 | 0.02 | 0.22 | 0.00 | 99.36 | 94.68 | -16.02 | 0.43 | -19.91 | 0.62 | -11.58 | 0.66 | |
| | 17 | Host | 41.67 | 55.76 | 1.45 | 0.05 | 0.18 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | 0.09 | 0.00 | 99.37 | 96.76 | -5.45 | 0.46 | -8.66 | 0.72 | -5.82 | 0.76 | |
| | 18 | Relict | 41.47 | 54.81 | 2.59 | 0.03 | 0.26 | 0.03 | 0.08 | 0.06 | 0.10 | b.d.l. | 99.43 | 94.25 | -11.43 | 0.30 | -15.55 | 0.72 | -9.61 | 0.74 | |
| | 19 | Host | 41.78 | 55.34 | 1.77 | 0.03 | 0.23 | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.11 | 0.00 | 99.39 | 96.04 | -5.16 | 0.32 | -9.53 | 0.70 | -6.84 | 0.72 | |
| | 20 | Host | 41.66 | 56.05 | 0.70 | 0.02 | 0.37 | 0.15 | 0.12 | 0.01 | 0.18 | 0.01 | 99.27 | 98.42 | -7.05 | 0.34 | -12.08 | 0.78 | -8.41 | 0.80 | |
| | 21 | Relict | 40.77 | 54.17 | 2.72 | 0.04 | 0.23 | 0.68 | 0.16 | 0.01 | 0.44 | 0.01 | 99.23 | 93.92 | -11.40 | 0.35 | -17.08 | 0.86 | -11.15 | 0.88 | |
| NWA10235 | G01 | Host | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 4.58 | 0.29 | 0.98 | 0.78 | -1.40 | 0.79 | |
| | G02 | Relict | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | -3.95 | 0.27 | -10.12 | 0.82 | -8.06 | 0.83 | |
| | G03 | Relict | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | -2.85 | 0.33 | -7.04 | 0.64 | -5.55 | 0.66 | |
| | G04 | Relict | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | -1.88 | 0.27 | -6.01 | 0.73 | -5.03 | 0.74 | |
| | G05 | Relict | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 2.59 | 0.25 | -1.29 | 0.77 | -2.63 | 0.78 | |
| | G06 | Relict | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 0.47 | 0.25 | -1.66 | 0.65 | -1.90 | 0.66 | |
| | G07 | Host | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 4.66 | 0.27 | 2.64 | 0.64 | 0.22 | 0.66 | |
| | G08 | Host | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 4.66 | 0.27 | 2.64 | 0.64 | 0.22 | 0.66 | |
| | G09 | Relict | 42.09 | 54.99 | 1.72 | 0.14 | 0.25 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.46 | n.a. | 99.71 | 98.27 | -0.32 | 0.25 | -5.28 | 0.80 | -5.11 | 0.81 | |
| | G10 | Host | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 4.85 | 0.33 | 2.31 | 0.73 | -0.21 | 0.75 | |
| | G11 | Host | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 4.43 | 0.27 | 3.78 | 0.79 | 1.47 | 0.80 | |
| | G12 | Enstatite | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

Table 5-2 : Composition chimique et en isotopes de l'oxygène des grains d'olivine analysés au XANES.

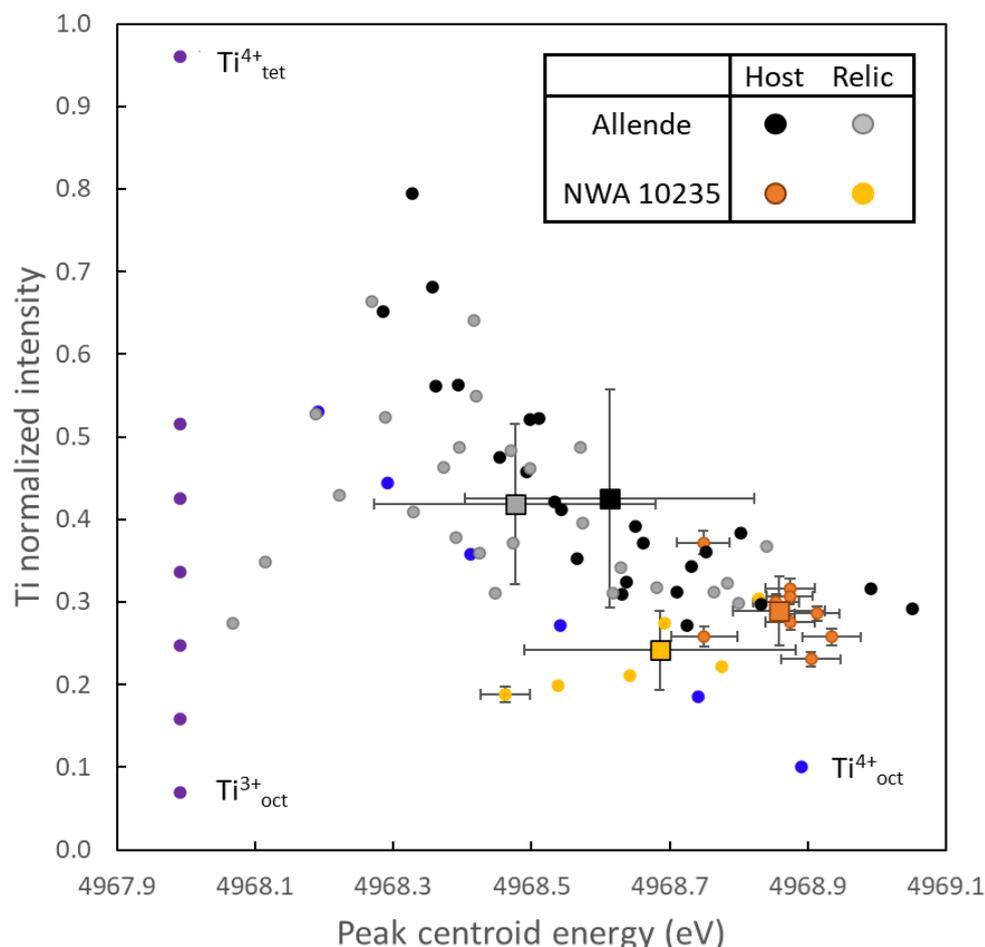


Figure 5-16 : Intensité normalisée en fonction de l'énergie du centroïde du pic de pré-seuil de spectres au seuil K du titane pour les grains d'olivine du chondre d'Allende (noir : olivine hôte, gris : olivine relique) et de NWA 10235 (orange : olivine hôte, jaune : olivine relique). Les valeurs moyennes de chaque groupe sont représentées par les figurés carrés. Les barres d'erreurs sont à 1σ (pour la plupart des points, les erreurs sont plus petites que le figuré). À titre indicatif, le triangle de calibration de la littérature précédemment évoqué est également indiqué.

Comme évoqué précédemment, les valeurs d'intensité et d'énergie de pic de pré-absorption des poudres de référence utilisées pour cette étude ne correspondent pas à celles de la littérature. Ces mêmes paramètres pour les olivines des deux chondres étudiées ne rentrent pas non plus dans le triangle de calibration utilisé par Sutton et al. (2017). On pourrait supposer que ces données entrent dans un autre triangle, mais il est impossible de conclure cela en l'absence de composé de référence de Ti^{4+}_{tet} . Il est cependant possible de proposer des résultats en considérant les résultats de grains de reliques relativement aux hôtes.

Il semblerait au premier abord que les données des grains reliques au sein d'un même chondre soient à plus basse énergie que les hôtes (*i.e.* décalées vers la gauche dans la Figure 5.16), sans forcément être accompagné de baisse d'intensité. Pour vérifier cela, j'ai effectué pour chaque chondre et chaque paramètres des tests d'analyse de variances (ANOVA) en utilisant le logiciel **PAST** (PAleontological STatistics). Une différence significative (à 95 %) entre les deux populations de grains devraient proposer une *p-value* strictement inférieure à 0.05.

Les résultats de ces analyses ANOVA ne montrent aucunes différences entre reliques et hôtes par rapport aux intensités des pics (*p-values* de 0.636 et 0.052 pour les grains d'Allende et NWA 10235, respectivement). Cependant, les résultats des tests pour les énergies des pics sont de de 0.019 et 0.0002 pour Allende et NWA 10235 respectivement. Cela indique qu'il existe une différence significative entre les grains de reliques et d'hôtes au sein d'un même chondre.

On peut dès lors supposer que les grains d'olivines reliques, ayant des énergies de pics de pré-absorption plus faibles que les grains hôtes, tendent plus vers un pôle de Ti^{3+}_{oct} , tandis que les hôtes sont plus proches du pôle de Ti^{4+}_{oct} . Ce faisant, en se rapportant à la Figure 5.1 indiquant les transitions de valences majoritaires pour notamment le titane (Papike et al., 2016), ces résultats indiqueraient que les reliques se seraient formées dans un environnement légèrement plus réduit que les hôtes, en adéquation avec un modèle de formation par recyclage d'olivines d'AOAs (formées à partir du gaz nébulaire, à IW-7).

| Météorite | ID Grain | Nature OI | TiO ₂ (wt%) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) err 2 σ | N | Energie (Lor - eV) | Erreur type (Lor - eV) | Intensité normalisée (Lor) | Erreur type (Lor) | Commentaire |
|-----------|----------|-----------|------------------------|---------------------------|--|---------|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|-------------|
| Allende | 1 | Relict | 0.13 | -9.33 | 0.79 | 2 | 4968.29 | 0.011 | 0.52 | 0.011 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.37 | 0.012 | 0.46 | 0.012 | Cœur |
| | 2 | Relict | 0.09 | -9.56 | 0.79 | 3 | 4968.68 | 0.010 | 0.32 | 0.010 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.39 | 0.013 | 0.49 | 0.013 | Bord |
| | | | | | | 1 | 4968.27 | 0.016 | 0.66 | 0.016 | Bord |
| | 3 | Relict | 0.06 | -16.73 | 0.86 | 6 | 4968.45 | 0.009 | 0.31 | 0.009 | Cœur |
| | 4 | Host | | | | 4 | 4968.29 | 0.015 | 0.65 | 0.015 | |
| | 5 | Relict | 0.11 | -9.15 | 0.81 | 3 | 4968.80 | 0.009 | 0.30 | 0.009 | Cœur |
| | | | | | | 1 | 4968.78 | 0.008 | 0.32 | 0.008 | Bord |
| | | | | | | 1 | 4968.39 | 0.013 | 0.38 | 0.013 | Bord |
| | 6 | Relict | 0.07 | -8.77 | 0.82 | 1 | 4968.42 | 0.007 | 0.64 | 0.007 | Cœur |
| | | | | | | 3 | 4968.57 | 0.011 | 0.40 | 0.011 | Cœur |
| 7 | Relict | 0.10 | -8.07 | 0.73 | 1 | 4968.47 | 0.012 | 0.48 | 0.012 | Bord | |
| | | | | | 2 | 4968.47 | 0.010 | 0.37 | 0.010 | Cœur | |
| | | | | | 2 | 4968.62 | 0.010 | 0.31 | 0.010 | Cœur | |
| 8 | Host | 0.09 | -5.71 | 0.67 | 1 | 4968.49 | 0.011 | 0.46 | 0.011 | Cœur | |
| | | | | | 2 | 4968.65 | 0.009 | 0.39 | 0.009 | Cœur | |
| | | | | | 1 | 4968.50 | 0.013 | 0.52 | 0.013 | Bord | |
| | | | | | 1 | 4968.73 | 0.005 | 0.34 | 0.005 | Bord | |
| 9 | Host | 0.16 | -6.70 | 0.68 | 3 | 4968.36 | 0.017 | 0.68 | 0.017 | Bord | |
| | | | | | 1 | 4968.36 | 0.013 | 0.56 | 0.013 | Cœur | |
| | | | | | 2 | 4968.45 | 0.013 | 0.48 | 0.013 | Cœur | |
| 10 | Relict | 0.21 | -12.06 | 0.80 | 3 | 4968.22 | 0.012 | 0.43 | 0.012 | Cœur | |
| | | | | | 2 | 4968.19 | 0.012 | 0.53 | 0.012 | Bord | |
| 11 | Relict | 0.17 | -11.46 | 0.78 | 2 | 4968.42 | 0.010 | 0.36 | 0.010 | Bord | |
| | | | | | 2 | 4968.33 | 0.012 | 0.41 | 0.012 | Cœur | |
| 12 | Host | 0.06 | -6.08 | 0.97 | 2 | 4968.73 | 0.012 | 0.27 | 0.012 | Cœur | |
| | | | | | 1 | 4968.64 | 0.010 | 0.32 | 0.010 | Cœur | |
| | | | | | 2 | 4968.63 | 0.008 | 0.31 | 0.008 | Bord | |

Table 5-3 (1/3)

| Météorite | ID Grain | Nature OI | TiO ₂ (wt%) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\text{err } 2\sigma$ | N | Energie (Lor - eV) | Erreur type (Lor - eV) | Intensité normalisée (Lor) | Erreur type (Lor) | Commentaire |
|-----------|----------|-----------|------------------------|---------------------------|-----------------------|---|-----------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|
| Allende | 13 | Host | 0.06 | -10.89 | 0.84 | 2 | 4968.66 | 0.009 | 0.37 | 0.009 | Bord |
| | | | | | | 4 | 4968.83 | 0.008 | 0.30 | 0.008 | Cœur |
| | 14 | Host | 0.04 | -4.61 | 0.73 | 2 | 4968.57 | 0.011 | 0.35 | 0.011 | Cœur |
| | | | | | | 4 | 4968.54 | 0.011 | 0.41 | 0.011 | Cœur |
| | 15 | Relict | 0.10 | -8.75 | 0.67 | 2 | 4968.50 | 0.011 | 0.46 | 0.011 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.42 | 0.019 | 0.55 | 0.019 | Cœur |
| | 16 | Relict | 0.14 | -11.58 | 0.66 | 2 | 4968.63 | 0.010 | 0.34 | 0.010 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.57 | 0.013 | 0.49 | 0.013 | bordure |
| | 17 | Host | 0.08 | -5.82 | 0.76 | 2 | 4968.53 | 0.011 | 0.42 | 0.011 | 2 grains |
| | | | | | | 2 | 4968.39 | 0.013 | 0.56 | 0.013 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.33 | 0.019 | 0.80 | 0.019 | Bord |
| | 18 | Relict | 0.08 | -9.61 | 0.74 | 4 | 4968.76 | 0.009 | 0.31 | 0.009 | Cœur |
| | | | | | | 2 | 4968.84 | 0.010 | 0.37 | 0.010 | Bord |
| | 19 | Host | 0.08 | -6.84 | 0.72 | 3 | 4968.71 | 0.009 | 0.31 | 0.009 | Cœur |
| | | | | | | 1 | 4968.80 | 0.009 | 0.38 | 0.009 | Bord |
| | | | | | | 1 | 4968.51 | 0.014 | 0.52 | 0.014 | Bord |
| | 20 | Host | 0.12 | -8.41 | 0.80 | 2 | 4968.75 | 0.012 | 0.36 | 0.012 | Cœur clair |
| | | | | | | 2 | 4968.99 | 0.011 | 0.32 | 0.011 | cœur foncé |
| | 21 | Relict | 0.16 | -11.15 | 0.88 | 2 | 4969.05 | 0.009 | 0.29 | 0.009 | Bord |
| | | | | | | 2 | 4968.12 | 0.010 | 0.35 | 0.010 | Relique cœur |
| | | | | | | 1 | 4968.07 | 0.016 | 0.28 | 0.016 | Bord |

Table 5-3 (2/3)

| Météorite | ID Grain | Nature Ol | TiO ₂ (wt%) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | err 2 σ | N | Energie (Lor - eV) | Erreur type (Lor - eV) | Intensité normalisée (Lor) | Erreur type (Lor) | Commentaire | |
|-----------|----------|-----------|------------------------|---------------------------|----------------|------|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|---|-------|
| G01 | Host | n.a. | -1.40 | 0.79 | 0.83 | 4 | 4968.87 | 0.036 | 0.32 | 0.011 | Pic trop intense, spectres non considérés | |
| | | | | | | 1 | 4968.87 | 0.036 | 0.28 | 0.009 | | |
| | | | | | | 1 | 4968.75 | 0.038 | 0.37 | 0.015 | | |
| | Relict | n.a. | -8.06 | 0.83 | 0.83 | 3 | 4968.45 | nan | 1.010 | nan | | |
| | | | | | | 2 | 4968.27 | nan | 0.551 | nan | | |
| | | | | | | 3 | 4968.41 | nan | 0.778 | nan | | |
| | G03 | Relict | n.a. | -5.55 | 0.66 | 0.66 | 1 | 4968.52 | nan | 0.908 | | nan |
| | | | | | | | 4 | 4968.39 | nan | 0.593 | | nan |
| | G04 | Relict | n.a. | -5.03 | 0.74 | 0.74 | 5 | 4968.28 | nan | 0.593 | | nan |
| | | | | | | | 1 | 4968.46 | 0.108 | 0.19 | | 0.023 |
| | G05 | Relict | n.a. | -2.63 | 0.78 | 0.78 | 2 | 4968.64 | 0.077 | 0.21 | | 0.018 |
| | | | | | | | 2 | 4968.69 | 0.052 | 0.27 | | 0.016 |
| NWA10235 | Relict | n.a. | -1.90 | 0.66 | 0.66 | 3 | 4968.86 | 0.037 | 0.29 | 0.011 | | |
| | | | | | | 1 | 4968.78 | 0.064 | 0.22 | 0.013 | | |
| | | | | | | 1 | 4968.54 | 0.087 | 0.20 | 0.017 | | |
| | G07 | Host | n.a. | 0.22 | 0.66 | 0.66 | 6 | 4968.85 | 0.034 | 0.30 | 0.010 | |
| | | | | | | | 4 | 4968.93 | 0.042 | 0.26 | 0.010 | |
| | G08 | Host | n.a. | 0.22 | 0.66 | 0.66 | 1 | 4968.90 | 0.042 | 0.23 | 0.009 | |
| | | | | | | | 1 | 4968.91 | 0.032 | 0.29 | 0.009 | |
| | G09 | Relict | 0.04 | -5.11 | 0.81 | 0.81 | 6 | 4968.83 | 0.036 | 0.30 | 0.010 | |
| | | | | | | | 6 | 4968.75 | 0.048 | 0.26 | 0.012 | |
| | G11 | Host | n.a. | 1.47 | 0.80 | 0.80 | 5 | 4968.87 | 0.033 | 0.31 | 0.010 | |
| | | | | | | | 4 | 4968.30 | 0.140 | 0.18 | 0.025 | |
| | G12 | Enstatite | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1 | 4968.25 | 0.157 | 0.16 | 0.023 | |
| 1 | | | | | | | 4968.44 | 0.109 | 0.21 | 0.025 | | |

Table 5-3 (3/3) : Caractéristiques principales des grains d'olivines analysés et les résultats des données du XANES du titane.

Un second point intéressant est qu'il semblerait qu'il existe une différence entre les cœurs des olivines et les bordures vues avec les images XAS. Les bordures présentent des pics plus intenses mais à plus faibles énergies que les pics des cœurs. Cela indique que le titane des bordures est légèrement plus tétraédrique que le titane des cœurs. Cela pourrait être dû à une oxydation des bordures qui aurait alors remobilisé le titane sur le second site cristallographique de l'olivine.

III.3.4. XANES du vanadium

Le vanadium est particulièrement intéressant à analyser car il présente deux changements de valences dans la gamme de fO_2 qui nous concerne : la transition V^{2+}/V^{3+} autour de IW-6, et la transition V^{3+}/V^{4+} autour de IW+1 (Papike et al., 2016). Cette gamme de fO_2 couvre donc les processus nébulaires de formation des chondres (entre IW-7 et IW-3) mais également les processus planétaires (>IW+2).

Parmi les grains d'olivines analysés dans les deux chondres, plusieurs d'entre eux ne présentent pas de pic de pré-seuil (Table 5-4). Cela peut sous-entendre soit qu'il n'y a pas assez de vanadium présent pour qu'il soit mesurable, ou bien qu'il soit majoritairement divalent et ne présente pas de pic (Sutton et al., 2005).

| Météorite | ID | Nature | V ₂ O ₃ (wt%) | Δ ¹⁷ O (‰) | err 2σ | N | E (eV) | I (peak norm) | I (baseline) | I (peak-bl) | Commentaire | Valence | ΔIW |
|-----------|---------|---------|-------------------------------------|-----------------------|--------|---------|---------|---------------|--------------|-------------|-------------|---------|-------|
| Allende | 1 | Relique | 0.03 | -9.33 | 0.79 | 2 | b.d.l. | | | b.d.l. | cœur | 2.66 | -2.82 |
| | 2 | Relique | 0.00 | -9.56 | 0.79 | 2 | 5468.55 | 0.044 | -0.016 | 0.060 | cœur | 2.60 | -1.56 |
| | | | | | | 3 | 5465.72 | 0.069 | 0.018 | 0.051 | cœur | | |
| | | | | | | 2 | b.d.l. | | | | | | |
| | 3 | Relique | b.d.l. | -16.73 | 0.86 | 1 | 5468.53 | 0.053 | 0.028 | 0.025 | bord | 2.40 | -2.30 |
| | | | | | | 2 | b.d.l. | | | | | | |
| | 4 | Hôte | n.a. | n.a. | n.a. | 1 | 5467.21 | 0.064 | 0.026 | 0.037 | cœur | 2.50 | -1.79 |
| | 5 | Relique | 0.00 | -9.15 | 0.81 | 3 | b.d.l. | | | | cœur | | |
| | | | | | | 2 | 5461.29 | 0.068 | 0.021 | 0.047 | bord | 2.57 | -1.58 |
| | 6 | Relique | 0.00 | -8.77 | 0.82 | 3 | b.d.l. | | | | cœur | | |
| | | | | | | 2 | b.d.l. | | | | bord | | |
| | 7 | Relique | b.d.l. | -8.07 | 0.73 | 3 | b.d.l. | | | | cœur | | |
| | 8 | Hôte | 0.00 | -5.71 | 0.67 | 1 | 5468.35 | 0.051 | 0.024 | 0.027 | bord | 2.42 | -2.44 |
| | | | | | | 6 | b.d.l. | | | | cœur | | |
| | 9 | Hôte | 0.03 | -6.70 | 0.68 | 2 | 5467.47 | 0.045 | 0.013 | 0.032 | cœur | 2.46 | -2.76 |
| | | | | | | 4 | 5467.54 | 0.043 | 0.014 | 0.028 | cœur | 2.43 | -2.95 |
| | 10 | Relique | 0.02 | -12.06 | 0.80 | 5 | 5466.39 | 0.048 | 0.028 | 0.020 | cœur | 2.36 | -2.61 |
| | | | | | | 1 | 5466.90 | 0.433 | 0.015 | 0.417 | bord | 4.15 | 3.73 |
| | 11 | Relique | 0.01 | -11.46 | 0.78 | 4 | 5467.74 | 0.600 | 0.031 | 0.569 | cœur | 4.39 | 4.67 |
| | | | | | | | n.a. | | | | | | |
| | 12 | Hôte | 0.00 | -6.08 | 0.97 | | | | | | | | |
| 13 | Hôte | 0.00 | -10.89 | 0.84 | 2 | 5454.04 | 0.108 | 0.036 | 0.072 | bord | 2.75 | -0.27 | |
| | | | | | 2 | 5458.63 | 0.635 | 0.040 | 0.595 | cœur | 4.42 | 4.84 | |
| | | | | | 2 | 5461.74 | 0.572 | 0.104 | 0.468 | cœur | 4.25 | 4.53 | |
| 14 | Hôte | 0.00 | -4.61 | 0.73 | 2 | 5459.21 | 0.063 | 0.021 | 0.042 | cœur | 2.53 | -1.84 | |
| | | | | | 1 | 5454.65 | 0.186 | 0.015 | 0.170 | cœur | 3.33 | 1.30 | |
| | | | | | 3 | 5451.36 | 0.239 | 0.000 | 0.239 | bord | 3.63 | 2.02 | |
| 15 | Relique | b.d.l. | -8.75 | 0.67 | 2 | 5468.66 | 0.100 | 0.031 | 0.069 | bord | 2.73 | -0.48 | |
| | | | | | 3 | 5468.07 | 0.051 | 0.018 | 0.033 | bord | 2.46 | -2.43 | |
| 16 | Relique | 0.00 | -11.58 | 0.66 | 4 | b.d.l. | | | | mélange | | | |
| 17 | Hôte | 0.00 | -5.82 | 0.76 | 3 | 5467.17 | 0.055 | 0.019 | 0.036 | bord | 2.49 | -2.20 | |
| | | | | | 3 | 5468.21 | 0.075 | 0.042 | 0.034 | cœur | 2.47 | -1.30 | |
| 18 | Relique | b.d.l. | -9.61 | 0.74 | 6 | 5467.33 | 0.071 | 0.019 | 0.071 | mélange | 2.74 | -1.46 | |
| 19 | Hôte | 0.00 | -6.84 | 0.72 | 1 | 5466.82 | 0.047 | 0.019 | 0.027 | bord | 2.42 | -2.69 | |
| | | | | | 4 | b.d.l. | | | | cœur | | | |
| 20 | Hôte | 0.01 | -8.41 | 0.80 | 3 | 5466.89 | 0.052 | 0.021 | 0.032 | cœur clair | 2.45 | -2.36 | |
| | | | | | 3 | b.d.l. | | | 0.000 | cœur foncé | | | |
| 21 | Relique | 0.01 | -11.15 | 0.88 | 3 | 5467.75 | 0.083 | 0.053 | 0.030 | cœur | 2.44 | -1.02 | |

Table 5-4 (1/2)

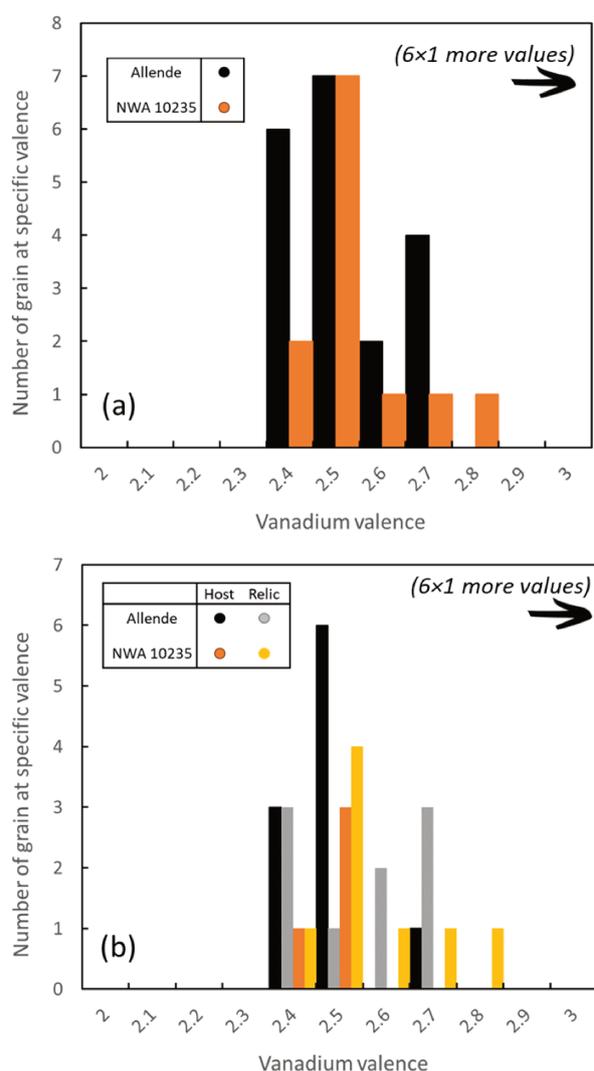
| Météorite | ID | Nature | V ₂ O ₃ (wt%) | $\Delta^{17}O$ (‰) | err 2 σ | N | E (eV) | I (peak_norm) | I (baseline) | I (peak-b) | Commentaire | Valence | ΔIW |
|-----------|-----|---------|-------------------------------------|--------------------|----------------|---|---------|--------------------|----------------|--------------|-------------|---------|-------------|
| | G01 | Hôte | n.a. | -1.40 | 0.79 | 3 | b.d.l. | | | | | | |
| | G02 | Relique | n.a. | -8.06 | 0.83 | 4 | 5468.37 | 0.103 | 0.055 | 0.049 | | 2.58 | -0.39 |
| | G03 | Relique | n.a. | -5.55 | 0.66 | 2 | 5467.35 | 0.069 | 0.030 | 0.039 | | 2.51 | -1.55 |
| | | | | | | 2 | 5469.39 | 0.131 | 0.063 | 0.068 | | 2.72 | 0.29 |
| | G04 | Relique | n.a. | -5.03 | 0.74 | 3 | 5469.53 | 0.087 | 0.047 | 0.040 | | 2.52 | -0.87 |
| | | | | | | 1 | 5467.61 | 0.120 | 0.040 | 0.080 | | 2.80 | 0.03 |
| | G05 | Relique | n.a. | -2.63 | 0.78 | 3 | 5467.12 | 0.078 | 0.034 | 0.043 | | 2.54 | -1.22 |
| | | | | | | 2 | b.d.l. | | | | | | |
| NWA10235 | G06 | Relique | n.a. | -1.90 | 0.66 | 2 | 5468.23 | 0.167 | 0.063 | 0.104 | | 2.95 | 0.98 |
| | | | | | | 2 | 5468.31 | 0.092 | 0.057 | 0.035 | | 2.48 | -0.72 |
| | G07 | Hôte | n.a. | 0.22 | 0.66 | 6 | b.d.l. | | | | | | |
| | G08 | Hôte | n.a. | 0.22 | 0.66 | 5 | 5466.52 | 0.061 | 0.023 | 0.038 | | 2.50 | -1.90 |
| | | | | | | 1 | 5467.14 | 0.056 | 0.031 | 0.025 | | 2.40 | -2.14 |
| | G09 | Relique | n.a. | -5.11 | 0.81 | 4 | 5467.08 | 0.062 | 0.032 | 0.030 | | 2.44 | -1.84 |
| | G10 | Hôte | n.a. | -0.21 | 0.75 | 4 | 5467.21 | 0.064 | 0.032 | 0.032 | | 2.45 | -1.77 |
| | G11 | Hôte | n.a. | 1.47 | 0.80 | 3 | 5468.48 | 0.063 | 0.031 | 0.032 | | 2.46 | -1.81 |

Table 5-4 (2/2) : Caractéristiques principales des grains d'olivines analysés et les résultats des données du XANES du vanadium.

Pour ceux présentant un pic, il a été possible de déterminer les valences du vanadium en se basant sur les mesures réalisées de la littérature. Une nouvelle fois, les olivines reliques et les olivines hôtes ne présentent aucune différence en se basant sur ces valences et ce quel que soit le chondre considéré (Figure 5-17) :

- dans Allende, le vanadium des olivines hôtes est sous la forme de $V^{3.13 \pm 0.85 +}$, tandis que dans les reliques il est autour de $V^{3.07 \pm 0.82 +}$
- dans NWA 10235, il est dans les olivines hôtes sous la forme de $V^{2.45 \pm 0.04 +}$ et sous la forme de $V^{2.62 \pm 0.17 +}$ dans les reliques.

Cependant, on ne voit aucune différence entre les cœurs des grains d'olivine et les bordures. La calibration utilisée ici pour le vanadium n'étant pas sensible au site cristallographique comme la calibration du titane, il paraît logique de ne voir aucune différence.



En utilisant la calibration expérimentale de la littérature, on peut déterminer les fugacités d'oxygène associées à de telles valences. On obtient ainsi des valeurs autour de IW-2. Ces fO_2 , bien que toujours réduites, sont nettement plus oxydantes que celles obtenues par oxybarométrie (IW-4/-5 ; voir la partie précédente). Cette différence peut provenir de la mauvaise calibration de mes mesures (réalisées à partir de la littérature).

Figure 5-17 : Histogrammes des valences du vanadium (a) dans les chondres des deux météorites et (b) dans les deux chondres et les deux types d'olivines. Mis à part six valeurs aberrantes (valence nettement supérieures à 3, voir Table 5-4), la plupart des valences calculées sont autour de 2.5, sans différences entre les différents types d'olivines.

Cependant, si les calculs de fO_2 ne sont pas précis, on peut être relativement confiant sur les résultats généraux à propos des valences : la faible intensité des pics de pré-seuil sous-entend bien de faibles fO_2 , de même que l'absence de pics (traduisant du vanadium divalent), en adéquation avec des modèles de formation des chondres dans des environnements nébulaires enrichis en poussières/glace d'eau vers IW-4.

III.3.5. XANES du chrome

Le dernier élément analysé pour cette étude est le chrome, avec une transition Cr^{2+}/Cr^{3+} autour de IW+0.5. Ainsi, on peut discriminer les mécanismes nébulaires et planétaires, mais des différences plus fines seront plus ardues à mettre en évidence. Cependant, puisque le chrome est présent en plus grande concentration que les deux autres éléments dans les olivines, on ne risque pas de manquer de signal comme cela a pu avoir été le cas pour le vanadium (Table 5-5).

| Météorite | ID Grain | Nature OI | Cr ₂ O ₃ (wt%) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | err 2 σ | N | E (eV) | I (peak_norm) | Commentaire | Valence |
|-----------|----------|-----------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|---|---------|---------------|----------------------|---------|
| | 1 | Relict | 0.37 | -9.33 | 0.79 | | 4 | 6000.08 | 0.14 | Coeur | 2.34 |
| | 2 | Relict | 0.09 | -9.56 | 0.79 | | 1 | 5998.50 | 0.10 | Bord | 2.55 |
| | 3 | Relict | 0.05 | -16.73 | 0.86 | | 5 | 5998.58 | 0.09 | Coeur | 2.62 |
| | 5 | Relict | 0.14 | -9.15 | 0.81 | | 3 | 5999.55 | 0.16 | Coeur clair | 2.24 |
| | | | | | | | 5 | 5999.46 | 0.13 | cœur foncée | 2.39 |
| | | | | | | | 1 | 5999.83 | 0.13 | transition cœur/bord | 2.40 |
| | | | | | | | 1 | 5998.82 | 0.11 | Bord | 2.50 |
| | | | | | | | 1 | 6000.22 | 0.13 | Coeur | 2.41 |
| | | | | | | | 2 | 6000.46 | 0.11 | Coeur | 2.48 |
| | 6 | Relict | 0.12 | -8.77 | 0.82 | | 1 | 5998.51 | 0.09 | Bord | 2.58 |
| | | | | | | | 4 | 5998.58 | 0.09 | Bord | 2.60 |
| | 7 | Relict | 0.11 | -8.07 | 0.73 | | 2 | 5999.06 | 0.10 | Bord | 2.56 |
| | | | | | | | 2 | 5999.46 | 0.10 | bord | 2.54 |
| | 8 | Host | 0.10 | -5.71 | 0.67 | | 1 | 5999.44 | 0.10 | Bord | 2.54 |
| | | | | | | | 1 | 5998.48 | 0.06 | Coeur | 2.77 |
| | | | | | | | 3 | 5998.09 | 0.09 | Coeur | 2.59 |
| | 9 | Host | 0.54 | -6.70 | 0.68 | | 1 | 5998.59 | 0.10 | Coeur | 2.53 |
| | | | | | | | 4 | 5998.51 | 0.10 | Bord | 2.57 |
| | | | | | | | 1 | 5999.07 | 0.10 | Coeur | 2.55 |
| | 10 | Relict | 0.73 | -12.06 | 0.80 | | 1 | 5999.45 | 0.18 | Coeur | 2.15 |
| | | | | | | | 5 | 5999.00 | 0.10 | transition cœur/bord | 2.54 |
| | | | | | | | 2 | 5999.04 | 0.10 | Bord | 2.55 |
| | 11 | Relict | 0.50 | -11.46 | 0.78 | | 3 | 5998.63 | 0.10 | Coeur | 2.56 |
| | | | | | | | 1 | 5998.47 | 0.12 | Coeur | 2.47 |
| | 12 | Host | 0.07 | -6.08 | 0.97 | | | | | - | |
| | 13 | Host | 0.09 | -10.89 | 0.84 | | 4 | 5998.21 | 0.09 | Coeur | 2.59 |
| | | | | | | | 1 | 5998.31 | 0.11 | Bord | 2.48 |
| | 14 | Host | 0.09 | -4.61 | 0.73 | | 2 | 5997.72 | 0.09 | Coeur | 2.59 |
| | | | | | | | 2 | 5997.49 | 0.08 | Bord | 2.64 |
| | | | | | | | 2 | 5997.93 | 0.10 | Coeur | 2.55 |
| | 15 | Relict | 0.07 | -8.75 | 0.67 | | 3 | 5998.44 | 0.10 | Coeur | 2.56 |
| | | | | | | | 1 | 5998.57 | 0.09 | Coeur | 2.60 |
| | 16 | Relict | 0.22 | -11.58 | 0.66 | | 3 | 5998.09 | 0.10 | Coeur | 2.57 |
| | | | | | | | 1 | 5997.81 | 0.11 | Bord | 2.50 |
| | 17 | Host | 0.09 | -5.82 | 0.76 | | 3 | 5998.62 | 0.10 | Bord | 2.56 |
| | | | | | | | 2 | 5998.93 | 0.11 | Coeur | 2.49 |

Allende

Table 5-5 (1/2)

| Météorite | ID Grain | Nature Ol | Cr ₂ O ₃ (wt%) | $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) | err 2 σ | N | E (eV) | I (peak_norm) | Commentaire | Valence |
|-----------|----------|-----------|--------------------------------------|---------------------------|----------------|---------|---------|---------------|-------------|---------|
| Allende | 18 | Relict | 0.10 | -9.61 | 0.74 | 4 | 5997.96 | 0.09 | Coeur | 2.58 |
| | | | | | | 1 | 5997.95 | 0.10 | Coeur | 2.57 |
| | | | | | | 1 | 5998.07 | 0.08 | Coeur | 2.64 |
| | 19 | Host | 0.11 | -6.84 | 0.72 | 1 | 5997.97 | 0.10 | Bord | 2.54 |
| | | | | | | 1 | 5998.50 | 0.10 | Bord | 2.53 |
| | | | | | | 2 | 5997.30 | 0.09 | Coeur | 2.58 |
| | | | | | | 2 | 5998.07 | 0.10 | Coeur | 2.56 |
| | | | | | | 1 | 5998.41 | 0.09 | Coeur | 2.62 |
| | 20 | Host | 0.18 | -8.41 | 0.80 | 6 | 5998.08 | 0.12 | Coeur clair | 2.46 |
| | 21 | Relict | 0.44 | -11.15 | 0.88 | 1 | 5999.23 | 0.11 | Coeur foncé | 2.50 |
| | | | | | | 3 | 5999.01 | 0.11 | Bord | 2.51 |
| 1 | | | | | | 5999.13 | 0.17 | Bord | 2.21 | |
| G01 | Host | | -1.40 | 0.79 | 3 | 5999.18 | 0.10 | | 2.53 | |
| G02 | Relict | | -8.06 | 0.83 | 2 | 5998.89 | 0.10 | | 2.55 | |
| | | | | | 2 | 5998.92 | 0.11 | | 2.50 | |
| G03 | Relict | | -5.55 | 0.66 | 4 | 5997.04 | 0.09 | | 2.60 | |
| | | | | | 4 | 5996.90 | 0.10 | | 2.56 | |
| G04 | Relict | | -5.03 | 0.74 | 5 | 5996.00 | 0.13 | | 2.40 | |
| | | | | | 5 | 5998.57 | 0.12 | | 2.47 | |
| NWA10235 | G05 | Relict | | -2.63 | 0.78 | 4 | 5998.57 | 0.10 | | 2.54 |
| | | | | | | 4 | 5998.49 | 0.09 | | 2.58 |
| | G07 | Host | | 0.22 | 0.66 | 6 | 5998.77 | 0.09 | | 2.59 |
| | | | | | | 5 | 5998.63 | 0.09 | | 2.59 |
| | G09 | Relict | 0.46 | -5.11 | 0.81 | 4 | 5998.47 | 0.09 | | 2.62 |
| | | | | | | 5 | 5998.63 | 0.10 | | 2.56 |
| | G11 | Host | | 1.47 | 0.80 | 5 | 5998.48 | 0.10 | | 2.54 |

Table 5-5 (2/2) : Caractéristiques principales des grains d'olivines analysés et les résultats des données du XANES du chrome.

Les bordures des grains et les cœurs des olivines ne présentent de nouveau aucune différence. Le chrome au sein des olivines hôtes est de $\text{Cr}^{2.57 \pm 0.07+}$, tandis que le chrome des olivines reliques est du $\text{Cr}^{2.50 \pm 0.11+}$ (Figure 5-18). On peut cependant observer une dispersion légèrement plus importante au sein des olivines reliques.

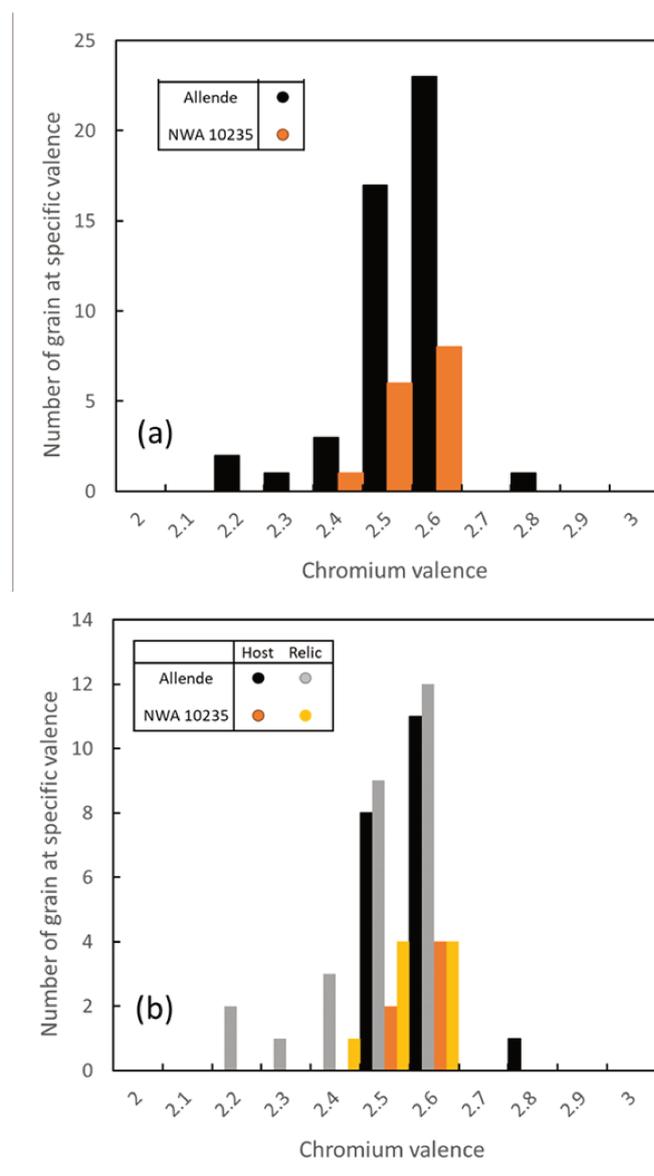


Figure 5-18 : Histogrammes des valences du chrome (a) dans les deux météorites et (b) dans les deux météorites et dans les deux types d'olivines. Les valences du chrome sont centrées autour de 2.5, sans différences entre les olivines reliques et hôtes quel que soit le chondre.

Si l'on se réfère aux variations de valences en fonction de la $f\text{O}_2$ des éléments sensibles au redox (Papike et al., 2016), le chrome devrait être à l'état $\text{Cr}^{2.5+}$ autour de $\text{IW}+0.5$. Cette $f\text{O}_2$ est très élevée par rapport aux valeurs obtenues précédemment. De plus, une formation des chondres dans de telles conditions entraînerait une déstabilisation du fer métallique dans les grains d'olivine, au profit du fer oxydé et donc transformerait les forstérites (olivine magnésienne) en fayalites (olivine ferreuse).

Cette différence de fO_2 pourrait s'expliquer par la diffusion du chrome. Nous avons vu précédemment (Chapitre 4, Figure 4-9) les vitesses de diffusion de différents éléments en fonction de la température. Or le chrome présente des coefficients de diffusion encore plus importants que ces éléments ($\log(D^{Cr}) \approx -19$ vs $\log(D^{REE}) \approx -21$, à 1000 °C ; Ito & Ganguly, 2006 ; Cherniak, 2010). De ce fait, le chrome pourrait avoir été remobilisé à basse température lors de la fin de la cristallisation du chondre, l'homogénéisant entre les différentes olivines. Dès lors, les valences mesurées du chrome ne refléteraient plus la formation du chondre mais son évolution.

III.4. Conclusion du XANES

L'objectif principal de cette étude était d'étudier les différences entre les olivines reliques et les olivines hôtes des deux chondres étudiés. À partir des données partielles à ma disposition, je peux cependant conclure que les deux types d'olivines présentent de faibles différences, notamment par rapport à l'étude du titane. Les olivines reliques semblent s'être formées dans un environnement légèrement plus réduit que les hôtes.

Malgré les problèmes de calibrations évidents dus à un mauvais choix des composés de référence, nous avons malgré cela pu déterminer que les olivines présentant des bordures en imagerie XAS sont composées de titane dans le site tétraédrique de l'olivine, tandis que le titane des cœurs se trouve plutôt dans le site octaédrique de l'olivine. Cela pourrait être dû à une oxydation momentanée des bordures des grains (potentiellement lors de refroidissement du chondre) qui aurait remobilisé le titane sur le site tétraédrique des olivines.

Les résultats obtenus pour le vanadium tendent vers les mêmes environnements de formation pour les deux types d'olivines, relativement réduits ($\sim IW-2$), permettant au vanadium d'être sous une forme de $V^{-2.5+}$. Cela se rapproche des résultats obtenus avec les oxybaromètres dans la partie précédente de ce chapitre ($IW-5/-4$), bien que ces résultats soient légèrement plus élevés. Cette différence peut provenir justement des problèmes de calibration en XANES, ou bien des oxybaromètres qui se basent sur le partage du vanadium (et du chrome) entre les silicates et la mésostase, laissant la porte ouverte pour des problèmes de concentration dans cette dernière phase (diffusion, lessivage...).

Enfin, pour les résultats obtenus à partir des analyses du chrome, on n'observe une nouvelle fois aucune différence entre les olivines reliques et les olivines hôtes. Cependant, les valences pour cet élément sont étonnamment élevées, sous-entendant plutôt des fugacités d'oxygène au-dessus de l'équilibre redox IW. Cela semble peu probable du fait que le fer métallique serait instable et s'insérerait dans les olivines, me faisant plutôt penser à un problème de diffusion lors de la fin de la cristallisation du chondre. Cela est bien entendu avec l'a priori que les analyses du chrome sont correctes et ne subissent pas le problème de calibration qu'ont les deux autres éléments.

En guise de conclusion de cette étude XANES, nous avons pu voir que malgré d'importants problèmes de calibration dans chacun des éléments, on peut cependant remarquer que les olivines reliques et les olivines hôtes quelques différence en termes de valences de ces éléments.

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'investiguer l'origine des chondres, ces petites billes silicatées présentes dans les météorites les plus primitives, les chondrites. Déterminer l'origine des chondres est un objectif bien trop grand pour une seule thèse (même pour une vie), nous avons donc précisé cette idée en deux objectifs plus précis : d'une part à tracer l'héritage des précurseurs des chondres, et d'autre part de déterminer leurs conditions de formation.

Afin d'enquêter sur le premier point qu'est l'héritage des précurseurs, j'ai tout d'abord voulu tester si les spinelles présents dans certains chondres pouvaient être hérités d'inclusions réfractaires telles que les inclusions riches en calcium et en aluminium, qui présentent en grand nombre ces minéraux. Dans ce cas, nous aurions une preuve directe d'une filiation avec les inclusions réfractaires.

Dans un second temps, j'ai également voulu tester ce lien génétique entre inclusions réfractaires et chondres *via* l'héritage présumé des olivines d'AOAs dans certains chondres présentant des olivines riches en ^{16}O .

Enfin, afin d'enquêter sur les conditions de formation des chondres, j'ai essayé de contraindre la fugacité d'oxygène de leur environnement de formation *via* l'utilisation d'oxybaromètres et *via* l'étude des valences d'éléments sensibles aux variations de redox.

Pour réaliser ces objectifs, j'ai dans un premier temps couplé des images en microscopie électronique à balayage (en BSE et en rayons X) et en cathodoluminescence pour effectuer une étude pétrographique. Cette étude avait pour objectif de trouver des chondres présentant les textures typiques des chondres avec des olivines reliques, mais également de trouver ceux présentant les caractéristiques adéquates pour effectuer des mesures d'oxybarométrie. L'imagerie multi-élémentaire a également permis de mettre en valeur les chondres contenant des spinelles, permettant de réaliser la première étude.

Par la suite, j'ai réalisé des mesures à la sonde ionique en analysant les trois isotopes de l'oxygène (16,17 et ^{18}O) afin de (i) tester l'héritage des inclusions réfractaires *via* l'étude des spinelles, et (ii) mettre en évidence les olivines reliques présentes dans certains chondres. Après avoir décelé les reliques, différentes sessions de microsonde électronique m'ont également permis d'obtenir les concentrations en éléments majeurs

et mineurs dans ces olivines, ainsi que dans d'autres minéraux des chondres, incluant les spinelles et de la mésostase lorsque celle-ci était présente. J'ai ensuite pu effectuer des analyses de spectrométrie de masse par ablation laser afin de déterminer les teneurs en éléments traces dans les olivines reliques, les olivines hôtes associées, et également les autres silicates précédemment analysés à la microsonde électronique. Ces mesures m'ont permis à la fois de tester l'héritage des précurseurs, mais également d'investiguer l'environnement de formation des chondres.

Enfin, j'ai eu l'opportunité de réaliser des analyses XANES afin de déterminer les valences du titane, du vanadium et du chrome dans les olivines reliques et les hôtes. Cela pourrait apporter un argument supplémentaire et mieux contraindre le modèle de recyclage des AOAs pour former les chondres.

Lors de la première étude, portant sur les spinelles des chondres (Chapitre 3), nous avons mis en évidence via les isotopes de l'oxygène que les spinelles de chondres ne sont pas issus des inclusions réfractaires, leurs signatures isotopiques étant similaires à celles des olivines de chondres. Par ailleurs, la présence d'inclusions réfractaires de silicates fondus en contact à la fois des spinelles et des olivines permet de conclure que les spinelles se sont formés lors du même événement que les autres silicates. Cette conclusion m'a permis d'utiliser un géothermomètre basé sur le partage du chrome entre les spinelles et les olivines. Les températures de co-cristallisation alors obtenues sont comprises entre 1200 et 1650 °C, globalement inférieures à la température du liquidus estimé pour les chondres de type I (~1600 °C).

Cela est en accord avec les modèles de formation des chondres proposant une température de chauffage en dessous du liquidus afin de préserver des sites de nucléation pour la subséquente formation des olivines. En considérant également la texture des chondres (majoritairement des chondres PO), on peut estimer que les chondres en fusion soient restés à de telles températures relativement longtemps, avec des vitesses de refroidissement lentes (< quelques °C/h) afin de permettre la cristallisation des olivines. Ces résultats sont en adéquation avec des modèles de refroidissement non-linéaires ou en deux phases.

Ainsi, bien qu'elle n'ait pas permis de mettre en lumière une quelconque filiation entre les inclusions réfractaires et les chondres, cette étude a cependant permis

d'apporter plus de contraintes à l'histoire thermique des chondres. Bien que les températures obtenues soient cohérentes avec différents modèles de refroidissement des chondres, on ne peut cependant pas utiliser ces résultats pour avancer préférentiellement une formation via des modèles nébulaires par rapport aux modèles planétaires.

On en vient donc à la deuxième étude de cette thèse, portant sur la recherche d'une filiation entre les chondres et les inclusions réfractaires grâce à l'examen d'éléments traces dans les olivines de chondre (Chapitre 4). Cette étude repose sur de précédents travaux ayant mis en évidence l'existence au sein de certains chondres de grains d'olivines pauvres en éléments mineurs (Ca, Al, Ti) mais riches en ^{16}O , entourés d'olivines plus riches en éléments mineurs et en isotopes lourds de l'oxygène. La première génération d'olivine serait héritée d'olivines d'inclusions réfractaires type AOA (les olivines reliques) tandis que la seconde génération d'olivine aurait cristallisé *in-situ* en interaction avec un gaz riche en $^{17,18}\text{O}$ et en Mg et SiO. L'objectif de cette étude a donc été de tester ce lien entre les olivines reliques et les AOA à l'aide des terres rares.

Dans le cas où les reliques seraient issues d'olivines d'AOAs, elles ne devraient présenter aucun enrichissement en REE, tandis que si elles se sont cristallisées *in-situ*, elles devraient présenter des profils en REE relativement fractionnées, avec un appauvrissement en LREE. Les mesures de spectrométrie de masse par ablation laser réalisées dans les deux types d'olivines n'ont montré que dans un seul cas une différence. Dans la majorité des chondres étudiés, les profils en REE des olivines reliques ne diffèrent pas de ceux des olivines hôtes.

J'ai évoqué plusieurs pistes pour essayer d'expliquer ce fait. La première serait que les AOA ne seraient finalement pas les précurseurs des chondres. Il faudrait cependant un précurseur aux reliques ayant à la fois une signature isotopique riche en ^{16}O , composé majoritairement d'olivine et porteur d'anomalies nucléosynthétiques en ^{50}Ti et ^{54}Cr . Un tel objet n'a pas été décrit jusqu'à présent, et les caractéristiques pétrographiques et géochimiques tendent toujours vers les AOA comme précurseurs. De plus, les anomalies nucléosynthétiques au sein des AOA et des chondres représentent une contrainte majeure de ce modèle. La diffusion des REE dans les olivines ne permet pas non plus d'expliquer la similitude entre les deux types d'olivines, les vitesses de diffusion étant très faibles. Une autre piste d'intérêt serait que les olivines étudiées ne seraient pas

parfaitement homogènes, mais contiendraient des inclusions de silicate fondu piégées lors de la cristallisation du chondre. Il suffirait d'infimes proportions de liquide pour contaminer le signal en REE des olivines. Enfin, j'émetts également l'hypothèse que les mesures par ablation laser n'ont pas la précision spatiale pour effectuer ce type de mesures, faisant qu'on échantillonnerait systématiquement les deux types d'olivines.

Le dernier volet de cette thèse a porté sur la caractérisation des conditions redox des processus de formation des chondres (Chapitre 5). J'ai dans un premier temps utilisé les mesures effectuées en spectrométrie de masse par ablation laser pour appliquer des oxybaromètres dans les chondres. J'ai également effectué des mesures XANES du titane, du vanadium et du chrome dans deux chondres contenant des olivines reliques pour essayer de déterminer les valences de ces trois éléments et pouvoir en déduire une information sur la fugacité d'oxygène.

Pour la première partie, il a d'abord fallu s'assurer que les silicates des chondres étaient à l'équilibre avec la mésostase afin de pouvoir appliquer les oxybaromètres. On a pu s'assurer de cela en regardant si les éléments traces s'insèrent dans les cristaux en suivant le modèle de la maille élastique. Les chondres paraissant tous être à l'équilibre, nous avons pu utiliser deux oxybaromètres, l'un se basant sur le partage du vanadium entre les silicates (olivine, pyroxènes et spinelle) et la mésostase, et l'autre sur le partage à la fois du vanadium et du chrome entre les cristaux d'enstatite et la mésostase.

Le premier oxybaromètre propose des valeurs de fugacité d'oxygène majoritairement comprises entre IW-6 et IW-4, tandis que le second propose des valeurs beaucoup plus variables (entre IW-5 et IW+1, avec beaucoup de valeurs en dehors de la calibration). Ces fO_2 sont incompatibles avec des environnements de formations planétaires ($>IW+4$), mais correspondent plutôt à des environnements nébulaires. De plus, comme cela ne correspond pas non plus aux valeurs canoniques de la nébuleuse (IW-7), on peut proposer que ces chondres se soient formés dans un environnement nébulaire enrichi en glace d'eau ou bien en poussières anhydres de composition similaires aux chondrites ordinaires.

J'ai ensuite discuté des valeurs aberrantes que j'ai pu trouver *via* ces oxybaromètres, avec des chondres ayant des coefficients de partage du vanadium particulièrement élevés. J'ai également évoqué les différences entre les deux oxybaromètres, n'ayant que rarement des valeurs qui coïncident entre elles. J'ai évoqué

deux pistes pouvant expliquer ce phénomène : (i) le second oxybaromètre est calibré à haute pression (5 GPa) tandis que le premier l'est à pression ambiante, pouvant potentiellement influencer le partage du vanadium ; (ii) les enstatites, du fait de leurs textures, pourraient être contaminées par la mésostase.

Ces résultats sont particulièrement intéressants car ils apportent de manière formelle une valeur de fugacité d'oxygène pour l'environnement de formation des chondres. Ils vont dans le sens d'une formation dans des environnements nébulaires évolués déjà enrichis localement en poussière (ou en glace). Ces valeurs permettent également de discréditer totalement un environnement de formation issue de la collision entre des planétésimaux, qui auraient engendré des fugacités d'oxygène particulièrement oxydantes.

Enfin, la dernière partie de cette thèse portait sur les analyses XANES du titane, du vanadium et du chrome dans des olivines reliques et des olivines hôtes. L'objectif de cette étude était d'essayer de tracer un héritage nébulaire des olivines reliques par les valences de ces éléments. Si les olivines reliques sont héritées d'olivines d'AOAs, elles devraient contenir ces trois éléments principalement sous leurs formes les plus réduites (Ti^{3+} , V^{2+} et Cr^{2+} respectivement), tandis que les olivines hôtes devraient contenir leurs versions oxydées.

Malgré de nombreux problèmes de calibrations, du fait d'un mauvais choix des composés de références pour chaque élément, nous avons cependant pu observer que les olivines reliques présentent des différences significatives avec les olivines hôtes. Les olivines reliques contiendraient donc probablement du titane trivalent tandis que les hôtes contiendraient préférentiellement du titane tétravalent. Ce résultat est en adéquation avec le modèle de formation des chondres par recyclage d'olivines d'AOAs formées par condensation dans la nébuleuse réduite, avec les olivines reliques héritées d'AOAs et les olivines hôtes cristallisées lors de la formation du chondre.

Bien que l'étude du titane n'ait pas permis de calculer de valences, j'ai néanmoins pu mettre en évidence la présence de bordures de grains d'olivine contenant du titane préférentiellement dans le site tétraédrique de l'olivine, tandis que le titane présent dans les cœurs de grain est plus dans son site octaédrique. Cette différence pourrait être due à une oxydation des bordures qui aurait remobilisé le titane sur l'autre site.

J'ai également tenté de calculer des valences et, lorsque c'était possible, des fO_2 à partir de ces données et ce malgré les problèmes de calibration. Le vanadium, qu'importe le type d'olivine, est, semble-t-il, sous une forme de $V^{2.5+}$. Les fO_2 estimées sont autour de IW-2. Cela est plus oxydant que les valeurs calculées par oxybarométrie, probablement dû aux problèmes de calibration. Le chrome est, quant à lui, présent à l'état de $Cr^{2.5+}$, et la fO_2 calculée est autour de IW+0.5. Cette valeur très importante pourrait être due à la diffusion du chrome dans l'olivine qui aurait été homogénéisé entre les différents types d'olivine.

Les résultats de cette thèse permettent de contraindre un peu mieux les conditions de formation des chondres, tout en proposant de nouvelles opportunités et en soulevant de nouvelles interrogations, laissant penser que l'étude des chondres a de beaux jours devant elle.

Comme nous l'avons vu, les spinelles présents dans les chondres se sont formés lors du même évènement que les olivines. Dès lors, il a été possible d'effectuer des datations Al-Mg dans ces chondres en mesurant les olivines et les spinelles. Jusqu'à présent, les phases utilisées pour effectuer des datations *in-situ* sont peu résistantes à l'altération (thermique ou aqueuse, telles que le plagioclase ou la mésostase), laissant le doute sur la fiabilité des âges calculés. Ainsi, utiliser les spinelles pour effectuer des datations est une approche très prometteuse pour passer outre les problèmes d'altération.

Les résultats de cette étude montrent que la chronologie de formation des premiers objets de notre système solaire considérée jusqu'alors est erronée. Les âges des chondres seraient plus vieux d'un million d'années que précédemment estimés. Ces résultats impliquent que, soit les âges Pb-Pb des chondres et Al-Mg des angrites volcaniques sont incorrects, soit que l'âge du système solaire doit être réévalué à 4 568.5 Ma. Avec cette modification de l'âge du système solaire, on peut pour la première fois réconcilier les âges Pb-Pb et Al-Mg des chondres, attestant également de l'existence d'un intervalle d'environ 1 Ma entre la formation des CAIs et celle des chondres.

Plus prosaïquement, j'ai évoqué à plusieurs reprises au cours de cette thèse des appréhensions par rapport à la résolution spatiale des mesures de spectrométrie de masse par ablation laser. Les chondres sont des objets particulièrement complexes malgré leur petite taille, parsemés de petites phases. Les minéraux les composants ont également pu subir des altérations aqueuses et/ou thermiques, provoquant la diffusion de nombreux éléments. Enfin, les fractures en leur sein sont également récurrentes, rendant les infiltrations de mésostase aisées et les contaminations probables.

De ce fait, bien que le faisceau du laser d'ablation puisse atteindre un diamètre très faible, les limites de détections des éléments traces dans l'olivine sont telles qu'il est inconcevable de tenter quelques mesures. De plus, l'inconvénient principal de cette technique est son caractère destructif qui, lorsqu'on mesure des plages homogènes, n'est pas un problème mais lorsqu'on l'applique aux chondres devient un inconvénient de taille en ne sachant pas ce que l'on traverse. Deux perspectives peuvent dès lors s'offrir à nous : ou bien il est nécessaire d'améliorer le spectromètre de masse après l'ablation laser pour diminuer les limites de détections, ou bien il faut changer de technique analytique.

La sonde ionique pourrait être une approche prometteuse pour mesurer les Terres Rares et d'autres éléments traces. La petite taille du faisceau ($< 10 \mu\text{m}$), doublé de la très faible profondeur d'ablation, ferait de cette technique un argument de choix pour les mesures dans les chondres. Cependant, à ce jour, les concentrations de ces éléments dans les olivines sont tellement faibles que ces instruments ne sont pas capables de se défaire des interférences avec d'autres éléments. Il est ici encore nécessaire d'effectuer un long travail de développement analytique pour passer outre ces interférences.

Enfin, j'ai également évoqué les mesures XANES qui ont souffert de multiples problèmes de calibration. Il pourrait être envisageable d'effectuer une poignée de mesures avec les composés de la littérature, permettant de réaliser une collaboration internationale avec une équipe renommée dans ce domaine. Il ne serait pas forcément nécessaire de remesurer l'intégralité des grains d'olivine, mais peut-être seulement quelques grains pour quantifier les différences entre les lignes de deux synchrotrons différents. Une autre possibilité serait de développer nos propres composés de références expérimentalement. Cela nécessiterait un long travail expérimental, demandant de produire des cristaux, de préférence d'olivine, dopés dans les trois éléments considérés, et ce à de multiples fugacités d'oxygène. Ce faisant, nous aurions

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

nos propres courbes de calibration, nous permettant alors de calculer rigoureusement les valences des éléments ainsi que les fugacités d'oxygène associées. Dans les deux cas, l'opportunité de parfaire ces mesures serait très valorisante scientifiquement, bien que les conclusions de cette étude soient déjà lourdes de sens.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, j'ai essayé de tracer l'héritage des précurseurs des chondres ainsi que les conditions redox des processus aboutissant à leur formation. Avec une approche associant de multiples techniques, j'ai tenté de démêler les informations cachées dans les chondres, ces petites billes silicatées primitives témoins des premiers millions d'années de notre système solaire.

La première étude avait pour but de tester le lien génétique entre les inclusions réfractaires et les chondres. Bien que ce lien n'ait pas été mis en évidence, cela a néanmoins permis de mieux contraindre l'histoire thermique des chondres. Cela a également permis d'effectuer des datations dont les répercussions seront potentiellement de premier ordre dans les années futures de la cosmochimie.

La deuxième étude comptait tester l'affiliation des olivines reliques avec les olivines d'inclusions réfractaires en utilisant les signatures des éléments traces. Bien que ce lien ne soit pas apparent à la vue des résultats, cela n'entre cependant pas en contradiction avec un modèle de formation des chondres par recyclage des inclusions réfractaires.

Enfin, le dernier volet de cette thèse portait sur les conditions redox des processus de formation des chondres. Lors d'une première partie, j'ai appliqué des oxybaromètres qui indiquent des environnements de formation nébulaires, bien qu'enrichis en poussière anhydre ou en glace d'eau, à l'opposé d'environnement de formation planétaire. Enfin, des études XANES n'ont pas permis de mettre en évidence une différence d'environnement de formation entre les olivines reliques et leurs hôtes.

Ce dernier point est en accord avec les résultats de l'étude effectuée avec les éléments traces, sous-entendant la robustesse de ces conclusions. Cela implique que, si les olivines reliques sont bien héritées d'inclusions réfractaires (comme l'attestent les signatures en isotopes de l'oxygène et les anomalies nucléosynthétiques en titane et en chrome), il est nécessaire d'approfondir le modèle préexistant avec les conclusions de ce manuscrit, *i.e.* qui permettrait d'expliquer l'absence de différences entre les reliques et les hôtes du point de vue des éléments traces et des valences des éléments sensibles au redox.

Références

- Aléon J., and Bourot-Denise M. 2008. Mineralogy and petrography of a spectacular refractory inclusion that underwent chondrule formation. *LPSC XXXIX* 3–4.
- Alexander C. M. O. D., Grossman J. N., Ebel D. S., and Ciesla F. J. 2008. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* 320:1617–1619.
- Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C. H., Ireland T. R., Petaev M., and Jacobsen S. B. 2010. U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth and Planetary Science Letters* 300:343–350.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.015>.
- Amelin Y., and Krot A. 2007. Pb isotopic age of the Allende chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 42:1321–1335.
- Amelin Y., Krot A. N., Hutcheon I. D., and Ulyanov A. A. 2002. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* 297:1678–1683.
- B**atanova V. G., Sobolev A. V., and Kuzmin D. V. 2015. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser. *Chemical Geology* 419:149–157.
- Beckett J. R., and Grossman L. 1988. The origin of type C inclusions from carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 89:1–14.
- Benedix G. K., and Keil K. 1997. Winonaites revisited: New insights into their formation. *LPSC XXVIII*.
- Benedix G. K., McCoy T. J., Keil K., Bogard D. D., and Garrison D. H. 1998. A petrologic and isotopic study of winonaites: Evidence for early partial melting, brecciation, and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:2535–2553.
- Benedix G., McCoy T. J., and Keil K. 1997. A caution tale of heterogeneity in IAB iron meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 32.
- Berry A. J., O'Neill H. S. C., Jayasuriya K. D., Campbell S. J., and Foran G. J. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist* 88:967–977.
- Bevan A. W. R., and Axon H. J. 1980. Metallography and thermal history of the Tieschiltz unequilibrated meteorite - metallic chondrules and the origine of polycrystalline taenite. *Earth and Planetary Science Letters* 47:353–360.
- Bizzarro M., Baker J. A., Haack H., and Lundgaard K. L. 2005. Rapid Timescales for Accretion and Melting of Differentiated Planetesimals Inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg Chronometry . *The Astrophysical Journal* 632:L41–L44.

- Blichert-Toft J., Göpel C., Chaussidon M., and Albarède F. 2020. Th/U variability in Allende chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280:378–394.
- Blundy J., and Wood B. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Letters to Nature* 372:452–454.
- Boley A. C., and Durisen R. H. 2008. Gravitational Instabilities, Chondrule Formation, and the FU Orionis Phenomenon. *The Astrophysical Journal* 685:1193–1209.
- Bollard J., Connelly J. N., Whitehouse M. J., Pringle E. A., Bonal L., Jørgensen J. K., Nordlund Å., Moynier F., and Bizzarro M. 2017. Early formation of planetary building blocks inferred from Pb isotopic ages of chondrules. *Science Advances* 3.
- Bollard J. et al. 2019. Combined U-corrected Pb-Pb dating and ²⁶Al-²⁶Mg systematics of individual chondrules – Evidence for a reduced initial abundance of ²⁶Al amongst inner Solar System chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 260:62–83. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.025>.
- Boss A. P., and Durisen R. H. 2005. Chondrule-forming Shock Fronts in the Solar Nebula: A Possible Unified Scenario for Planet and Chondrite Formation. *The Astrophysical Journal* 621:L137–L140.
- Bouden N. et al. 2021. Triple Oxygen Isotope Measurements by Multi-Collector Secondary Ion Mass Spectrometry. *Frontiers in Earth Science* 8:1–9.
- Bouvier A., Gattacceca J., Agee C., Grossman J., and Metzler K. 2017. The Meteoritical Bulletin, No. 104. *Meteoritics and Planetary Science* 52:2284.
- Brasser R., and Mojzsis S. J. 2020. The partitioning of the inner and outer Solar System by a structured protoplanetary disk. *Nature Astronomy* 4:492–499. <http://dx.doi.org/10.1038/s41550-019-0978-6>.
- Brearley A. J. 2003. Nebular versus Parent-body processing. *Treatise on Geochemistry* 1:247–268.
- Brearley A. J. 2006. The action of water. In *Meteorites and the Early Solar System II*. pp. 571–624.
- Brearley A. J., and Jones R. H. 1998. Chondritic meteorites. In *Planetary materials*. pp. 136–533.
- Brice J. C. 1975. Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals. *Journal of Crystal Growth* 28:249–253.
- Bridges J. C., Franchi I. A., Hutchison R., Sexton A. S., and Pillinger C. T. 1998. Correlated mineralogy, chemical compositions, oxygen isotopic compositions and size of chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 155:183–196.
- Budde G., Burkhardt C., Brennecka G. A., Fischer-Gödde M., Kruijer T. S., and Kleine T. 2016. Molybdenum isotopic evidence for the origin of chondrules and a distinct genetic

heritage of carbonaceous and non-carbonaceous meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 454:293–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.020>.

Budde G., Kruijjer T. S., and Kleine T. 2018. Hf-W chronology of CR chondrites: Implications for the timescales of chondrule formation and the distribution of ²⁶Al in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222:284–304. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.014>.

Burkhardt C., Dauphas N., Hans U., Bourdon B., and Kleine T. 2019. Elemental and isotopic variability in solar system materials by mixing and processing of primordial disk reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 261:145–170. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.003>.

Burkhardt C. et al. 2017. In search of the Earth-forming reservoir: Mineralogical chemical and isotopic characterizations of the ungrouped achondrite NWA 5363/NWA 5400 and selected chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 52:807–826.

Cartier C., Hammouda T., Doucelance R., Boyet M., Devidal J. L., and Moine B. 2014. Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130:167–187.

Cartier C., and Wood B. J. 2019. The role of reducing conditions in building Mercury. *Elements* 2:39–45.

Chakraborty S. 2010. Diffusion coefficients in olivine, wadsleyite and ringwoodite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72:603–639.

Chaumard N., Defouilloy C., Hertwig A. T., and Kita N. T. 2021. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Paris CM2 chondrite: Indication for a single large formation region across snow line. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 299:199–218.

Chaumard N., Humayun M., Zanda B., and Hewins R. H. 2018. Cooling rates of type I chondrules from Renazzo: Implications for chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 53:984–1005.

Chaussidon M. 1988. Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique : apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique. INPL.

Cherniak D. J. 2010. REE diffusion in olivine. *American Mineralogist* 95:362–368.

Cherniak D. J., and Liang Y. 2014. Titanium diffusion in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 147:43–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.016>.

Chizmadia L. J., Rubin A. E., and Wasson J. T. 2002. Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO3 chondrites: Relationship to parent-body aqueous alteration. *Meteoritics and Planetary Science* 37:1781–1796.

- Christophe Michel-Lévy M. 1968. Un chondre exceptionnel dans la météorite de Vigarano. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. 91:212-214
- Clarke, Clarke R. S., Jarosewich E., Mason B., Nelen J., Gomez M., and Hyde J. R. 1970. Allende, Mexico, Meteorite Shower. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 1–53.
- Clayton R. N. 1993. Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 21:115–149.
- Comelli D. et al. 2016. The meteoritic origin of Tutankhamun’s iron dagger blade. *Meteoritics and Planetary Science* 51:1301–1309.
- Connelly J. N., Amelin Y., Krot A. N., and Bizzarro M. 2008. Chronology of the solar system’s oldest solids. *The Astrophysical Journal* 059:2006–2009.
- Connelly J. N., and Bizzarro M. 2009. Pb-Pb dating of chondrules from CV chondrites by progressive dissolution. *Chemical Geology* 259:143–151.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.003>.
- Connelly J. N., and Bizzarro M. 2016. Lead isotope evidence for a young formation age of the Earth–Moon system. *Earth and Planetary Science Letters* 452:36–43.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.010>.
- Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund Å., Wielandt D., and Ivanova M. A. 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338:651–655.
- Connolly H. C. J. 2005. Refractory inclusions and chondrules: Insights into a protoplanetary disk and planet formation. *Chondrites and the Protoplanetary Disk* 341:215–224.
<http://adsabs.harvard.edu/full/2005ASPC..341..215C>.
- Coogan L. A., Saunders A. D., and Wilson R. N. 2014. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chemical Geology* 368:1–10.
- Cotte M. et al. 2017. The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: Status and recent applications to artistic materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32:477–493.
- Coupric M., Denard J., Farvacque L., Le Bec G., Nadji A., and Revol J.-L. 2013. Une Source De Lumière Dédiée À La Recherche. *Reflets de la physique* 18–23.
- Cuzzi J. N., Hogan R. C., and Shariff K. 2008. Toward Planetesimals: Dense Chondrule Clumps in the Protoplanetary Nebula. *The Astrophysical Journal* 687:1432–1447.
- D**alou C., Boulon J., T. Koga K., Dalou R., and Dennen R. L. 2018. DOUBLE FIT: Optimization procedure applied to lattice strain model. *Computers and Geosciences* 117:49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.04.013>.

- Dauphas N., and Pourmand A. 2015. Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 163:234–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.037>.
- Dauphas N., and Schauble E. A. 2016. Mass Fractionation Laws, Mass-Independent Effects, and Isotopic Anomalies. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 44:709–783.
- Davis A. M., and Richter F. M. 2003. Condensation and Evaporation of Solar System Materials. *Treatise on Geochemistry* 1:711.
- Desch S. J., and Cuzzi J. N. 2000. The Generation of Lightning in the Solar Nebula. *Icarus* 143:87–105.
- Desch S. J., Kalyaan A., and Alexander C. M. O. 2018. The Effect of Jupiter’s Formation on the Distribution of Refractory Elements and Inclusions in Meteorites. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 238:11. <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/aad95f>.
- Desch S. J., Morris M. A., Connolly H. C., and Boss A. P. 2012. The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. *Meteoritics and Planetary Science* 47:1139–1156.
- Dullemond C. P., Harsono D., Stammler S. M., and Johansen A. 2016. Forming Chondrules in Impact Splashes. II. Volatile Retention. *The Astrophysical Journal* 832:91.
- E**iler J. M. 2001. Oxygen isotope variations of basaltic lavas and upper mantle rocks. *Stable Isotope Geochemistry* 43:319–364.
- Einstein A. 1905. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light / Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 4:132–148.
- Elkins-Tanton L. T. 2012. Magma oceans in the inner solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40:113–139.
- Elkins-Tanton L. T., Weiss B. P., and Zuber M. T. 2011. Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters* 305:1–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.010>.
- F**aire F., Tissandier L., Florentin L., and Devineau K. 2017. A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204:19–31.
- Faire F., Tissandier L., Libourel G., Mathieu R., and Welsch B. 2012. Origin of glass inclusions hosted in magnesian porphyritic olivines chondrules: Deciphering planetesimal compositions. *Earth and Planetary Science Letters* 319–320:1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.12.013>.
- Fish R. A., Goles G. G., and Anders E. 1960. The Record in the Meteorites. III. on the Development of Meteorites in Asteroidal Bodies. *The Astrophysical Journal* 132:243.

- Florin G., Luais B., Alard O., and Rushmer T. 2021. Condensation and evaporation processes during CB chondrite formation: Insights from Ge isotopes and highly siderophile element abundances. *Meteoritics and Planetary Science* 56:1191–1211.
- Flynn G. J., Horz F., Bajt S., and Sutton S. R. 1996. In-situ chemical analysis of extraterrestrial material captured in aerogel. *LPSC XXVII*.
- Fritz, J., Greshake, A., & Fernandes, V. A. 2017. Revising the shock classification of meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 52(6), 1216-1232.
- Fuchs L. H., Olsen E., and Jensen K. J. 1973. Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 1–39.
- G**aly A., Young E. D., Ash R. D., and O’Nions R. K. 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science* 290:1751–1753.
- Gerber S., Burkhardt C., Budde G., Metzler K., and Kleine T. 2017. Mixing and Transport of Dust in the Early Solar Nebula as Inferred from Titanium Isotope Variations among Chondrules. *The Astrophysical Journal* 841:L17.
- Gibbard S. G., Levy E. H., and Morfill G. E. 1997. On the possibility of lightning in the protosolar nebula. *Icarus* 130:517–533.
- Goldstein J. I., Scott E. R. D., Winfield T. B., and Yang J. 2022. Cooling rates and impact histories of group IAB and other IAB complex iron meteorites inferred from zoned taenite and the cloudy zone. *Meteoritics and Planetary Science* 57:238–260.
- Gooding J. L., and Keil K. 1981. Relative Abundances of Chondrule Primary Textural Types in Ordinary Chondrites and Their Bearing on Conditions of Chondrule Formation. *Meteoritics* 16:17–43.
- Gounelle M., Young E. D., Shahar A., Tonui E., and Kearsley A. 2007. Magnesium isotopic constraints on the origin of CBb chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 256:521–533.
- Greenwood R. C., Franchi, I. Jambon A. et al. 2005. Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* 916-918. <http://doi.org/10.1038/nature03612>
- Greenwood R. C. et al. 2015. Geochemistry and oxygen isotope composition of main-group pallasites and olivine-rich clasts in mesosiderites: Implications for the “Great Dunitite Shortage” and HED-mesosiderite connection. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 169:115–136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.023>.
- Gregory T., Luu T. H., Coath C. D., Russell S. S., and Elliott T. 2020. Primordial formation of major silicates in a protoplanetary disc with homogeneous $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$. *Science Advances* 6:1–9.
- Grewal D. S., Dasgupta R., and Farnell A. 2020. The speciation of carbon, nitrogen, and water in magma oceans and its effect on volatile partitioning between major reservoirs

of the Solar System rocky bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 280:281–301.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.023>.

- Grossman J. N., and Brearley A. J. 2005. The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* 40:87–122.
- Grossman J. N., and Wasson J. T. 1983. The compositions of chondrules in unequilibrated chondrites: an evaluation of models for the formation of chondrules and their precursor materials. In *Chondrules and their origins*. pp. 88–121.
- Grossman J. N., and Wasson J. T. 1983. Refractory precursor components of Semarkona chondrules and the fractionation of refractory elements among chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47:759–771.
- Grossman L., Beckett J. R., Fedkin A. V., Ciesla F. J., and Simon S. B. 2008. Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 68:93–140.
- Grossman L., and Clark Jr S. P. 1973. High-temperature condensates in chondrites and the environment in which they formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37:635–649.
- Güttler C., Blum J., Zsom A., Ormel C. W., and Dullemond C. P. 2010. The outcome of protoplanetary dust growth: pebbles, boulders, or planetesimals? *Astronomy and Astrophysics* 513:A56.
- H**arju E. R., Kohl I. E., Rubin A. E., and Young E. D. 2014. Evaluating silicon condensation in type IAB chondrules using in-situ silicon isotopes. *LSPC XLV* 2–3.
- Harju E. R., and Young E. D. 2013. Silicon isotopes in typ IAB chondrules and implications for the conditions attending gas-liquid reactions in chondrules. *Lpsc Xxxxiv* #2908.
- Hassanzadeh J., Rubin A. E., and Wasson J. T. 1990. Compositions of large metal nodules in mesosiderites: Links to iron meteorite group IIIAB and the origin of mesosiderite subgroups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:3197–3208.
- Heumann D., Dräger G., and Bocharov S. 1997. Angular-dependence in the K pre-edge XANES of cubic crystals: The separation of the empty metal eg and t2g states of NiO and FeO. *Journal De Physique. IV : JP* 7:481–483.
- Hevey P. J., and Sanders I. S. 2006. A model for planetesimal meltdown by ²⁶Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteoritics and Planetary Science* 41:95–106.
- Hewins H. 1983. Proceedings of the Fourteenth Lunar and Planetary Science Conference. *Journal of Geophysical Research* 88 Suppl.
- Hewins R. H. 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:935–942.

- Hewins R. H., Connolly H. C., Lofgren G. E., and Libourel G. 2005. Experimental constraints on Chondrule Formation. *Chondrites and the Protoplanetary Disk* 341:1183–1188.
- Hood L. L., and Ciesla F. J. 2001. The scale size of chondrule formation regions: Constraints imposed by chondrule cooling rates. *Meteoritics and Planetary Science* 36:1571–1585.
- Hood L. L., Ciesla F. J., Artemieva N. A., Marzar F., and Weidenschilling S. J. 2009. Nebular shock waves generated by planetesimals passing through Jovian resonances: Possible sites for chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 44:327–342.
- Horányi M., Morfill G., Goertz C. K., and Levy E. H. 1995. Chondrule formation in lightning discharges. *Icarus* 114:174–185.
- Howard E. 1802. Experiments and Observations on certain stony and metalline substances, which at different Times are said to have fallen on the Earth; also on various Kinds of native iron. *Metallotheca Vaticana* 168–212.
- Hueso R., and Guillot T. 2005. Evolution of protoplanetary disks: Constraints from DM Tauri and GM Aurigae. *Astronomy and Astrophysics* 442:703–725.
- Huss G. R., Rubin A. E., and Grossman J. N. 2006. Thermal Metamorphism in Chondrites. *Meteorites and the Early Solar System II* 567–586.
- Hutchison R., Bridges J., and Gilmour J. 2005. Chondrules: chemical, petrographic and chronologic clues to their origin by impact. *Astronomical Society of the Pacific Conference Series* 341:933–950.
- Hyman M., and Rowe M. W. 1983. MAgnetite in CI chondrites. *Journal of Geophysical Research* 88:A736–A740.
- Ito M., and Ganguly J. 2006. Diffusion kinetics of Cr in olivine and ⁵³Mn-⁵³Cr thermochronology of early solar system objects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:799–809.
- Jacquet E. 2021. Collisions and compositional variability in chondrule-forming events. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 296:18–37.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.025>.
- Jacquet E., Alard O., and Gounelle M. 2012. Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. *Meteoritics and Planetary Science* 47:1695–1714.
- Jacquet E., Barrat J. A., Beck P., Caste F., Gattacceca J., Sonzogni C., and Gounelle M. 2016. Northwest Africa 5958: A weakly altered CM-related ungrouped chondrite, not a CI3. *Meteoritics and Planetary Science* 51:851–869.
- Jacquet E., and Marrocchi Y. 2017. Chondrule heritage and thermal histories from trace element and oxygen isotope analyses of chondrules and amoeboid olivine aggregates. *Meteoritics and Planetary Science* 52:2672–2694.

- Johansen A., Low M. M. Mac, Lacerda P., and Bizzarro M. 2015. Growth of asteroids, planetary embryos, and Kuiper belt objects by chondrule accretion. *Science Advances* 1.
- Johansen A., Oishi J. S., Low M. M. Mac, Klahr H., Henning T., and Youdin A. 2007. Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks. *Nature* 448:1022–1025.
- Johnson B. C., Minton D. A., Melosh H. J., and Zuber M. T. 2015. Impact jetting as the origin of chondrules. *Nature* 517:339–341.
- Jones J. 2004. Redox conditions among the terrestrial planets. *LPSC XXXV* 77058:11–12.
- Jones R. H. 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:5325–5340.
- Jones R. H., Villeneuve J., and Libourel G. 2018. Thermal Histories of Chondrules: Petrologic Observations and Experimental Constraints. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk*. pp. 57–90.
- K**adlag Y., Tatzel M., Frick D. A., and Becker H. 2019. The origin of unequilibrated EH chondrites – Constraints from in situ analysis of Si isotopes, major and trace elements in silicates and metal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 267:300–321. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.010>.
- Kallemeyn G. W., Boynton W. V., Willis J., and Wasson J. T. 1978. Formation of the Bencubbin polymict meteoritic breccia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:507–515.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., and Wasson J. T. 1996. The compositional classification of chondrites: VII. The R chondrite group. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2243–2256.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., and Wasson J. T. 1991. The compositional classification of chondrites: V. The Karoonda (CK) group of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:881–892.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., and Wasson J. T. 1994. The compositional classification of chondrites: VI. The CR chondrite group. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:2873–2888.
- Kallemeyn G. W., and Wasson J. T. 1985. The compositional classification of chondrites: IV. Ungrouped chondritic meteorites and clasts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49:261–270.
- Kallemeyn G. W., and Wasson J. T. 1982. The compositional classification of chondrites: III. Ungrouped carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46:2217–2228.
- Kallemeyn G. W., and Wasson J. T. 1981. The compositional classification of chondrites-I. The carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45:1217–1230.

- Kallemeyn W., Rubin A. E., Wang D., and Wasson J. T. 1989. Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:2747–2767.
- Kennedy A. K., Lofgren G. E., and Wasserburg G. J. 1993. An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. *Earth and Planetary Science Letters* 115:177–195.
- Kita N. T., Yin Q. Z., MacPherson G. J., Ushikubo T., Jacobsen B., Nagashima K., Kurahashi E., Krot A. N., and Jacobsen, Stein B. 2013. 26Al-26Mg isotope systematics of the first solids in the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science* 48:1383–1400.
- Kleine T., Budde G., Burkhardt C., Kruijjer T. S., Worsham E. A., Morbidelli A., and Nimmo F. 2020. The Non-carbonaceous–Carbonaceous Meteorite Dichotomy. *Space Science Reviews* 216. <http://dx.doi.org/10.1007/s11214-020-00675-w>.
- Kleine T., Münker C., Mezger K., and Palme H. 2002. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* 418:952–955.
- Kondev F. G., Wang M., Huang W. J., Naimi S., and Audi G. 2021. The NUBASE2020 evaluation of nuclear physics properties. *Chinese Physics C* 45.
- Krot A. N. et al. 2009. Origin and chronology of chondritic components: A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:4963–4997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.039>.
- Krot A. N., Meibom A., Russell S. S., Alexander C. M. O. D., Jeffries T. E., and Keil K. 2001. A new astrophysical setting for chondrule formation. *Science* 291:1776–1779.
- Krot A. N., Amelin Y., Cassen P., and Meibom A. 2005. Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System. *Nature* 436:989–992.
- Krot A. N., and Keil K. 2002. Anorthite-rich chondrules in CR and CH carbonaceous chondrites: Genetic link between calcium-aluminum-rich inclusions and ferromagnesian chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 37:91–111.
- Krot A. N., Nagashima K., Ciesla F. J., Meyer B. S., Hutcheon I. D., Davis A. M., Huss G. R., and Scott E. R. D. 2010. Oxygen isotopic composition of the sun and mean oxygen isotopic composition of the protosolar silicate dust: Evidence from refractory inclusions. *Astrophysical Journal* 713:1159–1166.
- Krot A. N., Nagashima K., Yoshitake M., and Yurimoto H. 2010. Oxygen isotopic compositions of chondrules from the metal-rich chondrites Isheyev (CH/CBb), MAC 02675 (CBb) and QUE 94627 (CBb). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:2190–2211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.013>.
- Krot A. N., Park C., and Nagashima K. 2014. Amoeboid olivine aggregates from CH carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 139:131–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.050>.

- Krot A. N., Fegley B., and Lodders K. 2000. Meteoritical and Astrophysical Constraints on the Oxidation State of the Solar Nebula. *Protostars and planets IV* 1019–1054.
- Kruijer T. S., Burkhardt C., Borg L. E., and Kleine T. 2022. Tungsten and molybdenum isotopic evidence for an impact origin of pallasites. *Earth and Planetary Science Letters* 584:117440. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117440>.
- Kruijer T. S., Burkhardt C., Budde G., and Kleine T. 2017. Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 114:6712–6716.
- Kruijer T. S., Kleine T., and Borg L. E. 2020. The great isotopic dichotomy of the early Solar System. *Nature Astronomy* 4:32–40. <http://dx.doi.org/10.1038/s41550-019-0959-9>.
- Lee C. T. A., Harbert A., and Leeman W. P. 2007. Extension of lattice strain theory to mineral/mineral rare-earth element partitioning: An approach for assessing disequilibrium and developing internally consistent partition coefficients between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:481–496.
- Lee T., Papanastassiou D. A., and Wasserburg G. J. 1976. Demonstration of ²⁶Mg excess in Allende and evidence for ²⁶Al. *Geophysical Research Letters* 3:41–44.
- Leitzke F. P., Fonseca R. O. C., Göttlicher J., Steininger R., Jahn S., Prescher C., and Lagos M. 2018. Ti K-edge XANES study on the coordination number and oxidation state of Titanium in pyroxene, olivine, armalcolite, ilmenite, and silicate glass during mare basalt petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 173:1–17. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-018-1533-7>.
- Lewis J. A., and Jones R. H. 2019. Primary feldspar in the Semarkona LL3.00 chondrite: Constraints on chondrule formation and secondary alteration. *Meteoritics and Planetary Science* 54:72–89.
- Lewis R. D., Lofgren G. E., Franzen H. F., and Windom K. E. 1993. The effect of Na vapor on the Na content of chondrules. *Meteoritics* 28:622–628.
- Libourel G., and Krot A. N. 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters* 254:1–8.
- Libourel G., Krot A. N., and Tissandier L. 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters* 251:232–240.
- Lichtenberg T., Drazkowska J., Schönbächler M., Golabek G. J., and Hands T. O. 2021. Bifurcation of planetary building blocks during Solar System formation. *Science* 371:365–370.
- Lodders K. 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal* 591:1220–1247.

Luu T. H., Young E. D., Gounelle M., and Chaussidon M. 2015. Short time interval for condensation of high-temperature silicates in the solar accretion disk. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112:1298–1303.

MacPherson G. J., Kita N. T., Ushikubo T., Bullock E. S., and Davis A. M. 2012. Well-resolved variations in the formation ages for Ca-Al-rich inclusions in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* 331–332:43–54.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2012.03.010>.

MacPherson G. J. 2003. Calcium-aluminium-rich inclusions in chondritic meteorites. In *Treatise on Geochemistry*. p. 711.

Macpherson G. J., Simon S. B., Davis a M., Grossman L., and Krot A. N. 2005. Calcium-Aluminum-rich Inclusions : Major Unanswered Questions. *Chondrites and the Protoplanetary Disk, Vol. 341* 341:225–251.

Mallmann G., and O'Neill H. S. C. 2009. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology* 50:1765–1794.

Marrocchi Y., and Chaussidon M. 2015. A systematic for oxygen isotopic variation in meteoritic chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 430:308–315.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.08.032>.

Marrocchi Y., Euverte R., Villeneuve J., Batanova V., Welsch B., Ferrière L., and Jacquet E. 2019. Formation of CV chondrules by recycling of amoeboid olivine aggregate-like precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247:121–141.

Marrocchi Y., and Libourel G. 2013. Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119:117–136.

Marrocchi Y., Villeneuve J., Batanova V., Piani L., and Jacquet E. 2018. Oxygen isotopic diversity of chondrule precursors and the nebular origin of chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 496:132–141.

Marrocchi Y., Villeneuve J., Jacquet E., Piralla M., and Chaussidon M. 2019. Rapid condensation of the first Solar System solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116:23461–23466.

Mathieu R., Libourel G., Deloule E., Tissandier L., Rapin C., and Podor R. 2011. Na₂O solubility in CaO-MgO-SiO₂ melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:608–628.

McCoy T. J., Keil K., Scott E. R. D., and Haack H. 1993. Genesis of the III CD iron meteorites Evidence from silicate-bearing inclusions.pdf. *Meteoritics* 28:552–560.

McCrosky R. E., Posen A., Schwartz G., and Tougas C. A. 1969. Preliminary comments on the trajectory, orbit and initial mass of the Allende Meteorite. *EOS Transactions, American Geophysical Union* 50:458.

- McCubbin F. M., and Barnes J. J. 2019. Origin and abundances of H₂O in the terrestrial planets, Moon, and asteroids. *Earth and Planetary Science Letters* 526:115771. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115771>.
- McKeegan K. D. et al. 2011. The oxygen isotopic composition of the sun inferred from captured solar wind. *Science* 332:1528–1532.
- McSween H. Y., and McSween J. 1999. *Meteorites and their parent planets*, Cambridge University Press.
- Michely L. T., Leitzke F. P., Speelmanns I. M., and Fonseca R. O. C. 2017. Competing effects of crystal chemistry and silicate melt composition on trace element behavior in magmatic systems: insights from crystal/silicate melt partitioning of the REE, HFSE, Sn, In, Ga, Ba, Pt and Rh. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 172.
- Misawa K., and Nakamura N. 1988. Demonstration of REE fractionation among individual chondrules from the Allende (CV3) chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:1699–1710.
- Mittlefehldt D. W. 2004. Ibitira: A basaltic achondrite from a distinct parent asteroid and implications for the Dawn mission. *Meteoritics and Planetary Science* 40:665–677.
- Mittlefehldt D. W., McCoy T. J., Goodrich C. A., and Kracher A. 1998. Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry Volume 36*, Ribbe, Pau., edited by Papike J. J. Mineralogical Society of America.
- Morbidelli A., Bottke W. F., Nesvorný D., and Levison H. F. 2009. Asteroids were born big. *Icarus* 204:558–573.
- Morin G. L. F., Marrocchi Y., Villeneuve J., and Jacquet E. 2022. 16O-rich anhydrous silicates in CI chondrites: Implications for the nature and dynamics of dust in the solar accretion disk. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 332:203–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.06.017>.
- Morris M. A., Boley A. C., Desch S. J., and Athanassiadou T. 2012. Chondrule formation in bow shocks around eccentric planetary embryos. *Astrophysical Journal* 752.
- Nagasawa H. 1966. Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science* 152:769–771.
- Nakamoto T., Kita N. T., and Tachibana S. 2005. Chondrule age distribution and rate of heating events for chondrule formation. *Antarctica Meteorite Results* 18:253–272.
- Nanne J. A. M., Nimmo F., Cuzzi J. N., and Kleine T. 2019. Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth and Planetary Science Letters* 511:44–54. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.027>.

- Nehru C. E., Printz M., Weisberg M. K., Ebihara M., Clayton R. N., and Mayeda T. K. 1996. A new brachinite and petrogenesis of the group. *LPSC XXVII*. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>.
- Newville M. 2014. Fundamental of XAFS. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, edited by Henderson G. S., Neuville D. R., and Downs R. T. Mineralogical Society of America. pp. 33–74.
- Newville M. 2013. Larch: An analysis package for XAFS and related spectroscopies. *Journal of Physics: Conference Series* 430.
- Nishiizumi K. 2004. Preparation of ²⁶Al AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 223–224:388–392.
- O**numa N., Higuchi H., Wakita H., and Nagasawa H. 1968. Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters* 94:47–51.
- Owen E. A. 1938. Formation of Widmanstätten figures in meteorites. *Nature* 142:999–1000.
- P**alme H., Spettel B., and Hezel D. 2014. Siderophile elements in chondrules of CV chondrites. *Chemie der Erde* 74:507–516. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2014.06.003>.
- Papike J. J., Simon S. B., Burger P. V., Bell A. S., Shearer C. K., and Karner J. M. 2016. Chromium, vanadium, and titanium valence systematics in Solar System pyroxene as a recorder of oxygen fugacity, planetary provenance, and processes. *American Mineralogist* 101:907–918.
- Piani L., Marrocchi Y., Libourel G., and Tissandier L. 2016. Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 195:84–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.010>.
- Pilipp W., Hartquist T. W., Morfill G. E., and Levy E. H. 1998. Chondrule formation by lightning in the Protosolar Nebula? *Astronomy and Astrophysics* 331:121–146.
- Pinto G. A., Marrocchi Y., Jacquet E., and Olivares F. 2022. Formation of chondrule fine-grained rims from local nebular reservoirs. *Meteoritics & Planetary Science* 57:1004–1017.
- Piralla M., Villeneuve J., Batanova V., Jacquet E., and Marrocchi Y. 2021. Conditions of chondrule formation in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 313:295–312.
- Prieto C. A., Lambert D. L., and Asplund M. 2002. A REAPPRAISAL OF THE SOLAR PHOTOSPHERIC C/O RATIO. *The Astrophysical Journal* 137–140.

- Qin, L., Dauphas, N., Wadhwa, M., Masarik, J., & Janney, P. E. (2008). Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from ^{182}Hf – ^{182}W chronometry and thermal modeling. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(1-2), 94-104.
- Reipurth B., and Bally J. 2001. HERBIG- HARO FLOWS : Probes of Early Stellar Evolution. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*.
- Richet P., Bottinga Y., and Javoy M. 1977. A review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 5:65–110.
- Ros K., and Johansen A. 2013. Ice condensation as a planet formation mechanism. *Astronomy & Astrophysics* 137.
- Rubin A. E. 2003. Chromite-Plagioclase assemblages as a new shock indicator ; implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:2695–2709.
- Rubin A. E., and Grossman J. N. 2010. Meteorite and meteoroid: New comprehensive definitions. *Meteoritics and Planetary Science* 45:114–122.
- Rubin A. E., Sailer A. L., and Wasson J. T. 1999. Troilite in the chondrules of type-3 ordinary chondrites : Implications for chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:2281–2298.
- Rubin A. E., and Wasson J. T. 1987. Chondrules, matrix and coarse-grained chondrule rims in the Allende meteorite: Origin, interrelationships and possible precursor components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51:1923–1937.
- Rudraswami N. G., Ushikubo T., Nakashima D., and Kita N. T. 2011. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite: High precision ion microprobe studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:7596–7611.
- Russell S. S., Krot A. N., Huss G. R., and Keil K. 2005. The Genetic Relationship between Refractory Inclusions and Chondrules. In *Chondrites and the Protoplanetary disk*, edited by Krot A. N., Scott E. R. D., and Reipurth B. Astronomical Society of the Pacific. pp. 317–350.
- Russell S. S., MacPherson G. J., Leshin L. A., and McKeegan K. D. 2000. ^{16}O enrichments in aluminum-rich chondrules from ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 184:57–74.
- Ruzicka A., Floss C., and Hutson M. 2012. Amoeboid olivine aggregates (AOAs) in the Efremovka, Leoville and Vigarano (CV3) chondrites: A record of condensate evolution in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 79:79–105.
- Safronov V. S. 1978. The heating of the earth during its formation. *Icarus* 33:3–12.

- Safronov V. S., and Zvjagina E. v. 1969. Relative Sizes of the Largest Bodies during Accumulation of Planets. *Icarus* 10:109–115.
- Sanders I. S., and Taylor G. J. 2005. Implications of ^{26}Al in Nebular Dust : Formation of Chondrules by Disruption of Molten Planetesimals. In *Chondrite and the Protoplanetary disk*. pp. 915–932.
- Sanders I. S. 1996. Significance of ancient “impact melt rocks” for the origin of chondrules.
- Schneider J. M., Burkhardt C., Marrocchi Y., Brennecka G. A., and Kleine T. 2020. Early evolution of the solar accretion disk inferred from Cr-Ti-O isotopes in individual chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 551:116585.
- Schnuriger N., Cartier C., Villeneuve J., Batanova V., Regnault M., and Marrocchi Y. 2022. Spinel in CV chondrules: Investigating precursor legacy and chondrule thermal histories. *Meteoritics & Planetary Science* 20:1–20.
- Scott E. R. D. 2007. Chondrites and the protoplanetary disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35:577–620.
- Scott E. R. D., Haack H., and Love S. G. 2001. Formation of mesosiderites by fragmentation and reaccretion of a large differentiated asteroid. *Meteoritics and Planetary Science* 36:869–881.
- Scott E. R. D., and Krot A. N. 2014. Meteorites and cosmochemical processes. In *Chondrites and their components*. pp. 65–137.
- Scott E. R. D., and Krot A. N. 2007. Chondrites and their components. In *Treatise on Geochemistry*, edited by Holland H. D., and Turekian K. K. pp. 1–72.
- Sears D. W. G. 2004. *The origin of chondrules and chondrites*, Cambridge University Press.
- Sears D. W. G., Grossman L., Melcher C. L., Ross L. M., and Mills A. A. 1980. Measuring the metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature* 287:791–795.
- Shu F. H., Shang H., and Lee T. 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science* 271:1545–1552.
- Shu F. H., Shang H., Glassgold A. E., and Lee T. 1997. X-rays and fluctuating X-Winds from Protostars. *Science* 277:1–5.
- Shu F., Shang H., Gounelle M., Glassgold A. E., and Lee T. 2001. The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal* 548:1029–1050.
- Sipr O., Simunek A., Sergey B., Kirchner T., and Dräger G. 2001. Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. *Journal of Synchrotron Radiation* 8:235–237.

- Siron G., Fukuda K., Kimura M., and Kita N. T. 2022. High precision ^{26}Al - ^{26}Mg chronology of chondrules in unequilibrated ordinary chondrites: Evidence for restricted formation ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 324:312–345.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.02.010>.
- Solé V. A., Papillon E., Cotte M., Walter P., and Susini J. 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 62:63–68.
- Spitzer F., Burkhardt C., Nimmo F., and Kleine T. 2021. Nucleosynthetic Pt isotope anomalies and the Hf-W chronology of core formation in inner and outer solar system planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters* 576:117211.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117211>.
- Sugiura N., and Fujiya W. 2014. Correlated accretion ages and ε ^{54}Cr of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteoritics and Planetary Science* 49:772–787.
- Sun C. 2018. Partitioning and partition coefficients. *Encyclopedia of Earth Sciences Series* 1186–1197.
- Sutton S. R., Goodrich C. A., and Wirick S. 2017. Titanium, vanadium and chromium valences in silicates of ungrouped achondrite NWA 7325 and ureilite Y-791538 record highly-reduced origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204:313–330.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.036>.
- Sutton S. R., Karner J., Papike J., Delaney J. S., Shearer C., Newville M., Eng P., Rivers M., and Dyar M. D. 2005. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:2333–2348.
- Sutton S. R., Lanzirotti A., Newville M., Dyar M. D., and Delaney J. 2020. Oxybarometry and valence quantification based on microscale X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy of multivalent elements. *Chemical Geology* 531.
- Swartzendruber L. J., Itkin V. P., and Alcock C. B. 1991. The Fe-Ni (iron-nickel) system. *Journal of Phase Equilibria* 12:288–312.
- Symes S. J. K., Sears D. W. G., Akridge D. G., Huang S., and Benoit P. H. 1998. The crystalline lunar spherules: Their formation and implications for the origin of meteoritic chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* 33:13–29.
- T**achibana S., and Huss G. R. 2005. Sulfur isotope composition of putative primary troilite in chondrules from Bishunpur and Semarkona. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:3075–3097.
- Tenner T. J., Nakashima D., Ushikubo T., Kita N. T., and Weisberg M. K. 2015. Oxygen isotope ratios of FeO-poor chondrules in CR3 chondrites: Influence of dust enrichment and H₂O during chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 148:228–250.

- Tenner T. J., Ushikubo T., Nakashima D., Schrader D. L., Weisberg M. K., Kimura M., and Kita N. T. 2018. Oxygen Isotope Characteristics of Chondrules from Recent Studies by Secondary Ion Mass Spectrometry. In *Chondrules. Records of Protoplanetary Disk Processes*. pp. 196–246.
- Tenner T. J., Ushikubo T., Kurahashi E., and Kita N. T. 2013. Oxygen isotope systematics of chondrule phenocrysts from the CO₃.0 chondrite Yamato 81020 : Evidence for two distinct oxygen isotope reservoirs. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 102:226–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.034>.
- Tissandier L., Libourel G., and Robert F. 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 37:1377–1389.
- Tonks W. B., and Melosh H. J. 1993. Magma ocean formation due to giant impacts. *Journal of Geophysical Research* 98:5319–5333.
- Trinquier A., Birck J-L., Allègre C.J.. 2007. Widespread ⁵⁴Cr heterogeneity in the inner Solar System. *The Astrophysical Journal* 655:1179
- Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A. N., and Bizzarro M. 2009. Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 324:374–376.
- Urey H. C. 1955. The Cosmic Abundances of Potassium, Uranium, and Thorium and the Heat Balances of the Earth, the Moon, and Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 41:127–144.
- Ushikubo T., Kimura M., Kita N. T., and Valley J. W. 2012. Primordial oxygen isotope reservoirs of the solar nebula recorded in chondrules in Acfer 094 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90:242–264.
- Vacher L. 2018. Hydratation et évolution isotopique précoce des astéroïdes carbonés : approches expérimentale.
- Van Kooten E. M. M. E. et al. 2016. Isotopic evidence for primordial molecular cloud material in metal-rich carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113:2011–2016.
- Van Orman J. A., Cherniak D. J., and Kita N. T. 2014. Magnesium diffusion in plagioclase: Dependence on composition, and implications for thermal resetting of the ²⁶Al-²⁶Mg early solar system chronometer. *Earth and Planetary Science Letters* 385:79–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.10.026>.
- Van Schmus W. R., and Wood J. A. 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31.
- Verdier-paoletti M. J., Marrocchi Y., Avice G., Roskosz M., Gurenko A., and Gounelle M. 2017. Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites.

Earth and Planetary Science Letters 458:273–281.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.055>.

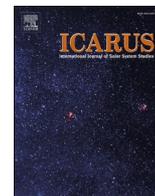
- Villeneuve J. 2010. Formation des chondres : Précurseurs et Chronologie. *THESE*.
- Villeneuve J., Chaussidon M., and Libourel G. 2009. Homogeneous Distribution of ²⁶Al in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules. *Science* 985–989.
- Villeneuve J., Libourel G., and Soulié C. 2015. Relationships between type I and type II chondrules: Implications on chondrule formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160:277–305.
- Villeneuve J., Marrocchi Y., and Jacquet E. 2020. Silicon isotopic compositions of chondrule silicates in carbonaceous chondrites and the formation of primordial solids in the accretion disk. *Earth and Planetary Science Letters* 542:116318.
- Visscher C., and Fegley B. 2013. Chemistry of impact-generated silicate melt-vapor debris disks. *Astrophysical Journal Letters* 767:6–11.
- Walte N. P., and Golabek G. J. 2022. Olivine aggregates reveal a complex collisional history of the main group pallasite parent body. *Meteoritics and Planetary Science* 57:1098–1115.
- Wan Z., Coogan L. A., and Canil D. 2008. Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *American Mineralogist* 93:1142–1147.
- Warren P. H. 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 311:93–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.08.047>.
- Warren P. H., and Kallemeyn G. W. 1989. Elephant Moraine 87521 : The first lunar meteorite composed of predominantly mare material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:3323–3300.
- Weidenschilling S. J. 1977. Aerodynamics of solid bodies in the solar nebula. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 180:57–70.
- Weisberg M. K., McCoy T. J., and Krot A. N. 2006. Systematics and evaluation of meteorite classification. In *Meteorites and the Early Solar System II*. pp. 19–52.
- Wetherill G. W. 1980. Formation of terrestrial planets. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 18:77–113.
- Wiechert U., Halliday A. N., Lee D. C., Snyder G. A., Taylor L. A., and Rumble D. 2001. Oxygen isotopes and the Moon-forming giant impact. *Science* 294:345–348.
- Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Gordon E. B. J., and Martin F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K- XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86:714–730.

- Williams C. D., Sanborn M. E., Defouilloy C., Yin Q. Z., Kita N. T., Ebel D. S., Yamakawa A., and Yamashita K. 2020. Chondrules reveal large-scale outward transport of inner Solar System materials in the protoplanetary disk. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 117:23426–23435.
- Wood B. J., and Blundy J. D. 2003. Trace Element Partitioning under Crustal and Uppermost Mantle Conditions: The Influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperature. *Treatise on Geochemistry* 2–9:395–424.
- Wurm G., Tieloff M. and Rauer H. 2013. Photophoretic separation of metals and silicates: the formation of Mercury like planets and metal depletion in chondrites. *The Astrophysical Journal*, 769:78.
- X**ie, Z., Sharp, T. G., & DeCarli, P. S. 2006. High-pressure phases in a shock-induced melt vein of the Tenham L6 chondrite: Constraints on shock pressure and duration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 504-515.
- Y**ang C. W., Williams D. B., and Goldstein J. I. 1996. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (<400 °C). *Journal of Phase Equilibria* 17:522–531.
- Yoneda S., and Grossman L. 1995. Condensation of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59:3413–3444.
- Yurimoto H., Krot A. N., Choi B. G., Aleon J., Kunihiro T., and Brearley A. J. 2008. Oxygen isotopes of chondritic components. *Oxygen in the Solar System* 68:141–186.
- Yurimoto H., and Wasson J. T. 2002. Extremely rapid cooling of a carbonaceous-chondrite chondrule containing very ¹⁶O-rich olivine and a ²⁶Mg-excess. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:4355–4363.
- Z**inner E. 2014. Presolar grain. *Treatise on Geochemistry: Second Edition* 2:181–213.

Annexes

| | |
|---|-----|
| Annexe A : A unified chronology of dust formation in the early solar system (<i>Piralla M., Villeneuve J., Schnuriger N., Bekaert D.V., Marrocchi Y., 2023</i>) | 245 |
| Annexe B : Tables des données EPMA et LA-ICP-MS | 249 |
| Annexe C : Graphiques associés aux données LA-ICP-MS | 268 |
| Annexe D : Tables des coefficients de partages minéral/liquide dans les chondres étudiés ... | 281 |
| Annexe E : Diagrammes d'Onuma | 288 |
| Annexe F : Long-lived volcanism expressed through mare infilling, domes and IMPs in the Arago region of the Moon (<i>Schnuriger N., Flahaut J., Martinot M., Chevrel S.D., 2020</i>)..... | 296 |
| Annexe G : Oxygen isotope systematics of chondrules in Rumuruti chondrites: conditions and genetic link with ordinary chondrites (<i>Regnault, M. Marrocchi Y., Piralla M Villeneuve J., Batanova V., Schnuriger N., Jacquet E., 2020</i>) | 332 |

Annexe A : A unified chronology of dust formation in the early solar system (Piralla M., Villeneuve J., **Schnuriger N.**, Bekaert D.V., Marrocchi Y. *Icarus*, 2023)



Letter

A unified chronology of dust formation in the early solar system

Maxime Piralla^{*}, Johan Villeneuve, Nicolas Schnuriger, David V. Bekaert, Yves Marrocchi

Université de Lorraine, CNRS, CRPG, UMR 7358, Nancy, France



ARTICLE INFO

Keywords:
Cosmochemistry
Disks
Meteorites
Chondrules
Chronology

ABSTRACT

The chronology of dust formation in the early solar system remains controversial. Chondrules are the most abundant high-temperature objects formed during the evolution of the circumstellar disk. Considering chondrule formation, absolute lead-lead (Pb–Pb) ages and aluminum-magnesium (^{26}Al – ^{26}Mg) ages relative to calcium-aluminum-rich inclusions (CAIs) provide inconsistent chronologies, with Pb–Pb ages showing early and protracted chondrule formation episodes whereas ^{26}Al – ^{26}Mg ages suggest that chondrule production was delayed by >1.5 Ma. Here, we develop a new method to precisely determine *in situ* ^{26}Al – ^{26}Mg ages of spinel-bearing chondrules, which are not affected by secondary asteroidal processes. Our data demonstrate that ^{26}Al – ^{26}Mg chondrule formation ages are actually 1 Ma older than previously thought and extend over the entire lifetime of the disk. This shift in chondrule formation ages relative to CAIs, however, is not sufficient to reconcile the Pb–Pb and ^{26}Al – ^{26}Mg chronologies of chondrule and achondrite formation. Thus, either chondrules' Pb–Pb ages and volcanic achondrites' ^{26}Al – ^{26}Mg ages are incorrect or the age of CAIs should be reevaluated at 4,568.7 Ma to ensure consistency between chronometers. We favor the second hypothesis, given that (i) the canonical age of CAIs was determined using only 4 specimens and (ii) older ages of 4,568.2 Ma have also been measured. We show that the adoption of 4,568.7 Ma as the new canonical age of CAIs and the use of our new spinel-derived ^{26}Al – ^{26}Mg ages enable reconciling the Pb–Pb and ^{26}Al – ^{26}Mg ages of chondrules and achondrites. This new chronology implies the existence of a 0.7–1 Ma gap between the formation of refractory inclusions and chondrules, and supports the homogeneous distribution of ^{26}Al in the circumstellar disk.

1. Introduction

The timeline of dust growth in the circumstellar disk can be probed by surveying primitive rocky meteorites, chondrites, which represent fragments of unmelted asteroids from our solar system. These rocks comprise various high-temperature objects formed throughout the evolution of the circumstellar disk, including refractory inclusions (calcium-aluminum-rich inclusions, CAIs, and amoeboid olivine aggregates, AOAs) whose most accepted radiometric ages for CAIs set the birth of our solar system at $4,567.30 \pm 0.16$ Ma (Connelly et al., 2012). The most abundant components of chondrites, called chondrules, are millimeter-sized igneous spheroids. Although the exact timing and mechanism(s) of chondrule formation remain elusive (Schneider et al., 2020), chondrules represent the main building blocks of rocky planetary bodies, suggesting that most solar system materials were affected by their formation (Bollard et al., 2017). Establishing a precise chronology of their formation is therefore crucial to unraveling the timescale of planetesimal formation in the early circumstellar disk.

So far, the chronology of dust formation has been determined by employing two distinct approaches based on single-object dating, the *absolute* Pb–Pb chronology (e.g., Amelin et al., 2010; Bollard et al., 2017; Connelly et al., 2012) and the *relative in situ* ^{26}Al – ^{26}Mg chronology (e.g., Pape et al., 2019; Siron et al., 2021; Villeneuve et al., 2009). Pb–Pb ages suggest protracted chondrule formation starting contemporaneously with the condensation of CAIs and extending over 4 Ma (Bollard et al., 2017; Connelly et al., 2012), whereas ^{26}Al – ^{26}Mg systematics indicate discrete chondrule-forming events occurring from 1.5 to 4 Ma after the formation of CAIs (Fig. 1A; Fukuda et al., 2022; Pape et al., 2019; Siron et al., 2021; Villeneuve et al., 2009). The origin of the discrepancy between these two chronometers remains widely debated, which has so far hampered the establishment of a consistent chronology of dust formation and planetary accretion in the early solar system. As a result, the chronological meanings of both techniques have been questioned, leading to the proposal of an initially heterogeneous ^{26}Al distribution in the circumstellar disk (Bollard et al., 2019, 2017), the presence of dust populations with various origins and Pb–Pb ages in

^{*} Corresponding author.

E-mail address: maxime.piralla@univ-lorraine.fr (M. Piralla).

<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2023.115427>

Received 14 December 2022; Received in revised form 3 January 2023; Accepted 5 January 2023

Available online 9 January 2023

0019-1035/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

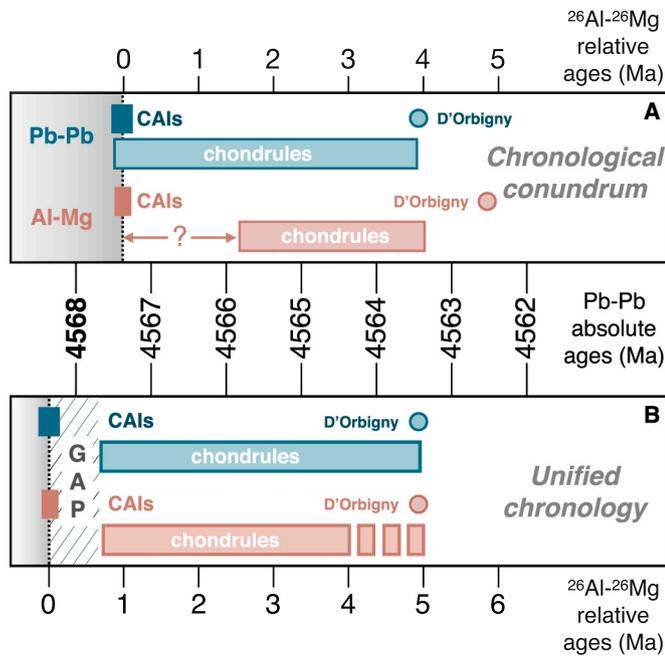


Fig. 1. Summary of Pb—Pb and ^{26}Al — ^{26}Mg chronologies of CAI and chondrule formation. (A). Previously accepted chronology showing the classical chronological conundrum. According to the Pb—Pb chronometer, chondrule formation started contemporaneously with CAI condensation, whereas the ^{26}Al — ^{26}Mg chronometer shows a 2 Ma gap between CAI and chondrule generation. Of note, both chronometers also show contrasting results regarding the formation ages of achondrites (e.g., D'Orbigny). (B). Unified Pb—Pb and ^{26}Al — ^{26}Mg chronology based on spinel-bearing chondrules (this study). Our data show that chondrule formation is 1 Ma older than previously reported and suggest that the condensation age of CAIs should be reevaluated at 4,568.7 Ma. This allows unifying both Pb—Pb and ^{26}Al — ^{26}Mg chronometers for chondrule and achondrite formation, and suggests the existence of a temporal gap of 0.7–1 Ma between CAIs and chondrules generation. See supplementary information for data compilation.

chondrules (Blichert-Toft et al., 2020), and/or the two chronometers dating distinct events (Siron et al., 2021). Efforts to establish a consistent timeline of dust formation in the early solar system have been further complicated by the potential asteroidal secondary processes (aqueous alteration and thermal metamorphism) that could reset ^{26}Al — ^{26}Mg /Pb—Pb chondrule ages, thus precluding the accurate dating of dust formation episodes, even in the most pristine chondrites (Lewis and Jones, 2019; Siron et al., 2021; Van Orman et al., 2014).

To address these issues, we have developed a new method to precisely determine *in situ* ^{26}Al — ^{26}Mg ages from analyses of type I Mg-spinel-bearing chondrules. This approach relies on the fact that chondrule Mg-spinel and Mg-olivine grains crystallized from a common melt during the main thermal event (Schnuriger et al., 2022). In addition, unlike the Al-rich mineral phases typically used to establish ^{26}Al — ^{26}Mg ages (i.e., mesostasis and plagioclase; Pape et al., 2019; Siron et al., 2021; Villeneuve et al., 2009), the low self-diffusion of Mg in Mg-spinel ensures that their original Mg isotopic compositions must be better preserved during secondary alteration processes (Sheng et al., 1992). However, determining radiogenic ^{26}Mg excesses in Mg-spinel with low $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ ratios (e.g., pure Mg-spinel with $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} = 2.53$) requires high-precision measurements only recently made possible by critical analytical developments in secondary ion mass spectrometry: the radio-frequency oxygen source and the $10^{12} \Omega$ resistor for Faraday cup amplifiers, which allow both spatial resolution and analytical precision to be increased (Bouden et al., 2021; Liu et al., 2018). Here, we report the first ^{26}Al — ^{26}Mg ages of spinel-bearing chondrules and use our new data to discuss both (i) the chronology of chondrule formation during the evolution of the circumsolar disk and (ii) the origin of the chronological

conundrum between ^{26}Al — ^{26}Mg and Pb—Pb chondrule ages. Based on these results, we propose a unified chronology of dust formation and planetesimal evolution in the early solar system by reevaluating the condensation age of CAIs which defines, by convention, the time-zero of solar system formation.

2. Oxygen isotopic compositions and Al—Mg ages of spinel-bearing chondrules

We report the *in situ* ^{26}Al — ^{26}Mg ages (Figs. 2–3, S1 – S29) and triple

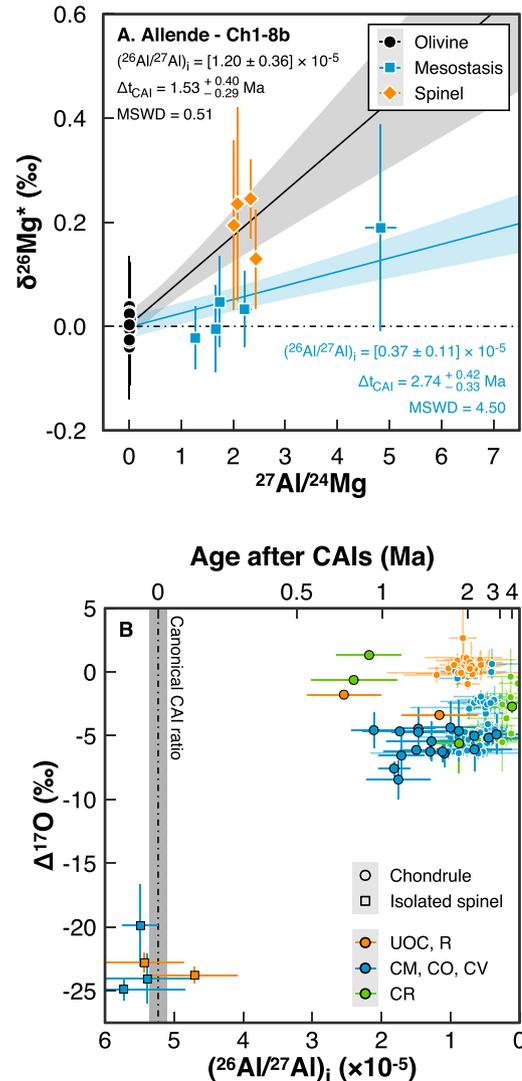


Fig. 2. ^{26}Al — ^{26}Mg and oxygen systematics of chondrules and isolated spinels. (A). ^{26}Al — ^{26}Mg ages for spinel-bearing chondrule Ch1–8b from Allende. The spinel isochron gives an initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ value of $[1.20 \pm 0.36] \times 10^{-5}$ whereas the mesostasis isochron gives a lower initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ value of $[0.37 \pm 0.11] \times 10^{-5}$, resulting in discordant ages of $1.53^{+0.40}_{-0.29}$ and $2.74^{+0.42}_{-0.33}$ Ma after CAIs, respectively. (B). $\Delta^{17}\text{O}$ vs. $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ for chondrules and isolated spinels. The ^{16}O - and ^{26}Al -rich isotopic compositions of isolated spinels imply that they maintained their primordial isotopic compositions. Within individual chondrules, spinel and olivine grains have similar oxygen isotopic compositions, attesting to their crystallization from a common melt and implying that the initial ^{26}Al — ^{26}Mg ratios of spinel-bearing chondrules directly date their high-temperature formation. Black-bordered points: spinel-determined age data. White-bordered points: literature data (mesostasis and plagioclase). UOC: Unequilibrated Ordinary Chondrites. Literature data is given in supplementary information.

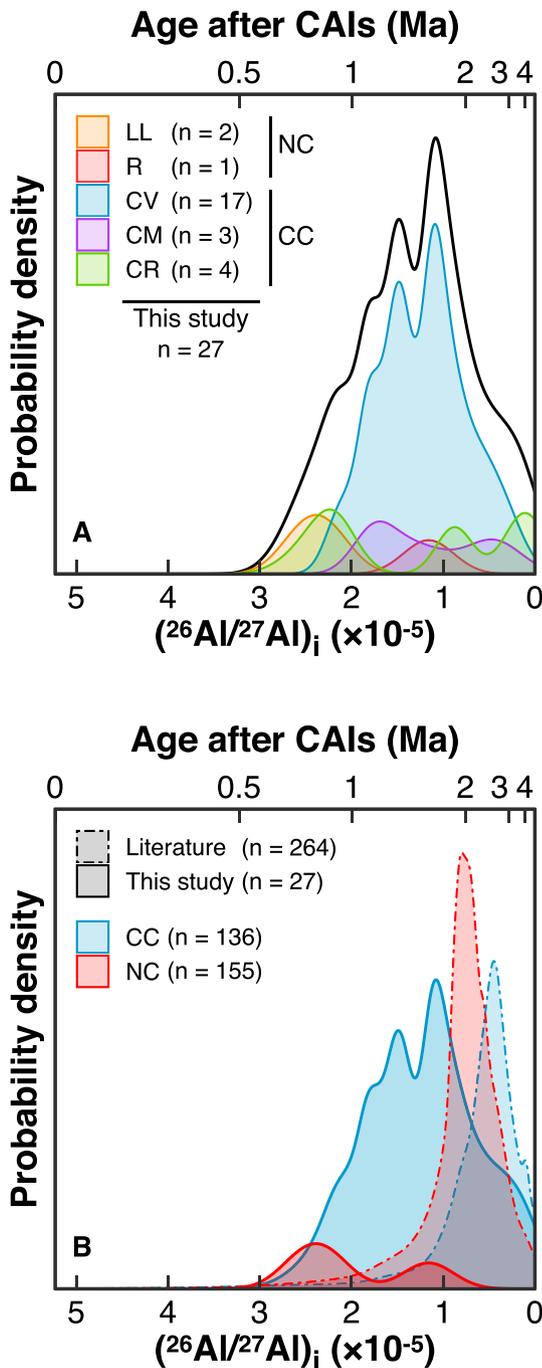


Fig. 3. Probability density functions (PDFs) of initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ values of chondrules. (A). PDFs of the ^{26}Al – ^{26}Mg ages of spinel-bearing chondrules determined in this study. Black line: whole set of data. Colored lines: different types of chondrites. (B). Comparison of the PDFs for $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ ratios of spinel-bearing chondrules with those previously determined in mesostasis/plagioclase-bearing chondrites within non-carbonaceous (NC) and carbonaceous chondrites (CC; see supplementary information for data compilation). The oldest ^{26}Al – ^{26}Mg ages (from 0.8 to 2.2 Ma), inferred only from spinel-bearing chondrules, suggest that most of previous age estimates have been partially reset by secondary asteroidal processes. Each PDF is normalized to the total number of analyses from this study ($n = 27$, with 24 CC and 3 NC) and literature data ($n = 264$, with 112 CC and 152 NC) and constructed assuming a null probability for $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i < 0$.

oxygen isotopic compositions (Figs. 2B, S30) of 27 chondrules and 10 isolated Mg-spinels from ordinary (LL), Rumuruti (R), and carbonaceous (CV, CM, CR) chondrites (Figs. S31 – S33), measured using the CAMECA IMS 1270 E7 and IMS 1280-HR2 secondary ion mass spectrometers at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géo-chimiques (CRPG, Nancy, France, see supplementary materials and tables S1 – S4). Mg-spinel grains define two separate groups with distinct O isotopic compositions and ^{26}Al – ^{26}Mg ages (Fig. 2B). All isolated spinels have CAI-like ^{16}O -rich compositions with $\Delta^{17}\text{O}$ values spanning from -24.9 to -19.9 ‰ while chondrule spinels exhibit chondrule-like O isotopic values with $\Delta^{17}\text{O}$ ranging from -8.4 to $+1.3$ ‰ ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$, representing mass-independent isotopic variations, i.e., the vertical deviations from the terrestrial fractionation line (TFL) in a triple oxygen isotope diagram; Figs. 2B, S30). Among the 27 Mg-spinel-bearing chondrules, we obtained 24 mineral isochrons with initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ ratios ranging from $[0.65 \pm 0.54] \times 10^{-5}$ to $[2.54 \pm 0.54] \times 10^{-5}$ (Figs. S1–S27). This gives spinel-bearing formation ages from $0.75^{+0.26}_{-0.21}$ to $2.15^{+1.97}_{-0.65}$ Ma after CAIs, using $t_{1/2} = 0.717$ Ma and the canonical $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$, $[5.23 \pm 0.13] \times 10^{-5}$ (Jacobsen et al., 2008). Within a given chondrule, isochrons determined based on glassy mesostases mostly return discordant results compared to spinel isochrons (Fig. 2A). Combining all data from isolated spinels and assuming the initial Mg isotopic composition of the solar system to be $\delta^{26}\text{Mg}^*_i = -34$ ppm (Jacobsen et al., 2008), we observe resolvable ^{26}Mg excesses with an initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ value of $[5.41 \pm 0.14] \times 10^{-5}$ (Figs. S27–S29, S34), indistinguishable from the canonical $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ value for CAIs.

3. Meaning and robustness of ^{26}Al ages obtained using spinel

The chemical compositions, the ^{16}O -rich isotopic compositions, and the high $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratios of isolated spinels (Figs. 2B, S30, S34) strongly suggest they formed in environments similar to those of pristine early condensates (CAIs and AOs; Jacobsen et al., 2008; Schnuriger et al., 2022). Although presently located in chondritic matrices that have been affected by pervasive asteroidal alteration, the fact that they preserved their primary signature indicates that spinel grains are resilient to parent body secondary aqueous and thermal processes. Furthermore, it has been shown that the self-diffusion of Mg in Mg-spinel is low (Sheng et al., 1992), and that Mg–Fe interdiffusion is faster than Mg-self-diffusion (Vogt et al., 2015). The absence of notable Fe–Mg zonation within our spinel grains (Figs. S31–S33) indicates that Mg–Fe interdiffusion (and by extension Mg-self-diffusion) was insignificant. In addition, due to the compact and coarse-grained texture of chondrules, their spinel grains are shielded to aqueous alteration compared to isolated spinels. Taken together, these considerations imply that the studied spinel grains likely preserve their original Mg isotopic compositions. Interestingly, spinel grains in chondrules do not have pure Mg-spinel compositions and show lower $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ ratios, down to 1.25. Such signatures likely reflect primary compositions, with the substitution of Al and Mg by Si, Ti, Cr and Fe acquired via crystallization during chondrule formation (Schnuriger et al., 2022). Of note, increasing the Cr content of spinel grains will only marginally affect the Mg–Fe interdiffusion (Suzuki et al., 2008). Altogether, this indicates that spinel-bearing chondrules and isolated spinel grains are ideal targets for accurate ^{26}Al – ^{26}Mg dating, including chondrites whose high degrees of alteration have thus far precluded precise determination of their chondrule ages. In addition, chondrule Mg-spinel and Mg-olivine grains have similar $\Delta^{17}\text{O}$, implying that their ^{26}Al – ^{26}Mg ages directly date their formation through gas-melt interactions followed by rapid quenching. As olivine-spinel assemblages only cover a narrow range of $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ (Fig. 2A), it does not provide insurance that minerals have not been reset. However, due to the slow self-diffusion of Mg in Mg-spinel and Mg-olivine crystals (Sheng et al., 1992; Chakraborty, 2010), we are confident they did not undergo partial resetting and can be used for estimating the timing of chondrule-forming events.

A major result of our study is that, within a given chondrule, most ^{26}Al – ^{26}Mg ages inferred from spinel-olivine minerals are usually ~ 1 Ma older than those determined from mesostasis-olivine assemblages (Fig. 2A), providing significantly older chondrule formation ages than those determined from mesostasis and/or plagioclase-bearing chondrules (Figs. 2B, 3; Pape et al., 2019; Siron et al., 2021; Villeneuve et al., 2009). Our whole dataset thus implies that chondrule formation began at most at ~ 0.7 Ma after CAI formation and lasted for ~ 3 Ma (Figs. 1–3). Although only 3 NC chondrules have been measured, we note that the ^{26}Al – ^{26}Mg ages of spinel-bearing chondrules originating from both inner (LL, R) and outer (CV, CM, CR) reservoirs of the circumstellar disk (Kruijer et al., 2017) provide consistent chondrule formation timescales (Fig. 3), assuming ^{26}Al homogeneity in the early Solar System.

The ^{26}Al – ^{26}Mg age discrepancies between the various mineral phases (i.e., spinel vs. plagioclase/mesostasis) are unlikely to reflect heterogeneities in their ages of formation. The differences between the temperatures of spinel-olivine crystallization ($\sim 1,500$ °C; Schnuriger et al., 2022), plagioclase crystallization ($\sim 1,100$ °C; Siron et al., 2021), and the glass transition temperature (~ 800 °C) imply cooling rates of 600–700 °C/Ma. Such cooling rates are orders of magnitude slower than those reported for chondrules (i.e., 1–1,000 °C/h) and inconsistent with the presence of glassy chondrule mesostases. Therefore, we propose that the lack of older ^{26}Al – ^{26}Mg ages inferred from mesostasis/plagioclase isochrons is due to those phases' enhanced sensitivity to secondary asteroidal processes and subsequent resetting (Fig. 2A; Van Orman et al., 2014). This implies that those ^{26}Al – ^{26}Mg ages are systematically biased toward lower initial chondrule ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i values (i.e., younger ages) due to (i) thermal resetting either during disk evolution or metamorphism during asteroidal evolution and/or (ii) fluid circulation in asteroidal parent bodies. Indeed, Al-rich plagioclases ubiquitously show alteration features, even in the least altered chondrite known, Semarkona (LL3.00; Lewis and Jones, 2019). Moreover, the enhanced sensitivity of such phases to secondary processes is reinforced by the fact that Mg-self diffusion is faster in glass and plagioclases relative to spinels (Sheng et al., 1992; Van Orman et al., 2014). Of note, the resetting of the ^{26}Al – ^{26}Mg system in plagioclase/mesostasis assemblages through diffusional exchange would require a sink for the radiogenic Mg, which could impact the Mg isotopic compositions of olivine grains. However, assuming solar $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ ratios for chondrules (Villeneuve et al., 2009), this would change at most the $\delta^{26}\text{Mg}^*$ of olivine grains by only 38 ppm (from $\delta^{26}\text{Mg}^* = -34$ ppm at the time of chondrule formation to the current solar system value of +4 ppm; Gregory et al., 2020). If this seems unlikely considering the low Mg-diffusion in olivine (Chakraborty, 2010), this variation is, in addition, too small to be observed given the inherent uncertainties of SIMS measurements. Hence, as demonstrated by the canonical-like ^{26}Al – ^{26}Mg ages of isolated spinels and thanks to the low self-diffusion of Mg in Mg-spinel (Sheng et al., 1992), the ^{26}Al – ^{26}Mg systematic inferred from spinel-olivine assemblages in chondrules is thus the most robust approach to investigating the chronology of chondrule formation.

4. Evidence for homogeneous distribution of ^{26}Al in the circumstellar disk

It is commonly proposed that ^{26}Al was homogeneously distributed across the early solar system, with an initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i ratio of 5.23×10^{-5} (Pape et al., 2019; Siron et al., 2021; Villeneuve et al., 2009). However, the chronological significance of ^{26}Al – ^{26}Mg data is regularly challenged by the proposal of a heterogeneous distribution of ^{26}Al in the early solar system, with the NC reservoir being potentially characterized by a lower initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i ratio ($\sim 1.5 \times 10^{-5}$) than the canonical CC reservoir (Bollard et al., 2019, 2017; Schiller et al., 2015). As the ^{26}Al is the principal heating source of early planetesimal, a reduced initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ would actually correspond to the lowest value allowing planetesimal melting (Hevey and Sanders, 2006). Considering

such a low ratio would therefore require that the accretion of now differentiated planetesimals took place contemporaneously with CAI formation. However, modelling based on radiometric dating shows that planetesimal accretion must have taken place during the first million years of our solar system (Desch et al., 2018; Morbidelli et al., 2022). Here, our data on spinel-bearing chondrules show a minimum initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i ratio of $[2.54 \pm 0.27] \times 10^{-5}$ for the NC reservoir (2 out of 3 spinel-bearing chondrules have ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i $> 1.5 \times 10^{-5}$), significantly higher than the previously proposed initial ratio for the NC reservoir, therefore supporting the homogeneous distribution of ^{26}Al throughout the disk and relaxing potential issues associated with the lack of ^{26}Al as a heating source of early planetesimals in the NC reservoir.

5. Toward a unified chronology of solar system formation

The comparison between relative and absolute ages requires the anchoring of relative chronometers on an absolute timeframe using well-dated objects for which all chronometers recorded the same event. CAI formation can be considered as an anchor point for ^{26}Al – ^{26}Mg and ^{182}Hf – ^{182}W systematics on Pb–Pb ages. Thus, the canonical isotopic ratios ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i = $[5.23 \pm 0.13] \times 10^{-5}$ (Jacobsen et al., 2008) and ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)_i = $[10.18 \pm 0.43] \times 10^{-5}$ (Kruijer et al., 2014) can be anchored on the Pb–Pb age of $4,567.30 \pm 0.16$ Ma (Amelin et al., 2010; Connelly et al., 2012). Although the oldest known ^{26}Al – ^{26}Mg ages of chondrules are ~ 1 Ma older than previously observed (Fig. 3), the discrepancy with the Pb–Pb chronology still persists since no chondrule has a ^{26}Al – ^{26}Mg age contemporaneous with CAIs as inferred with the Pb–Pb chronometer (Figs. 1, 3; Bollard et al., 2019, 2017). To a greater extent, this chronological conundrum extends to several achondrites (e.g., the quenched angrite D'Orbigny) for which absolute Pb–Pb ages and relative ages (i.e., ^{26}Al – ^{26}Mg and ^{182}Hf – ^{182}W) show discordant results (Burkhardt et al., 2008; Kleine et al., 2012; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Nyquist et al., 2009; Sanborn et al., 2019; Schiller et al., 2015; Tissot et al., 2017; Wimpenny et al., 2019). Currently, no satisfactory explanation has been proposed for these discrepancies, except invoking ^{26}Al heterogeneity in the circumstellar disk with inner solar system reduced initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i of $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ (Bollard et al., 2019, 2017; Schiller et al., 2015). This scenario however appears difficult to reconcile with (i) astrophysical models of disk formation and early evolution (Boss, 2007; Desch et al., 2018; Pignatale et al., 2019) and (ii) the existence of OC chondrules with ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i $> 1.5 \times 10^{-5}$, as shown in this study (Figs. 2–3). Furthermore, no explanation has been provided for the similar discrepancy between ^{182}Hf – ^{182}W and Pb–Pb data. It is also important to note that the widely accepted U-corrected Pb–Pb age for CAIs of $4,567.30 \pm 0.16$ Ma has been obtained by averaging only four CAIs measurements (Amelin et al., 2010; Connelly et al., 2012). However, two older ages have been reported for CAI condensation ($4,568.22 \pm 0.17$ Ma and $4,567.94 \pm 0.31$ Ma; Bouvier et al., 2011a; Bouvier and Wadhwa, 2010). These have been criticized because of the former not being U-corrected and the latter not being published in the refereed literature. Notwithstanding, Th/U variations among CAIs and chondrules suggest that some Pb–Pb isochrons may rather reflect mixing between various precursor materials instead of formation ages (Blichert-Toft et al., 2020). Another critical caveat of Pb–Pb isochrons lies in potential contamination by terrestrial Pb, which implies discarding some leachates without well-defined and objective criteria (e.g., Connelly et al., 2012; Tissot et al., 2017).

In light of the results of our study and accordingly with the fact that the ^{26}Al heterogeneity in the disk is very unlikely, two scenarios can be advocated to reconcile Pb–Pb and ^{26}Al – ^{26}Mg ages. On the first hand, if $4,567.30 \pm 0.16$ Ma old CAIs are considered as the anchor, then the significance of Pb–Pb and ^{26}Al – ^{26}Mg ages discrepancies within single chondrules (Bollard et al., 2019, 2017) and volcanic achondrites (e.g., quenched angrites) has to be questioned. Our ^{26}Al – ^{26}Mg ages from spinel-bearing chondrules clearly suggest that many previous ages inferred from mesostasis and/or plagioclase-bearing chondrules have

been disturbed by secondary asteroidal processes. Besides, the chronological significance of Pb—Pb data in chondrules is probably not straightforward and has to be carefully assessed (Blichert-Toft et al., 2020). Regarding Pb—Pb and ^{26}Al — ^{26}Mg dated achondrites, several of them (e.g., Asuka 881394, NWA 7325, NWA 2976) appear to have experienced various degrees of metamorphism and/or shock that may have affected the time of closure of the two chronometers, therefore undermining their synchronicity (Wimpenny et al., 2019). That issue is especially critical for the ^{26}Al — ^{26}Mg systematic in achondrites since it is to a large extent constrained by plagioclase, which is easily reset due to the fast Mg self-diffusion in its lattice (Van Orman et al., 2014). Quenched angrites (e.g., D'Orbigny and Sahara 99555), however show limited evidences of secondary processes (shock or metamorphism) and likely cool rapidly on the surface of the angrite parent body (e.g., Keil, 2012). There is thus no obvious reason to discard quenched angrites although they all correspond to finds and thus could have been affected by terrestrial alteration. We note however that there is no consensus on D'Orbigny and Sahara 99555 initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratios (Schiller et al., 2015; Spivak-Birndorf et al., 2009) and that more studies are needed to state unambiguously if the plagioclase-based ^{26}Al — ^{26}Mg systematics are undisturbed in quenched angrites.

On the other hand, Pb—Pb ages of CAIs still show unresolved discrepancies (Amelin et al., 2010; Bouvier and Wadhwa, 2010; Connelly et al., 2012; Tissot et al., 2017). Here, we argue that the accepted Pb—Pb age for CAIs of $4,567.30 \pm 0.16$ Ma should not be taken at face value. The following discussion thus aims at proposing a unification of relative and absolute chronologies with a model considering the Pb—Pb ages of CAIs as a free parameter, following three distinct approaches.

5.1. Using volcanic achondrites as an anchor point

As a starting point, we consider the precise absolute and relative ages of several grouped and ungrouped volcanic achondrites, which correspond to rare surface lavas of differentiated planetary bodies. Because of their rapid cooling rates (~ 280 °C/h; Keil, 2012), volcanic achondrites should have concordant ages across the different radioactive chronometers. In the following, we thus consider quenched angrites (namely D'Orbigny, Sahara 99555, NWA 1296 and NWA 1670) and some ungrouped volcanic achondrites (the non-carbonaceous NWA 7325 and Asuka 881394 and carbonaceous NWA 6704, NWA 2976; Amelin et al., 2019; Bouvier et al., 2011b; Koefoed et al., 2016; Sanborn et al., 2019; Wimpenny et al., 2019). In such a framework, relative ages between a volcanic achondrite and CAIs must be equal for each isotopic system and respect the following equation:

$$\Delta t_{\text{Pb}} = \Delta t_{26\text{Al}} = \Delta t_{182\text{Hf}} \quad (1)$$

where

$$\Delta t_{26\text{Al}} = -\frac{1}{\lambda_{26\text{Al}}} \ln \left(\frac{R_{\text{Achondrite}, 26\text{Al}}}{R_{\text{CAIs}, 26\text{Al}}} \right) \quad (2)$$

$$\Delta t_{182\text{Hf}} = -\frac{1}{\lambda_{182\text{Hf}}} \ln \left(\frac{R_{\text{Achondrite}, 182\text{Hf}}}{R_{\text{CAIs}, 182\text{Hf}}} \right) \quad (3)$$

$$\Delta t_{\text{Pb}} = t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} - t_{\text{Achondrite}, \text{Pb}} \quad (4)$$

with $R_{\text{Achondrite}, 26\text{Al}}$ and $R_{\text{Achondrite}, 182\text{Hf}}$ representing the initial isotopic ratios of ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i and ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)_i of achondrites, $R_{\text{CAIs}, 26\text{Al}}$ and $R_{\text{CAIs}, 182\text{Hf}}$ corresponding to the initial isotopic ratios of ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i and ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)_i of CAIs (Table S5), λ_i being the decay constant of the considered radioactive element ($t_{1/2}^{26\text{Al}} = 0.717 \pm 0.024$ Ma; $t_{1/2}^{182\text{Hf}} = 8.90 \pm 0.09$ Ma) and $t_{\text{Achondrite}, \text{Pb}}$ corresponding to the Pb—Pb age of achondrites. In these equations, the Pb—Pb age of CAIs ($t_{\text{CAIs}, \text{Pb}}$) is considered unknown. Combining eqs. (1) and (4) gives:

$$t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} = \Delta t_{26\text{Al}} + t_{\text{Achondrite}, \text{Pb}} \quad (5)$$

$$t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} = \Delta t_{182\text{Hf}} + t_{\text{Achondrite}, \text{Pb}} \quad (6)$$

for coupling Pb—Pb with ^{26}Al — ^{26}Mg (Eq. 5) and ^{182}Hf — ^{182}W (Eq. 6), respectively.

Using a Monte Carlo method, our first approach consists in determining the most likely Pb—Pb age for CAIs based on coupled ^{26}Al — ^{26}Mg and Pb—Pb age (Eq. 5) and ^{182}Hf — ^{182}W and Pb—Pb age (Eq. 6) for each achondrite. This method takes into account uncertainties on the initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i and ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)_i ratios of achondrites and CAIs, the ^{26}Al and ^{182}Hf decay constants, as well as the achondrite Pb—Pb ages. By summing all probability densities and considering the mean and 2 standard error (SE), our best estimate for the Pb—Pb age of CAIs is $t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} = 4,568.50_{-0.99}^{+0.91}$ Ma for ^{26}Al — ^{26}Mg and $t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} = 4,568.27_{-1.00}^{+1.34}$ Ma for ^{182}Hf — ^{182}W (Fig. S35).

5.2. ^{26}Al — ^{26}Mg and Pb—Pb age distributions for a single chondrule population

Our second approach is based on the assumption that both ^{26}Al — ^{26}Mg and Pb—Pb ages are representative of a single chondrule population, thus implying they should have a similar age distribution. Given the low number of ^{26}Al — ^{26}Mg spinel-bearing chondrules and Pb—Pb chondrule measurements, the two chronometers may show different age distributions, but the overall age extent should be similar. In this framework, our oldest chondrule having ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i = $[2.54 \pm 0.54] \times 10^{-5}$ should correspond to the oldest chondrule Pb—Pb age of $4,567.61 \pm 0.54$ Ma (Bollard et al., 2017). Using a Monte Carlo method (with Eq. 5 with $t_{\text{Chondrule}, \text{Pb}}$ replacing $t_{\text{Achondrite}, \text{Pb}}$), we obtained best estimate of the Pb—Pb age of CAIs at $4,568.36 \pm 0.59$ Ma (Fig. S36).

5.3. ^{26}Al — ^{26}Mg and Pb—Pb systematics of achondrites and the oldest known chondrule

Our last approach consists in comparing the initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i ratios (expressed in natural logarithm; Fig. 4A) and Pb—Pb ages of the (i) achondrites and (ii) oldest known chondrule as defined in the previous paragraph (as originally proposed by Nyquist et al., 2009). We thus determined the best estimate for the Pb—Pb age of CAIs by considering the intercept of a least squared linear regression through achondrites and the oldest chondrule (using IsoplotR 4.2; with the maximum likelihood option, i.e., Model 1), assuming a solar system initial ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i ratio of $[5.23 \pm 0.13] \times 10^{-5}$. This again shows an older age for CAI formation, with a best estimate being $t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} = 4,568.67_{-0.59}^{+0.79}$ Ma (Fig. 4A). Interestingly, this defines a slope of 0.96 ± 0.12 that is similar, within errors, to that expected from the radioactive decay of ^{26}Al (i.e., 0.97 ± 0.03 ; Fig. 4A), calculated using the following equation:

$$\ln \left(\frac{^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}}{i} \right) = \lambda_{26\text{Al}} \times t - \lambda_{26\text{Al}} \times t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} + \ln \left(\frac{^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}}{i} \right)_{\text{CAIs}} \quad (7)$$

with ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_i, ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)_{CAIs}, t and $t_{\text{CAIs}, \text{Pb}}$ corresponding to the initial Al isotopic ratio of given object (achondrites or chondrules), the initial Al isotopic ratio of CAIs, the absolute age of given object (achondrites or chondrules) and the absolute age of CAIs, respectively.

Likewise, considering the initial ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)_i ratios (expressed in natural logarithm; Fig. 4B) and Pb—Pb ages of achondrites and CV chondrules, and ascribing the Pb—Pb age of CAIs $4,568.67_{-0.59}^{+0.79}$ Ma to initial Hf ratio of the solar system (i.e., $10.18 \pm 0.43 \times 10^{-5}$), we obtain a slope of 0.07 ± 0.01 in a $\ln(^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf})$ _i vs. Pb—Pb age diagram, indistinguishable from what is expected from the radioactive decay of ^{182}Hf (i.e., 0.08 ± 0.01 ; Fig. 4B), calculated using the following equation:

$$\ln \left(\frac{^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}}{i} \right) = \lambda_{182\text{Hf}} \times t - \lambda_{182\text{Hf}} \times t_{\text{CAIs}, \text{Pb}} + \ln \left(\frac{^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}}{i} \right)_{\text{CAIs}} \quad (8)$$

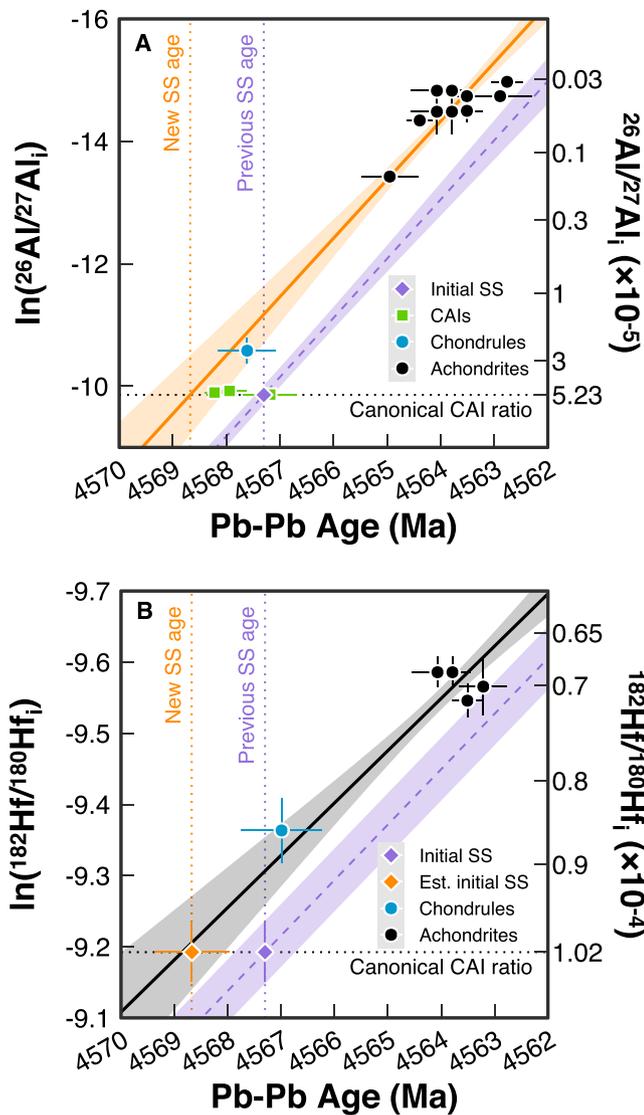


Fig. 4. Comparison of Pb–Pb ages with ^{26}Al – ^{26}Mg and ^{182}Hf – ^{182}W systematics. (A). Initial $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_i$ versus Pb–Pb ages of CAIs (real data in green, Amelin et al., 2010; Bouvier et al., 2011a; Bouvier and Wadhwa, 2010; MacPherson et al., 2017, and canonic value in purple, Bollard et al., 2017; Connelly et al., 2012; Jacobsen et al., 2008), the oldest chondrule ever measured, and volcanic achondrites. The dashed purple line represents the solar system evolution (Eq. 7) based on an assumed initial age of CAIs at $4,567.30 \pm 0.16$ Ma (Connelly et al., 2012) and a canonical initial Al-isotopic ratio (Jacobsen et al., 2008). The solid orange line is a linear correlation through achondrites and the oldest known chondrule. The slope of this line is 0.96 ± 0.12 , which is similar to the expected value of 0.97 ± 0.03 computed from the ^{26}Al decay constant (Eq. 7). Then, its intercept with the canonical initial isotopic ratio gives a Pb–Pb age estimate that is $4,568.67^{+0.79}_{-0.59}$ Ma for CAIs. This suggests the solar system evolved from a homogeneous distribution of ^{26}Al starting 4,568.7 Ma ago. (B). Initial $(^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf})_i$ versus Pb–Pb ages of CAIs, CV chondrules, and volcanic angrites. The dashed purple line represents the solar system evolution based on an assumed initial age of CAIs at $4,567.30 \pm 0.16$ Ma (Connelly et al., 2012) and a canonical initial Hf-isotopic ratio (Kruijer et al., 2014). The regression through CV chondrules, volcanic angrites, and the Pb–Pb estimate from panel (A), gives a slope of 0.07 ± 0.01 . This slope is consistent with the expected value of 0.08 ± 0.01 computed from the ^{182}Hf decay constant (Eq. 8). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Altogether, this demonstrates that ^{26}Al – ^{26}Mg , ^{182}Hf – ^{182}W and Pb–Pb systematics are consistent, providing that the Pb–Pb age of CAIs is reevaluated at $\sim 4,568.7$ Ma (Figs. 4, S35). Although an age of 4,568.7 Ma for the solar system is older than the accepted value, it is fully consistent with independent requirements for reconciling the Pb–Pb and ^{26}Al – ^{26}Mg chronologies. Importantly, defining a new time-zero of the solar system does not affect the ^{26}Al – ^{26}Mg systematics but adds ~ 0.5 – 1 Ma to chondrule Pb–Pb ages when compared to CAIs, thus highlighting the existence of temporal gap of 0.7–1 Ma between the formation CAIs and chondrules (Fig. 1). Hence, the long-standing conundrum of discordant ^{26}Al – ^{26}Mg and Pb–Pb chondrule ages is resolved by accounting for both (i) the effect of parent body metamorphism on ^{26}Al – ^{26}Mg systematics and (ii) issues associated with the anchoring of Pb–Pb ages (Fig. 1B). Our results have also far-reaching implications for astrophysical models of the evolution of the circum-solar disk because they confirm the existence of a ubiquitous, protracted process (or processes) capable of heating chondrule precursors to magmatic temperatures. The protracted production and efficient preservation of chondrules over >3 Ma of the disk’s evolution remains, however, an inescapable outcome of this dust formation chronology, for which no satisfying astrophysical context has yet been proposed.

Funding

The Programme National de Planétologie (PNP) and grant CASSYSS ANR-18-CE31-0010-01 to J.V.

Author contributions

J.V. and Y.M. designed the study; M.P., J.V., N.S., and Y.M. performed the analyses. M.P., J.V., D.V.B., and Y.M. discussed the data. M.P., D.V.B., J.V. and Y.M. wrote the manuscript.

Data and materials availability

Our data are listed in Tables S1–S5.

Declaration of Competing Interest

We declare no competing interests.

Data availability

Data available in supplementary tables.

Acknowledgments

We thank the French National Museum of Natural History (Paris, France), the Japanese National Institute for Polar Research (Tokyo, Japan) and Jérôme Gattacceca (CEREGE, France) for providing meteorite samples. We thank Valentina Batanova and Nordine Bouden for assistance during analytical measurements. We thank Matthieu Gounelle, Audrey Bouvier and Cécile Deligny for fruitful discussion, and Robert Dennen (RD Editing Services) for stylistic and linguistic corrections. We thank Andy Davis, Thorsten Kleine and anonymous reviewers for helpful comments and Alessandro Morbidelli for very efficient editorial handling. This is CRPG contribution #2823.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2023.115427>.

References

- Amelin, Y., Kaltenbach, A., Izuka, T., Stirling, C.H., Ireland, T.R., Petaev, M., Jacobsen, S.B., 2010. U–Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.015>.
- Amelin, Y., Koefoed, P., Izuka, T., Fernandes, V.A., Huyskens, M.H., Yin, Q.-Z., Irving, A. J., 2019. U–Pb, Rb–Sr and Ar–Ar systematics of the ungrouped achondrites Northwest Africa 6704 and Northwest Africa 6693. *Geochim. Cosmochim. Acta* 245, 628–642. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.021>.
- Blichert-Toft, J., Göpel, C., Chaussidon, M., Albarède, F., 2020. Th/U variability in Allende chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 280, 378–394. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.006>.
- Bollard, J., Connelly, J.N., Whitehouse, M.J., Pringle, E.A., Bonal, L., Jørgensen, J.K., Nordlund, A., Moynier, F., Bizzarro, M., 2017. Early formation of planetary building blocks inferred from Pb isotopic ages of chondrules. *Sci. Adv.* 3, e1700407 <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700407>.
- Bollard, J., Kawasaki, N., Sakamoto, N., Olsen, M., Itoh, S., Larsen, K., Wieland, D., Schiller, M., Connelly, J.N., Yurimoto, H., Bizzarro, M., 2019. Combined U-corrected Pb–Pb dating and ^{26}Al – ^{26}Mg systematics of individual chondrules – evidence for a reduced initial abundance of ^{26}Al amongst inner solar system chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 260, 62–83. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.025>.
- Boss, A.P., 2007. Evolution of the solar nebula. VIII. Spatial and temporal heterogeneity of short-lived radioisotopes and stable oxygen isotopes. *Astrophys. J.* 660, 1707–1714. <https://doi.org/10.1086/513184>.
- Bouden, N., Villeneuve, J., Marrocchi, Y., Delouie, E., Füre, E., Gurenko, A., Piani, L., Thomassot, E., Peres, P., Fernandes, F., 2021. Triple oxygen isotope measurements by multi-collector secondary ion mass spectrometry. *Front. Earth Sci.* 8, 9. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.601169>.
- Bouvier, A., Wadhwa, M., 2010. The age of the solar system redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nat. Geosci.* 3, 637–641. <https://doi.org/10.1038/ngeo941>.
- Bouvier, A., Brennecka, G.A., Wadhwa, M., 2011a. Absolute chronology of the first solids in the solar system. In: *Workshop on formation of the first solids in the solar system. In: Formation of the First Solids in the Solar System*, p. 9054.
- Bouvier, Audrey, Spivak-Birndorf, L.J., Brennecka, G.A., Wadhwa, M., 2011b. New constraints on early Solar System chronology from Al–Mg and U–Pb isotope systematics in the unique basaltic achondrite Northwest Africa 2976. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5310–5323. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.033>.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J.M., Ebel, D.S., 2008. Hf–W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 6177–6197. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.023>.
- Chakraborty, S., 2010. Diffusion coefficients in olivine, Wadsleyite and Ringwoodite. *Rev. Mineral. Geochem.* 72, 603–639. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.13>.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338, 651–655. <https://doi.org/10.1126/science.1226919>.
- Desch, S.J., Kalyaan, A., Alexander, C.M.O., 2018. The effect of Jupiter's formation on the distribution of refractory elements and inclusions in meteorites. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 238, 11. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aad95f>.
- Fukuda, K., Tenner, T.J., Kimura, M., Tomioka, N., Siron, G., Ushikubo, T., Chaumard, N., Hertwig, A.T., Kita, N.T., 2022. A temporal shift of chondrule generation from the inner to outer solar system inferred from oxygen isotopes and Al–Mg chronology of chondrules from primitive CM and CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 322, 194–226. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.12.027>.
- Gregory, T., Luu, T.-H., Coath, C.D., Russell, S.S., Elliott, T., 2020. Primordial formation of major silicates in a protoplanetary disc with homogeneous $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$. *Sci. Adv.* 6, eaay9626.
- Hevey, P.J., Sanders, I.S., 2006. A model for planetesimal meltdown by ^{26}Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, 95–106. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00195.x>.
- Jacobsen, B., Yin, Q., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A.N., Nagashima, K., Hutcheon, I.D., Palme, H., 2008. ^{26}Al – ^{26}Mg and ^{207}Pb – ^{206}Pb systematics of Allende CAIs: canonical solar initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio reinstated. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.003>.
- Keil, K., 2012. Angrites, a small but diverse suite of ancient, silica-undersaturated volcanic-plutonic mafic meteorites, and the history of their parent asteroid. *Geochemistry* 72, 191–218. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.06.002>.
- Kleine, T., Hans, U., Irving, A.J., Bourdon, B., 2012. Chronology of the angrite parent body and implications for core formation in protoplanets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 186–203. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.032>.
- Koefoed, P., Amelin, Y., Yin, Q.-Z., Wimpenny, J., Sanborn, M.E., Izuka, T., Irving, A.J., 2016. U–Pb and Al–Mg systematics of the ungrouped achondrite Northwest Africa 7325. *Geochim. Cosmochim. Acta* 183, 31–45. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.028>.
- Kruijjer, T.S., Kleine, T., Fischer-Gödde, M., Burkhardt, C., Wieler, R., 2014. Nucleosynthetic W isotope anomalies and the Hf–W chronometry of Ca–Al-rich inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 403, 317–327. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.003>.
- Kruijjer, T.S., Burkhardt, C., Budde, G., Kleine, T., 2017. Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 6712–6716. <https://doi.org/10.1073/pnas.1704461114>, 201704461.
- Lewis, J.A., Jones, R.H., 2019. Primary feldspar in the Semarkona LL3.00 chondrite: constraints on chondrule formation and secondary alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* 54, 72–89. <https://doi.org/10.1111/maps.13194>.
- Liu, M.-C., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Jarzembinski, G., Vltava, L., 2018. The Hyperion-II radio-frequency oxygen ion source on the UCLA ims1290 ion microprobe: beam characterization and applications in geochemistry and cosmochemistry. *Int. J. Mass Spectrom.* 424, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.11.007>.
- Lugmair, G.W., Shukolyukov, A., 1998. Early solar system timescales according to 53Mn–53Cr systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2863–2886. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00189-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00189-6).
- MacPherson, G.J., Bullock, E.S., Tenner, T.J., Nakashima, D., Kita, N.T., Ivanova, M.A., Krot, A.N., Petaev, M.I., Jacobsen, S.B., 2017. High precision Al–Mg systematics of forsterite-bearing type B CAIs from CV3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 201, 65–82. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.006>.
- Morbideilli, A., Baillié, K., Batygin, K., Charnoz, S., Guillot, T., Rubie, D.C., Kleine, T., 2022. Contemporary formation of early solar system planetesimals at two distinct radial locations. *Nat. Astron.* 6, 72–79. <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01517-7>.
- Nyquist, L.E., Kleine, T., Shih, C.-Y., Reese, Y.D., 2009. The distribution of short-lived radioisotopes in the early solar system and the chronology of asteroid accretion, differentiation, and secondary mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5115–5136. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.031>.
- Pape, J., Mezger, K., Bouvier, A.-S., Baumgartner, L.P., 2019. Time and duration of chondrule formation: constraints from ^{26}Al – ^{26}Mg ages of individual chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 244, 416–436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.017>.
- Pignatelli, F.C., Jaquet, E., Chaussidon, M., Charnoz, S., 2019. Fingerprints of the Protosolar cloud collapse in the solar system. I. Distribution of Presolar short-lived ^{26}Al . *ApJ* 884, 31–38. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab3c1f>.
- Sanborn, M.E., Wimpenny, J., Williams, C.D., Yamakawa, A., Amelin, Y., Irving, A.J., Yin, Q.-Z., 2019. Carbonaceous achondrites Northwest Africa 6704/6693: milestones for early solar system chronology and genealogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 245, 577–596. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.004>.
- Schiller, M., Connelly, J.N., Glad, A.C., Mikouchi, T., Bizzarro, M., 2015. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system ^{26}Al inventory. *Earth Planet. Sci. Lett.* 420, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.028>.
- Schneider, J.M., Burkhardt, C., Marrocchi, Y., Brennecka, G.A., Kleine, T., 2020. Early evolution of the solar accretion disk inferred from Cr–Ti–O isotopes in individual chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.* 551, 116585 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116585>.
- Schnuriger, N., Cartier, C., Villeneuve, J., Batanova, V., Regnault, M., Marrocchi, Y., 2022. Spinell in CV chondrules: investigating precursor legacy and chondrule thermal histories. *Meteorit. Planet. Sci.* 57, 1018–1037. <https://doi.org/10.1111/maps.13802>.
- Sheng, Y.J., Wasserburg, G.J., Hutcheon, I.D., 1992. Self-diffusion of magnesium in spinel and in equilibrium melts: constraints on flash heating of silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2535–2546. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90207-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90207-Y).
- Siron, G., Fukuda, K., Kimura, M., Kita, N.T., 2021. New constraints from ^{26}Al – ^{26}Mg chronology of anorthite bearing chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 293, 103–126. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.10.025>.
- Spivak-Birndorf, L., Wadhwa, M., Janney, P., 2009. ^{26}Al – ^{26}Mg systematics in D'Orbigny and Sahara 99555 angrites: implications for high-resolution chronology using extinct chronometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5202–5211. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.038>.
- Suzuki, A.M., Yasuda, A., Ozawa, K., 2008. Cr and Al diffusion in chromite spinel: experimental determination and its implication for diffusion creep. *Phys. Chem. Miner.* 35, 433–445. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0238-2>.
- Tissot, F.L.H., Dauphas, N., Grove, T.L., 2017. Distinct $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratios and REE patterns in plutonic and volcanic angrites: Geochronologic implications and evidence for U isotope fractionation during magmatic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 213, 593–617. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.045>.
- Van Orman, J.A., Cherniak, D.J., Kita, N.T., 2014. Magnesium diffusion in plagioclase: dependence on composition, and implications for thermal resetting of the ^{26}Al – ^{26}Mg early solar system chronometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* 385, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.10.026>.
- Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel, G., 2009. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the solar system from the mg isotopic composition of Chondrules. *Science* 325, 985–988. <https://doi.org/10.1126/science.1173907>.
- Vogt, K., Dohmen, R., Chakraborty, S., 2015. Fe–mg diffusion in spinel: new experimental data and a point defect model. *Am. Mineral.* 100, 2112–2122. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5109>.
- Wimpenny, J., Sanborn, M.E., Koefoed, P., Cooke, I.R., Stirling, C., Amelin, Y., Yin, Q.-Z., 2019. Reassessing the origin and chronology of the unique achondrite Asuka 881394: implications for distribution of ^{26}Al in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 244, 478–501. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.006>.

Annexe B : Tables des données EPMA et LA-ICP-MS

| Chondre | Allende 1 - Ch01 | | | | | | Allende 1 - Ch05 | |
|---------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|
| | Mx | OI | | OR | | OI | | |
| | Nb of analysis | 5 | 16 | 1 | 1 | 5 | | |
| SiO2 | 48.585 | 0.2092 | 41.835 | 0.1650 | 42.066 | 0.1380 | 42.014 | 0.3466 |
| FeO | 0.357 | 0.0739 | 0.961 | 0.5387 | 0.740 | 0.0159 | 0.412 | 0.0340 |
| Al2O3 | 22.335 | 0.0182 | 0.166 | 0.0493 | 0.239 | 0.0093 | 0.149 | 0.0224 |
| CaO | 18.480 | 1.2052 | 0.402 | 0.0427 | 0.376 | 0.0061 | 0.525 | 0.0171 |
| MnO | 0.010 | 0.0088 | 0.031 | 0.0143 | 0.024 | 0.0087 | 0.006 | 0.0214 |
| MgO | 9.844 | 0.5413 | 55.536 | 0.4161 | 55.712 | 0.0652 | 56.075 | 0.1844 |
| Cr2O3 | 0.293 | 0.0383 | 0.219 | 0.0330 | 0.264 | 0.0057 | 0.173 | 0.0432 |
| TiO2 | 0.776 | 0.0662 | 0.070 | 0.0228 | 0.082 | 0.0015 | 0.069 | 0.0320 |
| V2O3 | | n.a. | 0.009 | 0.0022 | | 0.0000 | | n.a. |
| NiO | | n.a. | 0.007 | 0.0062 | 0.002 | 0.0048 | | n.a. |
| Na2O | 0.362 | 0.0116 | | n.a. | | 0.0000 | 0.005 | 0.0101 |
| K2O | 0.009 | 0.0096 | | n.a. | | 0.0000 | b.d.l. | 0.0000 |
| P2O5 | 0.028 | 0.0104 | | n.a. | | 0.0000 | | 0.0000 |
| SO2 | 0.017 | 0.0023 | | n.a. | | 0.0000 | | 0.0000 |
| Fe2O3 | 0.0003 | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 101.096 | | 99.231 | | 99.505 | | 99.428 | |
| Mg# | | | 0.98 | | 0.98 | | 0.99 | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| Li | 0.238 | 0.071 | 0.897 | 0.304 | 0.318 | 0.034 | 0.538 | 0.357 |
| Mg | 81614 | 10207 | 670048 | 30527 | 616192 | 8308 | 806817 | 15633 |
| Al* | 118207 | 96 | 878 | 261 | 1267 | 49 | 788 | 119 |
| Si | 248935 | 11410 | 195586 | 783 | 196678 | 2540 | 196400 | 0 |
| Ca | 132448 | 571 | 2781 | 313 | 2749 | 80 | 3841 | 706 |
| Sc | 57.696 | 4.229 | 11.446 | 2.393 | 15.863 | 0.387 | 11.910 | 4.629 |
| Ti | 6383.057 | 694.876 | 352.308 | 79.129 | 700.153 | 22.181 | 459.266 | 150.252 |
| V | 52.433 | 8.209 | 100.938 | 41.406 | 165.226 | 2.203 | 58.340 | 18.229 |
| Cr | 1131.581 | 110.894 | 807.623 | 142.414 | 914.396 | 16.728 | 571.766 | 62.760 |
| Mn | 295.643 | 36.091 | 257.941 | 171.617 | 308.266 | 3.606 | 126.666 | 29.744 |
| Co | 7.739 | 4.808 | 11.103 | 8.267 | 19.158 | 0.849 | 2.634 | 2.539 |
| Ni | 91.824 | 75.416 | 106.574 | 212.194 | 145.577 | 3.645 | 27.037 | 37.562 |
| Cu | 1.984 | 0.249 | 9.184 | 0.609 | 8.941 | 0.202 | 9.500 | 0.119 |
| Zn | 12.421 | 4.473 | 22.673 | 2.268 | 29.481 | 0.578 | 23.973 | 0.893 |
| Sr | 106.192 | 12.364 | 0.120 | 0.115 | 4.183 | 0.213 | 0.133 | 0.143 |
| Y | 14.647 | 3.234 | 0.221 | 0.050 | 0.667 | 0.021 | 0.299 | 0.132 |
| Zr | 32.642 | 13.729 | 0.112 | 0.078 | 1.434 | 0.180 | 0.117 | 0.072 |
| Nb | 1.905 | 0.940 | 0.029 | 0.013 | 0.130 | 0.011 | 0.016 | 0.002 |
| Ba | 20.532 | 6.271 | 0.191 | 0.122 | 7.274 | 0.375 | 0.108 | 0.103 |
| La | 1.992 | 0.747 | 0.018 | 0.019 | 0.195 | 0.008 | 0.004 | 0.001 |
| Ce | 5.458 | 1.959 | 0.042 | 0.039 | 0.397 | 0.017 | 0.006 | 0.002 |
| Pr | 0.792 | 0.269 | 0.005 | 0.005 | 0.045 | 0.002 | b.d.l. | |
| Nd | 4.349 | 1.403 | 0.025 | 0.023 | 0.199 | 0.017 | b.d.l. | |
| Sm | 1.551 | 0.421 | 0.023 | 0.004 | 0.049 | 0.009 | b.d.l. | |
| Eu | 0.758 | 0.091 | 0.008 | 0.006 | 0.033 | 0.007 | b.d.l. | |
| Gd | 2.090 | 0.501 | 0.018 | 0.014 | 0.060 | 0.010 | b.d.l. | |
| Tb | 0.364 | 0.077 | 0.002 | 0.001 | 0.010 | 0.002 | 0.003 | 0.001 |
| Dy | 2.708 | 0.599 | 0.023 | 0.007 | 0.092 | 0.011 | 0.035 | 0.020 |
| Ho | 0.577 | 0.115 | 0.007 | 0.002 | 0.022 | 0.001 | 0.010 | 0.005 |
| Er | 1.715 | 0.396 | 0.034 | 0.007 | 0.081 | 0.005 | 0.052 | 0.027 |
| Tm | 0.257 | 0.055 | 0.007 | 0.001 | 0.016 | 0.003 | 0.011 | 0.005 |
| Yb | 1.740 | 0.368 | 0.072 | 0.015 | 0.150 | 0.022 | 0.098 | 0.047 |
| Lu | 0.241 | 0.056 | 0.013 | 0.003 | 0.033 | 0.003 | 0.018 | 0.007 |
| Hf | 1.012 | 0.360 | 0.006 | 0.003 | 0.049 | 0.011 | 0.005 | 0.004 |
| Ta | 0.122 | 0.063 | b.d.l. | | 0.007 | 0.002 | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | 0.000 | b.d.l. | | b.d.l. | 0.000 | b.d.l. | |
| Pb | 0.225 | 0.027 | 0.008 | 0.002 | 0.015 | 0.003 | b.d.l. | |
| Th | 0.239 | 0.115 | 0.003 | 0.000 | 0.012 | 0.002 | b.d.l. | |
| U | 0.066 | 0.030 | 0.001 | 0.0001 | 0.003 | 0.001 | b.d.l. | |

| Chondre | Allende 1 - Ch12 | | | | Allende 1 - Ch15 | | | |
|----------------|------------------|--------|--------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| | Mx | Ol | | En | Ol | | En | |
| Nb of analysis | 2 | | 2 | | 1 | | 2 | |
| SiO2 | 41.347 | 0.3422 | 58.321 | 0.4490 | 42.012 | 0.3465 | 58.614 | 0.4533 |
| FeO | 1.217 | 0.0487 | 0.553 | 0.0375 | 1.654 | 0.0553 | 0.636 | 0.0374 |
| Al2O3 | 0.105 | 0.0208 | 1.037 | 0.0346 | 0.144 | 0.0206 | 0.643 | 0.0328 |
| CaO | 0.302 | 0.0142 | 0.558 | 0.0173 | 0.322 | 0.0146 | 0.556 | 0.0172 |
| MnO | 0.025 | 0.0244 | 0.082 | 0.0244 | 0.049 | 0.0240 | 0.069 | 0.0233 |
| MgO | 55.086 | 0.1824 | 38.408 | 0.1426 | 55.182 | 0.1827 | 38.395 | 0.1429 |
| Cr2O3 | 0.247 | 0.0468 | 0.523 | 0.0539 | 0.207 | 0.0484 | 0.491 | 0.0533 |
| TiO2 | 0.078 | 0.0350 | 0.153 | 0.0331 | 0.018 | 0.0340 | 0.114 | 0.0324 |
| V2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| NiO | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Na2O | 0.010 | 0.0101 | 0.014 | n.a. | 0.014 | 0.0106 | 0.000 | 0.0000 |
| K2O | 0.002 | 0.0078 | 0.000 | n.a. | 0.000 | 0.0000 | 0.012 | 0.0075 |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 98.419 | | 99.649 | | 99.602 | | 99.530 | |
| Mg# | 0.97 | | 0.98 | | 0.96 | | 0.98 | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|----------|--------|----------|--------|
| Li | 1.209 | 0.348 | 4.977 | 0.744 | 1.505 | 0.141 | 4.932 | 0.377 |
| Mg | 720377 | 13262 | 447902 | 28163 | 747341 | 37992 | 365997 | 17466 |
| Al* | 557 | 110 | 5487 | 183 | 763 | 109 | 3404 | 173 |
| Si | 193283 | 0 | 273539 | 0 | 196389 | 8635 | 273998 | 865 |
| Ca | 2068 | 12 | 5687 | 78 | 3098 | 257 | 8677 | 1323 |
| Sc | 8.641 | 0.377 | 17.776 | 0.362 | 9.689 | 0.385 | 17.177 | 0.102 |
| Ti | 345.899 | 17.337 | 1245.604 | 11.819 | 420.496 | 14.894 | 1061.858 | 61.005 |
| V | 97.892 | 69.465 | 106.154 | 3.181 | 93.989 | 15.700 | 96.332 | 1.239 |
| Cr | 1156.704 | 348.308 | 2664.809 | 100.495 | 1278.162 | 30.715 | 2014.452 | 28.340 |
| Mn | 386.466 | 28.683 | 625.595 | 62.392 | 557.506 | 24.176 | 647.813 | 0.891 |
| Co | 14.975 | 4.342 | 23.421 | 6.478 | 9.680 | 0.302 | 21.163 | 10.466 |
| Ni | 219.328 | 274.150 | 261.729 | 265.355 | 71.934 | 5.348 | 119.494 | 68.130 |
| Cu | 9.157 | 1.343 | 5.494 | 0.030 | 8.818 | 0.482 | 6.589 | 0.818 |
| Zn | 25.237 | 4.898 | 30.629 | 1.204 | 24.852 | 1.003 | 46.135 | 13.822 |
| Sr | 0.342 | 0.201 | 2.478 | 0.268 | 0.766 | 0.229 | 5.976 | 0.854 |
| Y | 0.238 | 0.053 | 0.470 | 0.199 | 0.177 | 0.010 | 1.479 | 0.279 |
| Zr | 0.261 | 0.136 | 0.952 | 0.232 | 0.097 | 0.007 | 3.569 | 0.646 |
| Nb | 0.047 | 0.026 | 0.174 | 0.067 | 0.044 | 0.004 | 0.378 | 0.007 |
| Ba | 0.129 | 0.099 | 6.636 | 1.328 | 0.121 | 0.038 | 10.828 | 1.780 |
| La | 0.026 | 0.030 | 0.142 | 0.098 | 0.007 | 0.002 | 0.278 | 0.011 |
| Ce | 0.060 | 0.066 | 0.338 | 0.259 | 0.016 | 0.003 | 0.724 | 0.049 |
| Pr | 0.008 | 0.008 | 0.042 | 0.031 | 0.002 | 0.000 | 0.097 | 0.012 |
| Nd | 0.042 | 0.043 | 0.198 | 0.146 | 0.019 | 0.005 | 0.487 | 0.068 |
| Sm | 0.014 | 0.005 | 0.048 | 0.037 | 0.010 | 0.003 | 0.166 | 0.025 |
| Eu | 0.009 | 0.001 | 0.045 | 0.023 | 0.010 | 0.004 | 0.084 | 0.009 |
| Gd | 0.023 | 0.004 | 0.057 | 0.034 | b.d.l. | | 0.182 | 0.016 |
| Tb | 0.004 | 0.000 | 0.010 | 0.006 | 0.004 | 0.001 | 0.034 | 0.008 |
| Dy | 0.028 | 0.003 | 0.068 | 0.037 | 0.033 | 0.006 | 0.259 | 0.049 |
| Ho | 0.008 | 0.003 | 0.016 | 0.007 | 0.007 | 0.001 | 0.057 | 0.010 |
| Er | 0.035 | 0.001 | 0.056 | 0.027 | 0.029 | 0.003 | 0.183 | 0.034 |
| Tm | 0.007 | 0.001 | 0.010 | 0.001 | 0.017 | 0.001 | 0.029 | 0.007 |
| Yb | 0.066 | 0.005 | 0.092 | 0.015 | 0.057 | 0.009 | 0.191 | 0.041 |
| Lu | 0.012 | 0.001 | 0.016 | 0.003 | 0.013 | 0.001 | 0.031 | 0.004 |
| Hf | 0.007 | 0.004 | 0.025 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.105 | 0.020 |
| Ta | b.d.l. | | 0.005 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.000 |
| W | 0.008 | 0.002 | 0.041 | 0.019 | 0.008 | 0.002 | 0.030 | 0.002 |
| Pb | 0.019 | 0.002 | 0.027 | 0.001 | 0.007 | 0.003 | 0.054 | 0.014 |
| Th | 0.002 | 0.001 | 0.007 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.028 | 0.004 |
| U | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.008 | 0.001 |

| Chondre | Allende 1 - Ch25 | | Allende 1 - Ch28 | | Allende 3 - Ch01 | | | |
|----------------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| Mx | Ol | | En | | Ol | | Sp | |
| Nb of analysis | 2 | | 2 | | 8 | | 2 | |
| SiO2 | 41.645 | 0.3442 | 58.480 | 0.2524 | 42.019 | 0.1999 | 0.189 | 0.0233 |
| FeO | 2.157 | 0.0605 | 0.783 | 0.1686 | 1.335 | 0.7970 | 1.374 | 0.2454 |
| Al2O3 | 0.046 | 0.0191 | 0.862 | 0.2329 | 0.144 | 0.1068 | 69.444 | 0.2127 |
| CaO | 0.018 | 0.0087 | 0.614 | 0.0030 | 0.297 | 0.1619 | | n.a. |
| MnO | 0.157 | 0.0260 | 0.091 | 0.0551 | 0.016 | 0.0085 | 0.010 | 0.0095 |
| MgO | 55.145 | 0.1829 | 37.874 | 0.0379 | 55.817 | 0.6680 | 26.935 | 0.1988 |
| Cr2O3 | 0.204 | 0.0434 | 0.648 | 0.0258 | 0.137 | 0.0800 | 1.102 | 0.2882 |
| TiO2 | 0.013 | 0.0301 | 0.144 | 0.0818 | 0.037 | 0.0291 | 0.199 | 0.0050 |
| V2O3 | | n.a. | | n.a. | | b.d.l. | 0.275 | 0.0550 |
| NiO | | n.a. | | n.a. | 0.022 | 0.0096 | | b.d.l. |
| Na2O | 0.026 | 0.0107 | 0.012 | 0.0121 | | n.a. | | n.a. |
| K2O | 0.001 | 0.0077 | 0.000 | 0.0000 | | n.a. | | n.a. |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 99.411 | | 99.507 | | 99.824 | | 99.529 | |
| Mg# | 0.95 | | 0.94 | | 0.97 | | | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|---------|
| Li | 1.580 | 0.378 | 4.926 | 0.732 | 0.703 | 0.263 | n.a. | |
| Mg | 626565 | 24079 | 408090 | 53438 | 866012 | 46148 | 162374 | 0 |
| Al* | 245 | 101 | 4563 | 1232 | 764 | 565 | 367538 | 1126 |
| Si | 194676 | 0 | 273585 | 590 | 196422 | 0 | 16641 | 4253 |
| Ca | 1000 | 125 | 9956 | 1808 | 2182 | 898 | 627 | 887 |
| Sc | 3.791 | 0.269 | 18.239 | 0.359 | 13.884 | 8.693 | 4.726 | 0.257 |
| Ti | 148.936 | 17.845 | 1027.716 | 54.219 | 181.463 | 107.640 | 1067.185 | 72.605 |
| V | 70.127 | 28.696 | 105.723 | 2.633 | 206.087 | 164.427 | 1431.535 | 119.120 |
| Cr | 1520.538 | 798.781 | 2621.145 | 563.725 | 535.413 | 240.225 | 4108.873 | 287.459 |
| Mn | 1145.282 | 17.172 | 857.452 | 113.780 | 114.992 | 19.849 | 93.243 | 11.111 |
| Co | 7.934 | 2.813 | 13.720 | 9.114 | 7.858 | 3.567 | 15.919 | 0.582 |
| Ni | 77.315 | 33.444 | 161.898 | 99.424 | 80.204 | 56.481 | 50.182 | 27.082 |
| Cu | 6.949 | 0.005 | 6.019 | 0.998 | 12.806 | 4.987 | 4.992 | 0.386 |
| Zn | 22.639 | 0.280 | 25.185 | 0.238 | 28.762 | 6.239 | 158.233 | 164.217 |
| Sr | 0.654 | 0.026 | 2.174 | 0.213 | 0.448 | 0.433 | 0.267 | 0.024 |
| Y | 0.274 | 0.044 | 1.150 | 0.293 | 0.264 | 0.107 | 0.073 | 0.056 |
| Zr | 0.533 | 0.261 | 2.950 | 0.845 | 0.206 | 0.229 | 0.220 | 0.020 |
| Nb | 0.060 | 0.006 | 0.303 | 0.082 | 0.021 | 0.011 | 0.108 | 0.022 |
| Ba | 0.310 | 0.307 | 9.146 | 0.291 | 0.129 | 0.071 | b.d.l. | 0.000 |
| La | 0.022 | 0.011 | 0.188 | 0.031 | 0.014 | 0.009 | 0.044 | 0.005 |
| Ce | 0.063 | 0.027 | 0.539 | 0.134 | 0.027 | 0.019 | 0.073 | 0.006 |
| Pr | 0.010 | 0.004 | 0.070 | 0.011 | 0.005 | 0.003 | 0.013 | 0.002 |
| Nd | 0.043 | 0.023 | 0.368 | 0.059 | 0.023 | 0.017 | 0.047 | 0.010 |
| Sm | 0.019 | 0.012 | 0.111 | 0.018 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Eu | 0.005 | 0.002 | 0.066 | 0.005 | 0.007 | 0.002 | 0.028 | 0.007 |
| Gd | 0.027 | 0.003 | 0.141 | 0.028 | 0.012 | 0.004 | b.d.l. | |
| Tb | 0.004 | 0.002 | 0.027 | 0.005 | 0.003 | 0.000 | b.d.l. | |
| Dy | 0.038 | 0.009 | 0.192 | 0.040 | 0.028 | 0.009 | b.d.l. | |
| Ho | 0.010 | 0.004 | 0.044 | 0.010 | 0.009 | 0.004 | b.d.l. | |
| Er | 0.037 | 0.010 | 0.133 | 0.038 | 0.040 | 0.019 | 0.016 | 0.003 |
| Tm | 0.006 | 0.000 | 0.021 | 0.006 | 0.009 | 0.003 | b.d.l. | |
| Yb | 0.058 | 0.010 | 0.157 | 0.032 | 0.038 | 0.016 | b.d.l. | |
| Lu | 0.012 | 0.002 | 0.027 | 0.006 | 0.015 | 0.010 | b.d.l. | |
| Hf | 0.015 | 0.005 | 0.075 | 0.021 | 0.022 | 0.025 | b.d.l. | |
| Ta | 0.004 | 0.001 | 0.012 | 0.002 | 0.014 | 0.005 | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | | 0.066 | 0.002 | 0.053 | 0.027 | 0.636 | 0.036 |
| Pb | b.d.l. | | 0.036 | 0.004 | 0.063 | 0.048 | 0.035 | 0.005 |
| Th | 0.004 | 0.001 | 0.023 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | b.d.l. | |
| U | b.d.l. | | 0.006 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | b.d.l. | |

| Chondre | NWA10235-01 - Ch01 | | | | NWA10235-01 - Ch03 | | NWA10235-01 - Ch05 | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|
| Mx | Ol | Mes | | | Ol | Ol | | |
| Nb of analysis | 11 | 3 | | | 2 | 7 | | |
| SiO2 | 41.965 | 0.1586 | 48.338 | 0.8315 | 41.507 | 0.1298 | 41.656 | 0.0490 |
| FeO | 0.459 | 0.0371 | 1.334 | 0.7279 | 0.530 | 0.1801 | 0.424 | 0.0662 |
| Al2O3 | 0.157 | 0.0158 | 20.320 | 3.7908 | 0.038 | 0.0228 | 0.282 | 0.0943 |
| CaO | 0.391 | 0.0616 | 16.707 | 0.9901 | 0.131 | 0.0434 | 0.533 | 0.0806 |
| MnO | 0.038 | 0.0170 | 0.048 | 0.0120 | 0.047 | 0.0482 | 0.024 | 0.0033 |
| MgO | 55.548 | 0.3075 | 9.933 | 2.5035 | 56.460 | 0.2325 | 55.314 | 0.0089 |
| Cr2O3 | 0.226 | 0.0530 | 0.308 | 0.0847 | 0.187 | 0.1100 | 0.158 | 0.0489 |
| TiO2 | 0.074 | 0.0372 | 0.859 | 0.1477 | 0.039 | 0.0366 | 0.078 | 0.0211 |
| V2O3 | | b.d.l. | | n.a. | | b.d.l. | | b.d.l. |
| NiO | 0.006 | 0.0008 | | n.a. | 0.011 | 0.0078 | 0.004 | 0.0005 |
| Na2O | | n.a. | 0.794 | 0.1598 | | n.a. | | n.a. |
| K2O | | n.a. | 0.016 | 0.0022 | | n.a. | | n.a. |
| P2O5 | | n.a. | 0.062 | 0.0243 | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | 0.034 | 0.0198 | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | 0.012 | b.d.l. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | 0.0073 | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 98.865 | | 98.765 | | 98.950 | | 98.472 | |
| Mg# | 0.99 | | | | 0.99 | | 0.99 | |

| | | | | | | | | |
|-----|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Li | 0.919 | 0.390 | 1.480 | 0.845 | 0.479 | 0.455 | 0.610 | 0.272 |
| Mg | 771373 | 24442 | 169152 | 29410 | 764334 | 5126 | 706672 | 22007 |
| Al* | 831 | 84 | 107547 | 20063 | 199 | 121 | 1490 | 499 |
| Si | 196171 | 742 | 256006 | 4455 | 194033 | 0 | 194729 | 669 |
| Ca | 4138 | 1745 | 117953 | 884 | 2459 | 1410 | 3657 | 926 |
| Sc | 8.621 | 3.146 | 34.318 | 4.640 | 2.281 | 1.850 | 14.074 | 7.828 |
| Ti | 372.794 | 178.626 | 5402.730 | 826.312 | 124.389 | 117.556 | 440.139 | 115.178 |
| V | 82.176 | 22.231 | 18.728 | 4.081 | 74.865 | 16.049 | 80.322 | 35.257 |
| Cr | 911.890 | 297.157 | 1335.831 | 140.963 | 426.849 | 0.671 | 866.781 | 216.276 |
| Mn | 243.160 | 162.605 | 375.798 | 45.970 | 47.282 | 4.932 | 240.849 | 109.576 |
| Co | 9.073 | 9.100 | 30.543 | 7.471 | 7.421 | 3.606 | 2.019 | 1.092 |
| Ni | 172.427 | 207.464 | 464.064 | 111.932 | 205.255 | 185.387 | 13.308 | 11.805 |
| Cu | 9.075 | 2.275 | 5.487 | 1.688 | 8.340 | 0.648 | 7.173 | 0.419 |
| Zn | 20.665 | 2.243 | 12.046 | 3.028 | 19.726 | 0.049 | 18.775 | 1.731 |
| Sr | 1.654 | 1.395 | 141.517 | 31.089 | 2.311 | 1.164 | 0.993 | 1.160 |
| Y | 0.282 | 0.133 | 26.577 | 5.654 | 0.139 | 0.122 | 0.380 | 0.112 |
| Zr | 0.271 | 0.236 | 86.203 | 21.675 | 0.086 | 0.022 | 0.316 | 0.191 |
| Nb | 0.032 | 0.019 | 5.342 | 1.384 | 0.013 | 0.003 | 0.035 | 0.021 |
| Ba | 2.093 | 1.570 | 542.039 | 596.610 | 1.615 | 0.649 | 5.165 | 9.480 |
| La | 0.025 | 0.023 | 5.372 | 1.007 | 0.005 | 0.001 | 0.013 | 0.007 |
| Ce | 0.053 | 0.069 | 14.256 | 2.524 | 0.018 | 0.009 | 0.038 | 0.028 |
| Pr | 0.010 | 0.009 | 2.041 | 0.405 | b.d.l. | | 0.006 | 0.002 |
| Nd | 0.051 | 0.048 | 10.726 | 1.993 | 0.009 | 0.002 | 0.037 | 0.014 |
| Sm | 0.023 | 0.016 | 3.514 | 0.712 | 0.010 | 0.002 | 0.019 | 0.006 |
| Eu | 0.016 | 0.005 | 0.830 | 0.042 | b.d.l. | | b.d.l. | 0.000 |
| Gd | 0.038 | 0.001 | 4.239 | 0.982 | 0.019 | 0.007 | 0.030 | 0.000 |
| Tb | 0.004 | 0.002 | 0.726 | 0.163 | 0.002 | 0.000 | 0.005 | 0.002 |
| Dy | 0.036 | 0.020 | 5.153 | 1.122 | 0.029 | 0.003 | 0.043 | 0.014 |
| Ho | 0.010 | 0.005 | 1.044 | 0.209 | 0.009 | 0.001 | 0.014 | 0.005 |
| Er | 0.041 | 0.022 | 2.986 | 0.577 | 0.021 | 0.020 | 0.057 | 0.022 |
| Tm | 0.009 | 0.004 | 0.432 | 0.092 | 0.008 | 0.001 | 0.011 | 0.004 |
| Yb | 0.077 | 0.021 | 2.854 | 0.470 | 0.063 | 0.005 | 0.094 | 0.031 |
| Lu | 0.015 | 0.006 | 0.381 | 0.092 | 0.009 | 0.001 | 0.020 | 0.008 |
| Hf | 0.009 | 0.005 | 2.318 | 0.602 | b.d.l. | | 0.015 | 0.004 |
| Ta | b.d.l. | | 0.365 | 0.094 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.020 | 0.017 | 0.361 | 0.077 | 0.014 | 0.001 | 0.015 | 0.001 |
| Th | 0.005 | 0.003 | 0.660 | 0.116 | b.d.l. | | 0.004 | 0.001 |
| U | 0.003 | 0.001 | 0.199 | 0.043 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |

| Chondre | NWA10235-01 - Ch07 | | | | NWA10235-01 - Ch11 | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| Mx | Ol | En | | Ol | | |
| Nb of analysis | 3 | 2 | | 7 | | |
| SiO2 | 42.031 | 0.1295 | 58.429 | 0.2228 | 41.902 | 0.1977 |
| FeO | 0.646 | 0.0547 | 0.549 | 0.0561 | 1.290 | 0.2823 |
| Al2O3 | 0.160 | 0.1256 | 0.736 | 0.1290 | 0.110 | 0.0087 |
| CaO | 0.454 | 0.1301 | 0.513 | 0.0650 | 0.264 | 0.0475 |
| MnO | 0.062 | 0.0209 | 0.059 | 0.0522 | 0.105 | 0.0419 |
| MgO | 56.082 | 0.1261 | 38.777 | 0.1052 | 55.333 | 0.2426 |
| Cr2O3 | 0.256 | 0.0682 | 0.440 | 0.0421 | 0.469 | 0.0848 |
| TiO2 | 0.052 | 0.0463 | 0.165 | 0.0300 | 0.039 | 0.0337 |
| V2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| NiO | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Na2O | 0.001 | 0.0013 | 0.016 | 0.0116 | 0.006 | 0.0073 |
| K2O | 0.003 | 0.0050 | 0.000 | 0.0000 | 0.003 | 0.0035 |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 99.746 | | 99.685 | | 99.520 | |
| Mg# | 0.99 | | 0.98 | | 0.97 | |

| | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| Li | 2.075 | 0.384 | 3.056 | 0.224 | 1.417 | 0.648 |
| Mg | 604226 | 217043 | 482659 | 4416 | 704847 | 7415 |
| Al* | 849 | 665 | 3895 | 683 | 581 | 46 |
| Si | 196481 | 0 | 273137 | 0 | 195879 | 0 |
| Ca | 5211 | 1829 | 6068 | 1207 | 3221 | 2299 |
| Sc | 11.003 | 0.959 | 15.201 | 4.234 | 5.724 | 0.950 |
| Ti | 563.576 | 196.621 | 970.155 | 227.956 | 200.559 | 44.190 |
| V | 116.356 | 46.279 | 81.574 | 7.230 | 109.331 | 17.210 |
| Cr | 1698.921 | 338.210 | 1936.053 | 30.281 | 2346.877 | 358.535 |
| Mn | 578.616 | 249.855 | 441.179 | 19.727 | 892.481 | 309.381 |
| Co | 33.315 | 21.435 | 40.504 | 27.159 | 7.994 | 7.013 |
| Ni | 361.294 | 231.434 | 612.959 | 475.376 | 39.880 | 41.770 |
| Cu | 11.956 | 3.157 | 15.888 | 7.101 | 7.936 | 0.559 |
| Zn | 23.773 | 8.153 | 21.628 | 3.991 | 20.635 | 2.974 |
| Sr | 4.917 | 1.864 | 4.463 | 1.586 | 0.846 | 0.570 |
| Y | 0.304 | 0.109 | 0.294 | 0.114 | 0.162 | 0.082 |
| Zr | 0.345 | 0.109 | 0.456 | 0.041 | 0.257 | 0.196 |
| Nb | 0.080 | 0.037 | 0.077 | 0.009 | 0.066 | 0.022 |
| Ba | 6.302 | 3.432 | 6.260 | 0.701 | 3.615 | 3.110 |
| La | 0.043 | 0.034 | 0.032 | 0.004 | 0.014 | 0.014 |
| Ce | 0.096 | 0.077 | 0.071 | 0.010 | 0.038 | 0.034 |
| Pr | 0.012 | 0.006 | 0.011 | 0.004 | 0.007 | 0.005 |
| Nd | 0.057 | 0.024 | 0.056 | 0.017 | 0.033 | 0.024 |
| Sm | 0.023 | 0.014 | 0.026 | 0.006 | 0.018 | 0.001 |
| Eu | 0.019 | 0.011 | 0.016 | 0.004 | 0.010 | 0.001 |
| Gd | b.d.l. | | 0.048 | 0.010 | 0.023 | 0.000 |
| Tb | 0.004 | 0.001 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.003 |
| Dy | 0.039 | 0.019 | 0.044 | 0.017 | 0.023 | 0.013 |
| Ho | 0.012 | 0.006 | 0.011 | 0.006 | 0.006 | 0.004 |
| Er | 0.045 | 0.018 | 0.041 | 0.019 | 0.023 | 0.011 |
| Tm | 0.008 | 0.004 | 0.007 | 0.003 | 0.006 | 0.001 |
| Yb | 0.078 | 0.020 | 0.048 | 0.016 | 0.045 | 0.016 |
| Lu | 0.014 | 0.006 | 0.010 | 0.002 | 0.007 | 0.002 |
| Hf | 0.015 | 0.002 | 0.017 | 0.001 | 0.011 | 0.004 |
| Ta | 0.004 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 0.000 |
| W | 0.018 | 0.013 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.047 | 0.020 | 0.072 | 0.032 | 0.018 | 0.011 |
| Th | 0.005 | 0.001 | 0.006 | 0.002 | 0.003 | 0.002 |
| U | 0.005 | 0.001 | 0.009 | 0.004 | 0.004 | 0.002 |

| Chondre | NWA10235-01 - Ch15 | | | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Mx | Ol | | En | | Mes | | Ol Rel | |
| Nb of analysis | 2 | | 3 | | 2 | | 1 | |
| SiO2 | 41.774 | b.d.l. | 58.648 | 0.3472 | 48.523 | 2.0498 | 41.896 | b.d.l. |
| FeO | 0.229 | b.d.l. | 0.382 | 0.0616 | 2.860 | 0.1498 | 0.217 | b.d.l. |
| Al2O3 | 0.288 | 0.0000 | 0.836 | 0.1386 | 17.669 | 2.0198 | 0.356 | 0.0000 |
| CaO | 0.747 | 0.0000 | 0.491 | 0.0497 | 11.725 | 0.7355 | 0.733 | 0.0000 |
| MnO | 0.004 | 0.0011 | 0.074 | 0.0189 | 0.237 | 0.0085 | 0.004 | 0.0010 |
| MgO | 55.442 | b.d.l. | 38.511 | 0.1692 | 12.173 | 1.9030 | 55.451 | b.d.l. |
| Cr2O3 | 0.076 | 0.0001 | 0.523 | 0.0707 | 0.636 | 0.0890 | 0.076 | 0.0001 |
| TiO2 | 0.092 | 0.0001 | 0.192 | 0.0456 | 0.538 | 0.0426 | 0.103 | 0.0001 |
| V2O3 | | b.d.l. | | n.a. | | n.a. | | b.d.l. |
| NiO | 0.006 | 0.0012 | | n.a. | | n.a. | 0.006 | 0.0012 |
| Na2O | | n.a. | 0.015 | 0.0130 | 1.684 | 0.4569 | | n.a. |
| K2O | | n.a. | 0.003 | 0.0043 | 0.225 | 0.2058 | | n.a. |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | 0.074 | 0.0023 | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | 0.001 | 0.0011 | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | 0.005 | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | 0.0023 | | n.a. |
| TotalOx | 98.658 | | 99.675 | | 96.348 | | 98.843 | |
| Mg# | 0.99 | | 0.99 | | | | 0.99 | |

| | | | | | | | | |
|-----|---------|--------|----------|---------|-----------|-----------|---------|-------|
| Li | 0.243 | 0.096 | 2.261 | 0.312 | 12.743 | 11.030 | 0.401 | 0.107 |
| Mg | 846146 | 47646 | 518850 | 40206 | 317579 | 184240 | 826052 | 9812 |
| Al* | 1522 | 0 | 4424 | 734 | 93514 | 10690 | 1886 | 0 |
| Si | 195279 | 0 | 274157 | 0 | 216913 | 91334 | 195849 | 2084 |
| Ca | 5057 | 161 | 4692 | 1567 | 82321 | 886 | 5073 | 59 |
| Sc | 20.850 | 3.666 | 20.465 | 3.006 | 31.924 | 19.470 | 31.249 | 0.317 |
| Ti | 504.770 | 42.488 | 1420.520 | 212.806 | 4127.607 | 2473.774 | 609.295 | 6.745 |
| V | 78.811 | 13.714 | 224.900 | 75.514 | 21.701 | 8.132 | 283.084 | 5.000 |
| Cr | 364.501 | 73.289 | 2274.782 | 131.885 | 2930.079 | 1383.365 | 348.936 | 5.451 |
| Mn | 38.416 | 17.936 | 567.261 | 46.295 | 1719.264 | 906.537 | 32.082 | 0.302 |
| Co | 0.579 | 0.228 | 24.213 | 10.093 | 1404.883 | 1260.069 | 0.465 | 0.055 |
| Ni | 3.722 | 3.555 | 329.877 | 213.898 | 19550.096 | 16977.030 | 1.425 | 0.119 |
| Cu | 6.802 | 0.269 | 11.770 | 2.594 | 215.322 | 191.188 | 6.983 | 0.121 |
| Zn | 17.350 | 0.267 | 19.915 | 6.552 | 50.243 | 24.770 | 17.959 | 0.501 |
| Sr | 0.065 | 0.043 | 3.521 | 0.871 | 139.896 | 55.607 | 0.041 | 0.006 |
| Y | 0.379 | 0.019 | 0.355 | 0.038 | 20.159 | 11.932 | 0.533 | 0.009 |
| Zr | 0.104 | 0.009 | 1.153 | 0.238 | 53.410 | 31.347 | 0.232 | 0.012 |
| Nb | 0.008 | 0.002 | 0.206 | 0.068 | 3.216 | 1.604 | 0.007 | 0.001 |
| Ba | 0.357 | 0.099 | 9.401 | 3.190 | 147.425 | 70.125 | b.d.l. | |
| La | b.d.l. | | 0.075 | 0.018 | 1.973 | 0.674 | b.d.l. | |
| Ce | 0.002 | 0.000 | 0.188 | 0.050 | 6.211 | 2.554 | b.d.l. | |
| Pr | b.d.l. | | 0.023 | 0.008 | 1.071 | 0.510 | b.d.l. | |
| Nd | b.d.l. | | 0.108 | 0.032 | 6.262 | 3.239 | b.d.l. | |
| Sm | b.d.l. | | 0.024 | 0.008 | 2.225 | 1.252 | b.d.l. | |
| Eu | b.d.l. | | 0.024 | 0.005 | 0.420 | 0.109 | b.d.l. | |
| Gd | 0.017 | 0.003 | 0.036 | 0.005 | 3.016 | 1.770 | b.d.l. | |
| Tb | 0.005 | 0.001 | 0.007 | 0.001 | 0.527 | 0.304 | 0.004 | 0.001 |
| Dy | 0.051 | 0.005 | 0.058 | 0.005 | 3.769 | 2.233 | 0.061 | 0.006 |
| Ho | 0.014 | 0.000 | 0.013 | 0.001 | 0.757 | 0.436 | 0.020 | 0.001 |
| Er | 0.060 | 0.008 | 0.046 | 0.006 | 2.316 | 1.361 | 0.088 | 0.005 |
| Tm | 0.015 | 0.003 | 0.010 | 0.001 | 0.372 | 0.224 | 0.019 | 0.002 |
| Yb | 0.159 | 0.014 | 0.078 | 0.005 | 2.295 | 1.277 | 0.209 | 0.018 |
| Lu | 0.025 | 0.003 | 0.015 | 0.003 | 0.320 | 0.183 | 0.037 | 0.002 |
| Hf | 0.007 | 0.001 | 0.037 | 0.011 | 1.439 | 0.880 | 0.016 | 0.002 |
| Ta | b.d.l. | | 0.006 | 0.001 | 0.240 | 0.128 | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | | 0.011 | 0.003 | 0.023 | 0.006 | b.d.l. | |
| Pb | b.d.l. | | 0.030 | 0.012 | 0.325 | 0.149 | b.d.l. | |
| Th | b.d.l. | | 0.013 | 0.005 | 0.462 | 0.237 | b.d.l. | |
| U | b.d.l. | | 0.010 | 0.004 | 0.149 | 0.079 | b.d.l. | |

| Chondre | NWA10235-2 - Ch17 | | NWA10235-02 - Ch20 | | | |
|----------------|-------------------|--------|--------------------|--------|--------|--------|
| Mx | Mes | | OI | OI Rel | | |
| Nb of analysis | 2 | | 3 | 1 | | |
| SiO2 | 48.836 | 0.3435 | 41.630 | 0.2157 | 41.367 | 0.1362 |
| FeO | 2.896 | 0.0700 | 1.914 | 0.5558 | 3.402 | 0.0305 |
| Al2O3 | 20.156 | 0.1444 | 0.034 | 0.0192 | 0.014 | 0.0069 |
| CaO | 14.799 | 0.0906 | 0.249 | 0.0135 | 0.226 | 0.0051 |
| MnO | 0.162 | 0.0275 | 0.176 | 0.0134 | 0.147 | 0.0104 |
| MgO | 6.551 | 0.0523 | 54.809 | 0.3329 | 53.813 | 0.1408 |
| Cr2O3 | 0.304 | 0.0495 | 0.567 | 0.0565 | 0.499 | 0.0066 |
| TiO2 | 0.551 | 0.0478 | 0.083 | 0.0622 | 0.022 | 0.0014 |
| V2O3 | | 0.0000 | 0.017 | 0.0054 | 0.017 | 0.0033 |
| NiO | | 0.0000 | 0.009 | 0.0042 | 0.006 | 0.0084 |
| Na2O | 2.565 | 0.0483 | | n.a. | | n.a. |
| K2O | 0.075 | 0.0098 | | n.a. | | n.a. |
| P2O5 | 0.021 | 0.0227 | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | 0.193 | 0.0224 | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | 0.001 | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 97.110 | | 99.488 | | 99.513 | |
| Mg# | | | 0.96 | | 0.92 | |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|----------|---------|----------|--------|
| Li | 9.158 | 9.743 | 4.455 | 3.225 | 2.024 | 0.515 |
| Mg | 469727 | 533295 | 130598 | 866 | 127257 | 2869 |
| Al* | 106678 | 764 | 179 | 101 | 75 | 36 |
| Si | 367608 | 206306 | 194899 | 512 | 193377 | 5170 |
| Ca | 106316 | 271 | 2247 | 1053 | 1726 | 149 |
| Sc | 53.890 | 50.853 | 6.758 | 2.044 | 4.015 | 0.152 |
| Ti | 7170.420 | 6259.366 | 412.579 | 189.163 | 154.403 | 6.326 |
| V | 49.455 | 61.388 | 159.750 | 12.471 | 162.904 | 4.082 |
| Cr | 3558.191 | 3229.402 | 2139.614 | 84.442 | 2152.689 | 51.709 |
| Mn | 1854.186 | 1831.981 | 1147.953 | 151.647 | 1088.543 | 20.547 |
| Co | 2611.820 | 3517.386 | 26.341 | 19.899 | 27.743 | 0.821 |
| Ni | 52802.841 | 70637.980 | 186.994 | 122.615 | 375.243 | 21.446 |
| Cu | 648.640 | 872.893 | 11.397 | 0.954 | 14.734 | 0.417 |
| Zn | 145.242 | 144.864 | 27.295 | 7.476 | 22.699 | 0.715 |
| Sr | 226.679 | 29.772 | 2.449 | 0.618 | 5.149 | 0.246 |
| Y | 19.080 | 10.370 | 0.891 | 0.624 | 0.341 | 0.014 |
| Zr | 58.591 | 34.065 | 0.534 | 0.404 | 0.130 | 0.020 |
| Nb | 4.924 | 2.486 | 0.084 | 0.042 | 0.063 | 0.007 |
| Ba | 2025.007 | 2205.828 | 13.206 | 12.206 | 9.032 | 1.107 |
| La | 3.504 | 0.081 | 0.036 | 0.023 | 0.019 | 0.006 |
| Ce | 9.423 | 1.338 | 0.096 | 0.065 | 0.052 | 0.007 |
| Pr | 1.534 | 0.376 | 0.012 | 0.006 | b.d.l. | |
| Nd | 8.142 | 2.163 | 0.067 | 0.051 | 0.051 | 0.010 |
| Sm | 2.880 | 1.214 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Eu | 0.857 | 0.227 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Gd | 3.167 | 1.520 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Tb | 0.535 | 0.252 | 0.015 | 0.009 | b.d.l. | |
| Dy | 3.820 | 2.181 | 0.114 | 0.075 | b.d.l. | |
| Ho | 0.748 | 0.420 | 0.031 | 0.020 | 0.009 | 0.002 |
| Er | 2.230 | 1.282 | 0.142 | 0.126 | 0.046 | 0.009 |
| Tm | 0.402 | 0.237 | 0.025 | 0.015 | b.d.l. | |
| Yb | 2.698 | 1.695 | 0.217 | 0.202 | 0.076 | 0.023 |
| Lu | 0.308 | 0.187 | 0.043 | 0.031 | 0.013 | 0.003 |
| Hf | 1.643 | 0.990 | 0.026 | 0.006 | b.d.l. | |
| Ta | 0.288 | 0.180 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| W | 0.168 | 0.013 | 0.057 | 0.011 | b.d.l. | |
| Pb | 0.668 | 0.474 | 0.040 | 0.009 | 0.031 | 0.007 |
| Th | 0.562 | 0.220 | 0.013 | 0.003 | b.d.l. | |
| U | 0.160 | 0.067 | 0.007 | 0.000 | 0.006 | 0.002 |

| Chondre | NWA10235-02 - Ch31 | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Mx | Ol | | Mes | | Di | |
| Nb of analysis | 9 | | 3 | | 2 | |
| SiO2 | 41.562 | 0.1169 | 52.455 | 1.9343 | 55.882 | 1.1745 |
| FeO | 2.987 | 0.5132 | 5.276 | 1.1903 | 5.018 | 0.3579 |
| Al2O3 | 0.127 | 0.0631 | 18.122 | 0.1522 | 3.040 | 1.4265 |
| CaO | 0.302 | 0.0840 | 12.777 | 1.1152 | 3.509 | 1.7201 |
| MnO | 0.037 | 0.0076 | 0.309 | 0.0194 | 0.428 | 0.1279 |
| MgO | 53.623 | 0.3866 | 6.736 | 0.1024 | 30.382 | 2.6480 |
| Cr2O3 | 0.419 | 0.1266 | 0.771 | 0.0630 | 1.928 | 0.4969 |
| TiO2 | 0.020 | 0.0083 | 0.793 | 0.0216 | 0.262 | 0.0983 |
| V2O3 | | b.d.l. | | n.a. | | n.a. |
| NiO | 0.012 | 0.0035 | | n.a. | | n.a. |
| Na2O | | n.a. | 2.548 | 0.6360 | 0.019 | 0.0053 |
| K2O | | n.a. | 0.021 | 0.0101 | 0.014 | 0.0166 |
| P2O5 | | n.a. | 0.020 | 0.0151 | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | 0.040 | 0.0025 | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | 0.009 | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | 0.0126 | | n.a. |
| TotalOx | 99.089 | | 99.878 | | 100.480 | |
| Mg# | 0.93 | | | | 0.82 | |

| | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|-----------|----------|
| Li | 0.976 | 0.578 | 0.999 | 0.228 | 2.437 | 1.303 |
| Mg | 559759 | 3082 | 128745 | 17565 | 294970 | 27193 |
| Al* | 673 | 334 | 95911 | 805 | 16088 | 7550 |
| Si | 194288 | 0 | 242069 | 6928 | 261228 | 0 |
| Ca | 6646 | 4112 | 91433 | 941 | 83397 | 23750 |
| Sc | 7.618 | 1.861 | 48.649 | 6.735 | 85.550 | 2.302 |
| Ti | 121.006 | 49.969 | 5139.474 | 490.670 | 4292.790 | 852.196 |
| V | 144.169 | 8.397 | 103.943 | 14.561 | 407.808 | 37.544 |
| Cr | 1759.696 | 107.122 | 3768.875 | 125.256 | 10179.396 | 389.948 |
| Mn | 426.634 | 61.056 | 1963.039 | 75.179 | 4645.011 | 712.111 |
| Co | 20.268 | 5.805 | 12.416 | 5.973 | 139.636 | 92.110 |
| Ni | 214.539 | 127.783 | 476.869 | 503.861 | 2094.157 | 1532.543 |
| Cu | 9.766 | 0.965 | 3.981 | 1.941 | 30.248 | 17.328 |
| Zn | 19.615 | 1.396 | 8.971 | 7.642 | 31.016 | 5.505 |
| Sr | 3.314 | 2.819 | 83.632 | 3.134 | 15.298 | 5.892 |
| Y | 0.182 | 0.085 | 14.037 | 1.469 | 8.651 | 2.231 |
| Zr | 0.189 | 0.165 | 36.670 | 5.072 | 11.183 | 4.565 |
| Nb | 0.060 | 0.017 | 3.082 | 0.411 | 0.534 | 0.013 |
| Ba | 9.242 | 8.732 | 69.677 | 6.243 | 38.870 | 17.630 |
| La | 0.014 | 0.010 | 2.243 | 0.201 | 0.231 | 0.062 |
| Ce | 0.034 | 0.027 | 5.757 | 0.411 | 0.917 | 0.240 |
| Pr | 0.006 | 0.004 | 0.851 | 0.093 | 0.182 | 0.057 |
| Nd | 0.030 | 0.023 | 4.512 | 0.501 | 1.249 | 0.468 |
| Sm | 0.012 | 0.009 | 1.607 | 0.186 | 0.649 | 0.171 |
| Eu | 0.005 | 0.003 | 0.572 | 0.027 | 0.125 | 0.012 |
| Gd | 0.017 | 0.012 | 2.019 | 0.221 | 1.030 | 0.403 |
| Tb | 0.002 | 0.001 | 0.359 | 0.024 | 0.200 | 0.073 |
| Dy | 0.024 | 0.013 | 2.531 | 0.153 | 1.623 | 0.535 |
| Ho | 0.006 | 0.002 | 0.559 | 0.057 | 0.342 | 0.096 |
| Er | 0.024 | 0.009 | 1.622 | 0.126 | 1.055 | 0.303 |
| Tm | 0.005 | 0.002 | 0.258 | 0.032 | 0.167 | 0.038 |
| Yb | 0.043 | 0.015 | 1.710 | 0.192 | 1.124 | 0.263 |
| Lu | 0.009 | 0.002 | 0.252 | 0.030 | 0.158 | 0.037 |
| Hf | 0.006 | 0.007 | 1.036 | 0.157 | 0.518 | 0.230 |
| Ta | b.d.l. | | 0.145 | 0.031 | 0.021 | 0.005 |
| W | 0.008 | 0.003 | 0.072 | 0.035 | 0.141 | 0.005 |
| Pb | 0.014 | 0.010 | 0.200 | 0.028 | 0.204 | 0.043 |
| Th | 0.002 | 0.001 | 0.284 | 0.061 | 0.025 | 0.006 |
| U | 0.005 | 0.003 | 0.072 | 0.008 | 0.039 | 0.016 |

| Chondre | NWA10235-02 - Ch36 | | | |
|----------------|--------------------|--------|---------|--------|
| Mx | OI | Mes | | |
| Nb of analysis | 4 | 2 | | |
| SiO2 | 41.709 | 0.3046 | 51.805 | 0.3604 |
| FeO | 0.440 | 0.1950 | 1.119 | 0.0467 |
| Al2O3 | 0.512 | 0.2542 | 17.260 | 0.1348 |
| CaO | 0.613 | 0.0049 | 11.505 | 0.0779 |
| MnO | 0.068 | 0.0730 | 0.117 | 0.0267 |
| MgO | 55.416 | 0.6375 | 17.470 | 0.0883 |
| Cr2O3 | 0.136 | 0.0578 | 0.664 | 0.0566 |
| TiO2 | 0.169 | 0.0835 | 0.709 | 0.0503 |
| V2O3 | | n.a. | | 0.0000 |
| NiO | | n.a. | | 0.0000 |
| Na2O | 0.009 | 0.0089 | 0.630 | 0.0228 |
| K2O | b.d.l. | 0.0000 | 0.066 | 0.0092 |
| P2O5 | | n.a. | 0.015 | 0.0209 |
| SO2 | | n.a. | 0.022 | 0.0163 |
| Fe2O3 | | n.a. | 0.017 | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 99.072 | | 101.399 | |
| Mg# | 0.99 | | | |

| | | | | |
|-----|---------|---------|----------|----------|
| Li | 0.397 | 0.157 | 0.950 | 0.134 |
| Mg | 624113 | 7371 | 294136 | 89346 |
| Al* | 2712 | 1345 | 91350 | 714 |
| Si | 194975 | 0 | 255256 | 25143 |
| Ca | 5435 | 515 | 81890 | 503 |
| Sc | 28.780 | 11.794 | 30.210 | 7.701 |
| Ti | 579.850 | 210.541 | 3437.909 | 1207.804 |
| V | 412.082 | 98.641 | 72.133 | 9.991 |
| Cr | 414.330 | 53.973 | 3163.491 | 704.192 |
| Mn | 60.243 | 20.545 | 1328.583 | 331.998 |
| Co | 2.251 | 1.457 | 18.861 | 7.153 |
| Ni | 24.469 | 14.279 | 361.485 | 116.201 |
| Cu | 8.766 | 0.720 | 7.116 | 0.291 |
| Zn | 17.366 | 0.666 | 12.790 | 1.301 |
| Sr | 0.967 | 0.949 | 75.001 | 14.900 |
| Y | 0.473 | 0.203 | 9.524 | 3.851 |
| Zr | 0.697 | 0.746 | 21.103 | 7.993 |
| Nb | 0.025 | 0.006 | 1.926 | 0.609 |
| Ba | 1.696 | 2.324 | 227.734 | 212.945 |
| La | 0.008 | 0.005 | 1.555 | 0.282 |
| Ce | 0.034 | 0.019 | 4.248 | 1.020 |
| Pr | 0.003 | 0.001 | 0.644 | 0.175 |
| Nd | 0.017 | 0.008 | 3.402 | 1.061 |
| Sm | b.d.l. | | 1.243 | 0.494 |
| Eu | b.d.l. | | 0.460 | 0.017 |
| Gd | b.d.l. | | 1.405 | 0.561 |
| Tb | 0.004 | 0.001 | 0.253 | 0.100 |
| Dy | 0.051 | 0.016 | 1.855 | 0.838 |
| Ho | 0.016 | 0.009 | 0.377 | 0.168 |
| Er | 0.071 | 0.035 | 1.120 | 0.473 |
| Tm | 0.018 | 0.008 | 0.186 | 0.075 |
| Yb | 0.164 | 0.085 | 1.351 | 0.558 |
| Lu | 0.032 | 0.013 | 0.162 | 0.068 |
| Hf | 0.032 | 0.039 | 0.629 | 0.224 |
| Ta | b.d.l. | | 0.106 | 0.037 |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.013 | 0.007 | 0.115 | 0.014 |
| Th | b.d.l. | | 0.192 | 0.070 |
| U | 0.002 | 0.001 | 0.059 | 0.014 |

| Chondre | NWA10235-02 - Ch38 | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Mx | OI | | OI Rel | | Mes | |
| Nb of analysis | 1 | | 1 | | 1 | |
| SiO2 | 41.923 | 0.1841 | 41.962 | 0.1358 | 43.027 | 0.3096 |
| FeO | 1.541 | 0.3613 | 1.289 | 0.0286 | 2.202 | 0.0629 |
| Al2O3 | 0.071 | 0.0612 | 0.032 | 0.0088 | 17.698 | 0.1330 |
| CaO | 0.262 | 0.0098 | 0.281 | 0.0051 | 23.023 | 0.1198 |
| MnO | 0.100 | 0.0072 | 0.089 | 0.0096 | 0.070 | 0.0236 |
| MgO | 55.883 | 0.9762 | 56.041 | 0.1413 | 2.516 | 0.0324 |
| Cr2O3 | 0.363 | 0.1060 | 0.489 | 0.0073 | 0.254 | 0.0468 |
| TiO2 | 0.036 | 0.0078 | 0.040 | 0.0014 | 1.050 | 0.0595 |
| V2O3 | 0.018 | 0.0048 | 0.023 | 0.0034 | | 0.0000 |
| NiO | 0.005 | 0.0043 | 0.003 | 0.0085 | | 0.0000 |
| Na2O | | n.a. | | n.a. | 1.019 | 0.0296 |
| K2O | | n.a. | | n.a. | 0.061 | 0.0091 |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | 0.049 | 0.0274 |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | 0.094 | 0.0180 |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | 0.021 | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 100.202 | | 100.247 | | 91.083 | |
| Mg# | 0.97 | | 0.97 | | | |

| | | | | | | |
|-----|----------|--------|----------|--------|----------|---------|
| Li | 3.760 | 0.645 | 3.558 | 0.222 | 2.824 | 0.322 |
| Mg | 130594 | 1727 | 128768 | 2345 | 414985 | 8619 |
| Al* | 374 | 324 | 167 | 46 | 93668 | 704 |
| Si | 196301 | 6427 | 196156 | 3798 | 423830 | 7062 |
| Ca | 2689 | 127 | 1469 | 69 | 166323 | 1835 |
| Sc | 7.504 | 0.156 | 6.508 | 0.116 | 57.606 | 2.250 |
| Ti | 347.339 | 6.892 | 267.054 | 4.444 | 5622.977 | 246.258 |
| V | 189.830 | 4.811 | 174.763 | 1.810 | 115.204 | 6.497 |
| Cr | 2175.596 | 40.378 | 2021.401 | 14.218 | 3315.155 | 130.432 |
| Mn | 713.194 | 17.334 | 667.548 | 8.098 | 1069.441 | 28.734 |
| Co | 14.947 | 0.221 | 19.247 | 0.383 | 37.357 | 2.308 |
| Ni | 79.688 | 2.571 | 59.418 | 2.505 | 563.448 | 20.073 |
| Cu | 10.208 | 0.147 | 10.026 | 0.228 | 14.726 | 0.532 |
| Zn | 22.650 | 0.636 | 21.933 | 0.652 | 15.790 | 0.614 |
| Sr | 3.031 | 0.127 | 1.145 | 0.091 | 217.032 | 5.938 |
| Y | 1.003 | 0.055 | 0.645 | 0.025 | 25.840 | 1.325 |
| Zr | 1.795 | 0.146 | 0.557 | 0.040 | 67.299 | 3.136 |
| Nb | 0.183 | 0.020 | 0.068 | 0.005 | 3.030 | 0.289 |
| Ba | 6.377 | 0.616 | 5.078 | 0.652 | 718.401 | 70.311 |
| La | 0.084 | 0.010 | 0.031 | 0.004 | 3.154 | 0.108 |
| Ce | 0.248 | 0.033 | 0.065 | 0.013 | 8.447 | 0.313 |
| Pr | 0.037 | 0.008 | 0.011 | 0.002 | 1.284 | 0.073 |
| Nd | 0.110 | 0.022 | b.d.l. | | 6.823 | 0.530 |
| Sm | b.d.l. | | b.d.l. | | 2.300 | 0.176 |
| Eu | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.830 | 0.029 |
| Gd | b.d.l. | | b.d.l. | | 2.843 | 0.249 |
| Tb | 0.017 | 0.002 | b.d.l. | | 0.498 | 0.036 |
| Dy | 0.089 | 0.012 | 0.058 | 0.007 | 3.535 | 0.241 |
| Ho | 0.032 | 0.005 | 0.015 | 0.003 | 0.887 | 0.054 |
| Er | 0.112 | 0.016 | 0.084 | 0.019 | 2.816 | 0.161 |
| Tm | 0.021 | 0.004 | 0.017 | 0.004 | 0.343 | 0.032 |
| Yb | b.d.l. | | 0.127 | 0.023 | 2.119 | 0.149 |
| Lu | 0.050 | 0.011 | 0.030 | 0.006 | 0.434 | 0.035 |
| Hf | 0.046 | 0.011 | b.d.l. | | 1.811 | 0.049 |
| Ta | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.186 | 0.024 |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.044 | 0.005 | b.d.l. | | 0.283 | 0.019 |
| Th | 0.013 | 0.003 | 0.006 | 0.002 | 0.297 | 0.018 |
| U | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.085 | 0.008 |

| Chondre | NWA10235-02 - Ch42 | | | | | |
|----------------|--------------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Mx | Ol | | Mes | | En | |
| Nb of analysis | 1 | | 2 | | 2 | |
| SiO2 | 41.463 | 0.0025 | 53.506 | 0.3690 | 58.193 | 0.0456 |
| FeO | 0.963 | 0.0764 | 1.084 | 0.0469 | 0.485 | 0.1265 |
| Al2O3 | 0.153 | 0.0221 | 11.135 | 0.1083 | 0.928 | 0.0264 |
| CaO | 0.240 | 0.0502 | 11.463 | 0.0777 | 0.475 | 0.0767 |
| MnO | 0.130 | 0.0170 | 0.190 | 0.0281 | 0.056 | 0.0156 |
| MgO | 55.412 | 0.1708 | 20.964 | 0.0984 | 38.413 | 0.1518 |
| Cr2O3 | 0.416 | 0.0053 | 0.786 | 0.0616 | 0.458 | 0.1304 |
| TiO2 | 0.059 | 0.0079 | 0.495 | 0.0469 | 0.195 | 0.0327 |
| V2O3 | | n.a. | | 0.0000 | | n.a. |
| NiO | | n.a. | | 0.0000 | | n.a. |
| Na2O | 0.000 | 0.0000 | 0.629 | 0.0230 | 0.006 | 0.0028 |
| K2O | 0.004 | 0.0062 | 0.029 | 0.0079 | 0.013 | 0.0152 |
| P2O5 | | n.a. | 0.018 | 0.0206 | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | 0.020 | 0.0151 | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | b.d.l. | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 98.839 | | 100.319 | | 99.223 | |
| Mg# | 0.98 | | | | 0.98 | |

| | | | | | | |
|-----|----------|--------|----------|---------|----------|---------|
| Li | 2.262 | 0.111 | 1.310 | 0.171 | 2.613 | 0.745 |
| Mg | 297048 | 1930 | 290224 | 21949 | 525641 | 144987 |
| Al* | 807 | 117 | 58935 | 573 | 4911 | 140 |
| Si | 193823 | 923 | 244107 | 34616 | 272033 | 0 |
| Ca | 3903 | 115 | 82044 | 80 | 5733 | 1972 |
| Sc | 16.984 | 0.183 | 33.505 | 0.137 | 22.358 | 1.215 |
| Ti | 913.013 | 8.988 | 3360.908 | 683.027 | 1136.039 | 33.546 |
| V | 74.670 | 0.635 | 61.427 | 19.620 | 145.379 | 58.108 |
| Cr | 1402.821 | 18.494 | 2812.313 | 151.403 | 2024.004 | 272.864 |
| Mn | 528.778 | 6.798 | 1307.635 | 145.174 | 783.257 | 253.162 |
| Co | 17.670 | 0.397 | 26.036 | 16.026 | 30.314 | 13.870 |
| Ni | 254.338 | 7.504 | 366.927 | 182.785 | 405.831 | 297.231 |
| Cu | 12.753 | 0.281 | 9.380 | 0.945 | 20.298 | 6.859 |
| Zn | 9.975 | 0.225 | 14.143 | 2.715 | 20.195 | 2.878 |
| Sr | 8.565 | 0.116 | 72.530 | 1.457 | 7.177 | 4.006 |
| Y | 0.333 | 0.016 | 13.699 | 6.189 | 0.522 | 0.003 |
| Zr | 1.319 | 0.055 | 32.977 | 9.359 | 1.543 | 0.143 |
| Nb | 0.154 | 0.006 | 2.490 | 0.710 | 0.149 | 0.015 |
| Ba | 14.336 | 0.843 | 115.553 | 52.464 | 19.679 | 8.956 |
| La | 0.032 | 0.004 | 2.001 | 1.082 | 0.062 | 0.026 |
| Ce | 0.102 | 0.006 | 5.574 | 3.247 | 0.162 | 0.062 |
| Pr | 0.015 | 0.002 | 0.855 | 0.513 | 0.023 | 0.006 |
| Nd | 0.076 | 0.012 | 4.531 | 2.734 | 0.124 | 0.035 |
| Sm | 0.018 | 0.005 | 1.591 | 0.916 | 0.042 | 0.003 |
| Eu | 0.012 | 0.001 | 0.485 | 0.165 | 0.021 | 0.007 |
| Gd | 0.035 | 0.010 | 1.858 | 0.903 | 0.049 | 0.008 |
| Tb | 0.008 | 0.000 | 0.335 | 0.160 | 0.011 | 0.001 |
| Dy | 0.049 | 0.006 | 2.488 | 1.192 | 0.078 | 0.009 |
| Ho | 0.010 | 0.002 | 0.516 | 0.243 | 0.019 | 0.000 |
| Er | 0.037 | 0.006 | 1.568 | 0.703 | 0.069 | 0.012 |
| Tm | 0.008 | 0.002 | 0.236 | 0.124 | 0.013 | 0.002 |
| Yb | 0.063 | 0.002 | 1.564 | 0.725 | 0.093 | 0.011 |
| Lu | 0.009 | 0.001 | 0.231 | 0.106 | 0.017 | 0.000 |
| Hf | 0.033 | 0.004 | 0.849 | 0.201 | 0.047 | 0.001 |
| Ta | 0.007 | 0.001 | 0.132 | 0.041 | 0.004 | 0.000 |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.017 | 0.001 | 0.168 | 0.086 | 0.024 | 0.000 |
| Th | 0.014 | 0.001 | 0.247 | 0.091 | 0.015 | 0.007 |
| U | 0.016 | 0.001 | 0.082 | 0.030 | 0.008 | 0.006 |

| Chondre | NWA10235-02 - Ch45 | | | | NWA10235-02 - IO03 | |
|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| Mx | OI | OI Rel | | | OI | |
| Nb of analysis | 1 | 3 | | | 2 | |
| SiO2 | 41.409 | 0.1363 | 41.586 | 0.1368 | 41.752 | 0.0970 |
| FeO | 1.729 | 0.0221 | 1.180 | 0.0213 | 0.695 | 0.0303 |
| Al2O3 | 0.252 | 0.0094 | 0.103 | 0.0075 | 0.280 | 0.0061 |
| CaO | 0.408 | 0.0062 | 0.365 | 0.0059 | 0.609 | 0.0017 |
| MnO | 0.137 | 0.0100 | 0.053 | 0.0098 | 0.012 | 0.0136 |
| MgO | 54.979 | 0.1435 | 55.703 | 0.1440 | 56.029 | 0.0924 |
| Cr2O3 | 0.418 | 0.0063 | 0.286 | 0.0064 | 0.142 | 0.0430 |
| TiO2 | 0.091 | 0.0015 | 0.034 | 0.0014 | 0.084 | 0.0110 |
| V2O3 | 0.020 | 0.0033 | 0.015 | 0.0033 | | b.d.l. |
| NiO | 0.024 | 0.0083 | 0.007 | 0.0084 | 0.004 | 0.0050 |
| Na2O | | 0.0000 | | n.a. | | n.a. |
| K2O | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 99.467 | | 99.332 | | 99.607 | |
| Mg# | 0.96 | | 0.97 | | 0.98 | |

| | | | | | | |
|-----|----------|--------|----------|---------|---------|---------|
| Li | 1.736 | 0.539 | 1.184 | 0.292 | 0.413 | 0.023 |
| Mg | 133727 | 2748 | 127477 | 9392 | 605952 | 8694 |
| Al* | 1332 | 50 | 545 | 40 | 1479 | 32 |
| Si | 193574 | 5269 | 194401 | 208 | 195178 | 0 |
| Ca | 2218 | 67 | 5080 | 817 | 6881 | 2898 |
| Sc | 6.241 | 0.127 | 9.151 | 5.432 | 8.920 | 1.650 |
| Ti | 234.086 | 4.075 | 344.063 | 159.109 | 375.657 | 84.214 |
| V | 87.899 | 1.174 | 136.863 | 78.829 | 177.889 | 37.788 |
| Cr | 1347.705 | 13.774 | 1286.391 | 453.855 | 883.106 | 129.762 |
| Mn | 413.464 | 7.768 | 397.377 | 251.550 | 196.921 | 36.222 |
| Co | 10.119 | 0.255 | 23.008 | 15.614 | 3.651 | 2.252 |
| Ni | 76.373 | 1.427 | 200.474 | 117.297 | 48.862 | 36.664 |
| Cu | 10.423 | 0.255 | 11.595 | 2.390 | 8.402 | 0.611 |
| Zn | 27.850 | 0.506 | 20.933 | 1.130 | 16.792 | 0.796 |
| Sr | 0.910 | 0.061 | 4.266 | 3.248 | 1.280 | 1.268 |
| Y | 0.162 | 0.007 | 0.403 | 0.247 | 0.290 | 0.090 |
| Zr | 0.274 | 0.016 | 0.574 | 0.567 | 0.091 | 0.000 |
| Nb | 0.048 | 0.003 | 0.079 | 0.046 | 0.021 | 0.005 |
| Ba | 1.322 | 0.094 | 4.890 | 2.898 | 1.980 | 1.848 |
| La | b.d.l. | | 0.055 | 0.033 | b.d.l. | |
| Ce | 0.025 | 0.003 | 0.110 | 0.086 | 0.007 | 0.002 |
| Pr | b.d.l. | | 0.017 | 0.016 | b.d.l. | |
| Nd | b.d.l. | | 0.076 | 0.068 | b.d.l. | |
| Sm | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Eu | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Gd | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Tb | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.002 | 0.001 |
| Dy | 0.026 | 0.005 | 0.063 | 0.044 | 0.030 | 0.005 |
| Ho | b.d.l. | | 0.020 | 0.013 | 0.010 | 0.002 |
| Er | 0.025 | 0.005 | 0.052 | 0.024 | 0.043 | 0.012 |
| Tm | b.d.l. | | 0.010 | 0.002 | 0.010 | 0.004 |
| Yb | b.d.l. | | 0.131 | 0.037 | 0.078 | 0.022 |
| Lu | 0.009 | 0.002 | 0.020 | 0.007 | 0.017 | 0.004 |
| Hf | b.d.l. | | 0.012 | 0.003 | b.d.l. | |
| Ta | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.077 | 0.008 | b.d.l. | | 0.008 | 0.002 |
| Th | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| U | 0.002 | 0.001 | 0.006 | 0.004 | 0.007 | 0.001 |

| Chondre | Bishunpur - Bi01 | | | |
|----------------|------------------|--------|--------|--------|
| Mx | OI | Mes | | |
| Nb of analysis | 5 | 6 | | |
| SiO2 | 41.080 | 0.1521 | 45.395 | 3.9670 |
| FeO | 13.040 | n.a. | 9.920 | 2.5991 |
| Al2O3 | 0.030 | 0.0049 | 19.920 | 2.5793 |
| CaO | 0.102 | 0.0035 | 5.415 | 1.0308 |
| MnO | 0.221 | 0.0439 | 0.275 | 0.0739 |
| MgO | n.a. | n.a. | 4.324 | 0.8287 |
| Cr2O3 | 0.373 | 0.0586 | 0.121 | 0.0462 |
| TiO2 | 0.005 | 0.0016 | 1.511 | 1.8437 |
| V2O3 | | n.a. | | n.a. |
| NiO | | n.a. | | n.a. |
| Na2O | | n.a. | 7.356 | 0.9909 |
| K2O | | n.a. | 0.453 | 0.2571 |
| P2O5 | | n.a. | 0.178 | 0.2872 |
| SO2 | | n.a. | 0.186 | 0.0694 |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | 1.443 | 0.3210 |
| TotalOx | | | 96.498 | |
| Mg# | | | | |

| | | | | |
|-----|----------|---------|----------|----------|
| Li | 0.663 | 0.324 | n.a. | |
| Mg | n.a. | | n.a. | |
| Al* | 159 | 26 | 105429 | 13651 |
| Si | 192023 | 0 | 212206 | 0 |
| Ca | 7011 | 239 | 373316 | 71059 |
| Sc | 2.165 | 0.366 | 16.372 | 2.579 |
| Ti | 30.943 | 9.150 | 6373.646 | 1093.632 |
| V | 28.065 | 1.951 | 6.960 | 2.384 |
| Cr | 1280.250 | 173.592 | 482.549 | 81.861 |
| Mn | 1624.477 | 228.278 | 2013.383 | 332.217 |
| Co | 66.471 | 2.432 | 36.424 | 24.223 |
| Ni | 272.067 | 15.198 | 168.381 | 109.595 |
| Cu | 0.141 | 0.056 | 4.381 | 1.524 |
| Zn | 14.557 | 21.376 | 13.887 | 3.405 |
| Sr | 0.147 | 0.101 | 68.299 | 23.917 |
| Y | 0.077 | 0.029 | 14.871 | 1.869 |
| Zr | 0.125 | 0.087 | 62.984 | 7.458 |
| Nb | 0.012 | 0.009 | 6.136 | 1.334 |
| Ba | 0.263 | 0.202 | 121.478 | 18.878 |
| La | 0.009 | 0.007 | 4.313 | 0.871 |
| Ce | 0.027 | 0.018 | 11.014 | 2.213 |
| Pr | 0.004 | 0.002 | 1.505 | 0.293 |
| Nd | 0.025 | 0.014 | 7.485 | 1.362 |
| Sm | 0.009 | 0.005 | 2.206 | 0.308 |
| Eu | 0.002 | 0.000 | 0.825 | 0.177 |
| Gd | 0.008 | 0.002 | 2.531 | 0.459 |
| Tb | 0.001 | 0.000 | 0.396 | 0.053 |
| Dy | 0.010 | 0.005 | 2.819 | 0.430 |
| Ho | 0.004 | 0.002 | 0.553 | 0.084 |
| Er | 0.011 | 0.004 | 1.734 | 0.160 |
| Tm | 0.002 | 0.001 | 0.241 | 0.027 |
| Yb | 0.016 | 0.004 | 1.533 | 0.190 |
| Lu | 0.004 | 0.001 | 0.228 | 0.029 |
| Hf | 0.004 | 0.001 | 1.658 | 0.164 |
| Ta | 0.001 | 0.001 | 0.325 | 0.071 |
| W | 0.005 | 0.002 | 0.176 | 0.074 |
| Pb | 0.028 | 0.004 | 0.407 | 0.066 |
| Th | 0.002 | 0.001 | 0.542 | 0.098 |
| U | 0.012 | 0.007 | 0.135 | 0.046 |

| Chondre | Bishunpur - BiO2 | | | | | | Bishunpur - BiO3 | |
|----------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|
| Mx | Ol | Mes | | En | | Mes | | |
| Nb of analysis | 5 | 2 | | 3 | | 3 | | |
| SiO2 | 39.768 | 0.3464 | 63.947 | 0.3916 | 57.490 | 0.4425 | 49.112 | 1.1415 |
| FeO | 15.222 | 2.1442 | 6.958 | 0.1568 | 0.963 | 0.2088 | 3.171 | 2.9377 |
| Al2O3 | 0.026 | 0.0421 | 12.946 | 0.1435 | 1.090 | 0.0052 | 22.148 | 2.5799 |
| CaO | 0.087 | 0.0171 | 4.847 | 0.1278 | 0.368 | 0.0352 | 15.438 | 0.6218 |
| MnO | 0.356 | 0.0637 | 0.326 | 0.0464 | 0.079 | 0.0272 | 0.149 | 0.0251 |
| MgO | 44.604 | 1.7783 | 2.467 | 0.0738 | 36.536 | 0.2555 | 6.588 | 0.1847 |
| Cr2O3 | 0.196 | 0.0960 | 0.080 | 0.0367 | 0.534 | 0.0794 | 0.418 | 0.2491 |
| TiO2 | 0.005 | 0.0047 | 0.556 | 0.0644 | 0.143 | 0.0144 | 0.706 | 0.2200 |
| V2O3 | | b.d.l. | | 0.0000 | | b.d.l. | | n.a. |
| NiO | 0.012 | 0.0112 | 0.000 | 0.0131 | 0.008 | 0.0106 | | n.a. |
| Na2O | 0.010 | 0.0063 | 6.006 | 0.1387 | 0.000 | 0.0000 | 2.025 | 0.0787 |
| K2O | | n.a. | 0.988 | 0.0596 | | n.a. | 0.027 | 0.0078 |
| P2O5 | | n.a. | 0.274 | 0.1033 | | n.a. | 0.021 | 0.0293 |
| SO2 | | n.a. | 0.285 | 0.0693 | | n.a. | 0.109 | 0.1544 |
| Fe2O3 | | n.a. | | 0.0264 | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | 0.017 | n.a. | | n.a. | 0.010 | 0.0141 |
| TotalOx | 100.287 | | 99.696 | | 97.210 | | 99.923 | |
| Mg# | 0.70 | | | | 0.97 | | | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| Li | 1.258 | 0.420 | b.d.l. | | 2.257 | 0.187 | 0.753 | 0.153 |
| Mg | 245241 | 9777 | 13563 | 406 | 200883 | 1405 | 36222 | 1015 |
| Al* | 136 | 223 | 68518 | 759 | 5767 | 27 | 117220 | 13655 |
| Si | 186288 | 1463 | 298928 | 0 | 268747 | 0 | 229581 | 0 |
| Ca | 5990 | 1176 | 334146 | 8810 | 25342 | 2428 | 1064277 | 42868 |
| Sc | 2.217 | 0.363 | 9.195 | 4.440 | 15.538 | 1.754 | 37.975 | 1.626 |
| Ti | 22.030 | 6.801 | 3229.548 | 312.710 | 502.432 | 22.663 | 4141.362 | 17.514 |
| V | 49.629 | 14.412 | 10.537 | 6.834 | 159.158 | 10.812 | 67.945 | 8.929 |
| Cr | 1681.424 | 730.422 | 158.746 | 121.894 | 5292.798 | 218.551 | 2789.628 | 215.418 |
| Mn | 3047.496 | 842.029 | 1791.226 | 181.247 | 5858.381 | 115.960 | 1500.087 | 49.983 |
| Co | 43.935 | 20.223 | 10.987 | 5.649 | 26.221 | 0.227 | 7.973 | 7.913 |
| Ni | 65.332 | 8.544 | 277.655 | 333.058 | 36.234 | 14.198 | 33.358 | 39.502 |
| Cu | 0.927 | 0.858 | 9.812 | 1.983 | 1.750 | 0.464 | 1.724 | 0.019 |
| Zn | 17.038 | 18.096 | 10.007 | 0.316 | 10.941 | 5.447 | 10.217 | 3.035 |
| Sr | 0.164 | 0.262 | 30.474 | 1.769 | 2.229 | 0.475 | 60.941 | 8.167 |
| Y | 0.044 | 0.021 | 10.480 | 1.646 | 0.798 | 0.136 | 12.572 | 0.939 |
| Zr | 0.056 | 0.036 | 31.103 | 0.767 | 1.376 | 0.644 | 34.464 | 2.867 |
| Nb | 0.007 | 0.005 | 2.792 | 0.048 | 0.130 | 0.049 | 2.262 | 0.139 |
| Ba | 0.123 | 0.127 | 9.818 | 0.313 | 1.709 | 1.208 | 10.822 | 2.358 |
| La | 0.005 | 0.004 | 2.325 | 0.102 | 0.084 | 0.045 | 2.158 | 0.161 |
| Ce | 0.010 | 0.005 | 5.981 | 0.399 | 0.252 | 0.132 | 6.081 | 0.469 |
| Pr | 0.003 | 0.001 | 0.793 | 0.061 | 0.035 | 0.013 | 0.877 | 0.073 |
| Nd | 0.015 | 0.009 | 4.289 | 0.737 | 0.176 | 0.080 | 4.540 | 0.576 |
| Sm | 0.008 | 0.004 | 1.255 | 0.127 | 0.071 | 0.031 | 1.360 | 0.054 |
| Eu | 0.024 | 0.008 | 0.272 | 0.007 | 0.031 | 0.004 | 0.490 | 0.097 |
| Gd | b.d.l. | | 1.564 | 0.290 | 0.118 | 0.011 | 1.731 | 0.060 |
| Tb | b.d.l. | | 0.285 | 0.058 | 0.018 | 0.005 | 0.329 | 0.025 |
| Dy | 0.009 | 0.005 | 1.981 | 0.370 | 0.136 | 0.008 | 2.300 | 0.265 |
| Ho | 0.002 | 0.001 | 0.406 | 0.083 | 0.032 | 0.005 | 0.488 | 0.080 |
| Er | 0.008 | 0.004 | 1.179 | 0.224 | 0.125 | 0.021 | 1.464 | 0.240 |
| Tm | 0.002 | 0.001 | 0.178 | 0.037 | 0.020 | 0.003 | 0.222 | 0.011 |
| Yb | 0.012 | 0.004 | 1.203 | 0.268 | 0.138 | 0.024 | 1.509 | 0.189 |
| Lu | 0.003 | 0.001 | 0.163 | 0.044 | 0.027 | 0.008 | 0.208 | 0.041 |
| Hf | 0.004 | 0.003 | 0.790 | 0.030 | 0.040 | 0.009 | 0.860 | 0.015 |
| Ta | b.d.l. | | 0.125 | 0.025 | 0.013 | 0.003 | 0.121 | 0.016 |
| W | 0.012 | 0.007 | 0.398 | 0.029 | 0.024 | 0.009 | 0.085 | 0.064 |
| Pb | 0.091 | 0.019 | 0.186 | 0.017 | 0.064 | 0.041 | 0.302 | 0.084 |
| Th | 0.006 | 0.006 | 0.271 | 0.021 | 0.013 | 0.010 | 0.278 | 0.031 |
| U | 0.003 | 0.001 | 0.063 | 0.007 | 0.006 | 0.002 | 0.089 | 0.012 |

| Chondre | NWA5958 - Ch01 | | | | | | | |
|----------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Mx | Ol | | Ol Rel | | En | | Mes | |
| Nb of analysis | 9 | | 4 | | 3 | | 1 | |
| SiO2 | 42.504 | 0.7456 | 42.643 | 0.5536 | 57.977 | 1.2970 | 51.117 | 2.0765 |
| FeO | 0.659 | 0.3984 | 0.550 | 0.1051 | 0.670 | 0.1065 | 0.336 | 0.0481 |
| Al2O3 | 0.158 | 0.1367 | 0.049 | 0.0378 | 1.158 | 0.2850 | 7.581 | 1.1887 |
| CaO | 0.367 | 0.2580 | 0.349 | 0.0374 | 0.457 | 0.0316 | 19.679 | 1.3994 |
| MnO | 0.045 | 0.0258 | 0.038 | 0.0164 | 0.052 | 0.0136 | 0.121 | 0.0356 |
| MgO | 55.423 | 1.6249 | 54.615 | 3.3053 | 38.572 | 1.6838 | 19.624 | 1.9463 |
| Cr2O3 | 0.291 | 0.0763 | 0.273 | 0.0511 | 0.497 | 0.0244 | 0.835 | 0.0758 |
| TiO2 | 0.051 | 0.0229 | 0.023 | 0.0114 | 0.207 | 0.0164 | 0.855 | 0.1044 |
| V2O3 | | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | | n.a. |
| NiO | 0.023 | 0.0355 | 0.013 | 0.0102 | 0.036 | 0.0170 | | n.a. |
| Na2O | 0.004 | 0.0060 | 0.002 | 0.0029 | 0.001 | 0.0010 | 0.016 | 0.0117 |
| K2O | | n.a. | | n.a. | | n.a. | b.d.l. | 0.0000 |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.021 | 0.0308 |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.014 | 0.0319 |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | 0.0145 |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.013 | n.a. |
| TotalOx | 99.524 | | 98.556 | | 99.627 | | 100.212 | |
| Mg# | 0.98 | | 0.99 | | 0.98 | | | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|----------|---------|---------|-------|
| Li | 1.238 | 0.498 | 1.805 | 0.387 | 4.137 | 1.387 | n.a. | |
| Mg | 304724 | 8934 | 300282 | 18173 | 284239 | 11910 | 107896 | 10701 |
| Al* | 835 | 724 | 261 | 200 | 6129 | 1508 | 40121 | 6291 |
| Si | 198692 | 0 | 198720 | 1244 | 271025 | 0 | n.a. | |
| Ca | 25290 | 17785 | 24079 | 2579 | 11455 | 6092 | 1356654 | 96470 |
| Sc | 9.386 | 1.518 | 9.510 | 2.312 | 17.935 | 1.825 | n.a. | |
| Ti | 314.640 | 50.802 | 348.669 | 101.156 | 1236.506 | 252.644 | n.a. | |
| V | 102.286 | 15.818 | 114.329 | 5.881 | 51.118 | 1.716 | n.a. | |
| Cr | 1467.886 | 408.321 | 1825.112 | 119.287 | 2473.860 | 144.443 | n.a. | |
| Mn | 380.799 | 199.227 | 506.897 | 67.610 | 661.549 | 178.388 | n.a. | |
| Co | 3.815 | 2.488 | 2.110 | 1.437 | 30.289 | 5.103 | n.a. | |
| Ni | 91.777 | 68.519 | 46.191 | 37.788 | 661.035 | 111.553 | n.a. | |
| Cu | 0.827 | 0.335 | 1.004 | 0.991 | 6.244 | 1.110 | n.a. | |
| Zn | 6.228 | 1.082 | 6.395 | 1.150 | 21.100 | 7.948 | n.a. | |
| Sr | 0.580 | 0.259 | 0.393 | 0.264 | 3.372 | 0.386 | n.a. | |
| Y | 0.205 | 0.066 | 0.230 | 0.084 | 2.546 | 1.369 | n.a. | |
| Zr | 0.363 | 0.173 | 0.412 | 0.169 | 5.017 | 2.149 | n.a. | |
| Nb | 0.042 | 0.020 | 0.013 | 0.000 | 0.246 | 0.170 | n.a. | |
| Ba | 0.102 | 0.032 | 0.147 | 0.016 | 0.654 | 0.049 | n.a. | |
| La | 0.030 | 0.014 | 0.054 | 0.042 | 0.744 | 0.814 | n.a. | |
| Ce | 0.063 | 0.036 | 0.075 | 0.075 | 1.076 | 0.612 | n.a. | |
| Pr | 0.010 | 0.002 | b.d.l. | | 0.066 | 0.037 | n.a. | |
| Nd | 0.055 | 0.031 | 0.031 | 0.000 | 0.479 | 0.056 | n.a. | |
| Sm | 0.015 | 0.000 | b.d.l. | | 0.369 | 0.309 | n.a. | |
| Eu | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.072 | 0.025 | n.a. | |
| Gd | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.431 | 0.119 | n.a. | |
| Tb | 0.005 | 0.003 | b.d.l. | | 0.077 | 0.034 | n.a. | |
| Dy | 0.039 | 0.015 | 0.031 | 0.000 | 0.314 | 0.148 | n.a. | |
| Ho | 0.009 | 0.005 | 0.009 | 0.000 | 0.103 | 0.047 | n.a. | |
| Er | 0.035 | 0.009 | 0.053 | 0.045 | 0.308 | 0.155 | n.a. | |
| Tm | 0.015 | 0.020 | 0.020 | 0.000 | 0.033 | 0.008 | n.a. | |
| Yb | 0.072 | 0.016 | 0.054 | 0.024 | 0.254 | 0.190 | n.a. | |
| Lu | 0.013 | 0.004 | 0.011 | 0.003 | 0.054 | 0.011 | n.a. | |
| Hf | 0.021 | 0.004 | b.d.l. | | 0.181 | 0.092 | n.a. | |
| Ta | b.d.l. | | b.d.l. | | 0.026 | 0.000 | n.a. | |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | | n.a. | |
| Pb | 0.093 | 0.058 | 0.106 | 0.000 | 0.271 | 0.177 | n.a. | |
| Th | 0.004 | 0.002 | 0.007 | 0.000 | 0.064 | 0.035 | n.a. | |
| U | 0.006 | 0.000 | 0.019 | 0.009 | 0.075 | 0.008 | n.a. | |

| Chondre | NWA5958 - N1-03 | | NWA5958 - N1-07 | | | | | |
|----------------|-----------------|--------|-----------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Mx | OI | | OI Rel | OI | | Mes | | |
| Nb of analysis | 3 | | 8 | 6 | | 5 | | |
| SiO2 | 42.007 | 0.1718 | 42.643 | 0.5536 | 42.504 | 0.7456 | 51.117 | 2.0765 |
| FeO | 7.516 | 0.1167 | 0.550 | 0.1051 | 0.659 | 0.3984 | 0.336 | 0.0481 |
| Al2O3 | 0.612 | 0.0056 | 0.049 | 0.0378 | 0.158 | 0.1367 | 7.581 | 1.1887 |
| CaO | 6.564 | 0.0464 | 0.349 | 0.0374 | 0.367 | 0.2580 | 19.679 | 1.3994 |
| MnO | 0.854 | 0.0193 | 0.038 | 0.0164 | 0.045 | 0.0258 | 0.121 | 0.0356 |
| MgO | 32.323 | 0.2330 | 54.615 | 3.3053 | 55.423 | 1.6249 | 19.624 | 1.9463 |
| Cr2O3 | 1.722 | 0.0249 | 0.273 | 0.0511 | 0.291 | 0.0763 | 0.835 | 0.0758 |
| TiO2 | 0.137 | 0.0072 | 0.023 | 0.0114 | 0.051 | 0.0229 | 0.855 | 0.1044 |
| V2O3 | | 0.0000 | | b.d.l. | | b.d.l. | | n.a. |
| NiO | 0.082 | 0.0131 | 0.013 | 0.0102 | 0.023 | 0.0355 | | n.a. |
| Na2O | 0.571 | 0.0131 | 0.002 | 0.0029 | 0.004 | 0.0060 | 0.016 | 0.0117 |
| K2O | | n.a. | | n.a. | | n.a. | b.d.l. | 0.0000 |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.021 | 0.0308 |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.014 | 0.0319 |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | 0.0145 |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | 0.013 | n.a. |
| TotalOx | 92.388 | | 98.556 | | 99.524 | | 100.212 | |
| Mg# | 0.77 | | 0.99 | | 0.98 | | | |

| | | | | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Li | 6.856 | 0.450 | 1.997 | 0.731 | 1.234 | 0.492 | 505.598 | 409.689 |
| Mg | 177716 | 1281 | 457963 | 18727 | 473326 | 13571 | 12891281 | 6455780 |
| Al* | 3237 | 30 | 1421 | 769 | 2005 | 640 | 379484 | 271288 |
| Si | 196368 | 0 | 199342 | 0 | 198692 | 0 | 5887926 | 2564874 |
| Ca | 452514 | 3199 | 3054 | 482 | 3452 | 213 | 140645 | 0 |
| Sc | 9.257 | 0.181 | 7.577 | 3.232 | 11.894 | 3.310 | 598.780 | 121.940 |
| Ti | 641.545 | 12.506 | 248.187 | 152.418 | 342.101 | 62.052 | 34217.848 | 16043.634 |
| V | 124.376 | 2.481 | 193.176 | 28.818 | 156.114 | 39.141 | 5919.034 | 2894.294 |
| Cr | 5299.954 | 85.944 | 1059.088 | 223.048 | 582.863 | 185.915 | 44377.481 | 14429.140 |
| Mn | 5022.271 | 55.846 | 152.893 | 30.947 | 88.513 | 37.482 | 10529.918 | 3253.069 |
| Co | 81.208 | 7.069 | 34.119 | 27.898 | 27.433 | 20.713 | 4545.310 | 2951.063 |
| Ni | 1244.686 | 143.650 | 594.859 | 478.752 | 388.010 | 299.673 | 65738.582 | 40541.458 |
| Cu | 12.356 | 0.908 | 0.751 | 0.185 | 1.223 | 1.187 | 100.493 | 46.490 |
| Zn | 49.840 | 6.048 | 7.365 | 1.367 | 5.842 | 0.698 | 426.685 | 214.199 |
| Sr | 12.679 | 0.552 | 1.609 | 0.663 | 1.229 | 0.599 | 221.787 | 120.308 |
| Y | 1.543 | 0.033 | 0.340 | 0.288 | 0.422 | 0.078 | 62.929 | 43.067 |
| Zr | 3.259 | 0.113 | 1.185 | 0.705 | 0.726 | 0.248 | 209.096 | 147.621 |
| Nb | 0.633 | 0.028 | 0.098 | 0.059 | 0.040 | 0.022 | 20.414 | 16.675 |
| Ba | 6.677 | 0.525 | 0.453 | 0.179 | 0.316 | 0.130 | 51.543 | 31.068 |
| La | 0.323 | 0.003 | 0.051 | 0.026 | 0.034 | 0.019 | 10.287 | 7.873 |
| Ce | 0.931 | 0.044 | 0.126 | 0.077 | 0.084 | 0.047 | 33.218 | 26.558 |
| Pr | 0.115 | 0.004 | 0.031 | 0.023 | 0.021 | 0.009 | 3.401 | 2.619 |
| Nd | 0.610 | 0.028 | 0.162 | 0.114 | 0.065 | 0.018 | 18.347 | 12.088 |
| Sm | 0.219 | 0.014 | b.d.l. | | 0.049 | 0.030 | 8.138 | 5.311 |
| Eu | 0.087 | 0.002 | 0.022 | 0.010 | b.d.l. | | 1.690 | 1.218 |
| Gd | 0.252 | 0.009 | b.d.l. | | 0.091 | 0.070 | 10.398 | 6.369 |
| Tb | 0.043 | 0.001 | 0.016 | 0.013 | 0.009 | 0.003 | 1.752 | 1.063 |
| Dy | 0.307 | 0.004 | 0.133 | 0.101 | 0.061 | 0.034 | 10.132 | 7.974 |
| Ho | 0.064 | 0.002 | 0.016 | 0.012 | 0.016 | 0.003 | 2.543 | 1.901 |
| Er | 0.187 | 0.001 | 0.056 | 0.048 | 0.076 | 0.024 | 7.572 | 4.353 |
| Tm | 0.030 | 0.001 | 0.018 | 0.002 | 0.012 | 0.003 | 1.486 | 0.729 |
| Yb | 0.209 | 0.004 | 0.105 | 0.062 | 0.125 | 0.028 | 8.194 | 4.083 |
| Lu | 0.031 | 0.000 | 0.031 | 0.019 | 0.019 | 0.004 | 1.317 | 0.478 |
| Hf | 0.097 | 0.006 | 0.068 | 0.020 | 0.043 | 0.014 | 7.591 | 4.566 |
| Ta | 0.016 | 0.001 | 0.023 | 0.000 | b.d.l. | | 1.713 | 1.333 |
| W | 0.035 | 0.005 | b.d.l. | | b.d.l. | | 2.106 | 0.791 |
| Pb | 0.458 | 0.118 | 0.160 | 0.030 | 0.148 | 0.058 | 9.422 | 7.017 |
| Th | 0.053 | 0.003 | 0.020 | 0.000 | b.d.l. | | 2.404 | 1.235 |
| U | 0.061 | 0.009 | 0.019 | 0.000 | b.d.l. | | 4.146 | 6.027 |

| Chondre | NWA5958 - N1-10 | | | |
|----------------|-----------------|--------|--------|--------|
| Mx | En | Mes | | |
| Nb of analysis | 6 | 5 | | |
| SiO2 | 57.490 | 0.4425 | 22.715 | 2.0765 |
| FeO | 0.963 | 0.2088 | 30.830 | 0.0481 |
| Al2O3 | 1.090 | 0.0052 | 8.725 | 1.1887 |
| CaO | 0.368 | 0.0352 | 2.070 | 1.3994 |
| MnO | 0.079 | 0.0272 | 0.233 | 0.0356 |
| MgO | 36.536 | 0.2555 | 7.956 | 1.9463 |
| Cr2O3 | 0.534 | 0.0794 | 0.379 | 0.0758 |
| TiO2 | 0.143 | 0.0144 | 0.387 | 0.1044 |
| V2O3 | | b.d.l. | | n.a. |
| NiO | 0.008 | 0.0106 | | n.a. |
| Na2O | 0.000 | 0.0000 | 0.354 | 0.0117 |
| K2O | | n.a. | 0.070 | 0.0000 |
| P2O5 | | n.a. | 0.119 | 0.0308 |
| SO2 | | n.a. | 0.997 | 0.0319 |
| Fe2O3 | | n.a. | | 0.0145 |
| Cl | | n.a. | 0.083 | n.a. |
| TotalOx | 97.210 | | 74.917 | |
| Mg# | 0.97 | | | |

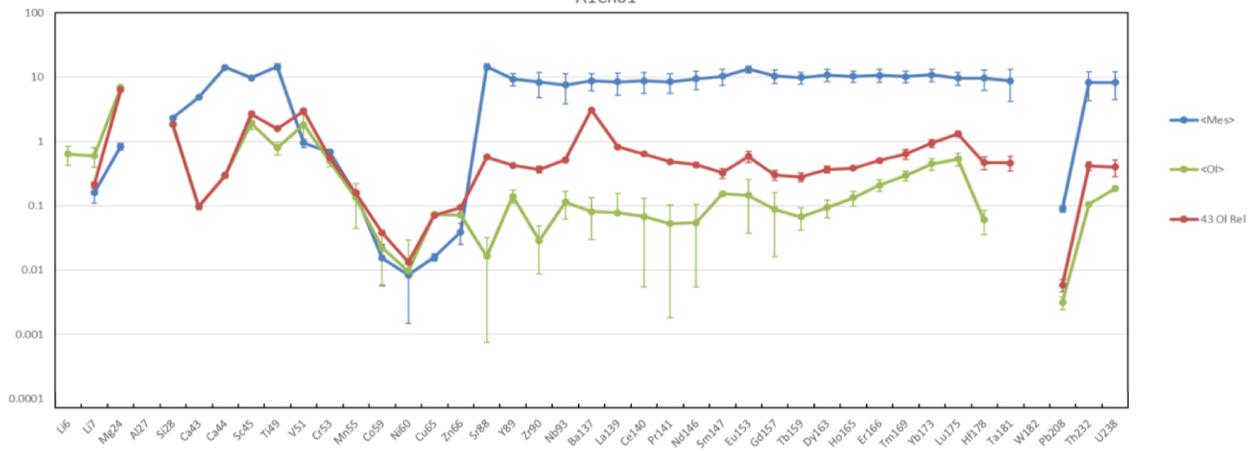
| | | | | |
|-----|----------|---------|-----------|-----------|
| Li | 3.252 | 0.549 | 126.732 | 62.009 |
| Mg | 344484 | 94422 | 676858 | 223363 |
| Al* | 8216 | 2763 | 306137 | 136017 |
| Si | 268747 | 0 | 1085659 | 420459 |
| Ca | 4117 | 1412 | 140645 | 0 |
| Sc | 22.720 | 6.732 | 183.617 | 19.296 |
| Ti | 1158.065 | 375.705 | 17200.470 | 2837.651 |
| V | 126.133 | 30.756 | 273.707 | 106.348 |
| Cr | 3098.643 | 710.801 | 19646.729 | 12215.428 |
| Mn | 1480.770 | 555.241 | 15360.506 | 4733.375 |
| Co | 69.983 | 21.668 | 2170.306 | 1690.889 |
| Ni | 1347.633 | 656.776 | 55127.733 | 35417.413 |
| Cu | 13.288 | 2.570 | 388.220 | 283.910 |
| Zn | 18.805 | 4.830 | 373.830 | 137.688 |
| Sr | 3.794 | 1.462 | 204.701 | 115.788 |
| Y | 0.653 | 0.209 | 52.932 | 14.199 |
| Zr | 1.300 | 0.396 | 114.064 | 37.801 |
| Nb | 0.124 | 0.056 | 10.519 | 3.900 |
| Ba | 1.673 | 0.706 | 91.773 | 60.715 |
| La | 0.489 | 0.220 | 28.411 | 13.149 |
| Ce | 0.967 | 0.503 | 56.896 | 22.880 |
| Pr | 0.132 | 0.051 | 11.531 | 3.881 |
| Nd | 0.712 | 0.256 | 72.722 | 22.803 |
| Sm | 0.225 | 0.071 | 21.848 | 5.420 |
| Eu | 0.018 | 0.004 | 1.453 | 0.863 |
| Gd | 0.281 | 0.095 | 29.381 | 8.162 |
| Tb | 0.049 | 0.022 | 4.959 | 1.275 |
| Dy | 0.309 | 0.090 | 29.227 | 7.738 |
| Ho | 0.032 | 0.011 | 2.936 | 0.890 |
| Er | 0.083 | 0.027 | 6.634 | 1.796 |
| Tm | 0.051 | 0.019 | 3.578 | 0.930 |
| Yb | 0.165 | 0.060 | 9.076 | 2.186 |
| Lu | 0.017 | 0.008 | 0.782 | 0.151 |
| Hf | 0.043 | 0.013 | 3.006 | 0.934 |
| Ta | 0.011 | 0.006 | 0.676 | 0.199 |
| W | 0.016 | 0.003 | 1.100 | 0.793 |
| Pb | 0.209 | 0.121 | 4.411 | 1.752 |
| Th | 0.095 | 0.041 | 5.798 | 3.033 |
| U | 0.014 | 0.005 | 0.592 | 0.123 |

| Chondre | NWA5958 - IOG | | | | | | | |
|----------------|---------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Mx | IOG-01 | | IOG-03 | | IOG-07 | | IOG-08 | |
| Nb of analysis | 5 | | 3 | | 3 | | 2 | |
| SiO2 | 42.285 | 0.9234 | 42.285 | 0.9234 | 42.285 | 0.9234 | 42.285 | 0.9234 |
| FeO | 0.980 | 0.1553 | 0.980 | 0.1553 | 0.980 | 0.1553 | 0.980 | 0.1553 |
| Al2O3 | 0.145 | 0.0940 | 0.145 | 0.0940 | 0.145 | 0.0940 | 0.145 | 0.0940 |
| CaO | 0.359 | 0.0489 | 0.359 | 0.0489 | 0.359 | 0.0489 | 0.359 | 0.0489 |
| MnO | 0.038 | 0.0232 | 0.038 | 0.0232 | 0.038 | 0.0232 | 0.038 | 0.0232 |
| MgO | 56.632 | 1.2979 | 56.632 | 1.2979 | 56.632 | 1.2979 | 56.632 | 1.2979 |
| Cr2O3 | 0.231 | 0.0585 | 0.231 | 0.0585 | 0.231 | 0.0585 | 0.231 | 0.0585 |
| TiO2 | 0.071 | 0.0305 | 0.071 | 0.0305 | 0.071 | 0.0305 | 0.071 | 0.0305 |
| V2O3 | | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. |
| NiO | 0.032 | 0.0188 | 0.032 | 0.0188 | 0.032 | 0.0188 | 0.032 | 0.0188 |
| Na2O | 0.003 | 0.0036 | 0.003 | 0.0036 | 0.003 | 0.0036 | 0.003 | 0.0036 |
| K2O | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| P2O5 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| SO2 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Fe2O3 | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| Cl | | n.a. | | n.a. | | n.a. | | n.a. |
| TotalOx | 100.775 | | 100.775 | | 100.775 | | 100.775 | |
| Mg# | 0.98 | | 0.98 | | 0.98 | | 0.98 | |

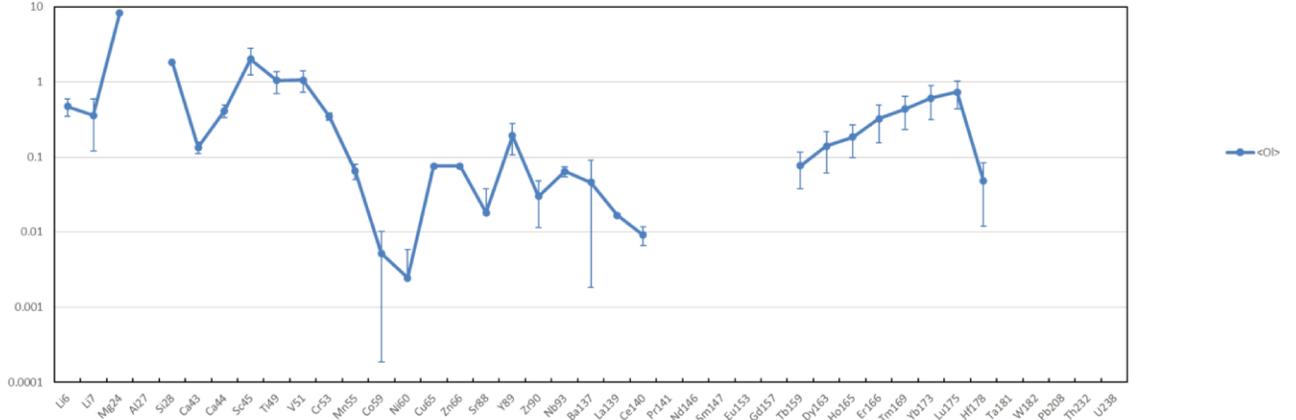
| | | | | | | | | |
|-----|---------|--------|---------|--------|----------|----------|---------|--------|
| Li | 0.166 | 0.009 | 0.434 | 0.063 | 1.172 | 0.666 | b.d.l. | |
| Mg | 494974 | 21554 | 489846 | 12613 | 470597 | 3555 | 463716 | 1102 |
| Al* | 1030 | 378 | 1172 | 83 | 527 | 195 | 1096 | 103 |
| Si | 197670 | 0 | 197670 | 0 | 197670 | 0 | 197670 | 0 |
| Ca | 2153 | 265 | 4036 | 310 | 1696 | 344 | 3892 | 230 |
| Sc | 8.815 | 0.895 | 9.288 | 1.963 | 5.564 | 1.767 | 6.440 | 0.137 |
| Ti | 228.750 | 25.326 | 224.323 | 10.827 | 139.173 | 50.368 | 284.602 | 27.965 |
| V | 50.057 | 1.254 | 116.083 | 50.886 | 147.141 | 19.220 | 132.091 | 2.989 |
| Cr | 457.927 | 40.938 | 522.653 | 86.369 | 3292.935 | 628.280 | 336.346 | 9.183 |
| Mn | 133.821 | 10.773 | 72.987 | 30.491 | 2958.177 | 1173.348 | 34.095 | 1.112 |
| Co | 0.351 | 0.047 | 1.727 | 1.011 | 4.335 | 0.278 | 0.742 | 0.212 |
| Ni | 1.390 | 0.279 | 26.607 | 21.491 | 24.076 | 2.024 | 4.073 | 0.552 |
| Cu | b.d.l. | | 0.275 | 0.228 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Zn | 4.721 | 0.588 | 5.326 | 0.465 | 5.064 | 0.470 | 4.761 | 1.192 |
| Sr | 0.196 | 0.320 | 0.138 | 0.086 | 0.047 | 0.002 | b.d.l. | |
| Y | 0.270 | 0.061 | 0.249 | 0.017 | 0.108 | 0.029 | 0.502 | 0.114 |
| Zr | 0.232 | 0.238 | 0.084 | 0.026 | 0.043 | 0.009 | 0.131 | 0.052 |
| Nb | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Ba | 0.119 | 0.154 | 0.011 | 0.006 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| La | 0.011 | 0.011 | 0.004 | 0.002 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Ce | 0.028 | 0.031 | 0.013 | 0.005 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pr | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Nd | 0.026 | 0.024 | b.d.l. | | 0.015 | 0.000 | b.d.l. | |
| Sm | 0.008 | 0.006 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Eu | 0.005 | 0.001 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Gd | 0.019 | 0.011 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Tb | 0.004 | 0.002 | 0.005 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | b.d.l. | |
| Dy | 0.032 | 0.009 | 0.027 | 0.007 | 0.029 | 0.008 | 0.028 | 0.013 |
| Ho | 0.012 | 0.003 | 0.011 | 0.002 | 0.004 | 0.002 | 0.018 | 0.006 |
| Er | 0.053 | 0.018 | 0.043 | 0.003 | 0.019 | 0.011 | 0.037 | 0.012 |
| Tm | 0.012 | 0.004 | 0.008 | 0.002 | 0.005 | 0.001 | 0.018 | 0.015 |
| Yb | 0.064 | 0.010 | 0.094 | 0.016 | 0.063 | 0.029 | 0.130 | 0.081 |
| Lu | 0.013 | 0.006 | 0.024 | 0.011 | 0.011 | 0.006 | 0.015 | 0.005 |
| Hf | 0.007 | 0.005 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Ta | 0.004 | 0.005 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| W | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| Pb | 0.012 | 0.001 | 0.033 | 0.015 | 0.030 | 0.000 | b.d.l. | |
| Th | 0.002 | 0.001 | b.d.l. | | b.d.l. | | b.d.l. | |
| U | 0.001 | 0.000 | 0.008 | 0.007 | b.d.l. | | b.d.l. | |

Annexe C : Graphiques associés aux données LA-ICP-MS

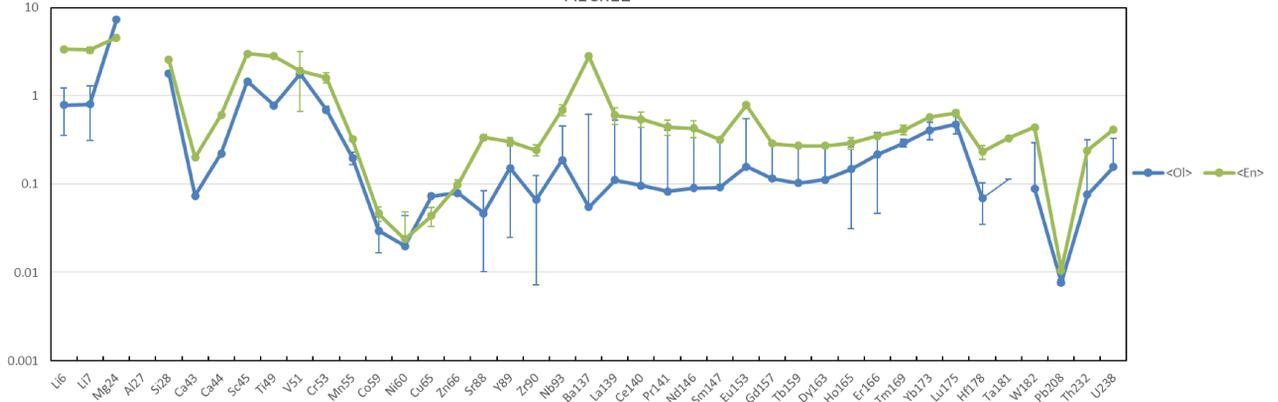
A1Ch01



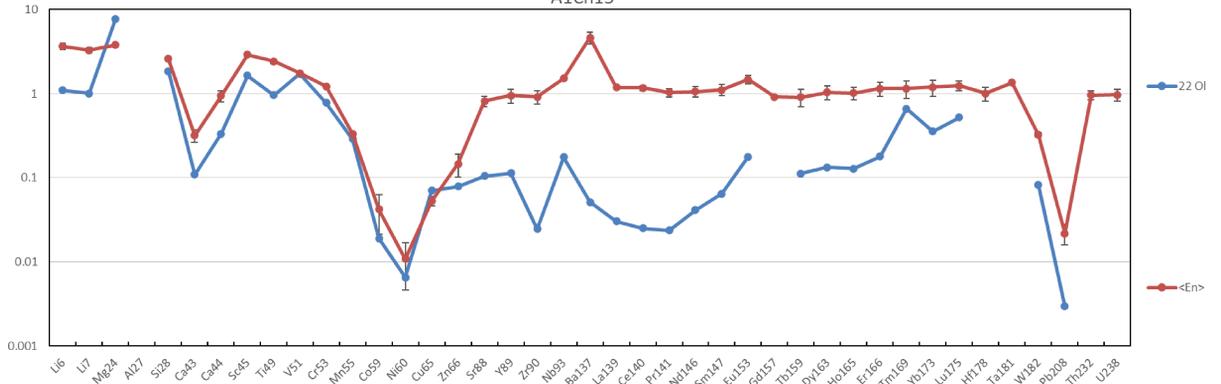
A1Ch05

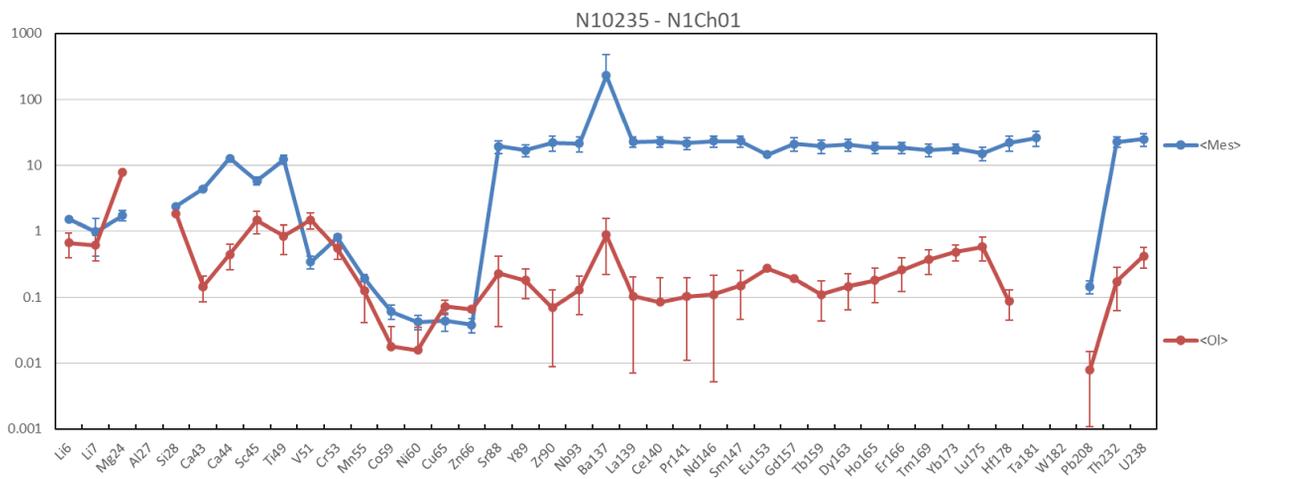
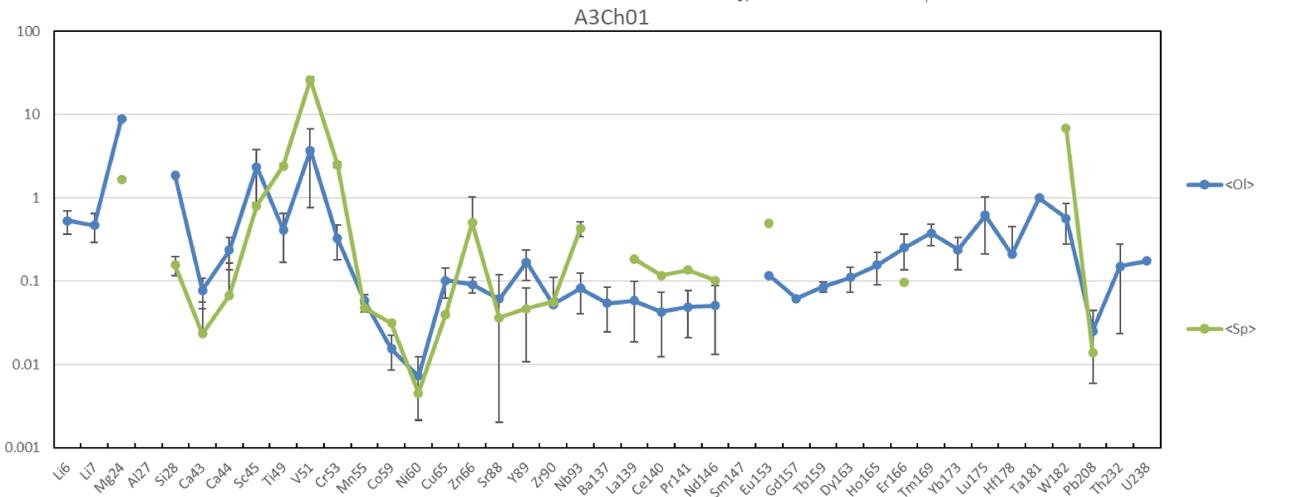
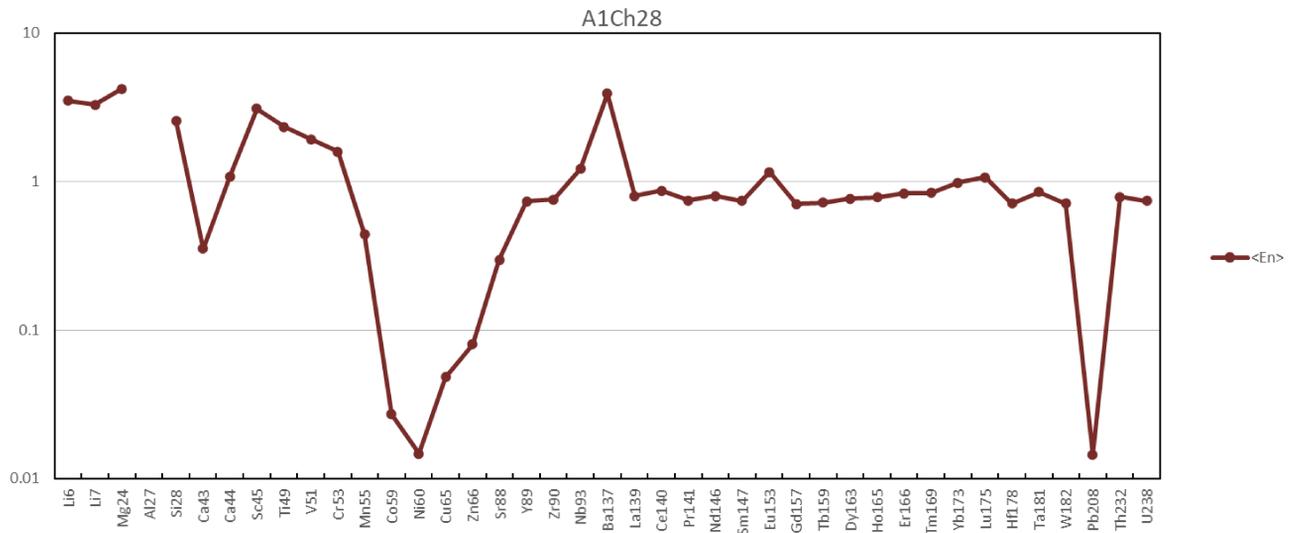
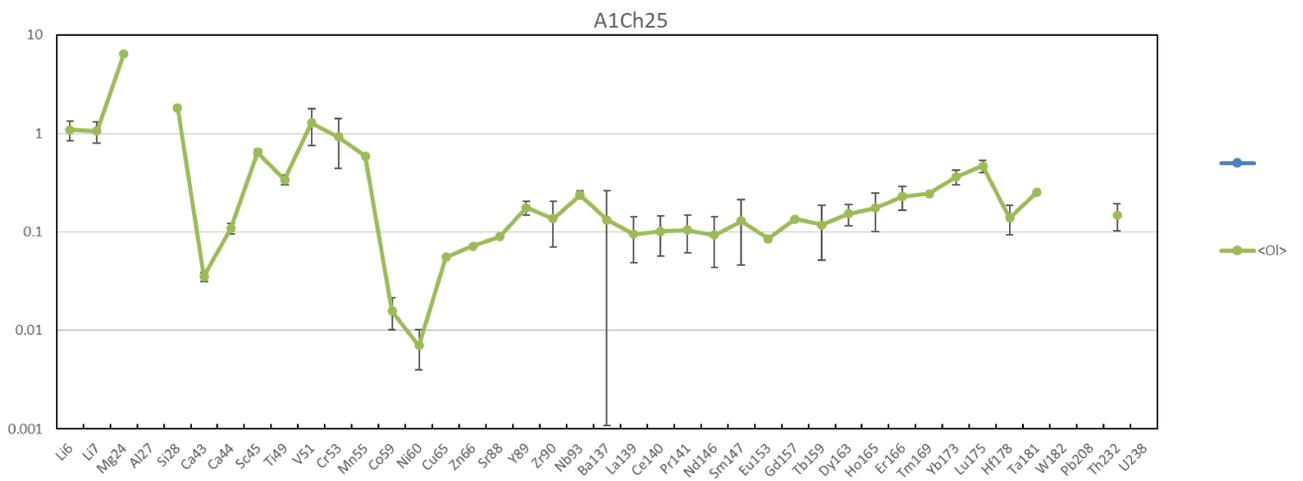


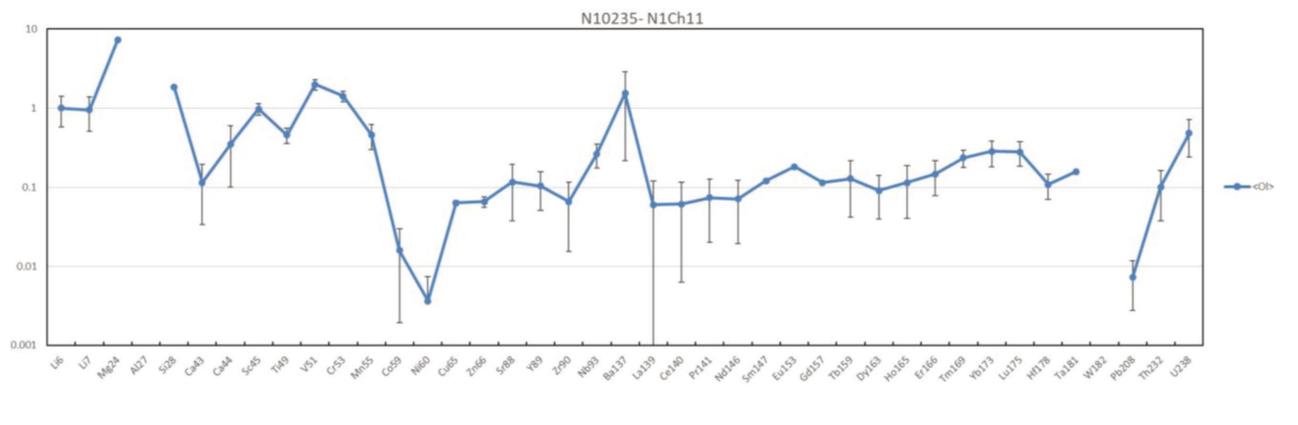
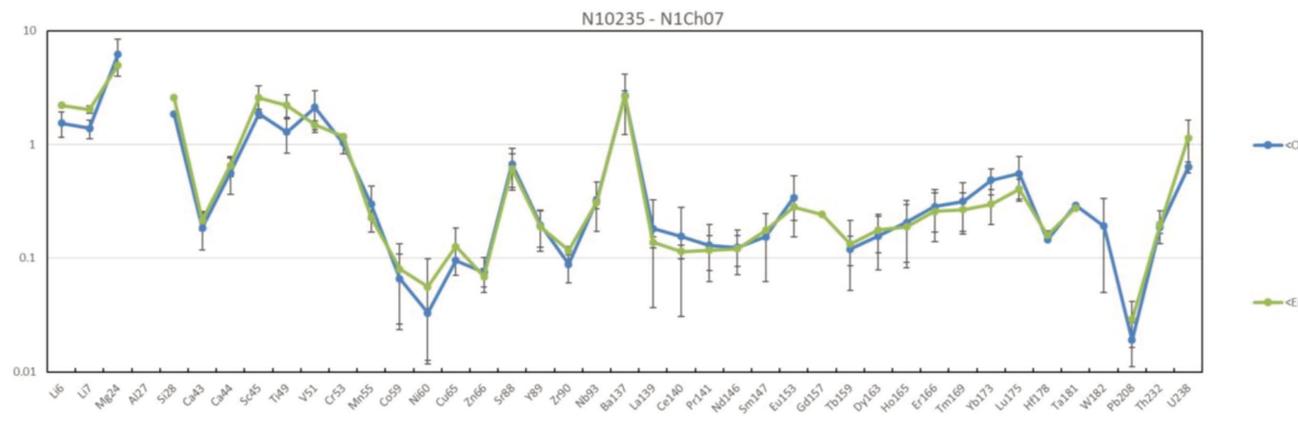
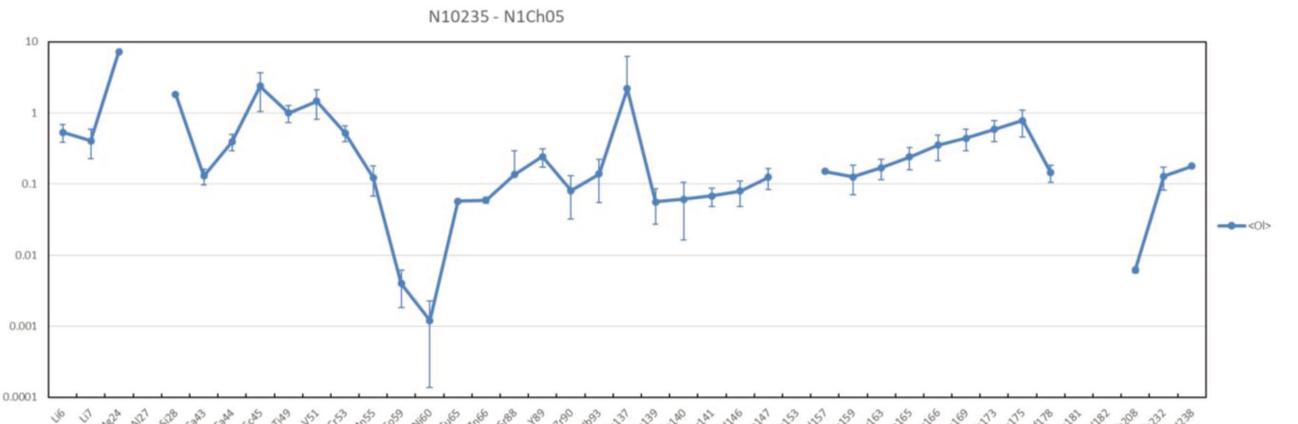
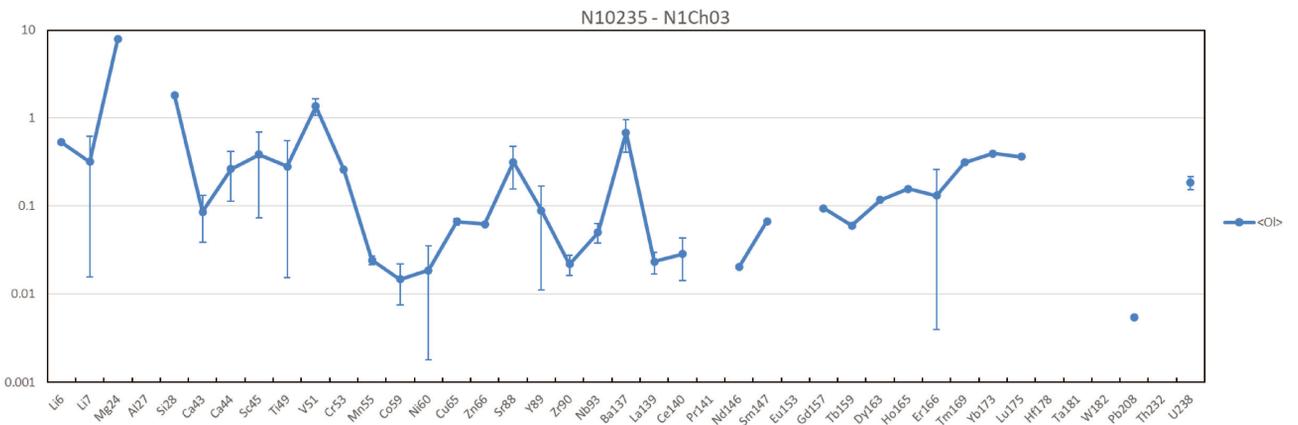
A1Ch12



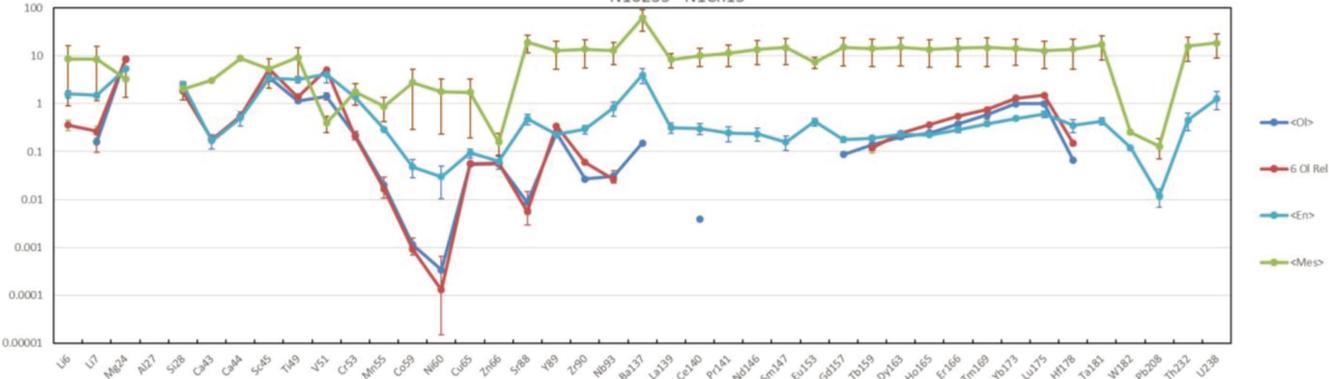
A1Ch15



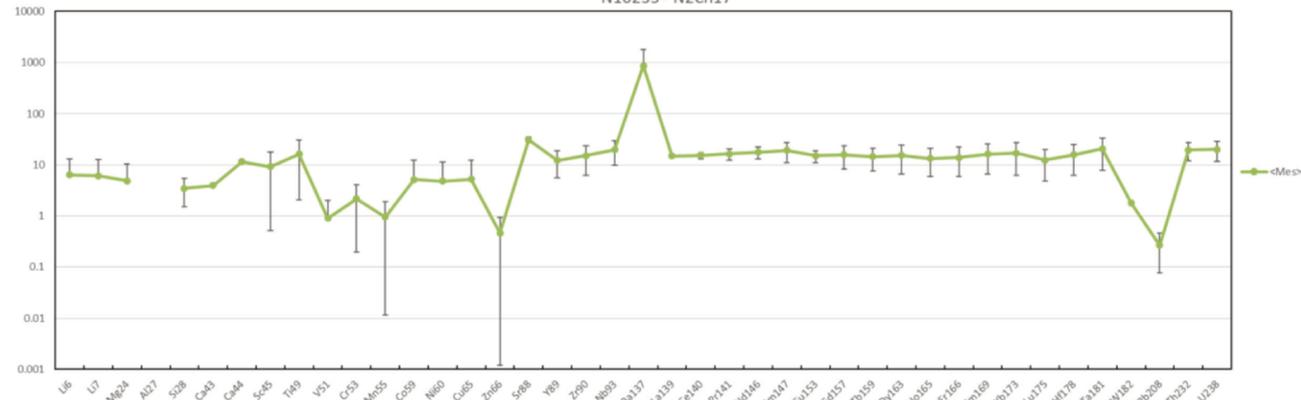




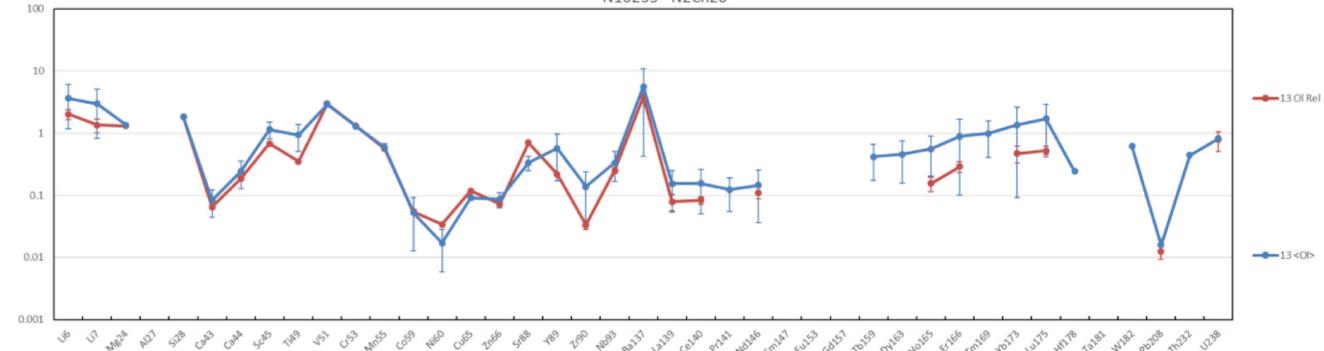
N10235 - N1Ch15



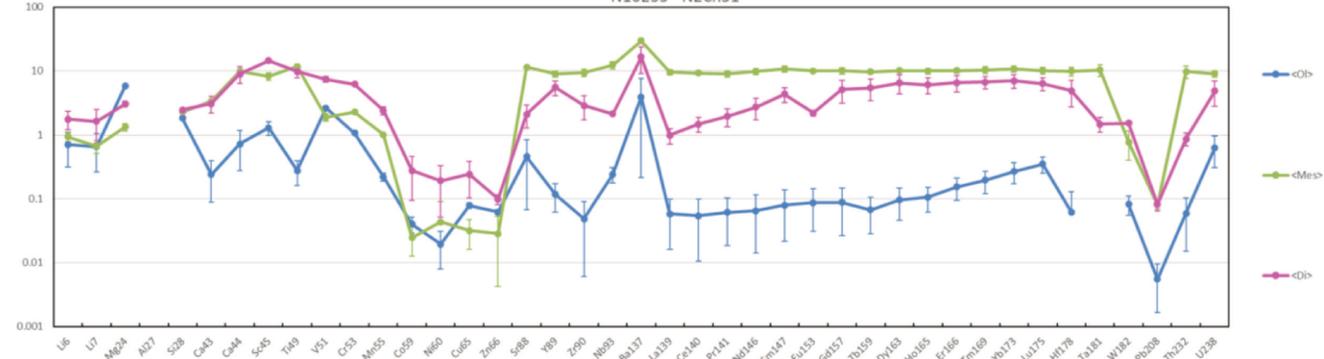
N10235 - N2Ch17



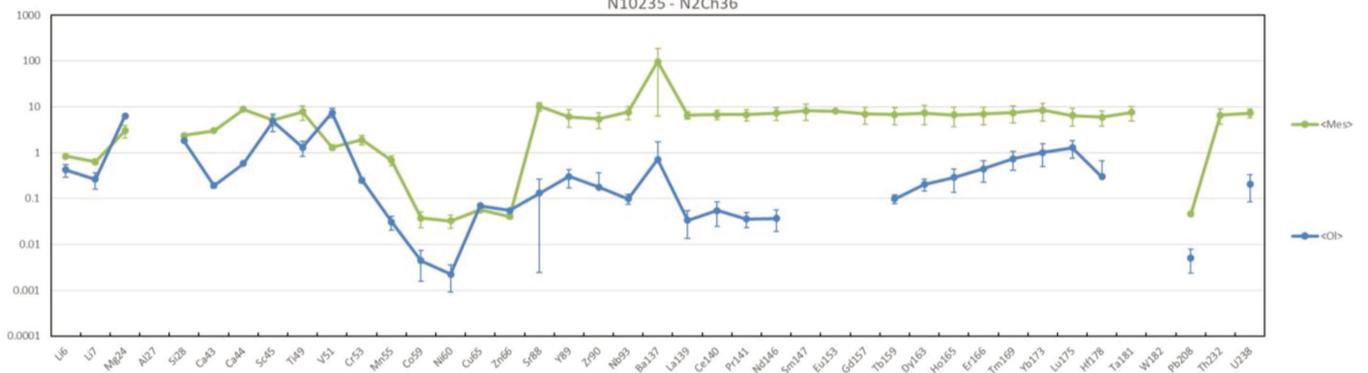
N10235 - N2Ch20



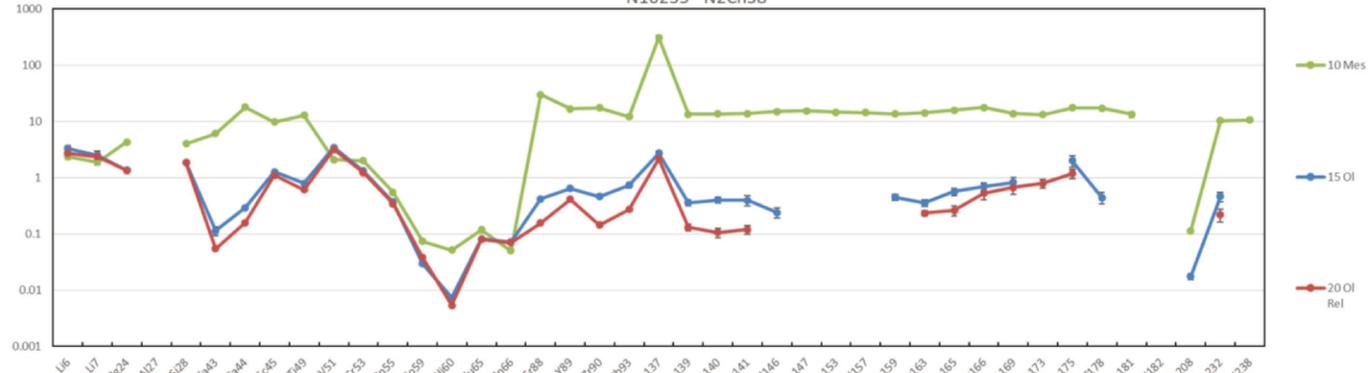
N10235 - N2Ch31



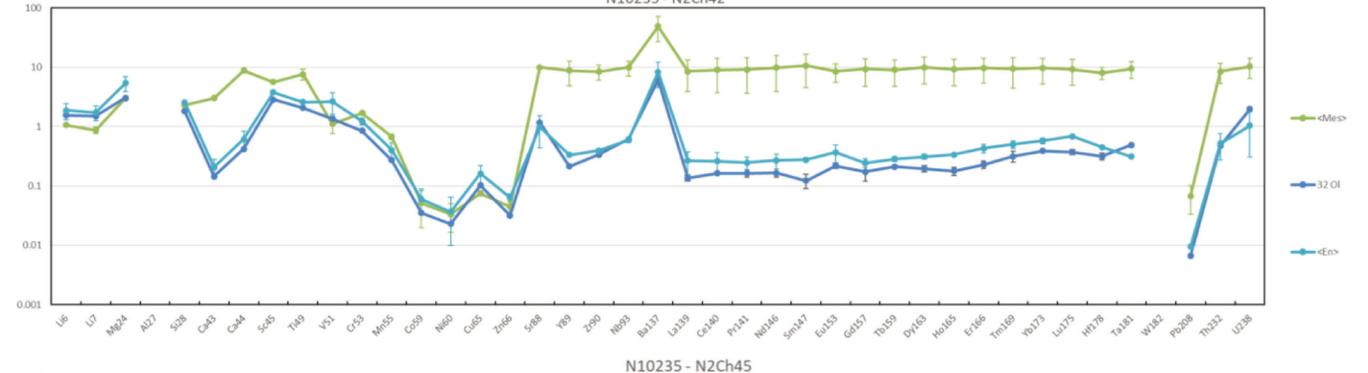
N10235 - N2Ch36



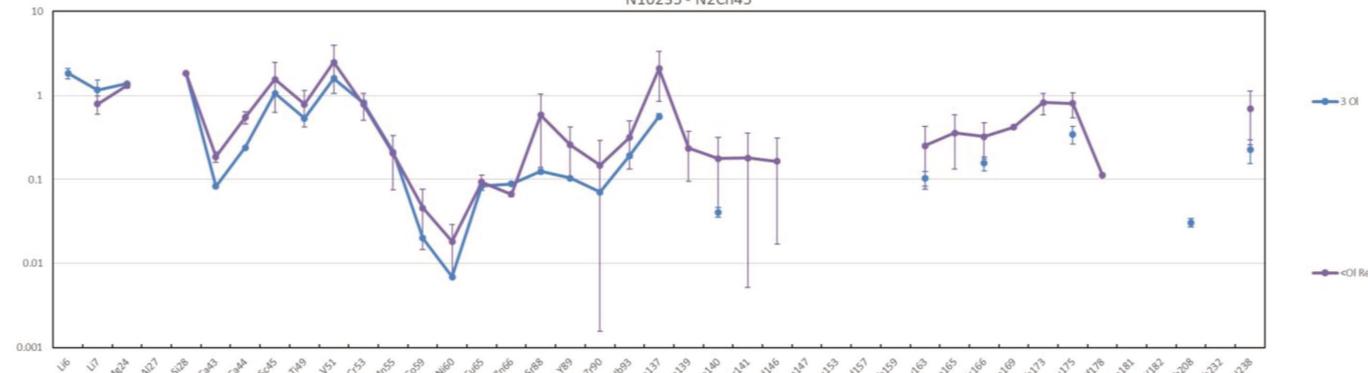
N10235 - N2Ch38



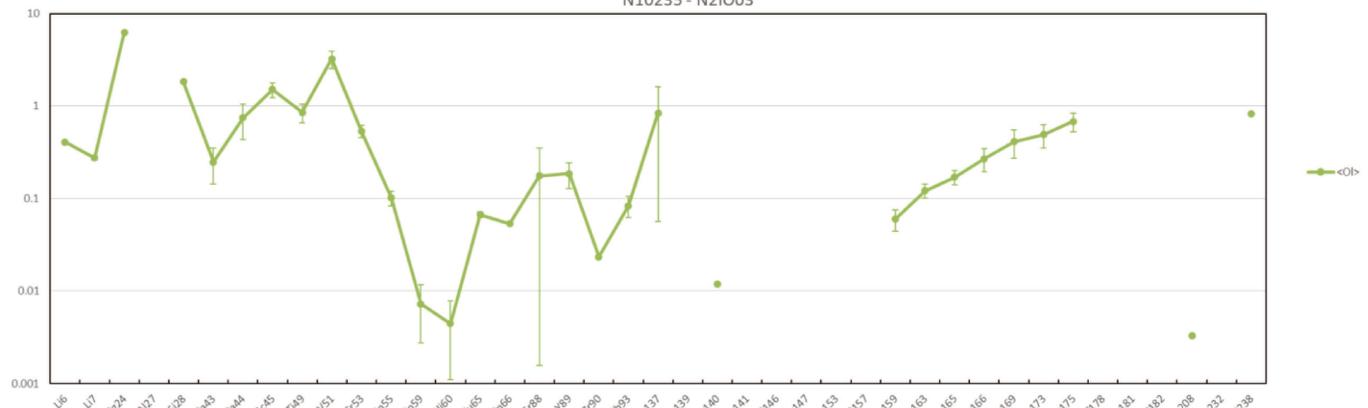
N10235 - N2Ch42



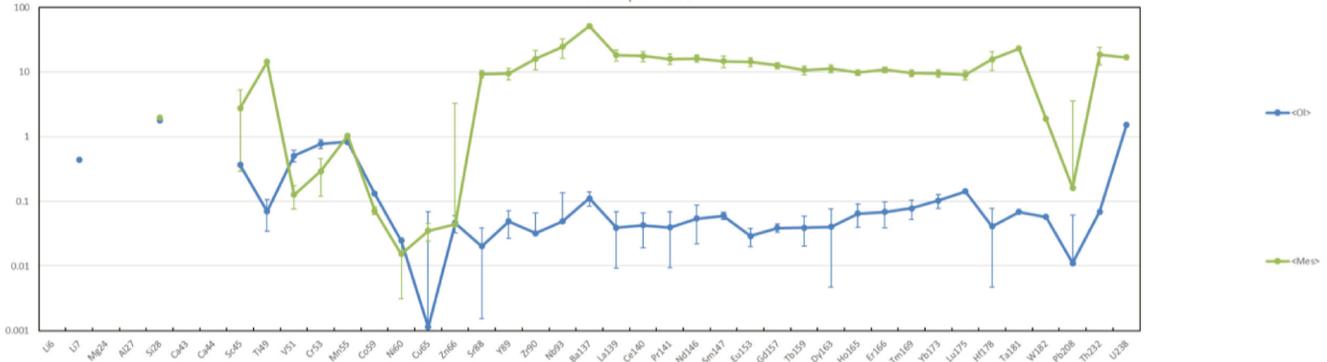
N10235 - N2Ch45



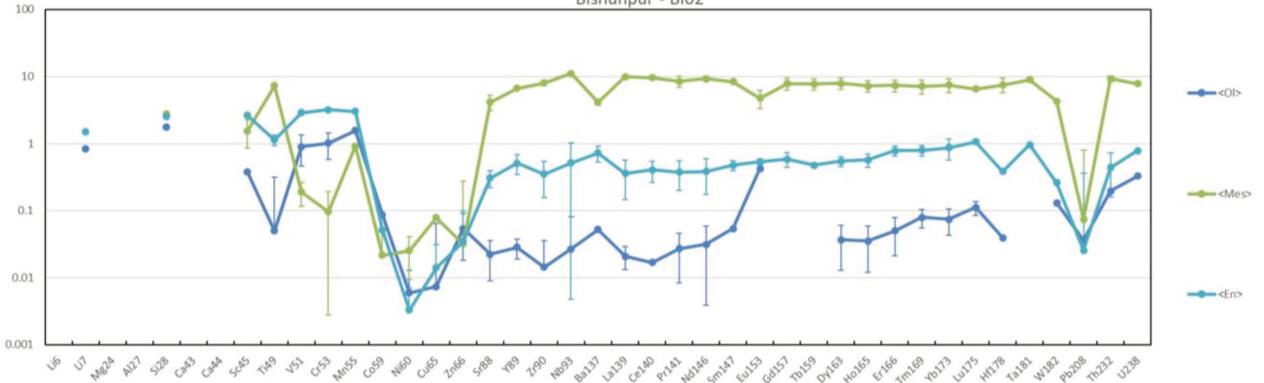
N10235 - N2IO03



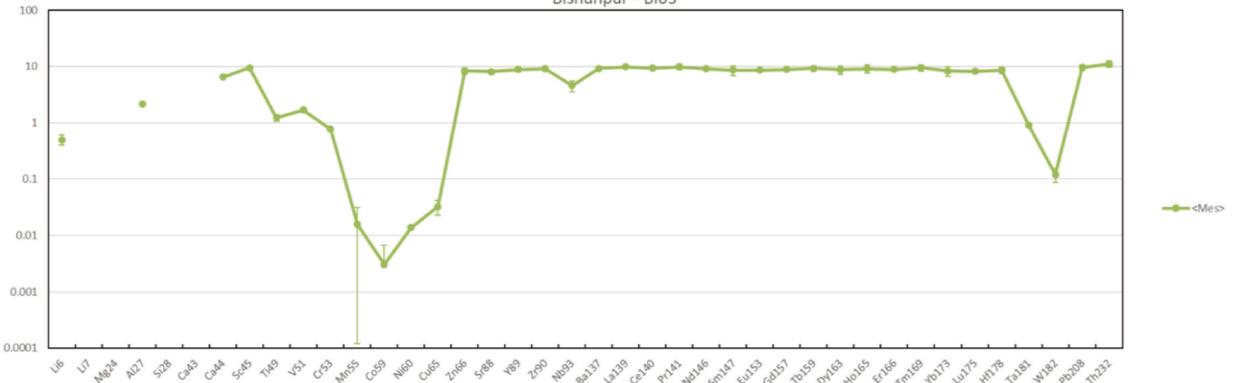
Bishunpur - BI01

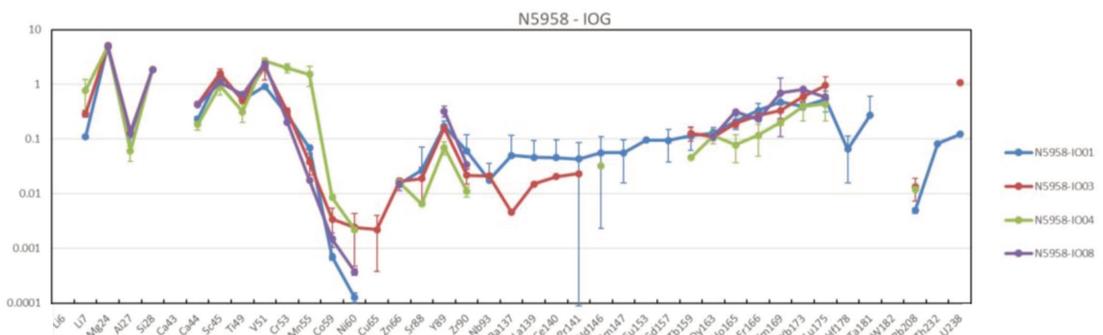
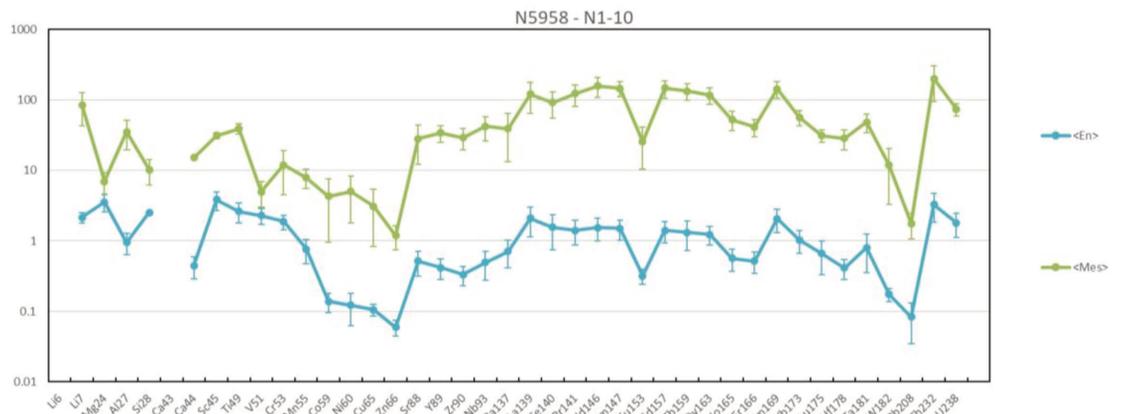
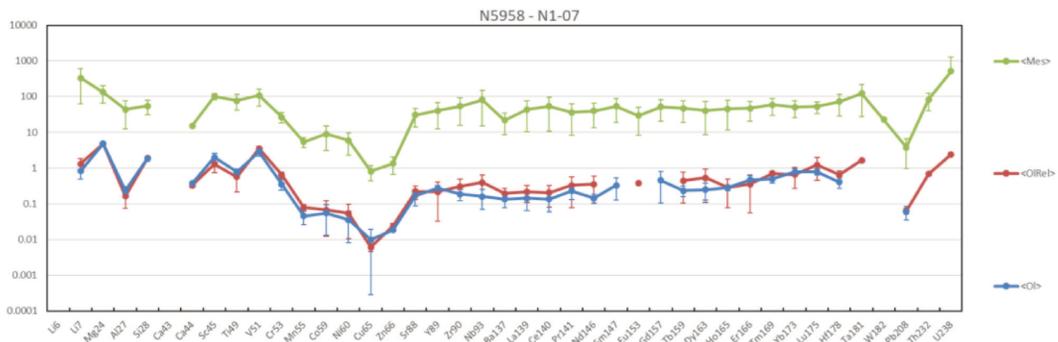
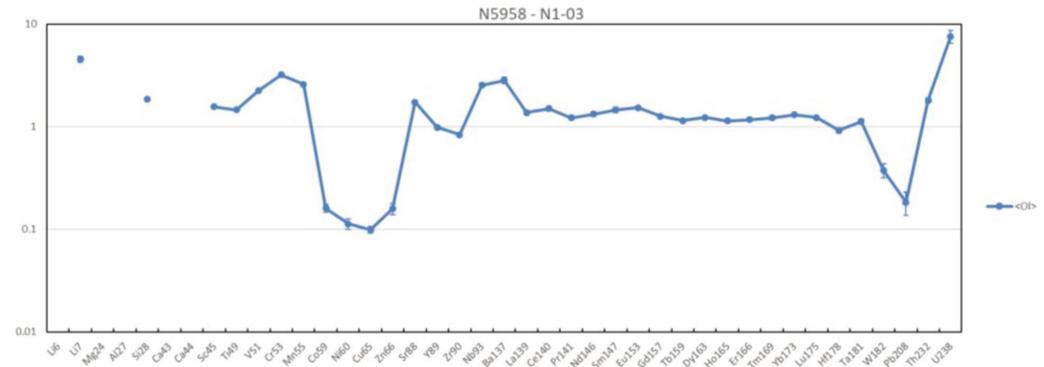
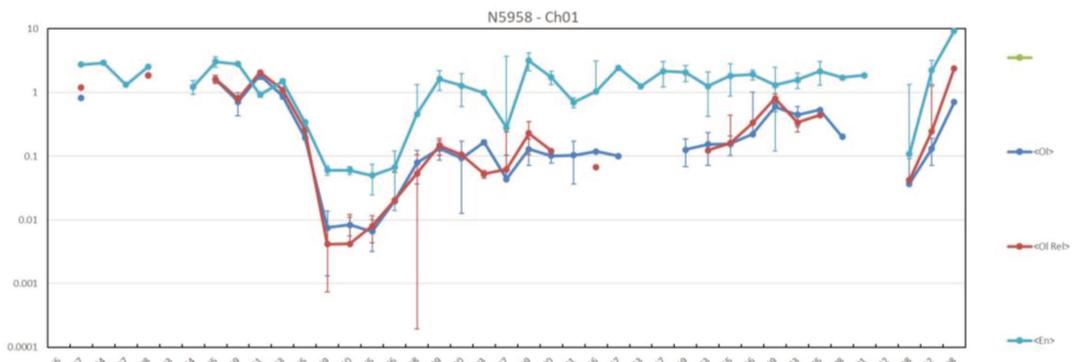


Bishunpur - BI02

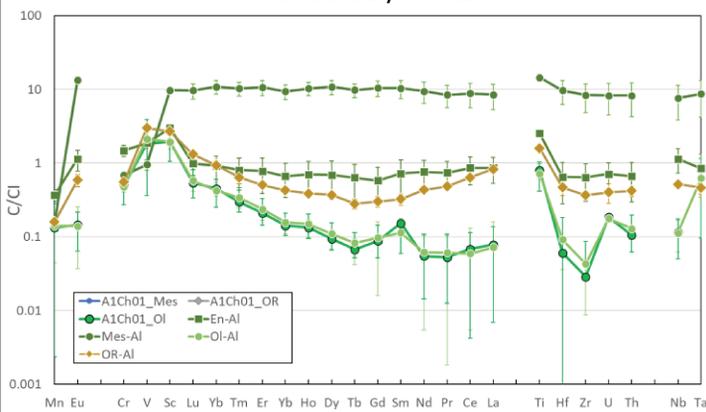


Bishunpur - BI03

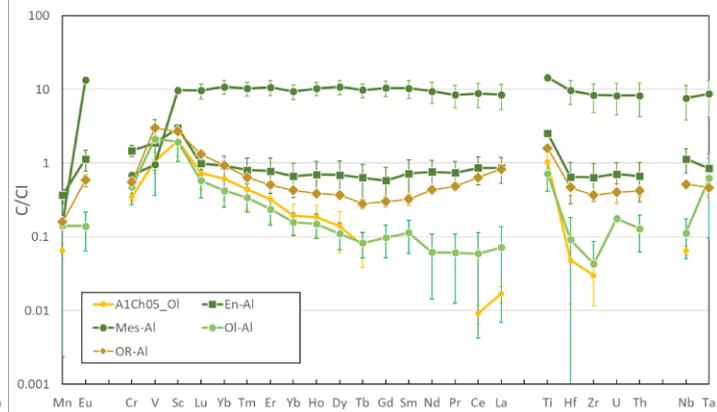




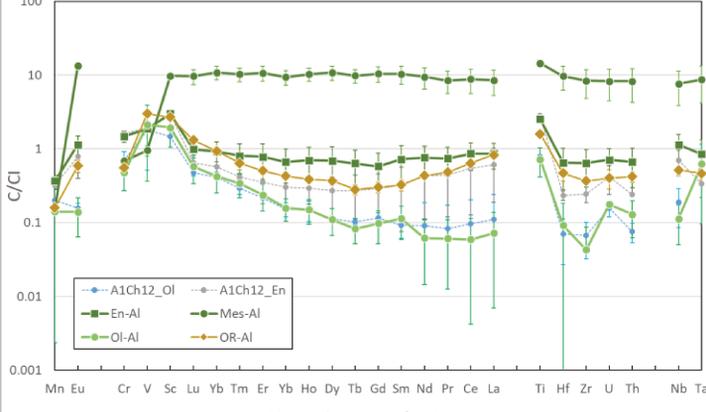
Allende-01 / Ch01



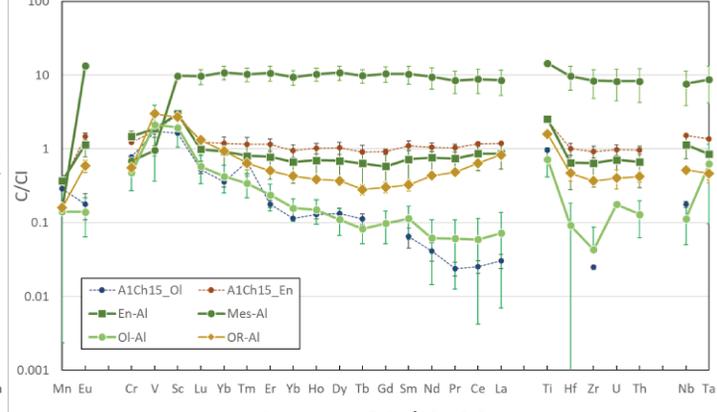
Allende-01 / Ch05



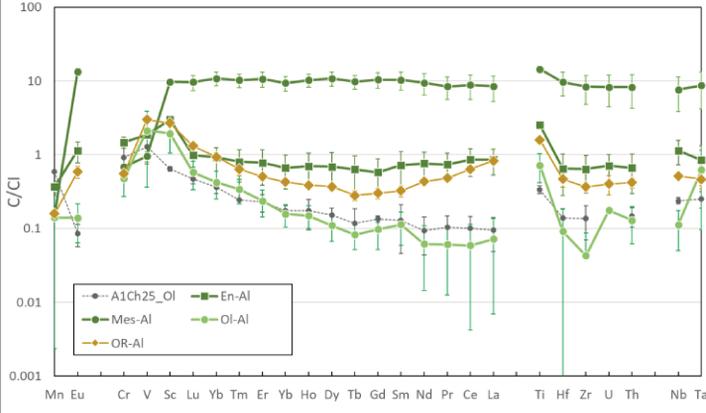
Allende-01 / Ch12



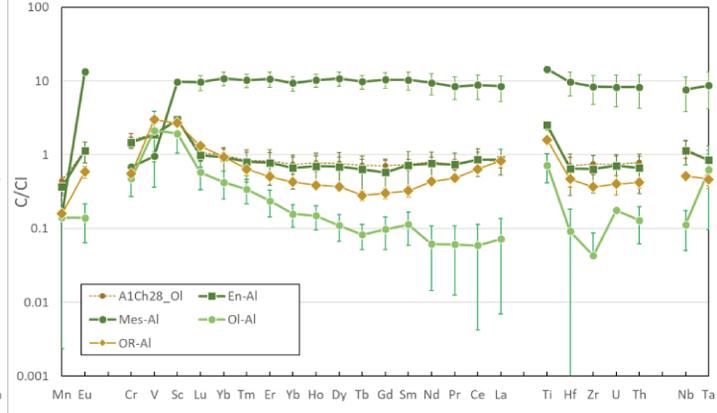
Allende-01 / Ch15



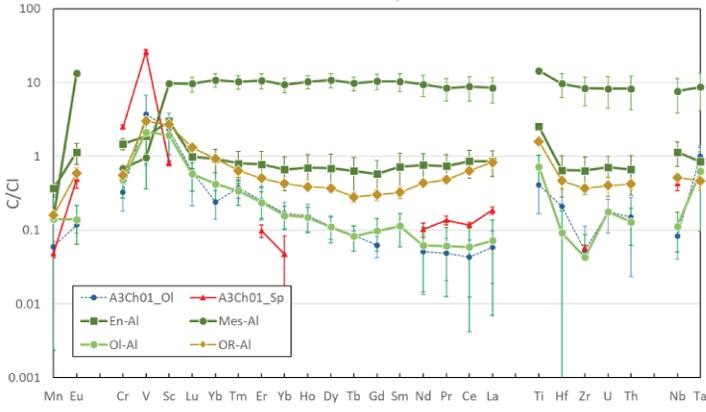
Allende-01 / Ch25



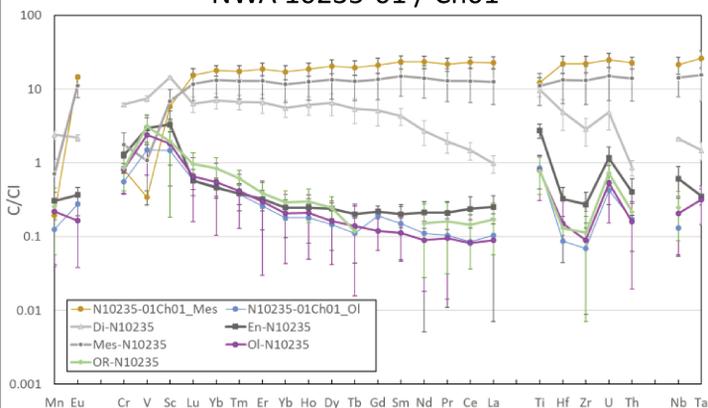
Allende-01 / Ch28



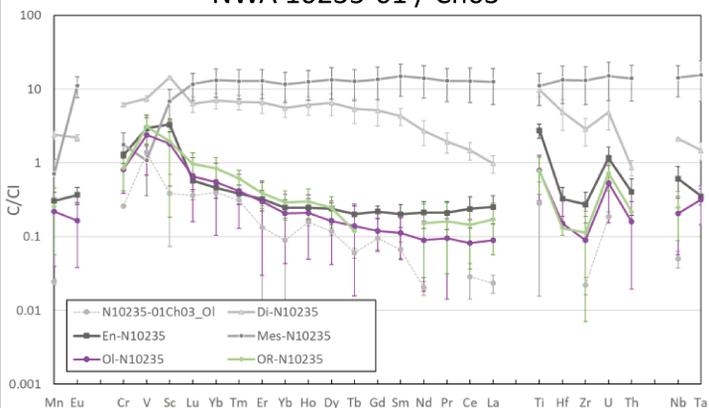
Allende-03 / Ch01



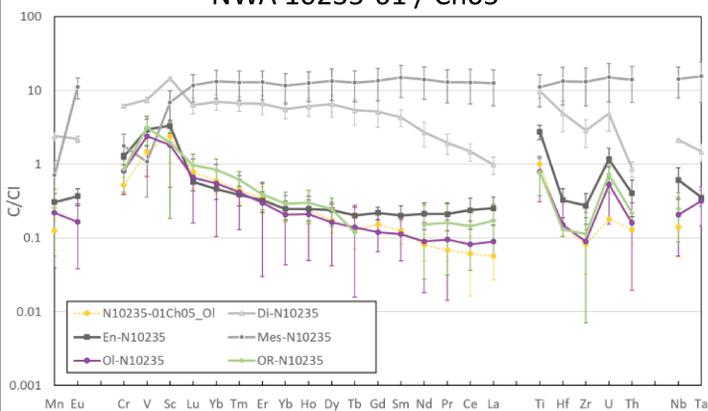
NWA 10235-01 / Ch01



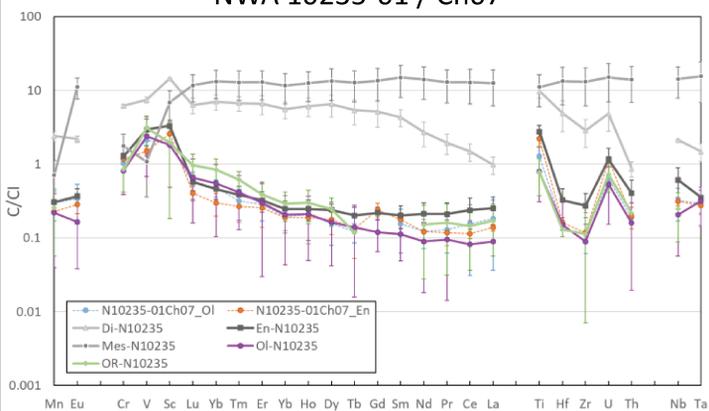
NWA 10235-01 / Ch03



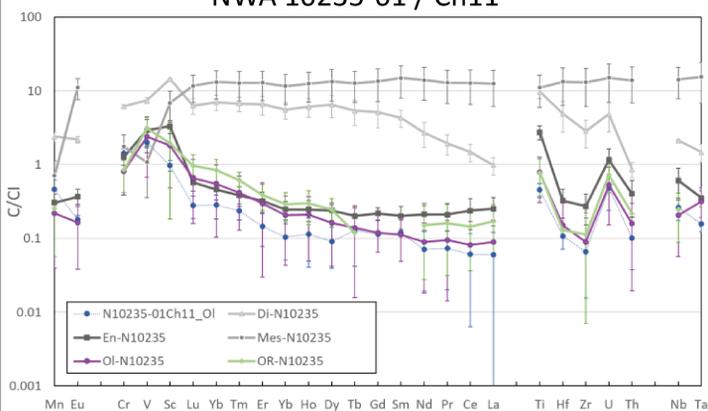
NWA 10235-01 / Ch05



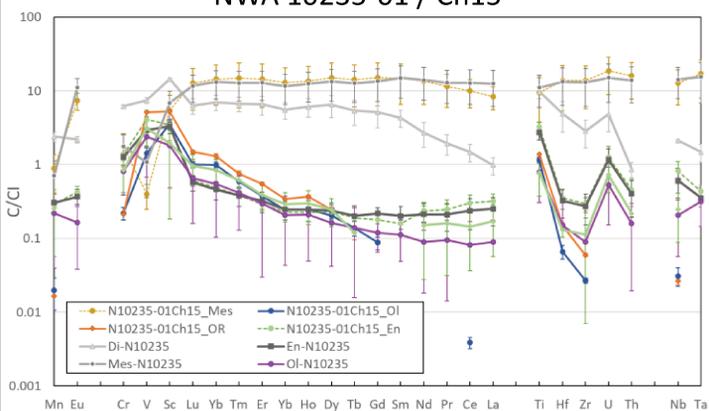
NWA 10235-01 / Ch07



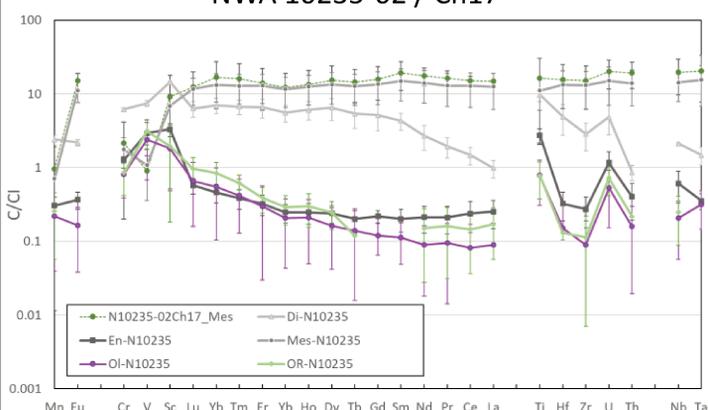
NWA 10235-01 / Ch11



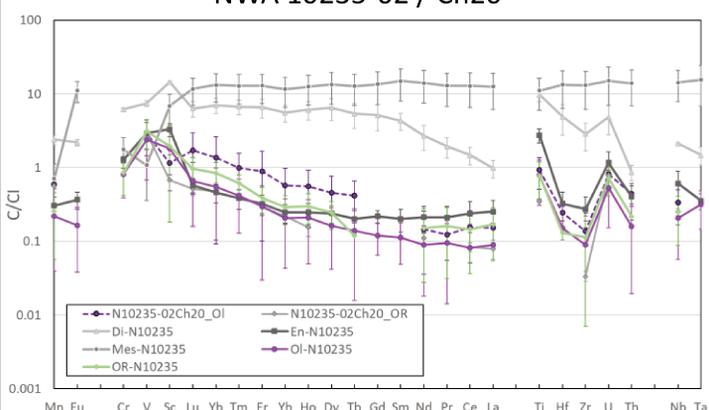
NWA 10235-01 / Ch15



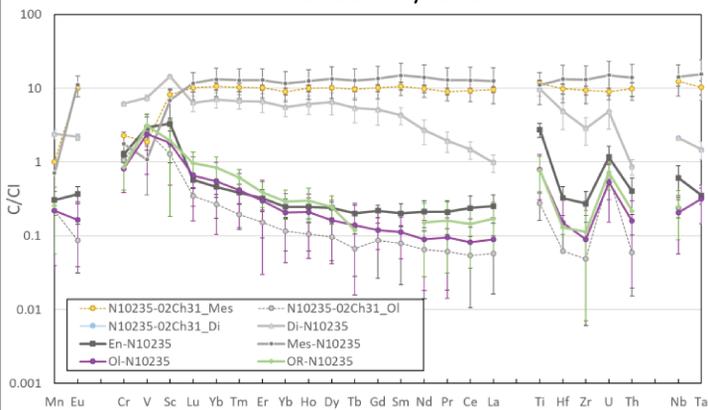
NWA 10235-02 / Ch17



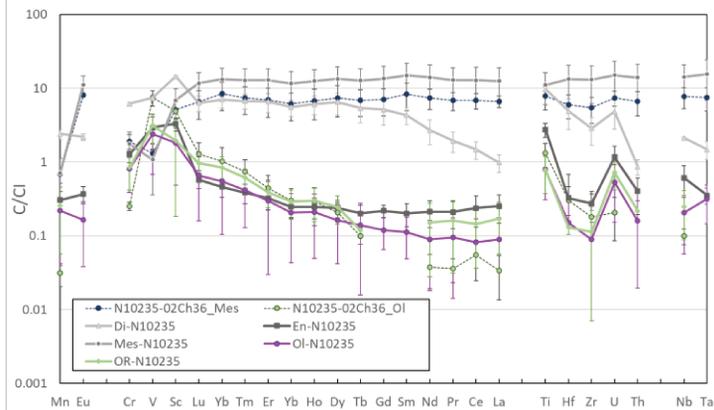
NWA 10235-02 / Ch20



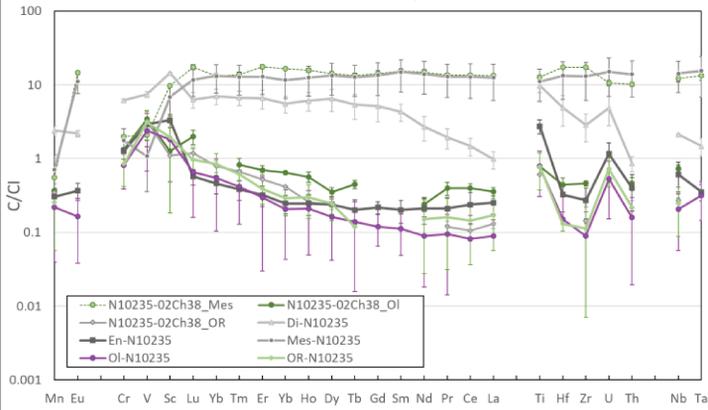
NWA 10235-02 / Ch31



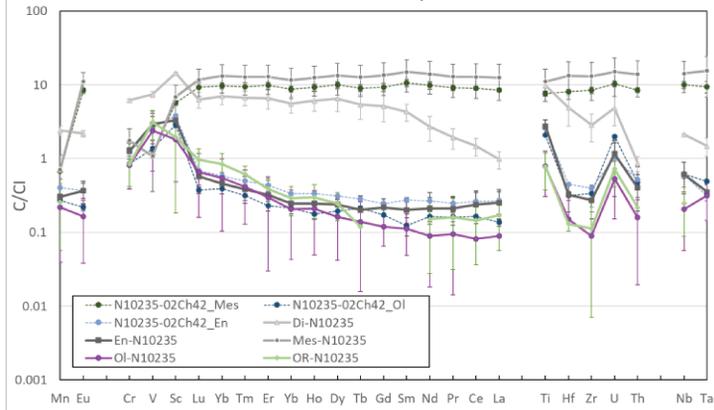
NWA 10235-02 / Ch36



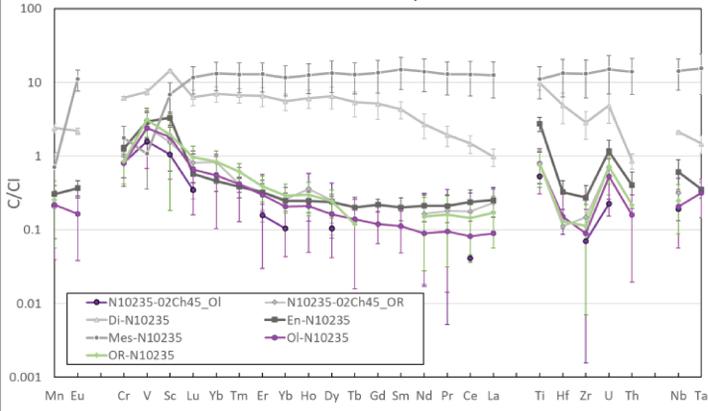
NWA 10235-02 / Ch38



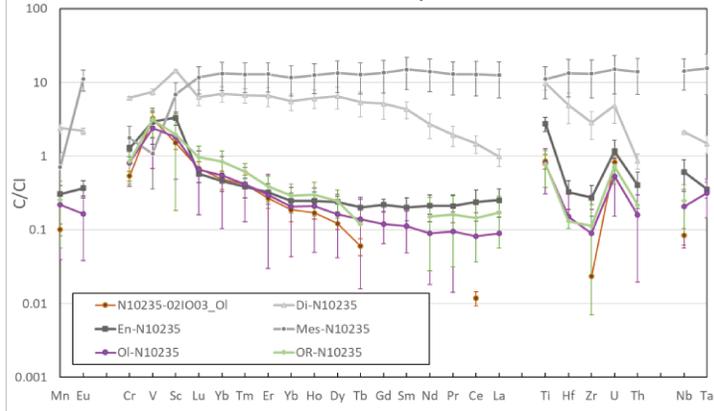
NWA 10235-02 / Ch42



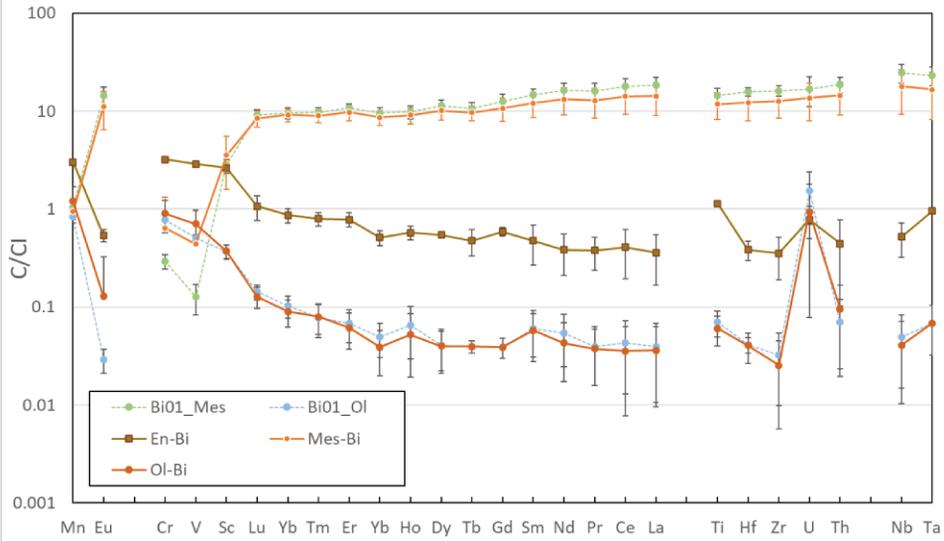
NWA 10235-02 / Ch45



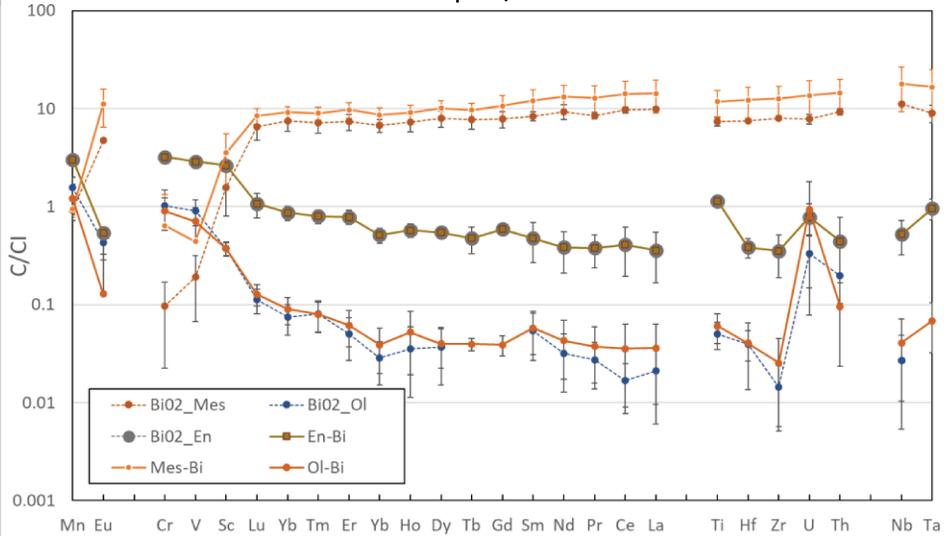
NWA 10235-02 / IO03



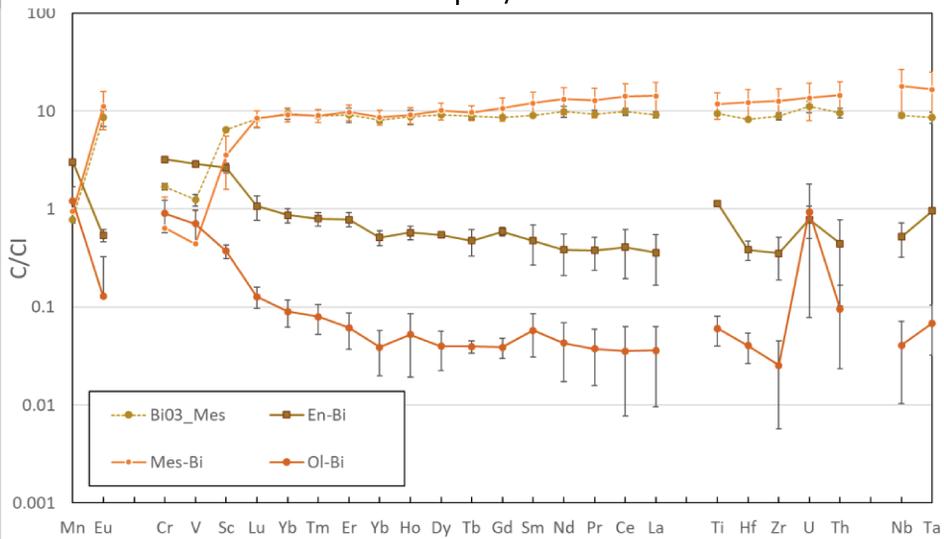
Bishunpur / Bi01



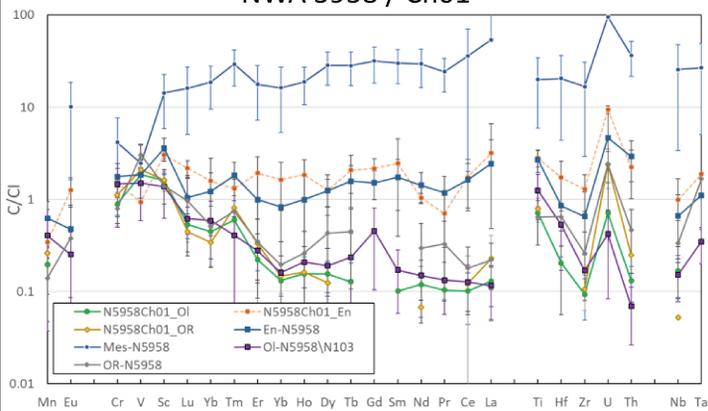
Bishunpur / Bi02



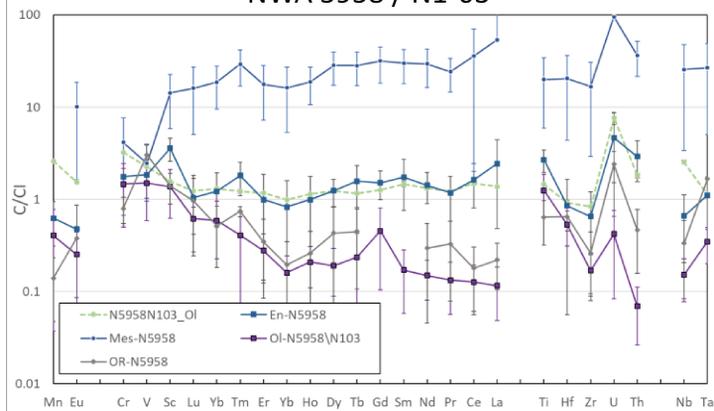
Bishunpur / Bi03



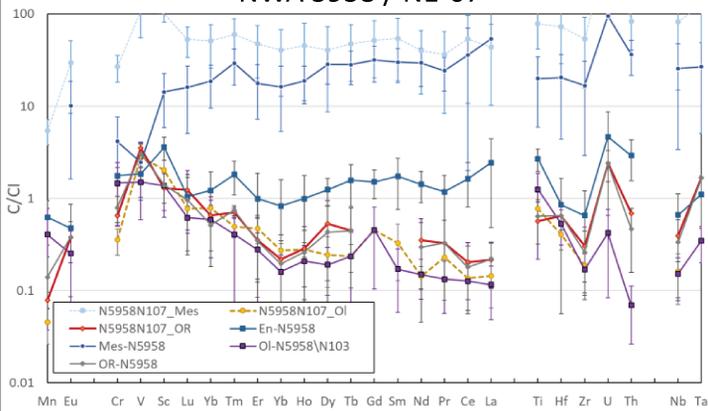
NWA 5958 / Ch01



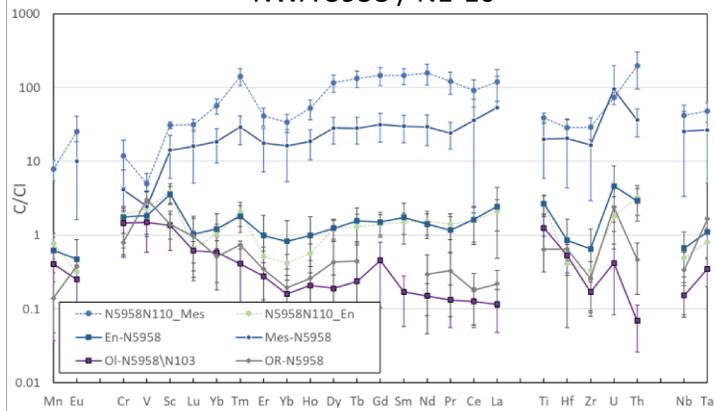
NWA 5958 / N1-03



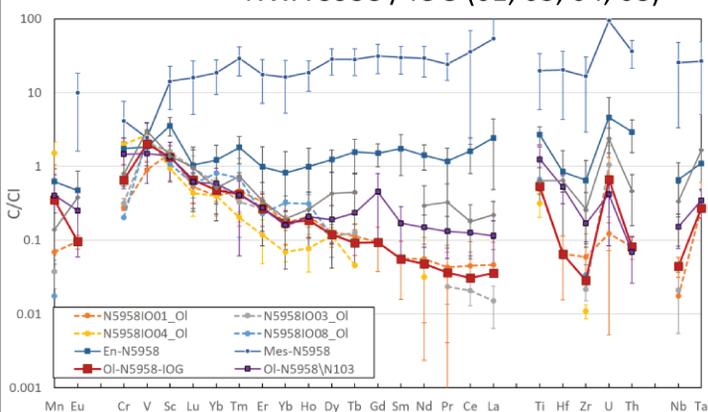
NWA 5958 / N1-07



NWA 5958 / N1-10



NWA 5958 / IOG (01, 03, 04, 08)



Annexe D : Tables des coefficients de partages
minéral/liquide dans les chondres étudiés

| Chondre | A1Ch01 | | | | A1Ch05 | | A1Ch12 | | | | A1Ch15 | | | | A1Ch25 | |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-----------|-------|-----------|-----------|--------|-------|-----------|-----------|--------|-------|-----------|-------|
| Mx | Ol | OR | | | Ol | | Ol | En | | | Ol | En | | | Ol | |
| Commentaire | Kd | Kd | | | Kd Fictif | | Kd Fictif | Kd Fictif | | | Kd Fictif | Kd Fictif | | | Kd Fictif | |
| Li | 3.769 | 2.402 | 1.335 | 0.542 | 2.260 | 2.176 | 5.082 | 2.980 | 20.918 | 9.368 | 6.325 | 2.481 | 20.731 | 7.773 | 6.640 | 3.569 |
| Mg | 8.210 | 1.401 | 7.550 | 1.046 | 9.886 | 1.428 | 8.827 | 1.266 | 5.488 | 1.031 | 9.157 | 1.611 | 4.484 | 0.775 | 7.677 | 1.255 |
| Al* | 0.007 | 0.002 | 0.011 | 0.000 | 0.007 | 0.000 | 0.005 | 0.001 | 0.046 | 0.002 | 0.006 | 0.001 | 0.029 | 0.001 | 0.002 | 0.001 |
| Si | 0.786 | 0.039 | 0.790 | 0.046 | 0.789 | 0.036 | 0.776 | 0.036 | 1.099 | 0.050 | 0.789 | 0.071 | 1.101 | 0.054 | 0.782 | 0.036 |
| Ca | 0.020 | 0.002 | 0.020 | 0.001 | 0.028 | 0.005 | 0.015 | 0.000 | 0.041 | 0.000 | 0.022 | 0.002 | 0.065 | 0.011 | 0.007 | 0.001 |
| Sc | 0.198 | 0.056 | 0.275 | 0.027 | 0.206 | 0.095 | 0.150 | 0.018 | 0.308 | 0.029 | 0.168 | 0.019 | 0.298 | 0.024 | 0.066 | 0.009 |
| Ti | 0.055 | 0.018 | 0.110 | 0.015 | 0.072 | 0.031 | 0.054 | 0.009 | 0.195 | 0.023 | 0.066 | 0.010 | 0.166 | 0.028 | 0.023 | 0.005 |
| V | 1.925 | 1.091 | 3.151 | 0.535 | 1.113 | 0.522 | 1.867 | 1.617 | 2.025 | 0.378 | 1.793 | 0.580 | 1.837 | 0.311 | 1.337 | 0.757 |
| Cr | 0.714 | 0.196 | 0.808 | 0.094 | 0.505 | 0.105 | 1.022 | 0.408 | 2.355 | 0.320 | 1.130 | 0.138 | 1.780 | 0.200 | 1.344 | 0.838 |
| Mn | 0.872 | 0.687 | 1.043 | 0.139 | 0.428 | 0.153 | 1.307 | 0.257 | 2.116 | 0.469 | 1.886 | 0.312 | 2.191 | 0.271 | 3.874 | 0.531 |
| Co | 1.435 | 1.960 | 2.476 | 1.648 | 0.340 | 0.540 | 1.935 | 1.763 | 3.026 | 2.717 | 1.251 | 0.816 | 2.735 | 3.052 | 1.025 | 1.001 |
| Ni | 1.161 | 3.264 | 1.585 | 1.342 | 0.294 | 0.651 | 2.389 | 4.947 | 2.850 | 5.231 | 0.783 | 0.702 | 1.301 | 1.811 | 0.842 | 1.056 |
| Cu | 4.629 | 0.888 | 4.506 | 0.667 | 4.788 | 0.661 | 4.615 | 1.256 | 2.769 | 0.363 | 4.444 | 0.801 | 3.321 | 0.829 | 3.502 | 0.442 |
| Zn | 1.825 | 0.840 | 2.374 | 0.901 | 1.930 | 0.767 | 2.032 | 1.126 | 2.466 | 0.985 | 2.001 | 0.801 | 3.714 | 2.450 | 1.823 | 0.679 |
| Sr | 0.001 | 0.001 | 0.039 | 0.007 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.023 | 0.005 | 0.007 | 0.003 | 0.056 | 0.015 | 0.006 | 0.001 |
| Y | 0.015 | 0.007 | 0.046 | 0.011 | 0.020 | 0.013 | 0.016 | 0.007 | 0.032 | 0.021 | 0.012 | 0.003 | 0.101 | 0.041 | 0.019 | 0.007 |
| Zr | 0.003 | 0.004 | 0.044 | 0.024 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.008 | 0.029 | 0.019 | 0.003 | 0.001 | 0.109 | 0.066 | 0.016 | 0.015 |
| Nb | 0.015 | 0.014 | 0.068 | 0.040 | 0.008 | 0.005 | 0.025 | 0.026 | 0.091 | 0.080 | 0.023 | 0.014 | 0.198 | 0.101 | 0.031 | 0.018 |
| Ba | 0.009 | 0.009 | 0.354 | 0.126 | 0.005 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.323 | 0.163 | 0.006 | 0.004 | 0.527 | 0.248 | 0.015 | 0.020 |
| La | 0.009 | 0.013 | 0.098 | 0.041 | 0.002 | 0.001 | 0.013 | 0.020 | 0.072 | 0.076 | 0.004 | 0.002 | 0.140 | 0.058 | 0.011 | 0.010 |
| Ce | 0.008 | 0.010 | 0.073 | 0.029 | 0.001 | 0.001 | 0.011 | 0.016 | 0.062 | 0.070 | 0.003 | 0.002 | 0.133 | 0.057 | 0.012 | 0.009 |
| Pr | 0.006 | 0.008 | 0.057 | 0.022 | | | 0.010 | 0.014 | 0.053 | 0.057 | 0.003 | 0.002 | 0.122 | 0.056 | 0.012 | 0.009 |
| Nd | 0.006 | 0.007 | 0.046 | 0.019 | | | 0.010 | 0.013 | 0.046 | 0.048 | 0.004 | 0.003 | 0.112 | 0.052 | 0.010 | 0.008 |
| Sm | 0.015 | 0.006 | 0.031 | 0.014 | | | 0.009 | 0.005 | 0.031 | 0.032 | 0.006 | 0.004 | 0.107 | 0.045 | 0.012 | 0.011 |
| Eu | 0.011 | 0.009 | 0.044 | 0.014 | | | 0.012 | 0.003 | 0.060 | 0.037 | 0.013 | 0.007 | 0.111 | 0.026 | 0.006 | 0.003 |
| Gd | 0.008 | 0.009 | 0.029 | 0.012 | | | 0.011 | 0.005 | 0.028 | 0.023 | | | 0.087 | 0.028 | 0.013 | 0.004 |
| Tb | 0.007 | 0.004 | 0.029 | 0.011 | 0.008 | 0.006 | 0.010 | 0.003 | 0.028 | 0.023 | 0.011 | 0.004 | 0.093 | 0.042 | 0.012 | 0.009 |
| Dy | 0.009 | 0.005 | 0.034 | 0.011 | 0.013 | 0.010 | 0.010 | 0.003 | 0.025 | 0.019 | 0.012 | 0.005 | 0.095 | 0.039 | 0.014 | 0.007 |
| Ho | 0.013 | 0.006 | 0.037 | 0.010 | 0.018 | 0.012 | 0.014 | 0.007 | 0.029 | 0.017 | 0.012 | 0.004 | 0.099 | 0.036 | 0.017 | 0.011 |
| Er | 0.020 | 0.009 | 0.047 | 0.014 | 0.030 | 0.023 | 0.020 | 0.005 | 0.033 | 0.023 | 0.017 | 0.006 | 0.107 | 0.044 | 0.021 | 0.011 |
| Tm | 0.029 | 0.011 | 0.062 | 0.024 | 0.043 | 0.029 | 0.029 | 0.011 | 0.040 | 0.012 | 0.065 | 0.019 | 0.112 | 0.051 | 0.024 | 0.006 |
| Yb | 0.041 | 0.017 | 0.086 | 0.031 | 0.056 | 0.039 | 0.038 | 0.011 | 0.053 | 0.020 | 0.033 | 0.012 | 0.110 | 0.047 | 0.033 | 0.013 |
| Lu | 0.056 | 0.026 | 0.136 | 0.045 | 0.076 | 0.049 | 0.050 | 0.017 | 0.067 | 0.026 | 0.054 | 0.018 | 0.129 | 0.046 | 0.048 | 0.018 |
| Hf | 0.006 | 0.005 | 0.049 | 0.028 | 0.005 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.024 | 0.012 | 0.000 | | 0.104 | 0.057 | 0.014 | 0.010 |
| Ta | | | 0.053 | 0.041 | | | | | 0.038 | 0.033 | 0.000 | | 0.156 | 0.080 | 0.029 | 0.022 |
| W | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0.035 | 0.012 | 0.065 | 0.022 | | | 0.086 | 0.020 | 0.118 | 0.020 | 0.033 | 0.018 | 0.242 | 0.093 | | |
| Th | 0.013 | 0.007 | 0.051 | 0.032 | | | 0.009 | 0.007 | 0.029 | 0.044 | 0.000 | | 0.117 | 0.071 | 0.018 | 0.014 |
| U | 0.022 | 0.012 | 0.049 | 0.037 | | | 0.019 | 0.013 | 0.050 | 0.044 | 0.000 | | 0.118 | 0.074 | | |

| Chondre | A1Ch28 | | A13Ch01 | | | | N10235-01-Ch01 | | N10235-01-Ch03 | | N10235-01-Ch05 | | N10235-01-Ch07 | | | |
|-------------|-----------|-------|-----------|-----------|--------|--------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-------|-------|-------|
| Mx | Ol | | Ol | Sp | | | Ol | Ol | | Ol | | Ol | En | | | |
| Commentaire | Kd Fictif | | Kd Fictif | Kd Fictif | | | Kd | Kd Fictif | | Kd Fictif | | Kd Fictif | Kd Fictif | | | |
| Li | 20.706 | 9.257 | 2.956 | 1.989 | | | 0.621 | 0.618 | 0.117 | 0.290 | 0.150 | 0.294 | 0.509 | 0.866 | 0.749 | 1.192 |
| Mg | 5.000 | 1.280 | 10.611 | 1.893 | 1.990 | 0.249 | 4.560 | 0.937 | 2.829 | 2.051 | 2.616 | 1.960 | 2.237 | 2.410 | 1.787 | 1.299 |
| Al* | 0.039 | 0.010 | 0.006 | 0.005 | 3.109 | 0.012 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.017 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.043 | 0.015 |
| Si | 1.099 | 0.053 | 0.789 | 0.036 | 0.067 | 0.020 | 0.766 | 0.016 | 0.712 | 0.227 | 0.715 | 0.231 | 0.721 | 0.230 | 1.003 | 0.320 |
| Ca | 0.072 | 0.012 | 0.016 | 0.006 | 0.005 | 0.007 | 0.033 | 0.014 | 0.023 | 0.018 | 0.035 | 0.017 | 0.050 | 0.029 | 0.058 | 0.024 |
| Sc | 0.316 | 0.029 | 0.241 | 0.168 | 0.082 | 0.010 | 0.251 | 0.126 | 0.057 | 0.071 | 0.349 | 0.350 | 0.273 | 0.146 | 0.377 | 0.274 |
| Ti | 0.161 | 0.026 | 0.028 | 0.020 | 0.167 | 0.030 | 0.069 | 0.044 | 0.025 | 0.036 | 0.090 | 0.065 | 0.115 | 0.093 | 0.198 | 0.138 |
| V | 2.016 | 0.366 | 3.930 | 3.751 | 27.302 | 6.546 | 4.388 | 2.143 | 1.258 | 1.111 | 1.350 | 1.495 | 1.955 | 2.085 | 1.371 | 1.038 |
| Cr | 2.316 | 0.725 | 0.473 | 0.259 | 3.631 | 0.610 | 0.683 | 0.294 | 0.147 | 0.066 | 0.298 | 0.208 | 0.585 | 0.379 | 0.667 | 0.309 |
| Mn | 2.900 | 0.739 | 0.389 | 0.115 | 0.315 | 0.076 | 0.647 | 0.512 | 0.035 | 0.024 | 0.176 | 0.184 | 0.423 | 0.433 | 0.323 | 0.205 |
| Co | 1.773 | 2.279 | 1.015 | 1.092 | 2.057 | 1.353 | 0.297 | 0.371 | 0.013 | 0.040 | 0.004 | 0.011 | 0.060 | 0.190 | 0.073 | 0.233 |
| Ni | 1.763 | 2.531 | 0.873 | 1.332 | 0.547 | 0.744 | 0.372 | 0.537 | 0.021 | 0.074 | 0.001 | 0.005 | 0.036 | 0.121 | 0.061 | 0.214 |
| Cu | 3.033 | 0.884 | 6.454 | 3.323 | 2.516 | 0.510 | 1.654 | 0.923 | 0.069 | 0.195 | 0.060 | 0.167 | 0.099 | 0.298 | 0.132 | 0.421 |
| Zn | 2.028 | 0.749 | 2.316 | 1.336 | 12.739 | 17.808 | 1.716 | 0.617 | 0.565 | 0.991 | 0.538 | 0.992 | 0.681 | 1.426 | 0.619 | 1.199 |
| Sr | 0.020 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.001 | 0.012 | 0.012 | 0.018 | 0.018 | 0.008 | 0.013 | 0.038 | 0.033 | 0.035 | 0.029 |
| Y | 0.079 | 0.037 | 0.018 | 0.011 | 0.005 | 0.005 | 0.011 | 0.007 | 0.008 | 0.010 | 0.021 | 0.015 | 0.017 | 0.013 | 0.016 | 0.013 |
| Zr | 0.090 | 0.064 | 0.006 | 0.010 | 0.007 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.009 | 0.006 |
| Nb | 0.159 | 0.122 | 0.011 | 0.011 | 0.056 | 0.039 | 0.006 | 0.005 | 0.004 | 0.002 | 0.010 | 0.010 | 0.022 | 0.021 | 0.022 | 0.012 |
| Ba | 0.445 | 0.150 | 0.006 | 0.005 | | | 0.004 | 0.007 | 0.003 | 0.007 | 0.010 | 0.037 | 0.012 | 0.029 | 0.012 | 0.024 |
| La | 0.094 | 0.051 | 0.007 | 0.007 | 0.022 | 0.011 | 0.005 | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.015 | 0.019 | 0.011 | 0.007 |
| Ce | 0.099 | 0.060 | 0.005 | 0.005 | 0.013 | 0.006 | 0.004 | 0.006 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.006 | 0.012 | 0.016 | 0.009 | 0.006 |
| Pr | 0.088 | 0.044 | 0.006 | 0.005 | 0.016 | 0.008 | 0.005 | 0.005 | | | 0.005 | 0.004 | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.007 |
| Nd | 0.085 | 0.041 | 0.005 | 0.006 | 0.011 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.005 | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.007 |
| Sm | 0.072 | 0.031 | | | | | 0.006 | 0.006 | 0.005 | 0.003 | 0.008 | 0.007 | 0.010 | 0.011 | 0.012 | 0.008 |
| Eu | 0.087 | 0.017 | 0.009 | 0.003 | 0.037 | 0.014 | 0.019 | 0.007 | | | | | 0.031 | 0.027 | 0.026 | 0.014 |
| Gd | 0.067 | 0.029 | 0.006 | 0.003 | | | 0.009 | 0.002 | 0.007 | 0.006 | 0.011 | 0.005 | | | 0.018 | 0.012 |
| Tb | 0.073 | 0.029 | 0.009 | 0.003 | | | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.007 | 0.010 | 0.011 |
| Dy | 0.071 | 0.031 | 0.010 | 0.006 | | | 0.007 | 0.005 | 0.009 | 0.005 | 0.013 | 0.010 | 0.012 | 0.011 | 0.013 | 0.011 |
| Ho | 0.076 | 0.033 | 0.015 | 0.009 | | | 0.010 | 0.007 | 0.013 | 0.007 | 0.019 | 0.015 | 0.017 | 0.016 | 0.015 | 0.015 |
| Er | 0.077 | 0.040 | 0.024 | 0.016 | 0.009 | 0.004 | 0.014 | 0.010 | 0.010 | 0.014 | 0.027 | 0.022 | 0.022 | 0.018 | 0.020 | 0.018 |
| Tm | 0.082 | 0.042 | 0.037 | 0.019 | | | 0.022 | 0.013 | 0.024 | 0.013 | 0.034 | 0.026 | 0.025 | 0.022 | 0.021 | 0.017 |
| Yb | 0.091 | 0.037 | 0.022 | 0.014 | | | 0.027 | 0.012 | 0.030 | 0.015 | 0.045 | 0.033 | 0.037 | 0.025 | 0.023 | 0.017 |
| Lu | 0.111 | 0.049 | 0.064 | 0.056 | | | 0.038 | 0.024 | 0.031 | 0.017 | 0.067 | 0.055 | 0.048 | 0.038 | 0.035 | 0.022 |
| Hf | 0.074 | 0.047 | 0.022 | 0.032 | | | 0.004 | 0.003 | | | 0.011 | 0.009 | 0.011 | 0.007 | 0.012 | 0.007 |
| Ta | 0.097 | 0.069 | 0.115 | 0.103 | | | | | | | | | 0.019 | 0.016 | 0.018 | 0.015 |
| W | | | | | | | | | | | | | 0.213 | 0.320 | | |
| Pb | 0.161 | 0.035 | 0.281 | 0.248 | 0.154 | 0.042 | 0.055 | 0.060 | 0.045 | 0.035 | 0.051 | 0.042 | 0.157 | 0.181 | 0.240 | 0.281 |
| Th | 0.095 | 0.064 | 0.018 | 0.024 | | | 0.008 | 0.006 | | | 0.009 | 0.008 | 0.013 | 0.008 | 0.014 | 0.012 |
| U | 0.090 | 0.068 | 0.021 | 0.020 | | | 0.017 | 0.010 | 0.012 | 0.009 | 0.012 | 0.006 | 0.042 | 0.027 | 0.076 | 0.073 |

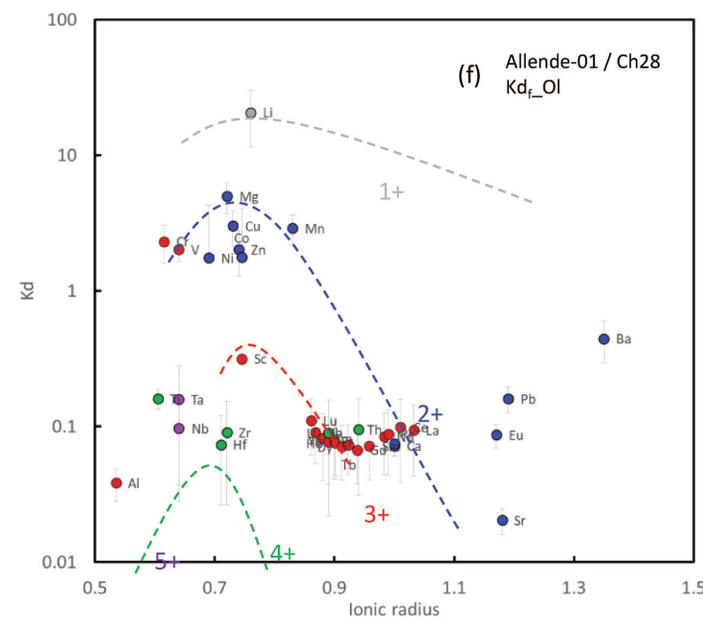
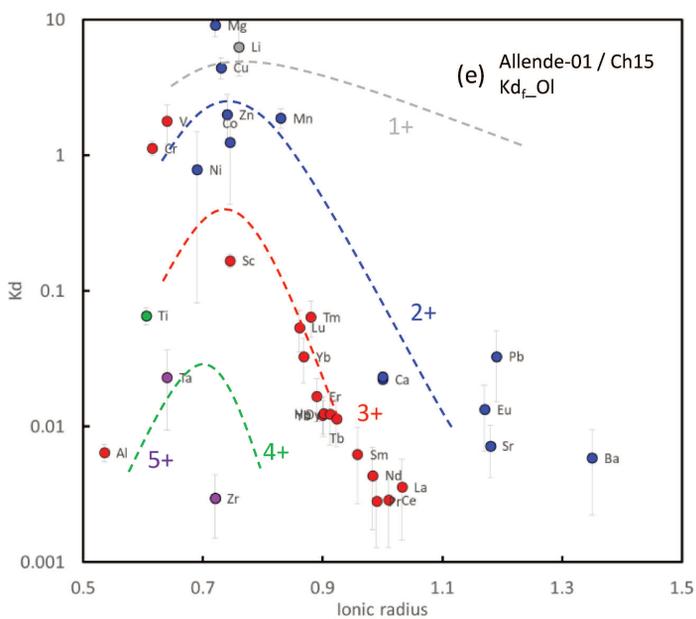
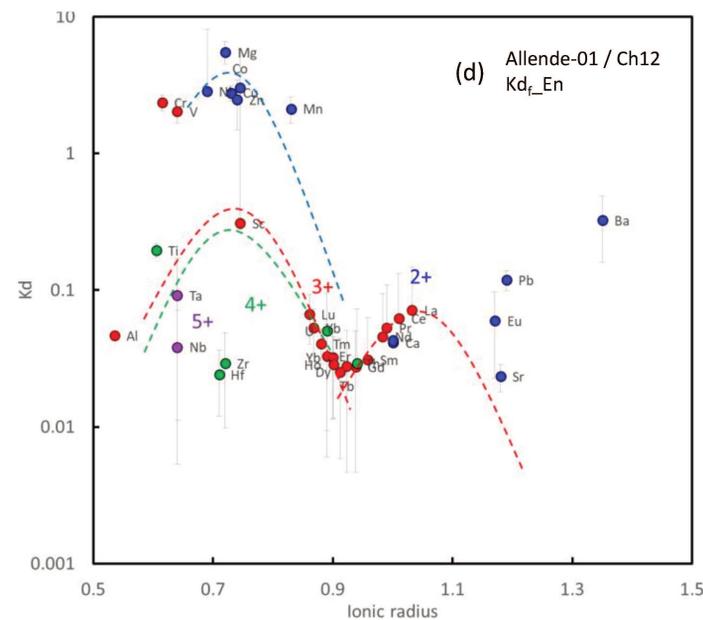
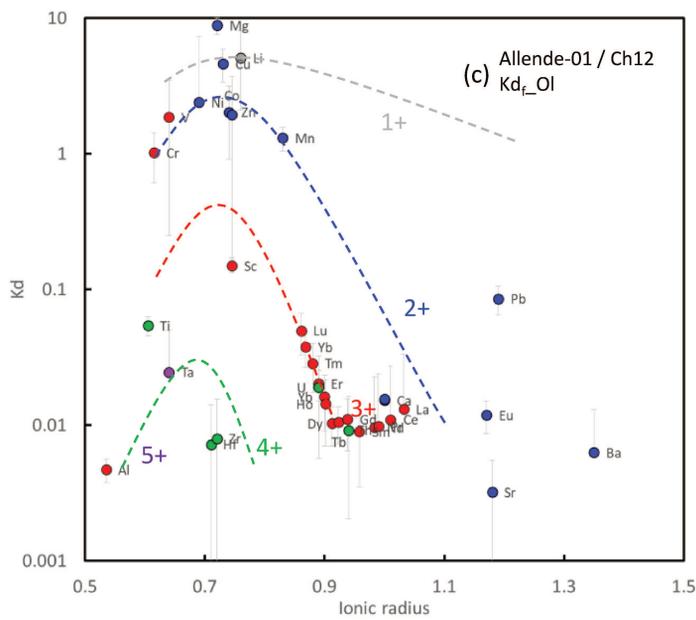
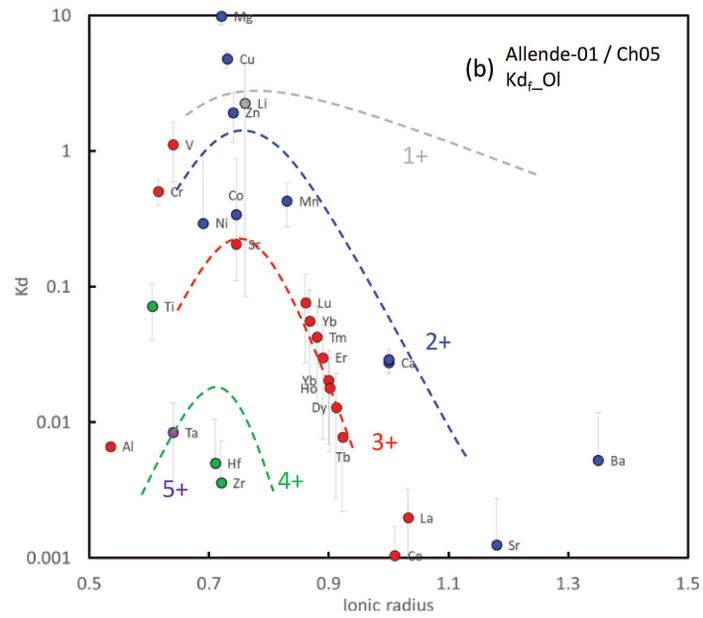
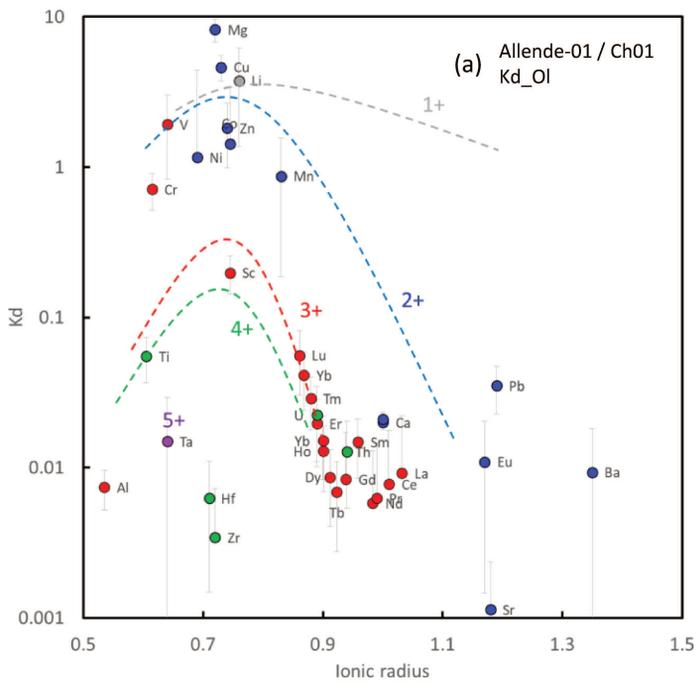
| Chondre | N10235-01-Ch11 | | N10235-01-Ch15 | | | | | | N10235-02-Ch20 | | | | N10235-02-Ch31 | | | |
|-------------|----------------|-------|----------------|-------|--------|-------|--------|-----------|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|--------|--------|
| Mx | OI | | OI | En | | OR | | OI | OR | | | OI | Di | | | |
| Commentaire | Kd Fictif | | Kd | Kd | | Kd | | Kd Fictif | Kd Fictif | | | Kd | Kd | | | |
| Li | 0.347 | 0.686 | 0.019 | 0.024 | 0.177 | 0.178 | 0.031 | 0.036 | 1.092 | 2.447 | 0.496 | 0.879 | 0.977 | 0.802 | 2.440 | 1.860 |
| Mg | 2.609 | 1.901 | 2.664 | 1.696 | 1.634 | 1.074 | 2.601 | 1.540 | 0.483 | 0.350 | 0.471 | 0.349 | 4.348 | 0.617 | 2.291 | 0.524 |
| Al* | 0.006 | 0.002 | 0.016 | 0.002 | 0.047 | 0.013 | 0.020 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.007 | 0.004 | 0.168 | 0.080 |
| Si | 0.719 | 0.230 | 0.900 | 0.379 | 1.264 | 0.532 | 0.903 | 0.390 | 0.716 | 0.230 | 0.710 | 0.246 | 0.803 | 0.023 | 1.079 | 0.031 |
| Ca | 0.031 | 0.029 | 0.058 | 0.003 | 0.055 | 0.018 | 0.059 | 0.001 | 0.022 | 0.016 | 0.017 | 0.005 | 0.071 | 0.044 | 0.911 | 0.261 |
| Sc | 0.142 | 0.087 | 0.653 | 0.513 | 0.641 | 0.485 | 0.979 | 0.607 | 0.167 | 0.126 | 0.099 | 0.048 | 0.157 | 0.060 | 1.759 | 0.291 |
| Ti | 0.041 | 0.028 | 0.122 | 0.084 | 0.344 | 0.258 | 0.148 | 0.090 | 0.084 | 0.077 | 0.032 | 0.016 | 0.024 | 0.012 | 0.835 | 0.246 |
| V | 1.837 | 1.518 | 3.632 | 1.993 | 10.364 | 7.363 | 13.045 | 5.119 | 2.684 | 2.005 | 2.737 | 1.899 | 1.387 | 0.275 | 3.923 | 0.911 |
| Cr | 0.808 | 0.486 | 0.124 | 0.084 | 0.776 | 0.412 | 0.119 | 0.058 | 0.737 | 0.359 | 0.741 | 0.350 | 0.467 | 0.044 | 2.701 | 0.193 |
| Mn | 0.653 | 0.613 | 0.022 | 0.022 | 0.330 | 0.201 | 0.019 | 0.010 | 0.840 | 0.608 | 0.796 | 0.486 | 0.217 | 0.039 | 2.366 | 0.453 |
| Co | 0.014 | 0.049 | 0.000 | 0.001 | 0.017 | 0.023 | 0.000 | 0.000 | 0.048 | 0.156 | 0.050 | 0.128 | 1.632 | 1.253 | 11.247 | 12.829 |
| Ni | 0.004 | 0.015 | 0.000 | 0.000 | 0.017 | 0.026 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.063 | 0.038 | 0.104 | 0.450 | 0.743 | 4.391 | 7.854 |
| Cu | 0.066 | 0.185 | 0.032 | 0.029 | 0.055 | 0.061 | 0.032 | 0.029 | 0.095 | 0.267 | 0.123 | 0.339 | 2.453 | 1.438 | 7.598 | 8.057 |
| Zn | 0.591 | 1.121 | 0.345 | 0.176 | 0.396 | 0.326 | 0.357 | 0.186 | 0.782 | 1.584 | 0.650 | 1.159 | 2.186 | 2.018 | 3.457 | 3.559 |
| Sr | 0.007 | 0.008 | 0.000 | 0.000 | 0.025 | 0.016 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.014 | 0.040 | 0.021 | 0.040 | 0.035 | 0.183 | 0.077 |
| Y | 0.009 | 0.008 | 0.019 | 0.012 | 0.018 | 0.012 | 0.026 | 0.016 | 0.049 | 0.056 | 0.019 | 0.009 | 0.013 | 0.007 | 0.616 | 0.223 |
| Zr | 0.005 | 0.007 | 0.002 | 0.001 | 0.022 | 0.017 | 0.004 | 0.003 | 0.010 | 0.013 | 0.003 | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.305 | 0.167 |
| Nb | 0.018 | 0.014 | 0.002 | 0.002 | 0.064 | 0.053 | 0.002 | 0.001 | 0.023 | 0.022 | 0.018 | 0.010 | 0.020 | 0.008 | 0.173 | 0.027 |
| Ba | 0.007 | 0.019 | 0.002 | 0.002 | 0.064 | 0.052 | | | 0.026 | 0.071 | 0.018 | 0.034 | 0.133 | 0.137 | 0.558 | 0.303 |
| La | 0.005 | 0.007 | | | 0.038 | 0.022 | | | 0.012 | 0.014 | 0.006 | 0.005 | 0.006 | 0.005 | 0.103 | 0.037 |
| Ce | 0.005 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.030 | 0.020 | | | 0.012 | 0.014 | 0.007 | 0.004 | 0.006 | 0.005 | 0.159 | 0.053 |
| Pr | 0.006 | 0.007 | | | 0.022 | 0.018 | | | 0.010 | 0.010 | | | 0.007 | 0.005 | 0.214 | 0.090 |
| Nd | 0.005 | 0.006 | | | 0.017 | 0.014 | | | 0.010 | 0.013 | 0.008 | 0.005 | 0.007 | 0.006 | 0.277 | 0.134 |
| Sm | 0.008 | 0.004 | | | 0.011 | 0.010 | | | | | | | 0.007 | 0.006 | 0.404 | 0.153 |
| Eu | 0.016 | 0.007 | | | 0.058 | 0.026 | | | | | | | 0.009 | 0.006 | 0.218 | 0.032 |
| Gd | 0.008 | 0.004 | 0.006 | 0.005 | 0.012 | 0.008 | | | | | | | 0.009 | 0.007 | 0.510 | 0.255 |
| Tb | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.008 | 0.013 | 0.009 | 0.008 | 0.006 | 0.033 | 0.034 | | | 0.007 | 0.004 | 0.556 | 0.241 |
| Dy | 0.007 | 0.007 | 0.013 | 0.009 | 0.015 | 0.010 | 0.016 | 0.011 | 0.034 | 0.038 | | | 0.009 | 0.006 | 0.641 | 0.250 |
| Ho | 0.009 | 0.010 | 0.018 | 0.011 | 0.017 | 0.011 | 0.027 | 0.017 | 0.045 | 0.048 | 0.012 | 0.009 | 0.011 | 0.006 | 0.611 | 0.234 |
| Er | 0.011 | 0.010 | 0.026 | 0.019 | 0.020 | 0.014 | 0.038 | 0.024 | 0.068 | 0.090 | 0.022 | 0.014 | 0.015 | 0.007 | 0.650 | 0.237 |
| Tm | 0.018 | 0.012 | 0.040 | 0.031 | 0.026 | 0.018 | 0.051 | 0.035 | 0.077 | 0.079 | | | 0.019 | 0.009 | 0.648 | 0.225 |
| Yb | 0.022 | 0.017 | 0.069 | 0.045 | 0.034 | 0.021 | 0.091 | 0.058 | 0.103 | 0.138 | 0.036 | 0.026 | 0.025 | 0.012 | 0.657 | 0.227 |
| Lu | 0.024 | 0.018 | 0.079 | 0.053 | 0.048 | 0.035 | 0.117 | 0.073 | 0.146 | 0.166 | 0.044 | 0.027 | 0.034 | 0.014 | 0.625 | 0.220 |
| Hf | 0.008 | 0.007 | 0.005 | 0.004 | 0.026 | 0.023 | 0.011 | 0.008 | 0.018 | 0.014 | | | 0.006 | 0.008 | 0.500 | 0.298 |
| Ta | 0.010 | 0.008 | | | 0.025 | 0.018 | | | | | | | | | 0.143 | 0.068 |
| W | | | | | 0.479 | 0.249 | | | 0.683 | 0.649 | | | 0.107 | 0.087 | 1.968 | 1.020 |
| Pb | 0.060 | 0.081 | | | 0.092 | 0.080 | | | 0.132 | 0.128 | 0.102 | 0.099 | 0.069 | 0.058 | 1.021 | 0.357 |
| Th | 0.007 | 0.008 | | | 0.029 | 0.026 | | | 0.032 | 0.025 | | | 0.006 | 0.006 | 0.088 | 0.039 |
| U | 0.032 | 0.033 | | | 0.068 | 0.063 | | | 0.054 | 0.033 | 0.052 | 0.046 | 0.070 | 0.044 | 0.538 | 0.286 |

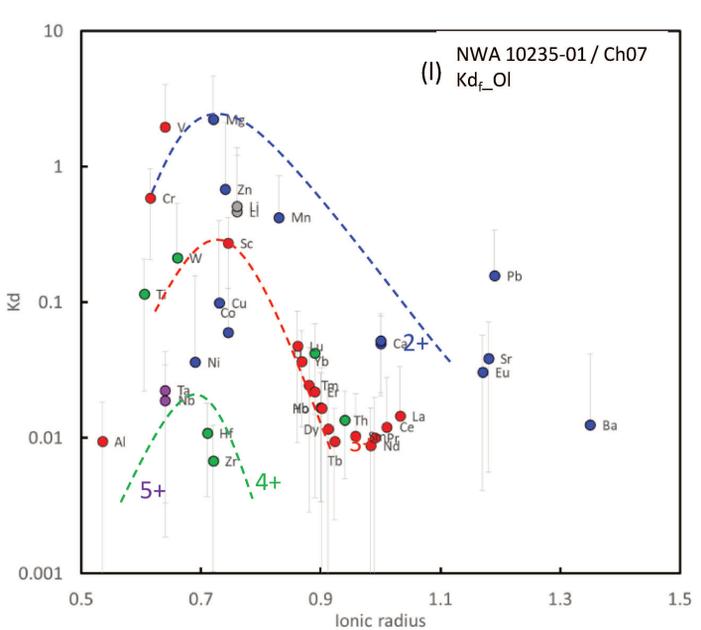
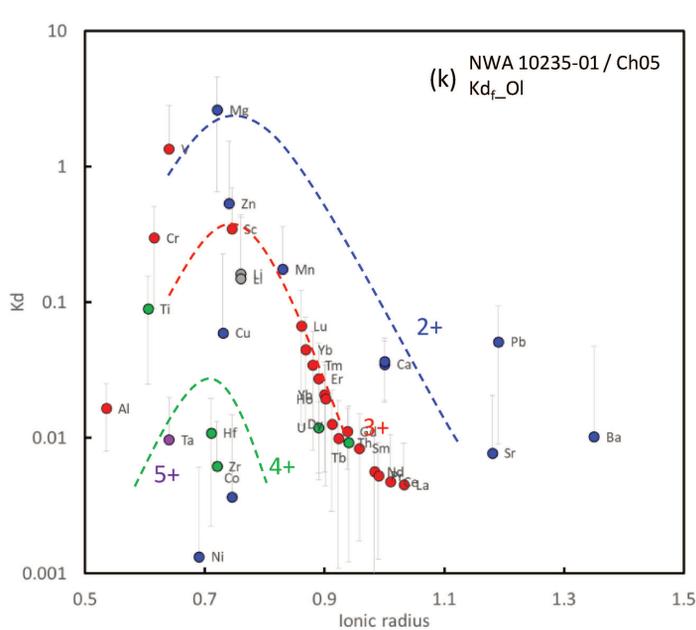
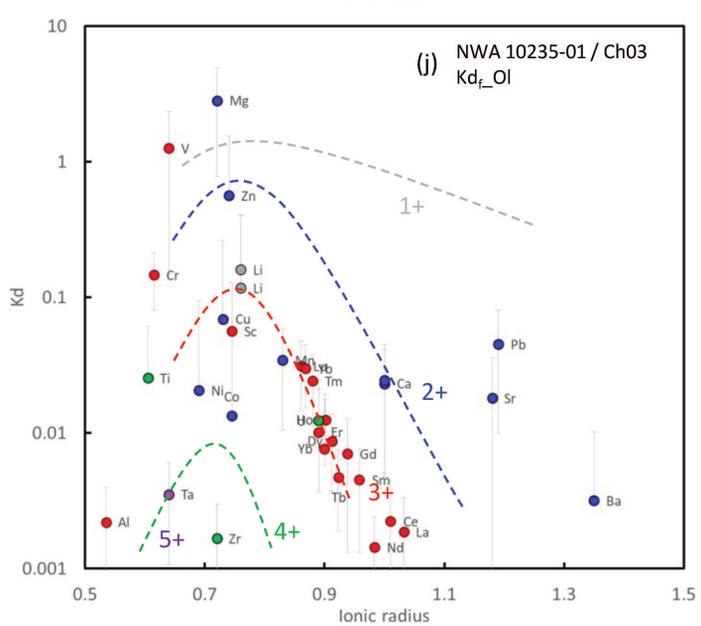
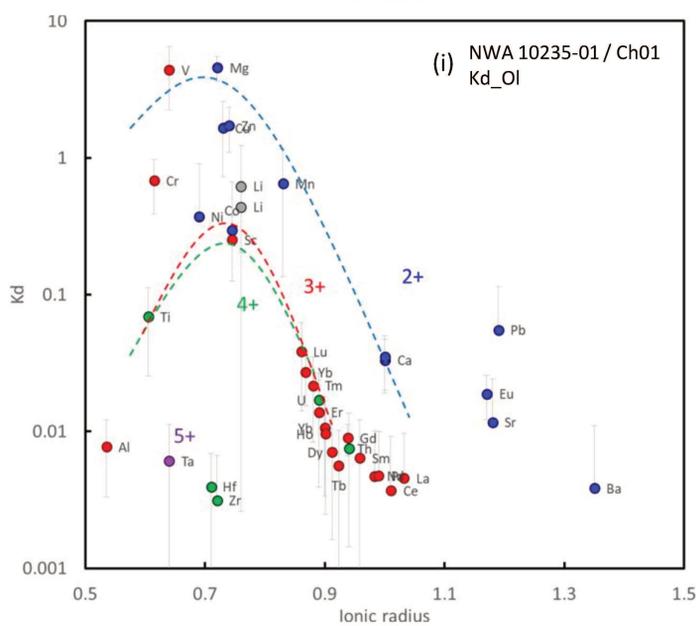
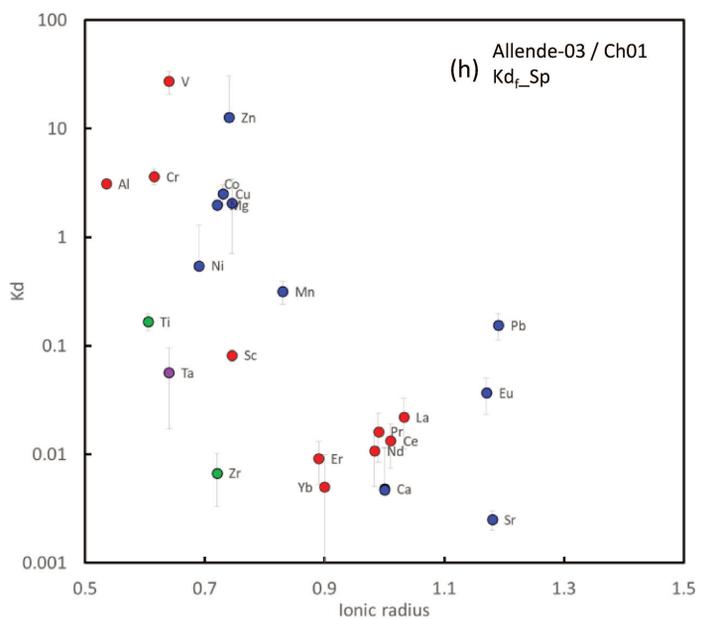
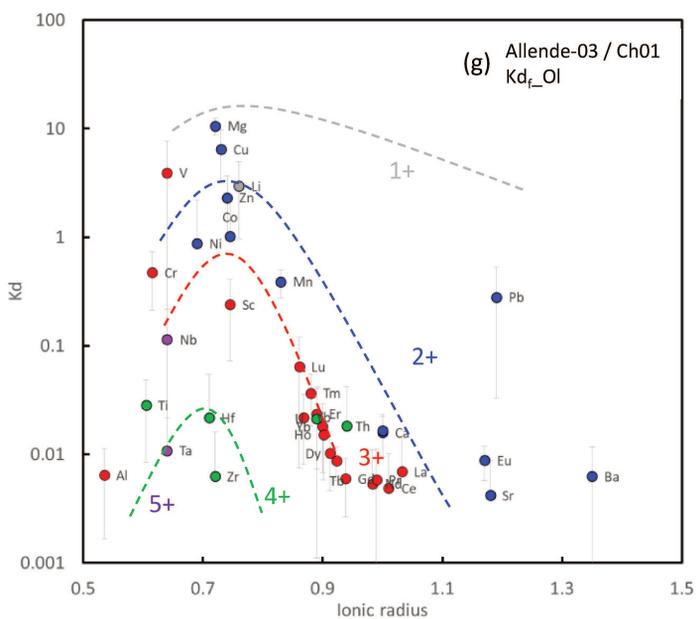
| Chondre | N10235-02-Ch36 | | N10235-02-Ch38 | | | | N10235-02-Ch42 | | | | N10235-02-Ch45 | | | | N10235-02-IO03 | |
|-------------|----------------|-------|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-----------|-------|----------------|-------|
| Mx | OI | | OI | OR | | | OI | En | | | OI | OR | | | IOG | |
| Commentaire | Kd | | Kd | Kd | | | Kd | Kd | | | Kd Fictif | | Kd Fictif | | Kd Fictif | |
| Li | 0.418 | 0.224 | 1.331 | 0.380 | 1.260 | 0.222 | 1.727 | 0.311 | 1.995 | 0.830 | 0.426 | 0.778 | 0.290 | 0.512 | 0.101 | 0.159 |
| Mg | 2.122 | 0.670 | 0.315 | 0.011 | 0.310 | 0.012 | 1.024 | 0.084 | 1.811 | 0.637 | 0.495 | 0.366 | 0.472 | 0.374 | 2.243 | 1.643 |
| Al* | 0.030 | 0.015 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.014 | 0.002 | 0.083 | 0.003 | 0.015 | 0.003 | 0.006 | 0.002 | 0.016 | 0.003 |
| Si | 0.764 | 0.075 | 0.463 | 0.023 | 0.463 | 0.017 | 0.794 | 0.116 | 1.114 | 0.158 | 0.711 | 0.246 | 0.714 | 0.229 | 0.717 | 0.229 |
| Ca | 0.063 | 0.007 | 0.019 | 0.004 | 0.009 | 0.001 | 0.048 | 0.001 | 0.069 | 0.024 | 0.022 | 0.006 | 0.050 | 0.019 | 0.067 | 0.044 |
| Sc | 0.953 | 0.633 | 0.130 | 0.008 | 0.113 | 0.006 | 0.507 | 0.008 | 0.667 | 0.039 | 0.155 | 0.072 | 0.227 | 0.236 | 0.221 | 0.140 |
| Ti | 0.169 | 0.120 | 0.062 | 0.004 | 0.047 | 0.003 | 0.272 | 0.058 | 0.338 | 0.079 | 0.048 | 0.023 | 0.070 | 0.065 | 0.077 | 0.052 |
| V | 5.713 | 2.159 | 1.648 | 0.135 | 1.517 | 0.101 | 1.216 | 0.399 | 2.367 | 1.702 | 1.477 | 1.008 | 2.300 | 2.863 | 2.989 | 2.634 |
| Cr | 0.131 | 0.046 | 0.656 | 0.038 | 0.610 | 0.028 | 0.499 | 0.033 | 0.720 | 0.136 | 0.464 | 0.213 | 0.443 | 0.355 | 0.304 | 0.181 |
| Mn | 0.045 | 0.027 | 0.667 | 0.034 | 0.624 | 0.024 | 0.404 | 0.050 | 0.599 | 0.260 | 0.302 | 0.185 | 0.291 | 0.356 | 0.144 | 0.112 |
| Co | 0.119 | 0.122 | 0.400 | 0.031 | 0.515 | 0.042 | 0.679 | 0.433 | 1.164 | 1.249 | 0.018 | 0.046 | 0.042 | 0.133 | 0.007 | 0.021 |
| Ni | 0.068 | 0.061 | 0.141 | 0.010 | 0.105 | 0.008 | 0.693 | 0.366 | 1.106 | 1.361 | 0.008 | 0.021 | 0.020 | 0.066 | 0.005 | 0.017 |
| Cu | 1.232 | 0.152 | 0.693 | 0.035 | 0.681 | 0.040 | 1.360 | 0.167 | 2.164 | 0.949 | 0.087 | 0.239 | 0.096 | 0.284 | 0.070 | 0.196 |
| Zn | 1.358 | 0.190 | 1.434 | 0.096 | 1.389 | 0.095 | 0.705 | 0.151 | 1.428 | 0.478 | 0.798 | 1.412 | 0.600 | 1.083 | 0.481 | 0.865 |
| Sr | 0.013 | 0.015 | 0.014 | 0.001 | 0.005 | 0.001 | 0.118 | 0.004 | 0.099 | 0.057 | 0.007 | 0.004 | 0.033 | 0.041 | 0.010 | 0.015 |
| Y | 0.050 | 0.041 | 0.039 | 0.004 | 0.025 | 0.002 | 0.024 | 0.012 | 0.038 | 0.017 | 0.009 | 0.004 | 0.022 | 0.023 | 0.016 | 0.012 |
| Zr | 0.033 | 0.048 | 0.027 | 0.003 | 0.008 | 0.001 | 0.040 | 0.013 | 0.047 | 0.018 | 0.005 | 0.003 | 0.011 | 0.017 | 0.002 | 0.001 |
| Nb | 0.013 | 0.007 | 0.060 | 0.012 | 0.023 | 0.004 | 0.062 | 0.020 | 0.060 | 0.023 | 0.013 | 0.007 | 0.022 | 0.023 | 0.006 | 0.004 |
| Ba | 0.007 | 0.017 | 0.009 | 0.002 | 0.007 | 0.002 | 0.124 | 0.064 | 0.170 | 0.155 | 0.003 | 0.005 | 0.010 | 0.023 | 0.004 | 0.011 |
| La | 0.005 | 0.004 | 0.027 | 0.004 | 0.010 | 0.002 | 0.016 | 0.010 | 0.031 | 0.030 | | | 0.019 | 0.021 | | |
| Ce | 0.008 | 0.006 | 0.029 | 0.005 | 0.008 | 0.002 | 0.018 | 0.012 | 0.029 | 0.028 | 0.003 | 0.002 | 0.014 | 0.018 | 0.001 | 0.001 |
| Pr | 0.005 | 0.003 | 0.029 | 0.008 | 0.009 | 0.002 | 0.018 | 0.013 | 0.027 | 0.023 | | | 0.014 | 0.020 | | |
| Nd | 0.005 | 0.004 | 0.016 | 0.004 | | | 0.017 | 0.013 | 0.027 | 0.024 | | | 0.012 | 0.016 | | |
| Sm | | | | | | | 0.012 | 0.010 | 0.026 | 0.017 | | | | | | |
| Eu | | | | | | | 0.026 | 0.011 | 0.043 | 0.029 | | | | | | |
| Gd | | | | | | | 0.019 | 0.015 | 0.026 | 0.017 | | | | | | |
| Tb | 0.014 | 0.009 | 0.033 | 0.007 | | | 0.023 | 0.013 | 0.032 | 0.018 | | | | | 0.005 | 0.003 |
| Dy | 0.028 | 0.021 | 0.025 | 0.005 | 0.016 | 0.003 | 0.020 | 0.012 | 0.031 | 0.018 | 0.008 | 0.005 | 0.019 | 0.022 | 0.009 | 0.006 |
| Ho | 0.043 | 0.042 | 0.036 | 0.008 | 0.016 | 0.004 | 0.019 | 0.012 | 0.036 | 0.018 | | | 0.029 | 0.031 | 0.014 | 0.008 |
| Er | 0.063 | 0.058 | 0.040 | 0.008 | 0.030 | 0.009 | 0.023 | 0.014 | 0.044 | 0.027 | 0.012 | 0.007 | 0.025 | 0.022 | 0.021 | 0.015 |
| Tm | 0.099 | 0.083 | 0.060 | 0.018 | 0.049 | 0.016 | 0.034 | 0.025 | 0.053 | 0.036 | | | 0.033 | 0.022 | 0.032 | 0.025 |
| Yb | 0.121 | 0.113 | | | 0.060 | 0.015 | 0.040 | 0.020 | 0.059 | 0.034 | | | 0.062 | 0.043 | 0.037 | 0.026 |
| Lu | 0.198 | 0.164 | 0.114 | 0.035 | 0.068 | 0.019 | 0.041 | 0.023 | 0.074 | 0.035 | 0.030 | 0.019 | 0.069 | 0.051 | 0.058 | 0.037 |
| Hf | 0.050 | 0.080 | 0.026 | 0.007 | | | 0.039 | 0.015 | 0.056 | 0.014 | | | 0.008 | 0.006 | | |
| Ta | | | | | | | 0.052 | 0.020 | 0.033 | 0.013 | | | | | | |
| W | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0.111 | 0.073 | 0.154 | 0.028 | | | 0.098 | 0.057 | 0.140 | 0.074 | 0.255 | 0.215 | | | 0.027 | 0.025 |
| Th | | | 0.045 | 0.012 | 0.021 | 0.007 | 0.056 | 0.025 | 0.061 | 0.052 | | | | | | |
| U | 0.028 | 0.023 | | | | | 0.193 | 0.082 | 0.101 | 0.108 | 0.015 | 0.013 | 0.046 | 0.054 | 0.055 | 0.037 |

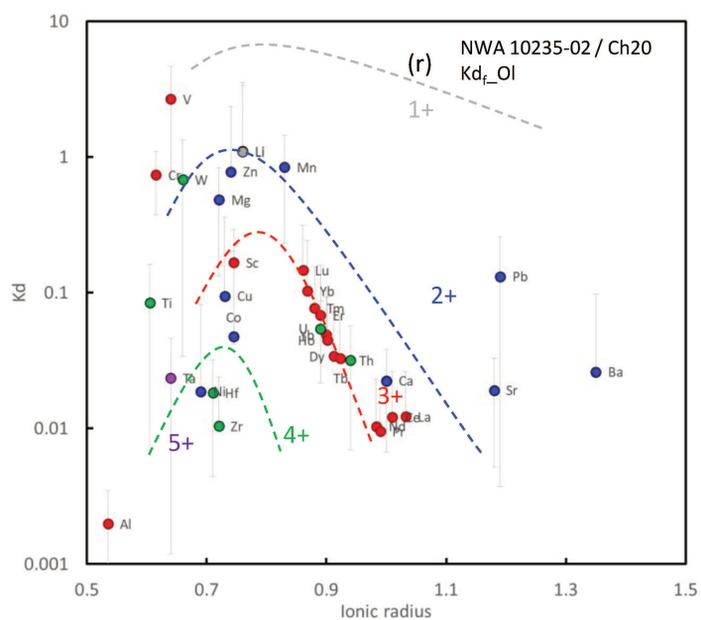
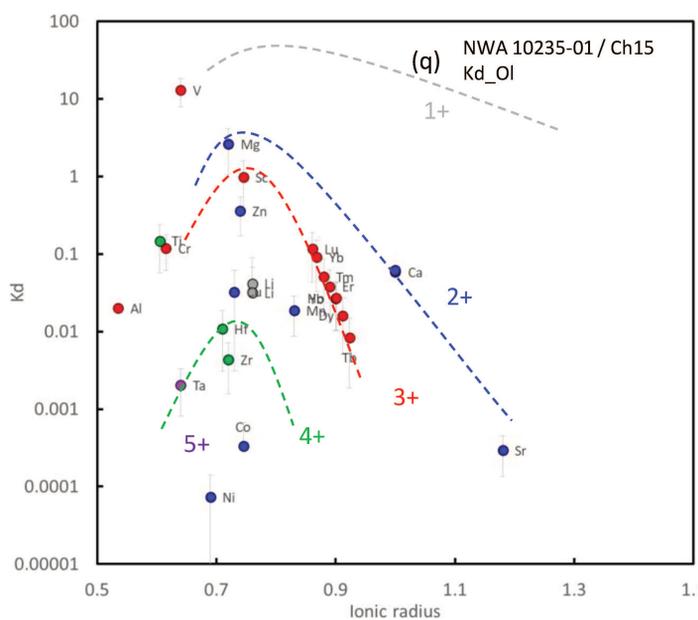
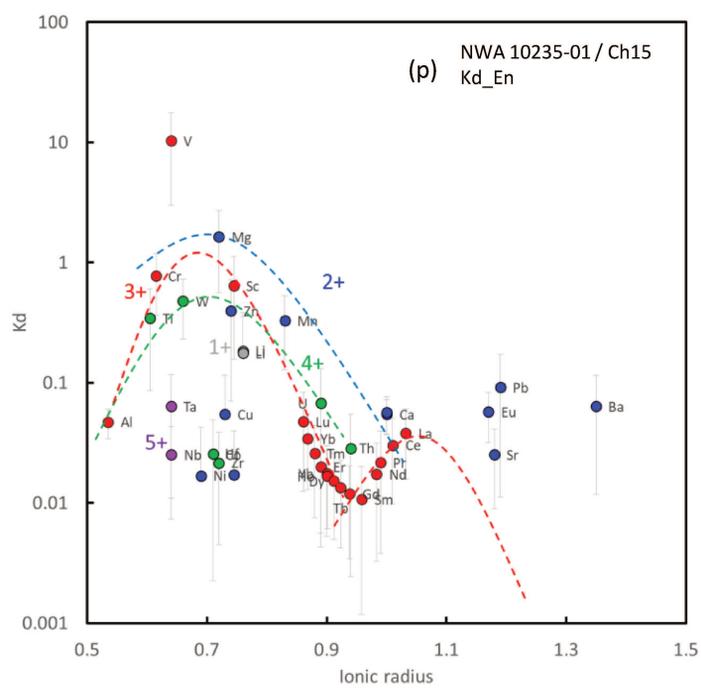
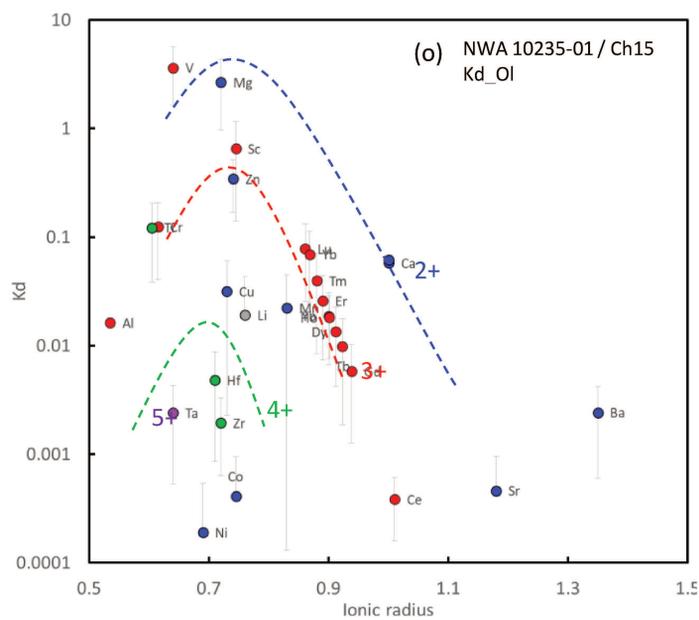
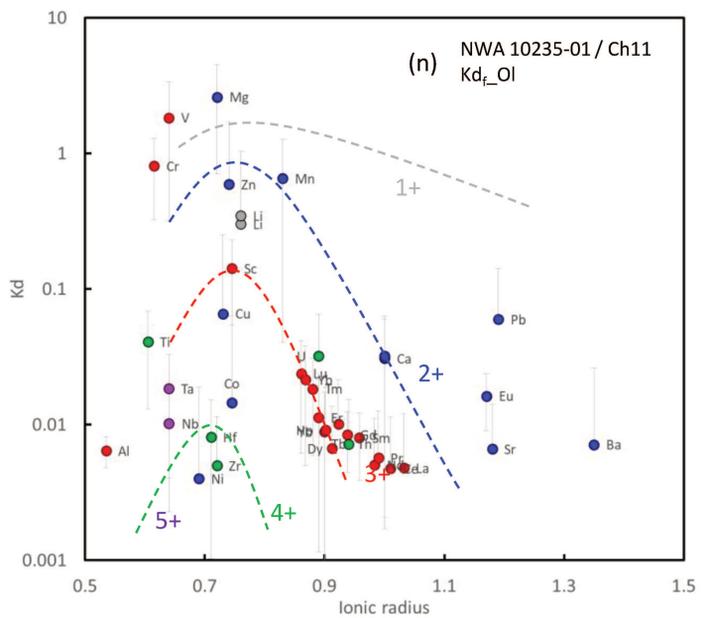
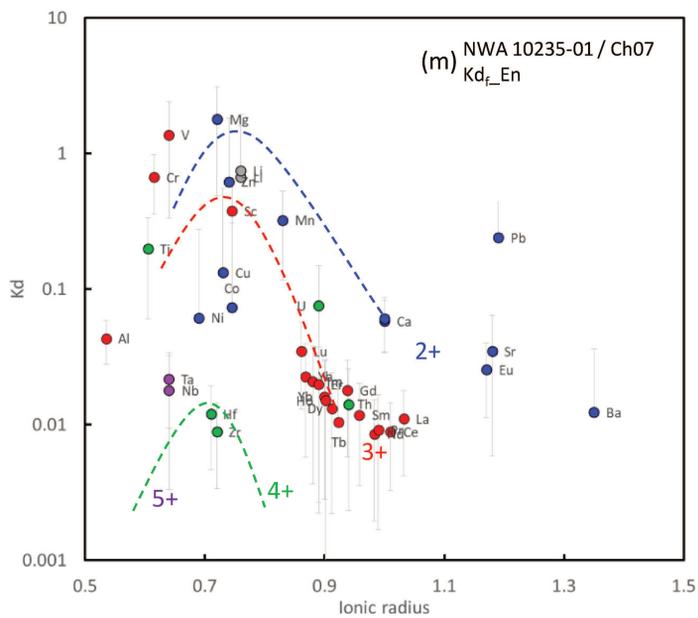
| Chondre | Bi-01 | | Bi-02 | | | | N5958-Ch01 | | | | | N5958-N1-03 | | |
|-------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Mx | Ol | | Ol | En | | | Ol | OR | | En | | Ol | | |
| Commentaire | Kd | | Kd | Kd | | | Kd | Kd | | Kd | | Kd Fictif | | |
| Li | | | | | | | 0.313 | 0.163 | 0.456 | 0.151 | 1.045 | 0.473 | 0.080 | 0.077 |
| Mg | | | 18.081 | 1.262 | 14.811 | 0.547 | 2.824 | 0.363 | 2.783 | 0.444 | 2.634 | 0.372 | 1.074 | 0.497 |
| Al* | 0.002 | 0.000 | 0.002 | 0.003 | 0.084 | 0.001 | 0.021 | 0.021 | 0.006 | 0.006 | 0.153 | 0.062 | 0.034 | 0.019 |
| Si | 0.905 | 0.000 | 0.623 | 0.000 | 0.899 | | 0.832 | 0.008 | 0.832 | 0.013 | 1.134 | 0.011 | 0.822 | 0.000 |
| Ca | | | | | | | | | | | | | | |
| Sc | 0.132 | 0.043 | 0.241 | 0.156 | 1.690 | 1.007 | 0.187 | 0.034 | 0.190 | 0.050 | 0.357 | 0.044 | 0.110 | 0.067 |
| Ti | 0.005 | 0.002 | 0.007 | 0.003 | 0.156 | 0.022 | 0.079 | 0.015 | 0.088 | 0.027 | 0.310 | 0.071 | 0.073 | 0.053 |
| V | 4.033 | 1.661 | 4.710 | 4.423 | 15.105 | 10.823 | 0.930 | 0.154 | 1.040 | 0.065 | 0.465 | 0.021 | 0.920 | 0.582 |
| Cr | 2.653 | 0.810 | 10.592 | 12.734 | 33.341 | 26.978 | 0.424 | 0.124 | 0.527 | 0.043 | 0.714 | 0.053 | 0.773 | 0.661 |
| Mn | 0.807 | 0.247 | 1.701 | 0.642 | 3.271 | 0.396 | 0.471 | 0.253 | 0.628 | 0.092 | 0.819 | 0.232 | 1.766 | 0.625 |
| Co | 1.825 | 1.280 | 3.999 | 3.896 | 2.387 | 1.248 | 0.896 | 0.628 | 0.495 | 0.362 | 7.112 | 1.545 | 0.047 | 0.089 |
| Ni | 1.616 | 1.142 | 0.235 | 0.313 | 0.130 | 0.208 | 0.728 | 0.569 | 0.367 | 0.313 | 5.247 | 1.067 | 0.043 | 0.075 |
| Cu | 0.032 | 0.024 | 0.094 | 0.107 | 0.178 | 0.083 | | | | | | | | |
| Zn | 1.048 | 1.796 | 1.703 | 1.862 | 1.093 | 0.579 | | | | | | | | |
| Sr | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.009 | 0.073 | 0.020 | 0.142 | 0.069 | 0.096 | 0.069 | 0.825 | 0.129 | 0.119 | 0.189 |
| Y | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.076 | 0.025 | 0.013 | 0.005 | 0.015 | 0.006 | 0.165 | 0.093 | 0.061 | 0.042 |
| Zr | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.044 | 0.022 | 0.020 | 0.011 | 0.022 | 0.010 | 0.272 | 0.132 | 0.050 | 0.043 |
| Nb | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.046 | 0.018 | 0.174 | 0.110 | 0.055 | 0.008 | 1.026 | 0.860 | 0.099 | 0.091 |
| Ba | 0.002 | 0.002 | 0.012 | 0.013 | 0.174 | 0.129 | | | | | | | | |
| La | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.036 | 0.021 | 0.081 | 0.046 | 0.143 | 0.126 | 1.976 | 2.363 | 0.025 | 0.042 |
| Ce | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.042 | 0.025 | 0.037 | 0.023 | 0.044 | 0.046 | 0.628 | 0.394 | 0.042 | 0.041 |
| Pr | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.045 | 0.020 | 0.033 | 0.009 | | | 0.221 | 0.141 | 0.050 | 0.022 |
| Nd | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.041 | 0.026 | 0.024 | 0.015 | 0.013 | 0.001 | 0.205 | 0.043 | 0.045 | 0.022 |
| Sm | 0.004 | 0.003 | 0.006 | 0.004 | 0.057 | 0.031 | 0.012 | 0.001 | | | 0.287 | 0.273 | 0.048 | 0.023 |
| Eu | 0.002 | 0.001 | 0.089 | 0.032 | 0.113 | 0.019 | | | | | 1.727 | 1.338 | 0.152 | 0.131 |
| Gd | 0.003 | 0.001 | | | 0.075 | 0.021 | | | | | 0.235 | 0.086 | 0.040 | 0.018 |
| Tb | 0.004 | 0.001 | | | 0.062 | 0.032 | 0.011 | 0.008 | | | 0.186 | 0.096 | 0.041 | 0.018 |
| Dy | 0.004 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.069 | 0.017 | 0.014 | 0.006 | 0.012 | 0.001 | 0.117 | 0.063 | 0.043 | 0.018 |
| Ho | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.079 | 0.029 | 0.014 | 0.009 | 0.015 | 0.001 | 0.170 | 0.092 | 0.061 | 0.029 |
| Er | 0.006 | 0.003 | 0.007 | 0.004 | 0.106 | 0.038 | 0.018 | 0.006 | 0.027 | 0.024 | 0.156 | 0.089 | 0.066 | 0.040 |
| Tm | 0.008 | 0.004 | 0.011 | 0.006 | 0.112 | 0.041 | 0.061 | 0.089 | 0.083 | 0.011 | 0.134 | 0.052 | 0.042 | 0.020 |
| Yb | 0.011 | 0.004 | 0.010 | 0.006 | 0.115 | 0.045 | 0.046 | 0.013 | 0.035 | 0.018 | 0.162 | 0.132 | 0.070 | 0.036 |
| Lu | 0.016 | 0.005 | 0.017 | 0.009 | 0.164 | 0.090 | 0.055 | 0.023 | 0.046 | 0.016 | 0.225 | 0.074 | 0.077 | 0.054 |
| Hf | 0.003 | 0.001 | 0.005 | 0.004 | 0.051 | 0.013 | 0.026 | 0.007 | | | 0.219 | 0.135 | 0.045 | 0.038 |
| Ta | 0.003 | 0.002 | | | 0.107 | 0.048 | | | | | 0.976 | 0.356 | 0.042 | 0.037 |
| W | 0.031 | 0.027 | 0.031 | 0.019 | 0.061 | 0.027 | | | | | | | | |
| Pb | 0.068 | 0.021 | 0.488 | 0.146 | 0.343 | 0.249 | | | | | | | | |
| Th | 0.004 | 0.003 | 0.021 | 0.023 | 0.047 | 0.040 | 0.046 | 0.027 | 0.087 | 0.015 | 0.780 | 0.563 | 0.050 | 0.023 |
| U | 0.092 | 0.081 | 0.042 | 0.028 | 0.100 | 0.047 | 0.387 | 0.212 | 1.314 | 1.207 | 5.125 | 2.901 | 0.080 | 0.100 |

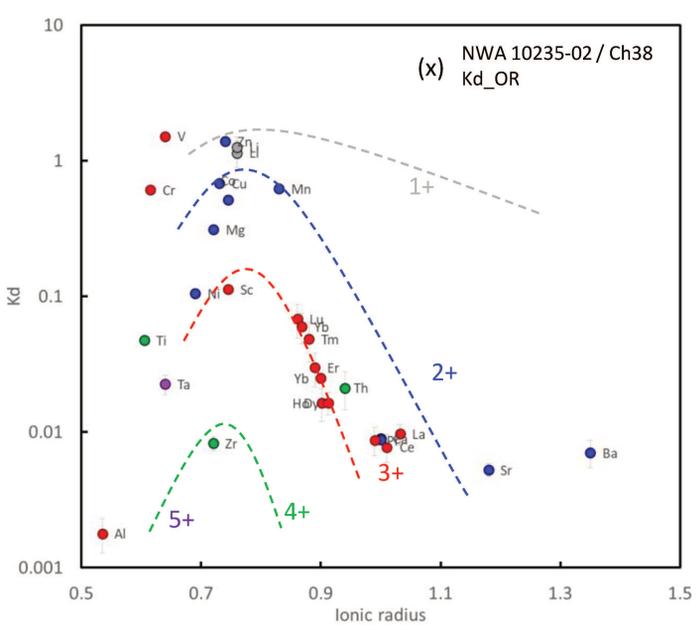
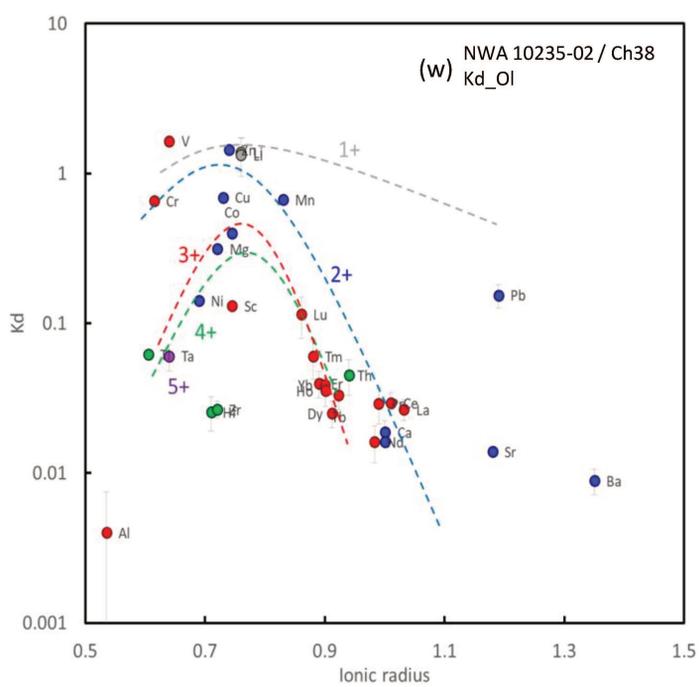
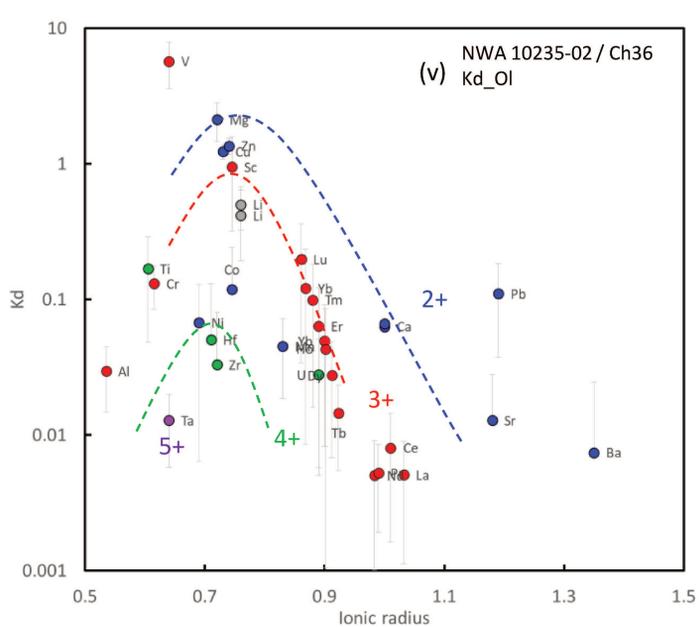
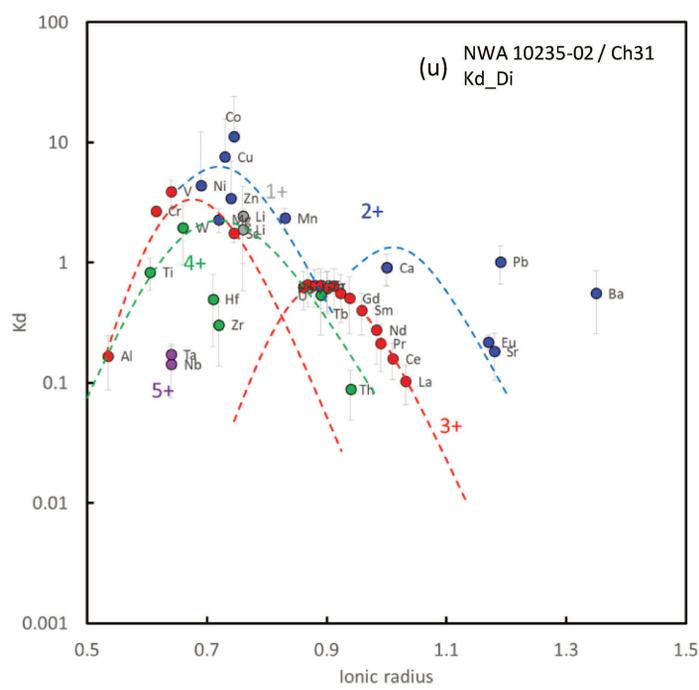
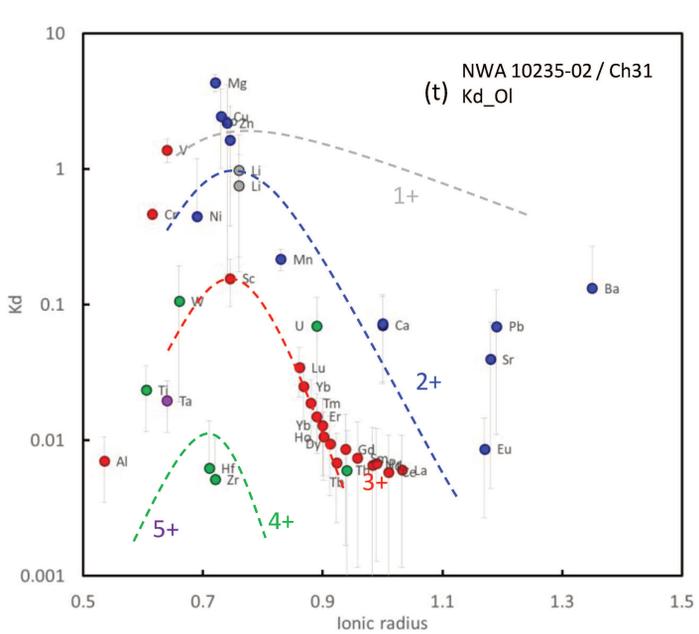
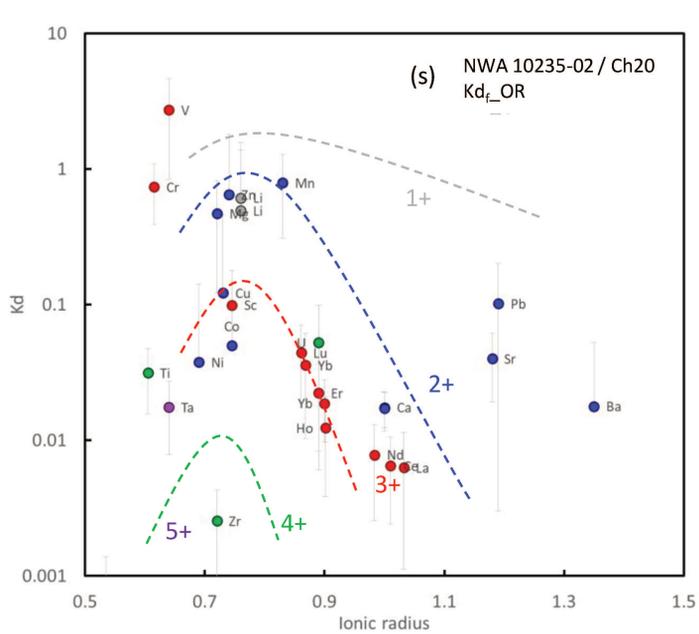
| Chondre | N5958-N1-07 | | | | N5958-N1-10 | | N5958-IOG | | | | | | | |
|---------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Mx | Ol | OR | | En | | IO01 | | IO03 | | IO04 | | IO08 | |
| | Commentaire | Kd | Kd | | Kd | | Kd Fictif | | Kd Fictif | | Kd Fictif | | Kd Fictif | |
| Li | 0.378 | 0.270 | 0.612 | 0.418 | 0.120 | 0.060 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.014 | 0.020 | | |
| Mg | 0.299 | 0.069 | 0.289 | 0.070 | 2.248 | 0.815 | 2.990 | 1.494 | 2.959 | 1.426 | 2.843 | 1.318 | 2.802 | 1.284 |
| Al* | 0.103 | 0.033 | 0.073 | 0.040 | 0.123 | 0.071 | 0.011 | 0.010 | 0.012 | 0.008 | 0.006 | 0.005 | 0.012 | 0.008 |
| Si | | | | | 1.125 | 0.000 | 0.827 | 0.000 | 0.827 | 0.000 | 0.827 | 0.000 | 0.827 | 0.000 |
| Ca | | | | | | | | | | | | | | |
| Sc | 0.063 | 0.043 | 0.040 | 0.033 | 0.471 | 0.172 | 0.105 | 0.072 | 0.110 | 0.088 | 0.066 | 0.060 | 0.077 | 0.047 |
| Ti | 0.207 | 0.102 | 0.150 | 0.139 | 0.260 | 0.116 | 0.026 | 0.021 | 0.026 | 0.019 | 0.016 | 0.017 | 0.032 | 0.026 |
| V | 0.499 | 0.512 | 0.618 | 0.571 | 1.821 | 1.338 | 0.370 | 0.236 | 0.859 | 0.903 | 1.088 | 0.809 | 0.977 | 0.621 |
| Cr | 0.263 | 0.169 | 0.479 | 0.256 | 0.619 | 0.611 | 0.067 | 0.062 | 0.076 | 0.077 | 0.480 | 0.494 | 0.049 | 0.042 |
| Mn | 0.007 | 0.012 | 0.012 | 0.018 | 0.424 | 0.180 | 0.047 | 0.020 | 0.026 | 0.020 | 1.040 | 0.769 | 0.012 | 0.005 |
| Co | 0.012 | 0.023 | 0.014 | 0.030 | 0.140 | 0.184 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 0.000 | 0.001 |
| Ni | 0.043 | 0.094 | 0.065 | 0.146 | 0.110 | 0.133 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 |
| Cu | 0.016 | 0.028 | 0.010 | 0.010 | 0.142 | 0.157 | | | | | | | | |
| Zn | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.221 | 0.126 | | | | | | | | |
| Sr | 0.007 | 0.006 | 0.009 | 0.007 | 0.092 | 0.052 | 0.002 | 0.006 | 0.001 | 0.003 | 0.000 | 0.001 | | |
| Y | 0.009 | 0.005 | 0.008 | 0.009 | 0.048 | 0.027 | 0.011 | 0.010 | 0.010 | 0.007 | 0.004 | 0.004 | 0.020 | 0.018 |
| Zr | 0.004 | 0.003 | 0.007 | 0.006 | 0.049 | 0.029 | 0.004 | 0.007 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| Nb | 0.006 | 0.012 | 0.014 | 0.030 | 0.051 | 0.044 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | | | | |
| Ba | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.095 | 0.066 | | | | | | | | |
| La | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.080 | 0.049 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | | | | |
| Ce | 0.006 | 0.005 | 0.008 | 0.008 | 0.077 | 0.053 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | | | | |
| Pr | 0.009 | 0.007 | 0.013 | 0.014 | 0.050 | 0.030 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | | | | |
| Nd | 0.005 | 0.004 | 0.013 | 0.014 | 0.041 | 0.025 | 0.002 | 0.003 | | | 0.001 | 0.000 | | |
| Sm | 0.019 | 0.020 | | | 0.041 | 0.021 | 0.002 | 0.002 | | | | | | |
| Eu | | | 0.013 | 0.012 | 0.065 | 0.021 | 0.010 | 0.010 | | | | | | |
| Gd | 0.017 | 0.021 | | | 0.037 | 0.022 | 0.003 | 0.003 | | | | | | |
| Tb | 0.008 | 0.006 | 0.015 | 0.018 | 0.039 | 0.026 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | | |
| Dy | 0.010 | 0.009 | 0.021 | 0.023 | 0.041 | 0.022 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.003 |
| Ho | 0.011 | 0.006 | 0.011 | 0.012 | 0.040 | 0.023 | 0.011 | 0.008 | 0.010 | 0.006 | 0.004 | 0.004 | 0.017 | 0.013 |
| Er | 0.018 | 0.014 | 0.014 | 0.017 | 0.050 | 0.031 | 0.019 | 0.018 | 0.015 | 0.010 | 0.007 | 0.008 | 0.013 | 0.012 |
| Tm | 0.020 | 0.014 | 0.029 | 0.016 | 0.056 | 0.034 | 0.016 | 0.012 | 0.011 | 0.008 | 0.007 | 0.004 | 0.024 | 0.030 |
| Yb | 0.031 | 0.019 | 0.026 | 0.025 | 0.072 | 0.040 | 0.021 | 0.014 | 0.032 | 0.021 | 0.021 | 0.020 | 0.044 | 0.049 |
| Lu | 0.021 | 0.009 | 0.034 | 0.029 | 0.083 | 0.057 | 0.033 | 0.037 | 0.060 | 0.068 | 0.027 | 0.033 | 0.036 | 0.038 |
| Hf | 0.009 | 0.005 | 0.014 | 0.008 | 0.058 | 0.034 | 0.003 | 0.005 | | | | | | |
| Ta | | | | | 0.073 | 0.056 | 0.010 | 0.021 | | | | | | |
| W | | | | | 0.079 | 0.036 | | | | | | | | |
| Pb | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.212 | 0.151 | | | | | | | | |
| Th | | | 0.004 | 0.002 | 0.079 | 0.050 | 0.002 | 0.002 | | | | | | |
| U | | | | | 0.087 | 0.057 | 0.001 | 0.002 | 0.011 | 0.021 | | | | |

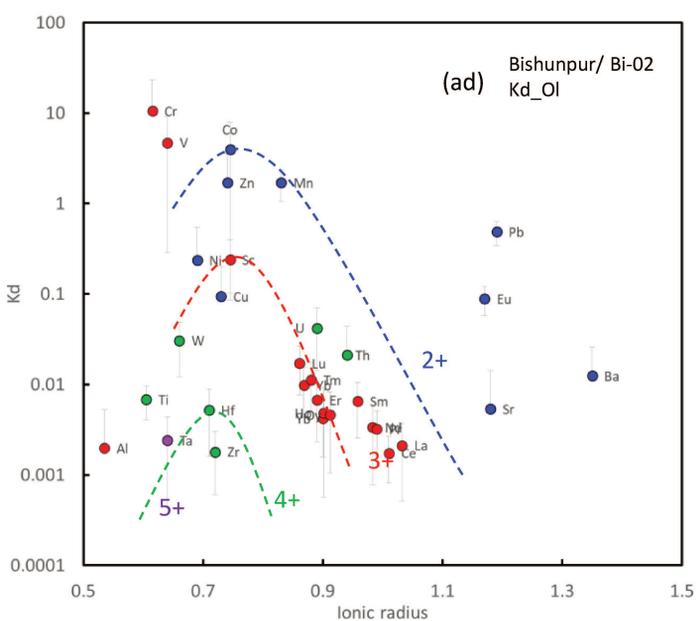
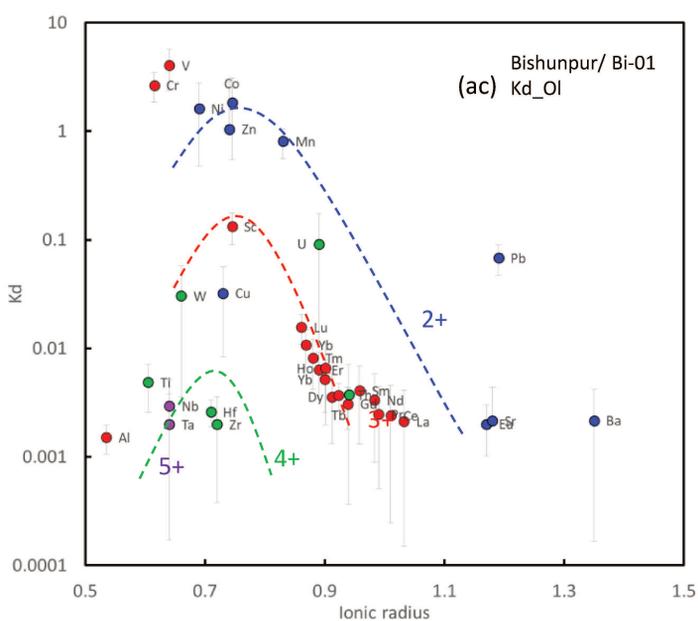
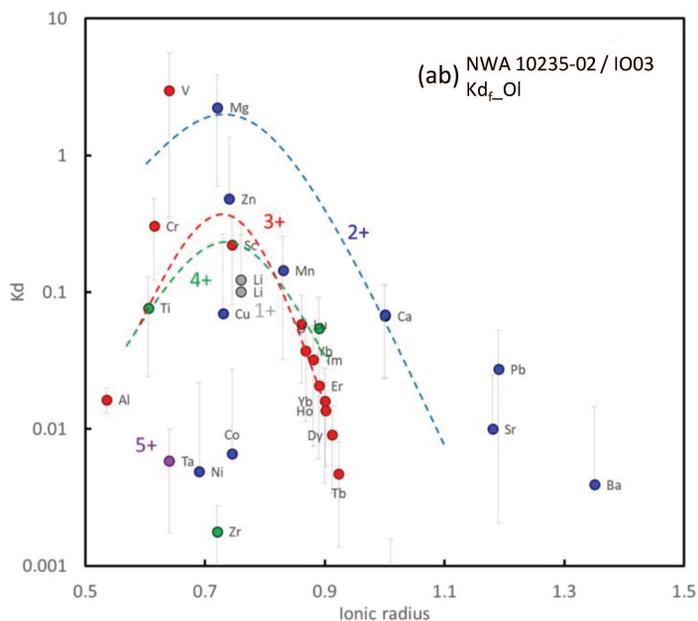
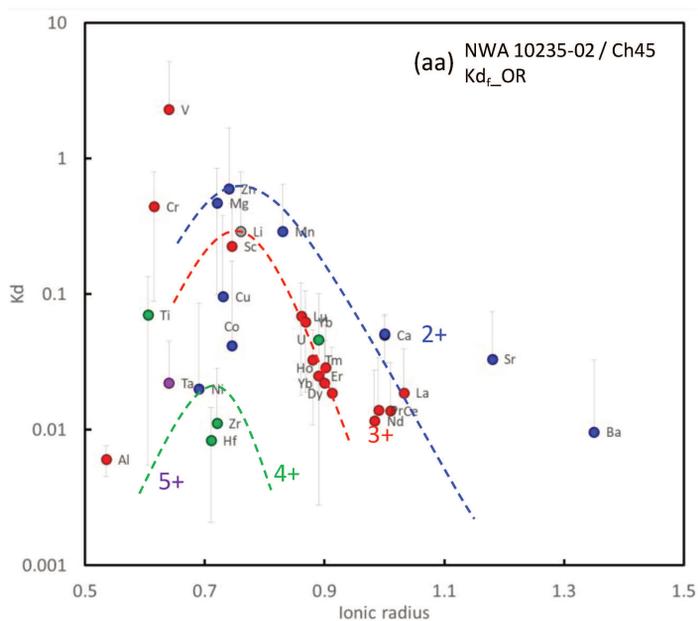
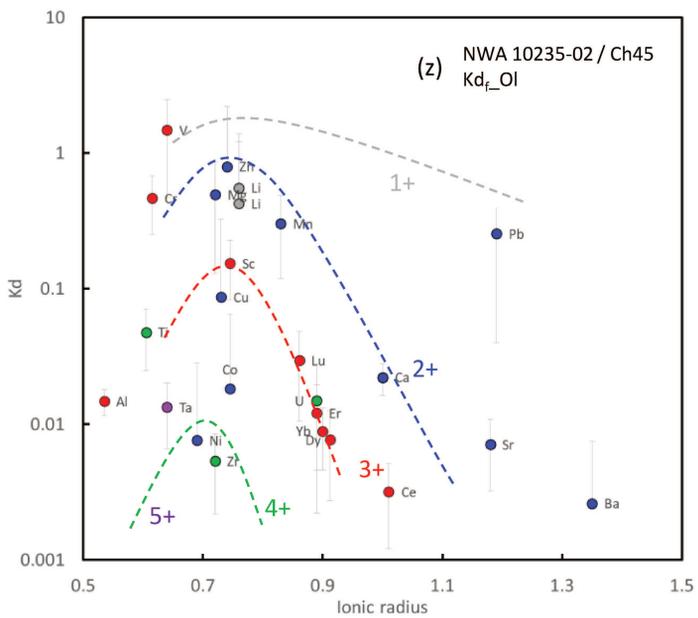
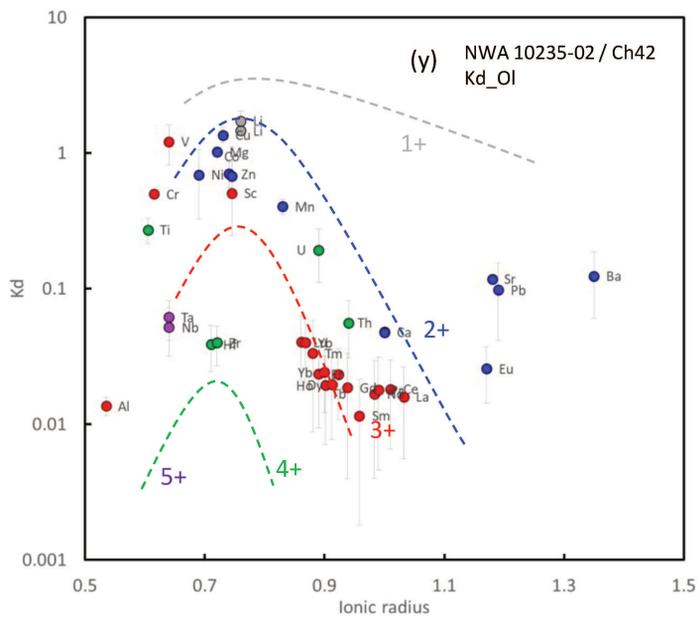
Annexe E : Diagrammes d'Onuma

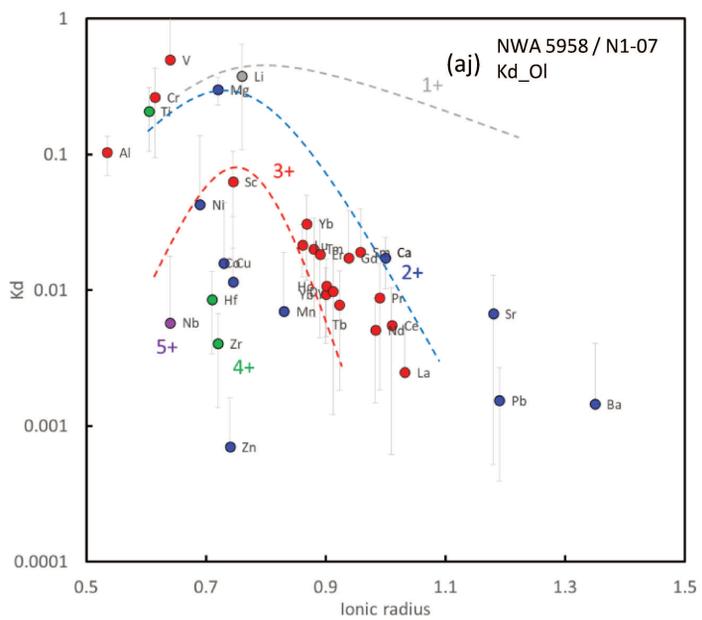
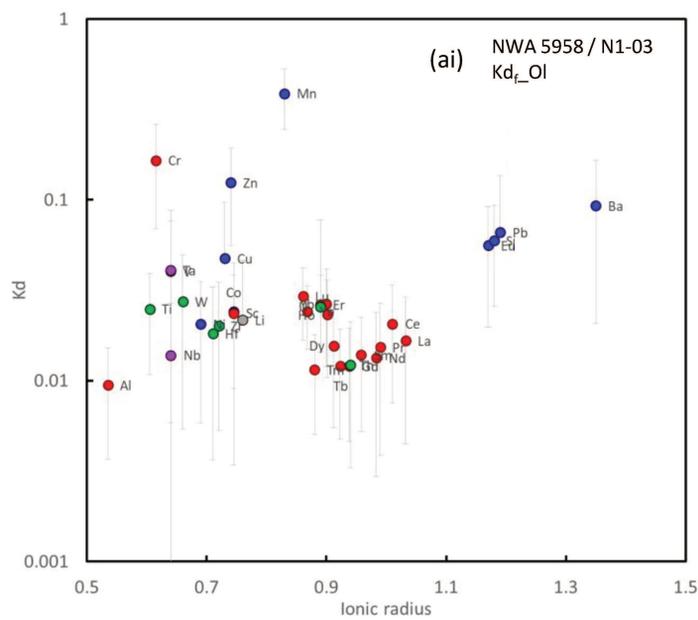
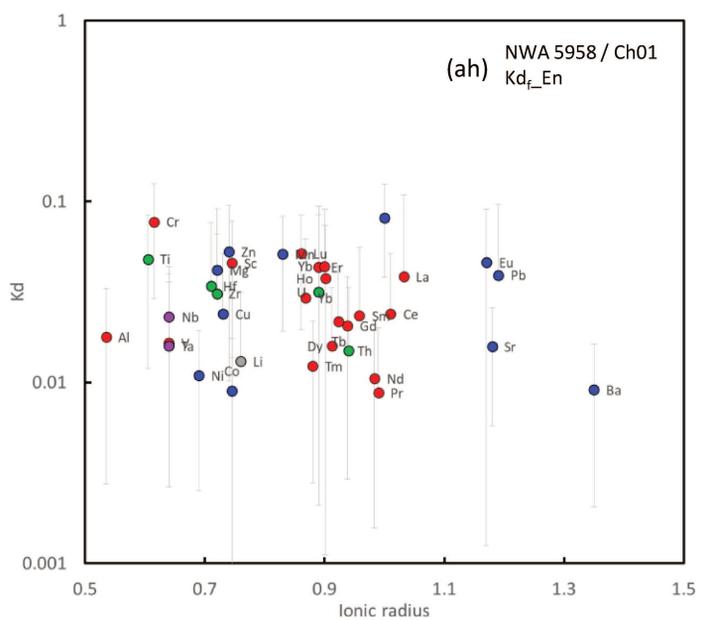
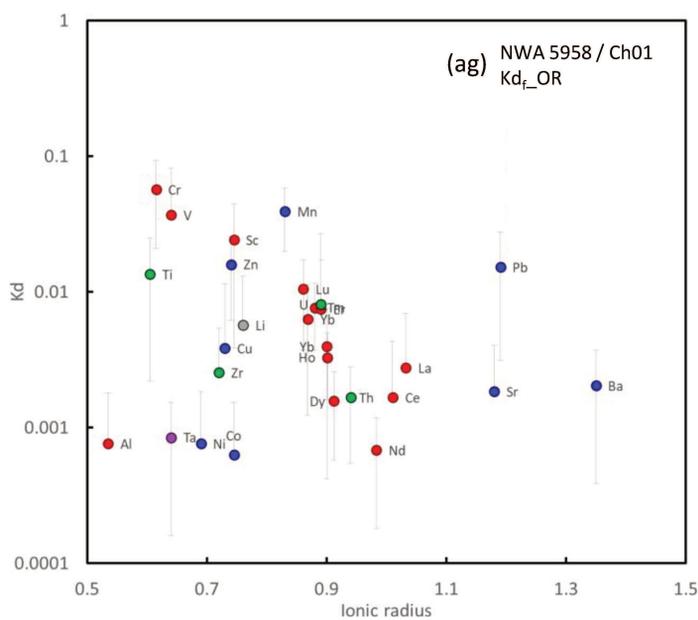
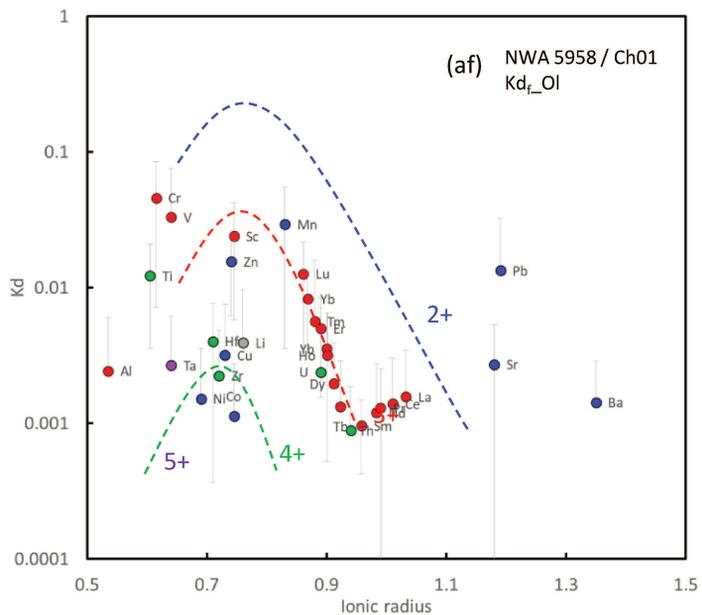
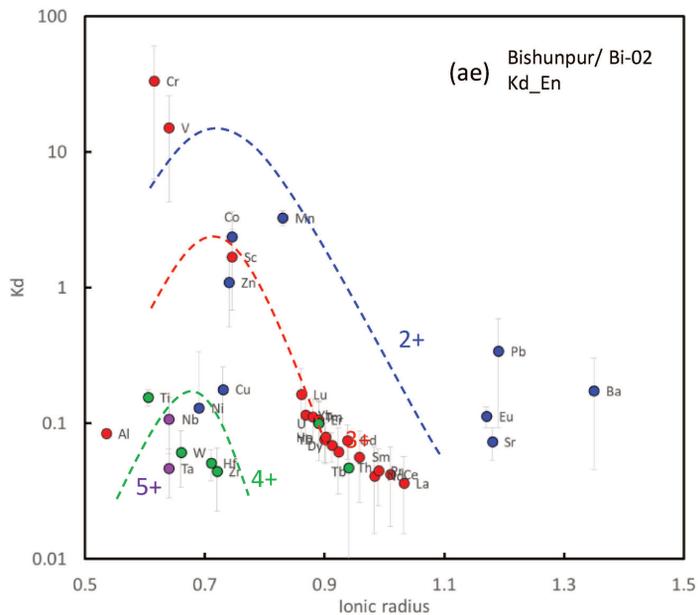


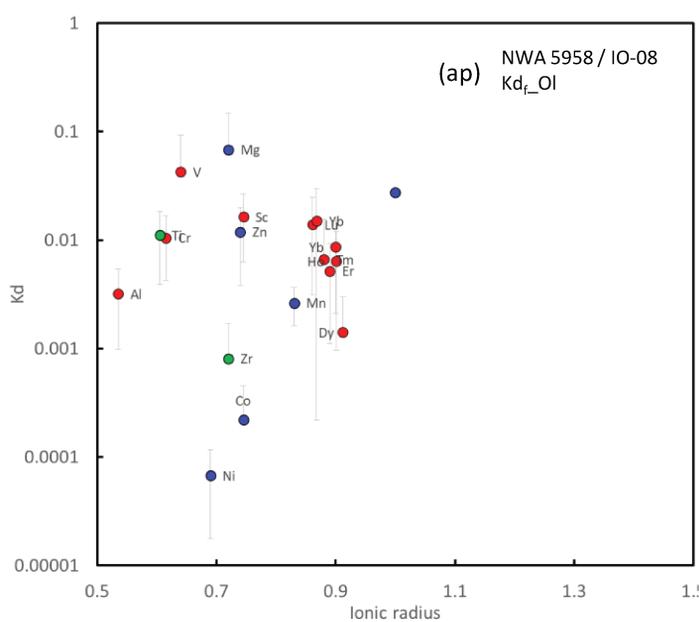
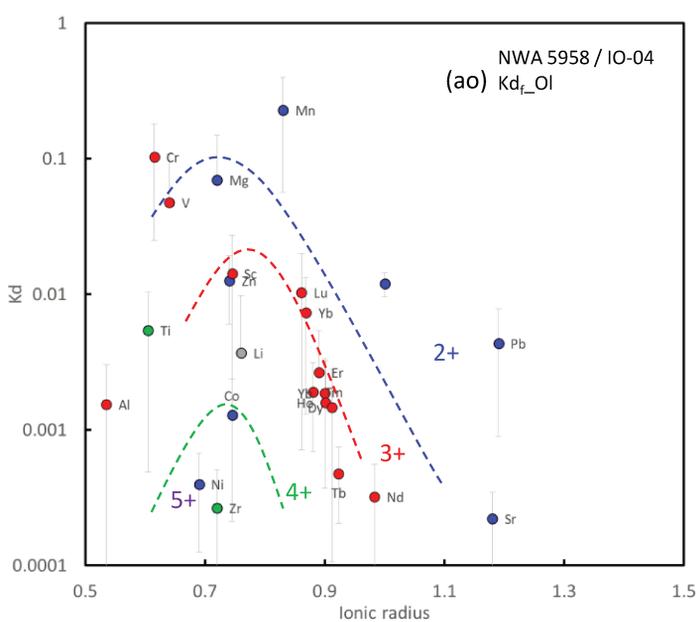
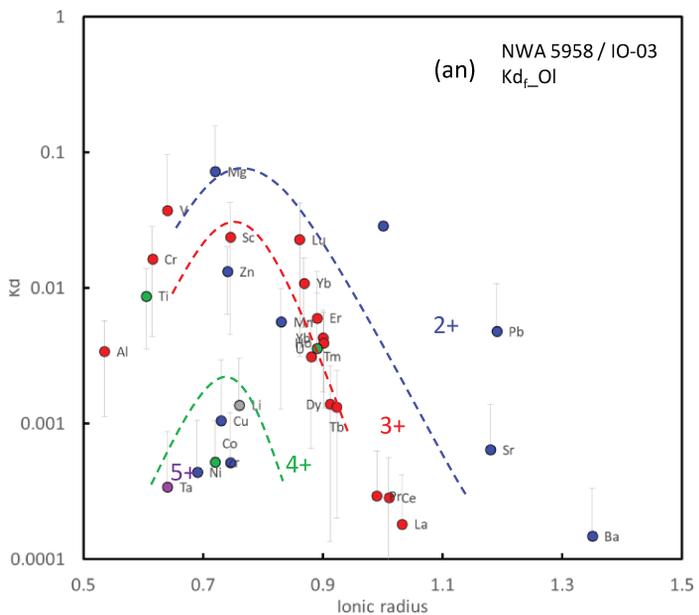
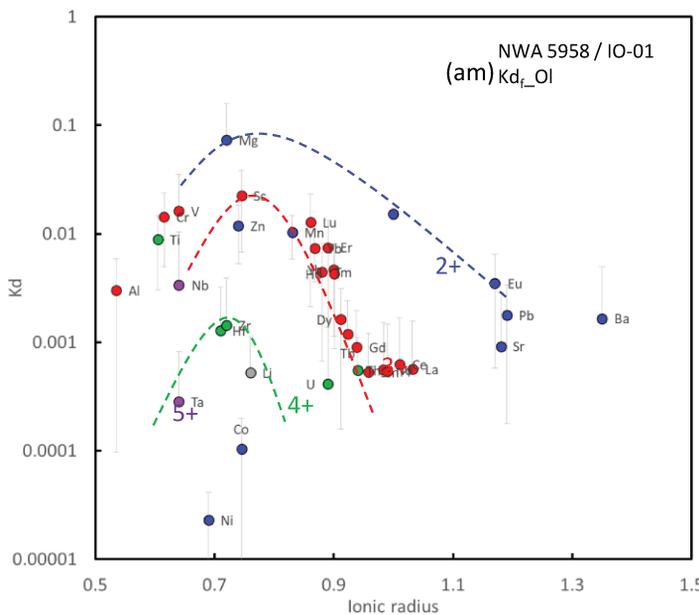
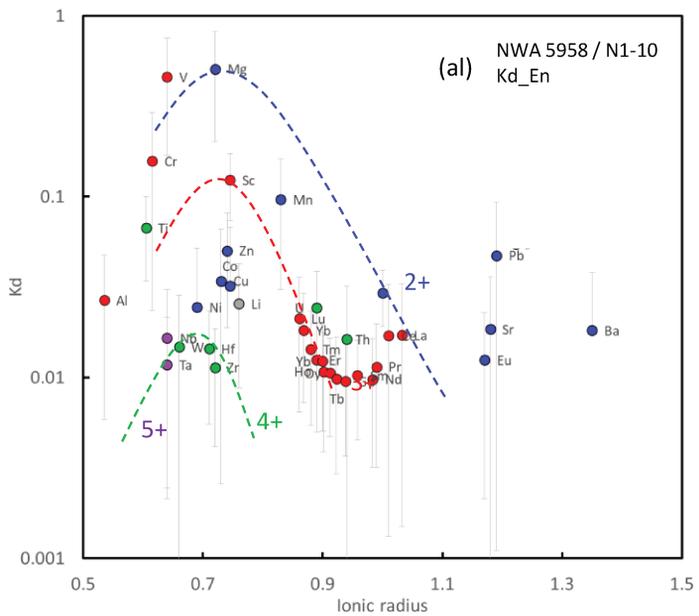
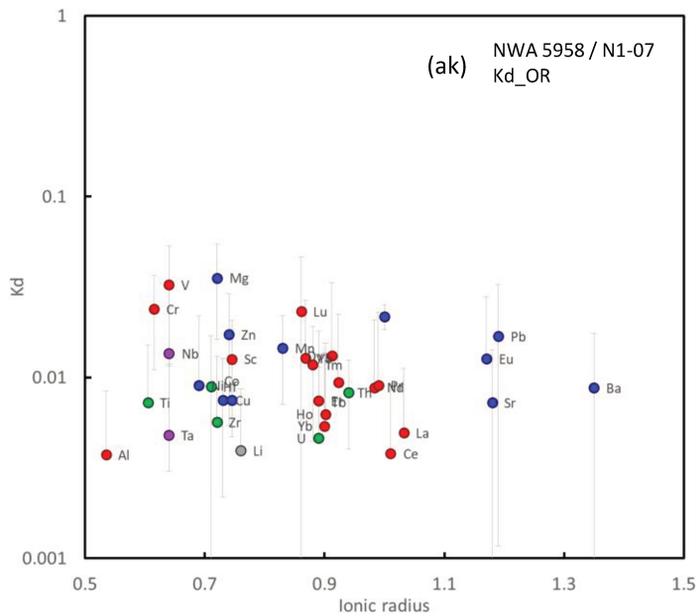












Annexe F : Long-lived volcanism expressed through mare infilling, domes and IMPs in the Arago region of the Moon (**Schnuriger N.**, Flahaut J., Martinot M., Chevrel S.D. PSS, 2020)

Cet article est le résultat d'un travail réalisé au cours de trois mois de stage avec Dr. Jessica Flahaut à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie de Toulouse. Cette étude a été publiée au cours de cette thèse en mars 2020.

Cette étude s'est appliquée à reconstruire l'histoire géologique d'une partie de la Mer de la Tranquillité sur la face visible de la Lune à partir d'images à haute résolution. Suite à une caractérisation des différents éléments géologiques présents, un comptage de cratère a été réalisé sur les 8 domes volcaniques présents dans cette région, de même que des estimations des propriétés rhéologiques de ces édifices. La durée exceptionnellement longue du volcanisme dans cette mer (>1 Ga) pourrait être dû à la présence d'une anomalie de thorium dans les environs des dômes mais également à la présence d'une forte concentration de magma à grande échelle, provoquant également une anomalie gravitaire (anomalie de Bouguer).

La richesse du site, à la fois du point de vue géologique mais également historique (proche de la base de la Tranquillité où s'est posé l'équipage d'Apollo 11) fait de cette région un site d'intérêt pour de futures études mais également pour des missions spatiales convoitant des ressources d'intérêt.



Long-lived volcanism expressed through mare infilling, domes and IMPs in the Arago region of the Moon

N. Schnuriger^{a,b,*}, J. Flahaut^a, M. Martinot^{c,d}, S.D. Chevrel^b

^a Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) - CNRS/Université de Lorraine, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54500, Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) - CNRS/Université Paul Sabatier, 31400, Toulouse, France

^c Faculty of Earth and Life Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, the Netherlands

^d LGL-TPE, CNRS/Université Lyon 1, 69622, Villeurbanne cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Moon
Volcanism
Domes
IMPs
Mare basalts
Apollo 11

ABSTRACT

Mare Tranquillitatis corresponds to the deposit of successive Early to Late Imbrian basaltic units filling the Tranquillitatis basin on the Moon. The present study focuses on the western half of the mare, in the vicinity of the Arago crater (6.16°N, 21.42°E). High resolution datasets from recent remote sensing missions were used to reconstruct the geologic history of the area, which includes a variety of geological features such as: 8 extrusive domes, numerous wrinkle ridges, a sinuous rille and 37 Irregular Mare Patches (IMPs). We performed crater counting to date the domes emplacement and estimated the domes lava rheologic properties (plastic viscosities, lava effusion rates, and durations of effusion) using their geometric characteristics. As a result we classify the Arago domes into three groups: E1-type domes (Arago 1 and 8), H1-type domes (Arago 4 to 7), and B-type domes (Arago 2 and 3) respectively emplaced ~ 3.7 Ga, ~ 3.4 Ga, and ~ 2.8 Ga ago. IMPs are observed in the younger mare unit and on the top of the Arago 6 dome; they likely correspond to a late stage of waning mare volcanism in the area. Both IMPs and domes have a composition similar to the surrounding mare in the VNIR spectral domain, consistent with mafic materials. The exceptionally long-lived volcanism and its diversity recorded in the Arago region may be related to both a Th-rich anomaly reported nearby and to the large-scale magma center responsible for the Lamont positive Bouguer anomaly. In addition, volcanic features of the Arago region are superimposed on a Ti-rich mare unit visited by the Apollo 11 crew 175 km to the south at Tranquility Base. The geological and historical richness of this region makes it a compelling site for future science and/or In Situ Resources Utilization (ISRU) driven missions to the Moon.

1. Introduction

Recent studies show that the geologic and thermal evolution of the Moon is far more complex than previously thought (e.g., Wilson and Head, 2003, 2017; Braden et al., 2014; Zhao et al., 2017). This complexity is well illustrated by the diversity of volcanic landforms that are observed in the vicinity of the Arago crater, located in the western part of Mare Tranquillitatis. Mare Tranquillitatis is composed of Early to Late Imbrian geological units filling most of the ~ 800 km diameter impact basin of the same name with extensive basaltic flows, up to ~ 3.4 Ga (Pieters, 1978, Head and Wilson, 1992; Staid et al., 1996, 2011; Hiesinger et al., 2000, 2011). The study area encompasses the western part of Mare Tranquillitatis (18–30°E, 2 to 12 °N; Fig. 1a), in the vicinity of Arago and Carrel craters, 175 km north of Tranquility Base, the Apollo

11 landing site (Fig. 1c). Similarly to the Apollo 11 landing site area, the Arago region is dominated by relatively dark, ancient (>3.6 Ga), high-Ti (>9 wt% TiO₂) mare basalt deposits (e.g., Pieters, 1978). The study area covers four of the geologic units previously mapped by Kodama and Yamaguchi (2003) and labeled Tr1 (dated at 3.85 Ga) through Tr4 (dated at 3.59 Ga), the later being the same than the Tranquility Base unit. Estimated FeO and TiO₂ contents increase from Tr1 to Tr4 (Kodama and Yamaguchi, 2003).

Eight volcanic domes and 37 Irregular Mare Patches (IMPs) have been reported in this area (Lena et al., 2013; Braden et al., 2014). The Arago domes were previously studied by Lena et al. (2013) and catalogued into two classes, based on their morphometric and spectral characteristics. Both classes of domes have low slope values and roughly circular outlines, and were therefore interpreted as likely emplaced by extrusive, effusive

* Corresponding author. CRPG, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, 54500, Vandœuvre-lès-Nancy, France.

E-mail address: nicolas.schnuriger@univ-lorraine.fr (N. Schnuriger).

<https://doi.org/10.1016/j.pss.2020.104901>

Received 14 May 2019; Received in revised form 13 February 2020; Accepted 12 March 2020

Available online xxx

0032-0633/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

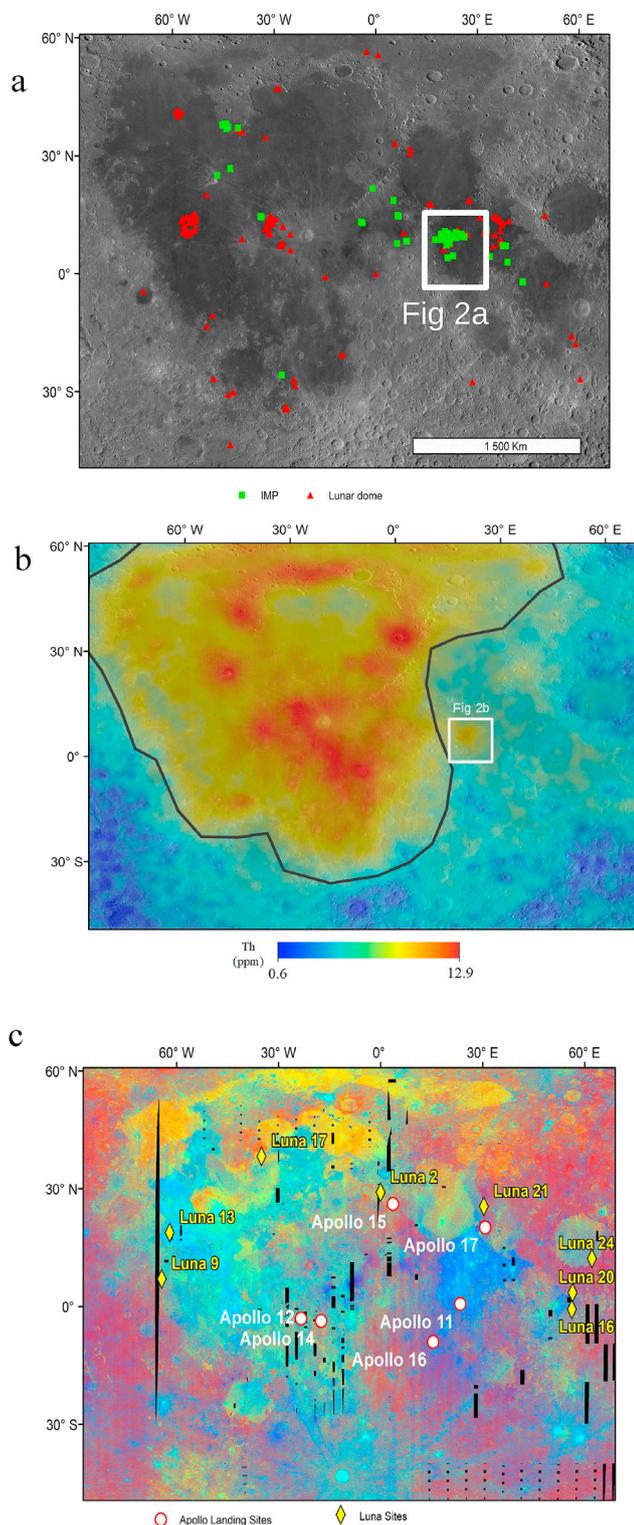


Fig. 1. A. Location of the study area (white box) on the nearside of the Moon. Previously referenced lunar domes and IMPs are shown as red triangles and green squares respectively. The LROC WAC global mosaic is used as a background. B. Location of the study area (white box) on the Lunar Prospector Thorium abundance map. The outline of the Procellarum KREEP Terrane (PKT) is represented as a thick black line. C. Location of the study area (white box) on Clementine RGB mineral composite (R = 750/415 nm, G = 750/950 nm, B = 415/750 nm, see text for more details). Apollo and Luna landing sites are labeled.

volcanism (Lena et al., 2013). IMPs were recently identified based on their high albedo and paucity of craters, and are tentatively interpreted as recent volcanic units (<1 Ga, Braden et al., 2014) and/or the result of ancient eruptions of magmatic foams (>3.8 Ga, e.g., Wilson and Head, 2017; Qiao et al., 2018). Additional volcanic and tectonic features in the study area include a 200 km long sinuous rille (named Diamondback Rille), numerous north-south-trending wrinkle ridges, and extensional grabens bordering the highlands, indicating a complex geologic history. Adding to the complexity, the region shows: i) a positive gravity anomaly centered 60 km southeast of Arago crater (tentatively interpreted as a buried impact structure; and referred to as the “Lamont” anomaly (Evans et al., 2016; Zhang et al., 2018) and ii) a high-Th content up to 6.1 ppm, which represents an anomaly for a region located outside the Procellarum KREEP Terrane (PKT) (e.g., Jolliff et al., 2000; Lawrence et al., 2003, Fig. 1b).

The present study describes the characteristics and relative timing of the emplaced volcanic features using a variety of new high resolution datasets. We show that the Arago region is not only a promising site for science because of its long and complex geologic history, but also a potential region of interest for future In Situ Resources Utilization (ISRU) missions.

2. Datasets and methods

2.1. Remote sensing datasets

A number of datasets from the Planetary Data System and SELENE archive available between 18 and 30°E, and between 3 and 12°N were processed and integrated into a Geographic Information System (GIS). The data collection includes: Kaguya Terrain Camera (TC) panchromatic images and associated Digital Terrain Model (DTM, spatial resolution of 10 m/px), both assembled in mosaics (Haruyama et al., 2008); Lunar Reconnaissance Orbiter Camera Wide Angle Camera (LROC WAC, resolution of 100 m/px) and Narrow Angle Camera imagery (NAC, resolution < 1 m/px) (Robinson et al., 2010); Lunar Orbiter Laser Altimeter (LOLA) global Digital Elevation Model (DEM, resolution of 118 m/px) (Smith et al., 2017); Gravity Recovery And Interior Laboratory (GRAIL) gravity maps (Zuber et al., 2013); Lunar Prospector Gamma Ray Spectrometry maps (GRS, resolution from 15 to 150 km/px) (Lawrence et al., 1998); Diviner Christiansen Feature position map (Greenhagen et al., 2010) and Clementine UVVIS color ratio mineral map as well as Clementine-derived FeO and TiO₂ maps (McEwen et al., 1994; Lucey et al., 2000a, b; Heather and Duncan, 2002). Kaguya Multiband Imager data (MI, resolution from 10 to 62 m/px) were also used to build a false-color map mimicking the Clementine color ratio mineral map using following bands: R = 750/415 nm, G = 750/950 nm, B = 415/750 nm (e.g., Heather and Duncan, 2002). Moreover, the Moon Mineralogy Mapper (M³) VNIR hyperspectral data were processed with the method of Martinot et al. (2018) to provide mineralogical information for the study area. The M³ spectroscopic data ranges from 430 to 3000 nm with 85 spectral channels and a spatial resolution from ~140 to 280 m/px (Pieters et al., 2009). This study makes use of geometrically, photometrically, radiometrically and thermally corrected M³ Level 2 data (Boardman et al., 2011; Clark et al., 2011; Green et al., 2011; Besse et al., 2013) from the OP1A and OP2C optical periods, which cover dome A7 and domes A3, A5 and A6 respectively. Because space weathering is known to weaken mineralogical absorption bands and to lower reflectance values at shorter wavelengths (inducing a red slope in the VNIR spectrum) (e.g., Adams and McCord, 1970; Pieters et al., 1993, 2000), the spectral continuum was removed following the method of Horgan et al. (2014) and Martinot et al. (2018). Both M³ original and continuum-removed spectra were visually analyzed for definitive mineral identification, performed by comparing M³ spectra with the Reflectance Experiment Laboratory (RELAB) reference library (<http://www.planetary.brown.edu/relab/>). Spectral parameters such as band centers, band depths, band areas, and band

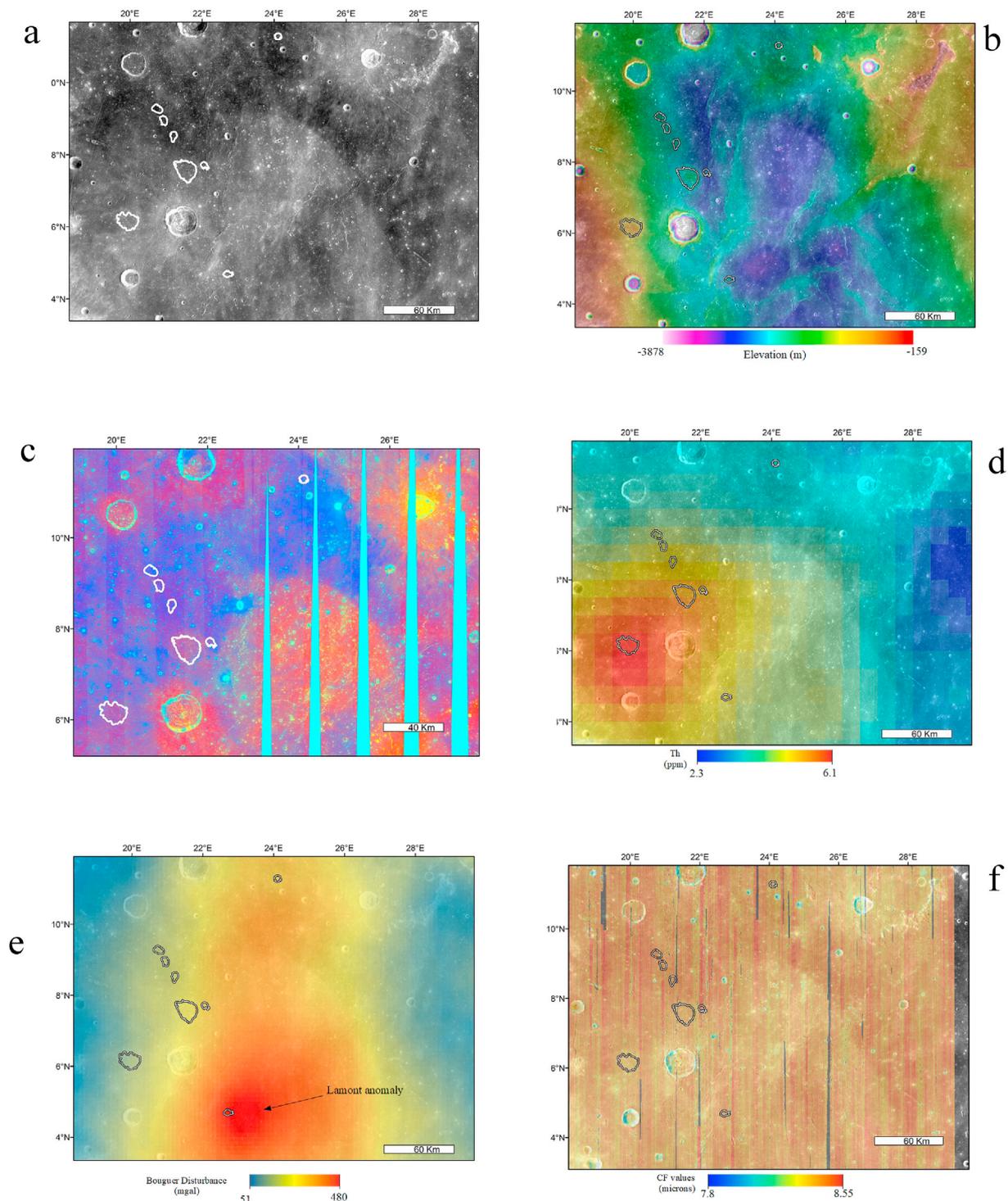


Fig. 2. A. Mosaic of Kaguya Terrain Camera (TC) panchromatic images of the study area. The studied domes are represented as white outlines. B. Digital Terrain Model derived from the Kaguya TC map of the area superimposed on the corresponding TC images. C. False-colour mosaic of Kaguya Mutiband Imager using the following band ratios $R = 750/415$ nm; $G = 750/950$ nm; $B = 415/750$ nm. This color composite uses similar bands as the Clementine color ratio mineral map, but offers a higher spatial resolution. D. Lunar Prospector Thorium abundance map of the study area. E. GRAIL Bouguer anomaly of the study area. The location of the Lamont anomaly is indicated with an arrow. F. Diviner Christiansen Feature map of the study area.

asymmetries were calculated for the 1 and 2 μ m absorption bands for each spectrum (Martinot et al., 2018). Colour composite maps generated using these parameters allow for visual detection of minerals and high-light potential spatial heterogeneities within the study area.

Previous detections of Irregular Mare Patches from Braden et al. (2014)

and of the lunar domes from Wöhler et al. (2007) were added to the data collection. Both the USGS geological map L-1162 (Fortezzo et al., 2013, renovation of the Wilhelms (1979) map) and the map of Kodama and Yamaguchi (2003) were used to map mare unit boundaries. All data are presented in equidistant cylindrical projection, with the North to the top.

2.2. Modelling the dome rheological properties and ages

Kaguya TC images (Fig. 2a) and their associated DTMs (Fig. 2b) were used to determine the dimensions and geometry of the domes. Height and mean radius were measured to calculate slopes, areas, and volume in order to infer their rheologic properties. As domes do not always lie on a flat surface, but often straddle across topographic breaks, a minimum and a maximum height were measured and their average value was used for rheologic calculations. Crater count was performed on the domes to obtain age estimates by fitting the distribution of the largest craters, using *craterstats 2* software in ArcGIS (Michael and Neukum, 2010). Dome dimensions were entered into rheologic equations to assess the physical properties of the feeding lava flows (e.g., Wilson and Head, 2003; Wohler et al., 2007; Lena et al., 2007, 2013). First order mathematical relationships (Eqs. (1)–(4)) can be applied to link the geometry of volcanic landforms to the physical properties of their forming magmas (e.g., Hulme, 1974; Lyman et al., 2004). Dome eruption can be considered as the extrusion of a Bingham fluid (the cooling magma) characterized by a yield strength τ (Eq. (1)) and a plastic viscosity η (Eq. (2)). Assuming that the magma spreads out onto a relatively flat surface in all directions from the vent, the dome effusion rate E (Eq. (3)) and the duration of the lava effusion T_e (Eq. (4)) can be estimated.

The yield strength τ (expressed in Pa) is given by:

$$\tau = \frac{0.323h^2\rho g}{D/2} \quad (1)$$

Where ρ is the magma density with a mean value set at 2000 kg m⁻³ as in previous studies (Wilson and Head, 2003; Wöhler et al., 2007; Lena et al., 2013), g is the acceleration due to gravity on the surface of the Moon with a value of 1.63 m s⁻², D is the diameter of the dome in meters) and h is the average height of the dome in meters.

The plastic viscosity η (expressed in Pa.s) can then be estimated using:

$$\eta(\tau) = 6 \times 10^{-4} \tau^{2.4} \quad (2)$$

Although the density of terrestrial basaltic lavas is closer to 2800 kg m⁻³ (e.g., Spera, 2000), previous authors have chosen a lower value as a model input for lunar lavas assuming a vesicular foam magma. Taking a density of 2800 kg m⁻³ only increase the viscosity by a factor of ~2.2, and hence is not affecting the interpretation of the results discussed hereafter.

Assuming that the domes have a parabolic cross-section as the advance of the lava front cools (Wilson and Head, 2003), the lava eruption rate E (expressed in m³.s⁻¹) can be estimated by:

$$E = \frac{0.323^{3/2}300\kappa(D/2)^2}{0.65^{5/2}0.72h} \quad (3)$$

Where κ is the thermal diffusivity of the lava with a value of 10⁻⁶m²s⁻¹ (Wilson and Head, 2003).

The duration of the lava effusion T_e (expressed in seconds) can then be estimated with:

$$T_e = V/E \quad (4)$$

Where V is the dome average volume in km³.

The domes of the Arago region were then classified as a function of their determined morphometric, spectral and rheologic properties.

3. Results

3.1. Mapping and distribution of the domes

Eight candidate volcanic domes, labeled Arago 1 to 8 (A1 to A8) were identified using the DTM derived from the TC images (Fig. 2a, 2b and 3). Among them, Arago 8 (4,69°N; 22,72°E) was not reported before.

All the studied domes are located within the two youngest mare units

mapped by Kodama and Yamaguchi (2003) (Fig. 3). Domes Arago 2 and 3 are located in the Tr3 unit (previously described as medium-Ti unit, dated at 3.67–3.71 Ga (Kodama and Yamaguchi, 2003)), whereas domes Arago 1, 4, 5, 6, 7, and 8 are located in the Tr4 unit (the youngest regional unit having the higher-Ti content, dated at 3.59 Ga). With the exception of dome A1 (Fig. 4a) and A7 (Fig. 4e), the domes are located on a topographic step (Fig. 4b, c, d, and f), where the local elevation decreases from west to east. Dome A1 is located in the vicinity of a 100 km long north-south-trending wrinkle ridge (Figs. 4a and 5a). Besides this example, there is no obvious spatial relationship between domes, wrinkle ridges and sinuous rille (Fig. 3).

Although the SE-NW alignment of domes Arago 1, 2, 4, 5, 6, and 8 does not directly crosscut any regional grabens, it suggests a regional tectonic control (see section 4).

3.2. Morphological characteristics

The domes radius, slope, area and volume that we have determined are reported in Table 1. The Arago domes range from 4.8 to 24 km in diameter, 40–400 m in height and 0.8–3° in slope (Table 1, Fig. 4). Four IMPs, characterized by hummocky and blocky floor terrains (Braden et al., 2014) are observed on the top of dome Arago 6 (Figs. 4d and 5b). Pseudo-circular, shallow depressions of lower depth-to-diameter ratios than the standard values expected for fresh impact craters (between 0.11 and 0.21; e.g., Pike (1974); Stopar et al. (2017)) are present on the summits of Arago 1, 7 and 8 and may represent vents, although evidence for extrusive volcanism is not obvious (Fig. 4a, 4e, and 5a). In addition, there is no obvious evidence supporting that these domes could be intrusive structures. Wöhler et al. (2007) previously classified Arago 1 to 7 as low slope, effusive domes.

3.3. Ages

Crater counting was performed on the domes for estimating their ages (Figs. 6 and 7), spanning over ~ 1 Ga, from ~3.75 to ~ 2.79 Ga. Three groups of ages were derived. The older domes are Arago 1 and 8 (3.75 ± 0.05/0.08 Ga and 3.73 ± 0.10/0.34 Ga, respectively), followed by Arago 4 to 7 (3.19 ± 0.19/0.62 Ga, 3.34 ± 0.11/0.32, 3.68 ± 0.08/0.18 Ga and 3.50 ± 0.08/0.19 Ga, respectively). The younger domes are Arago 2 and 3 (3.03 ± 0.17/0.29 Ga and 2.79 ± 0.28/0.36 Ga, respectively). These age estimates rely on the assumption that the domes are monogenetic, i.e. they were formed during a single volcanic event.

3.4. Rheology

The domes minimum or maximum height, diameter and volume were used as inputs for estimating the dome rheologic properties (see section 2.2). Results are shown in Table 2.

Plastic viscosities η range between 1.57 × 10⁴ and 4.05 × 10⁶ Pa s, and lava effusion rate E estimates range from 43 to 230 m³ s⁻¹, yielding a corresponding duration of lava effusion T_e between 0.27 and 6.36 years.

3.5. Spectroscopy

The spectral data from Clementine (Fig. 1c), MI (Fig. 2c), GRS (Figs. 1b and 2d), Diviner (Fig. 2f) and M³ (Fig. 8) do not reveal significant differences between the composition of the domes and the surrounding mare units. Dark blue tones on both the Clementine and Kaguya RGB composites are consistent with high Ti mature mare materials (Figs. 1c and 2c). Using the Kaguya MI RGB composite (Fig. 2c), we extracted a mean value of each ratio of bands, and compared the values with those of Clementine RGB used by Wöhler et al. (2007) in order to rank these domes into different categories (see section 4.1).

M³ VNIR spectra of the different units are presented in Fig. 8. The most common spectrum observed throughout the area is dominated by wide absorptions bands centered at 1.01 and 2.18 μm, consistent with the

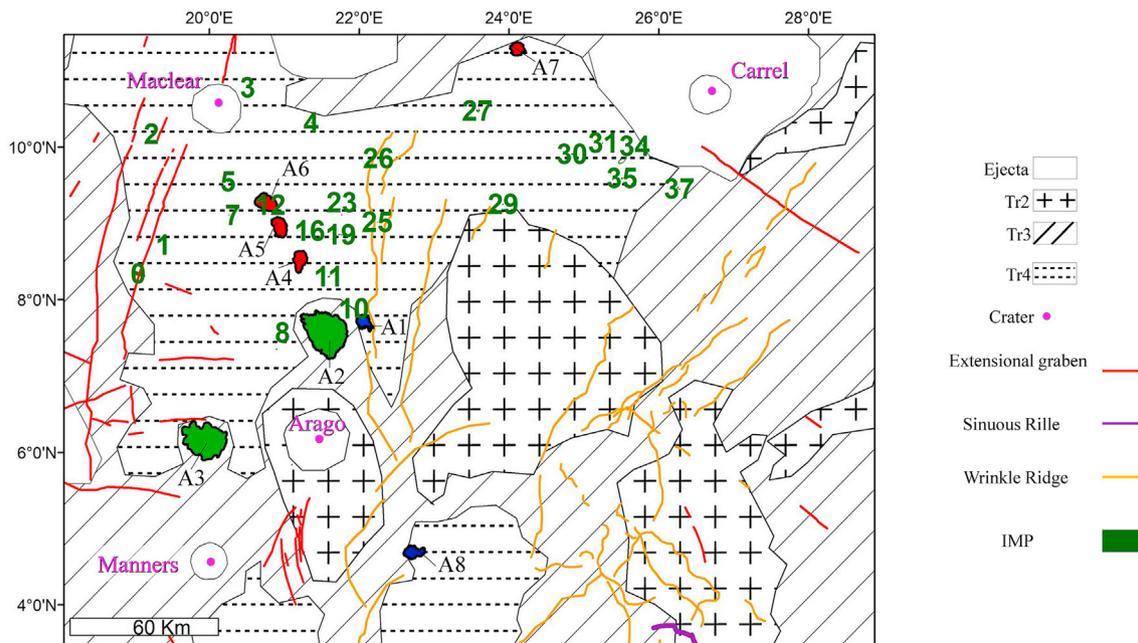


Fig. 3. Interpretative sketch map of the study area: red lines represent extensional grabens; orange lines represent wrinkle ridges; green numbers represent IMPs; units Tr2 to Tr4 from Kodama and Yamaguchi (2003) are also indicated. Domes are represented in different colors according to the classes defined in this paper: green for Arago 2 and 3 of category B; blue for Arago 1 and 8 of category E1; red for Arago 4 to 7 of category H1. The sinuous rille (Diamondback Rille) is represented by a purple line, visible in the southeast of the study area.

presence of high calcium pyroxenes (HCP) such as pigeonite or augite (e.g., Adams, 1974; Cloutis and Gaffey, 1991, Fig. 8c, 8d). Other common lunar minerals such as plagioclase, olivine or spinel (e.g., Martinot et al., 2018) could not be detected throughout the study area. M^3 data do not reveal major compositional differences between the domes covered by the dataset (Arago 3, 5, 6, and 7), neither between the IMPs (#1 and #7) or the surrounding mare units, all of them being also dominated by HCP signatures (Fig. 8c). Spectral parameters maps (Fig. 8b) show that there is little variation in the position of the pyroxene $2\ \mu\text{m}$ absorption center, suggesting that the composition of the area is relatively homogeneous at the M^3 scale (140–280 m/px, depending on the optical period). Small craters exhibit stronger absorption features compared to the surrounding mare or dome material, as they excavate “fresher” material (meaning they were less exposed to space weathering at the lunar surface e.g., a fresh crater in Tr4 in Fig. 8c (blue spectrum) (e.g., McCord and Adams, 1973; Pieters et al., 2000)). Spectral analyses of the largest IMPs (e.g., Sosigenes, IMP#1, sea green spectrum in Fig. 8c) show that they are also characterized by higher band depth values, which indicate that they are optically less mature than the mare and dome materials.

3.6. Dome classification

Based on their geometry (slope value) and their spectral properties (R415/R750), the domes were ranked following the classification scheme by Lena et al. (2013):

- H1: small domes with low slopes ($<2^\circ$) and R415/R750 values between 0.62 and 0.68 (Arago 4 to 7),
- B: large scale domes with higher slopes ($1.3\text{--}5.4^\circ$) and R415/R750 between 0.55 and 0.64 (Arago 2 and 3),
- E1: small domes with higher slopes ($2\text{--}4^\circ$) and R415/R750 between 0.58 and 0.62 (Arago 1 and 8).

4. Discussion

4.1. Revisited dome classification

The use of higher resolution data from Kaguya and LRO in this study permitted to refine the domes' rank into three classes as defined by Lena et al. (2013):

- A2 and A3 fall in the dome category B (instead of class D: low flank slopes, high edifice volume, possibly polygenic in origin, with higher R415/R750 ratio);
- A4 to A7 fall as either H1 or C2 domes (instead of class A which have a higher R415/R750 ratio). Their dimensions are smaller than C2 domes, and thus match better those of the H1 category. However, it is to be noted that A4 to A7 are not considered polygenetic domes (as previously suggested for some domes of Marius Hills which defined the H class of Lena et al., 2013).
- A1 and the new Arago 8 are in class E1 (instead of class A: lowest slopes but higher R415/R750 ratio).

All the studied domes show relatively low slopes compared to lunar silicic domes reported elsewhere on the Moon (e.g., Wilson and Head, 2003; Wöhler et al., 2006; Glotch et al., 2010, 2011; Lena et al., 2013). In comparison, the silicic domes of Gruithuisen and Mairan (e.g., Wilson and Head, 2003; Glotch et al., 2011) show slopes between 5 and 15° for a similar size range such as Arago 2 and 3 (diameters around 20 km). The low slopes of the Arago domes are more similar to those of other mare domes, such as the shallow domes present on Mons Rümker (Zhao et al., 2017), or the Hortensius, Marius Hills and Milichius domes (Wöhler et al., 2006). The resolution of Diviner data is too low for a good determination of a possible silica composition. However, there is no evidence for low Christiansen Features values/high silica composition on the

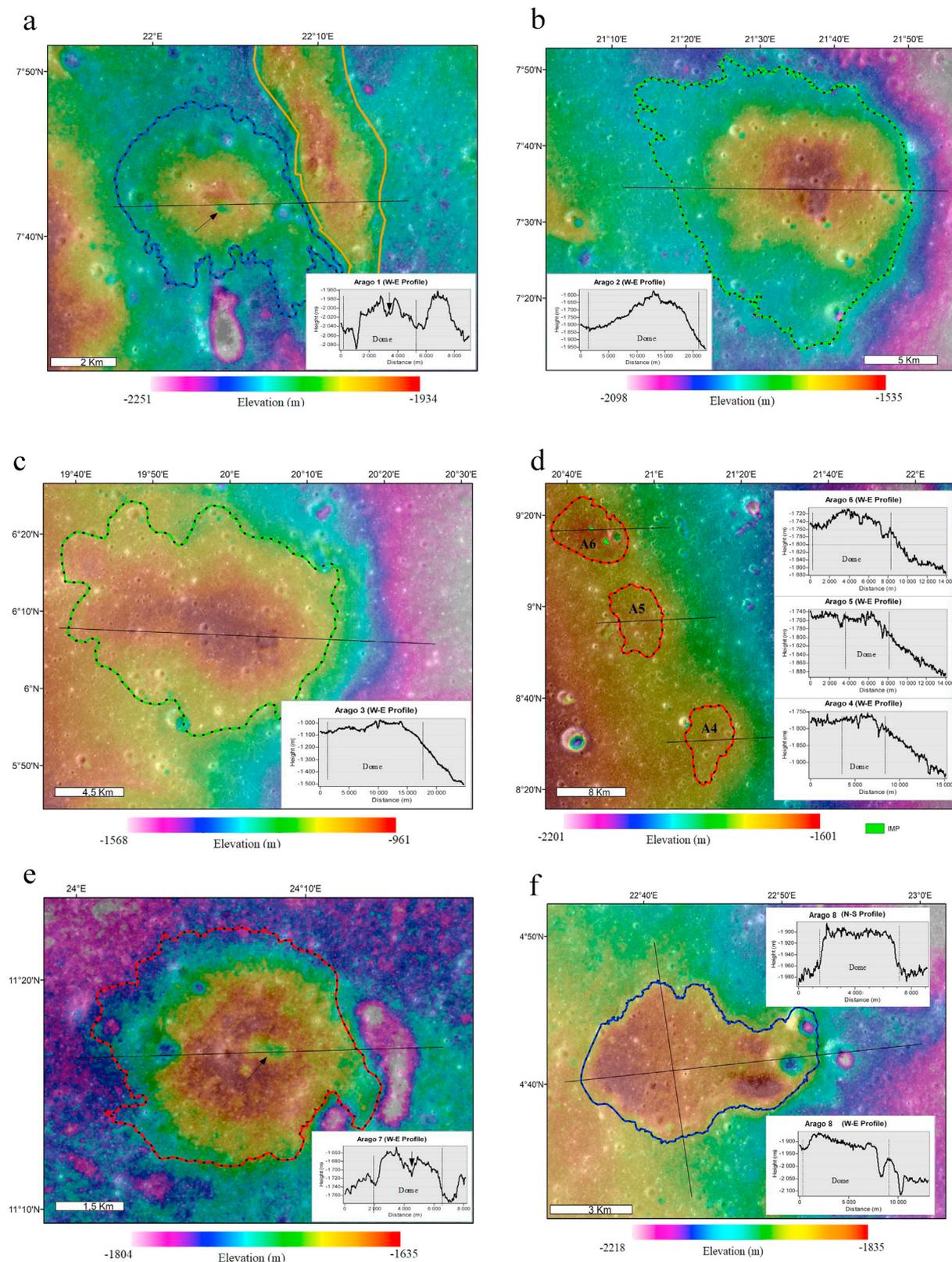


Fig. 4. A to F: Topographic profiles of the Arago 1 to 8 domes. The basemaps are Kaguya TC DTMs (rainbow scale) overlain in transparency on corresponding TC images. Black lines indicate the location of the W-E profiles, except for the new candidate dome Arago 8 where a N-S profile has been added. Local topography seems to control the final shape of the domes.

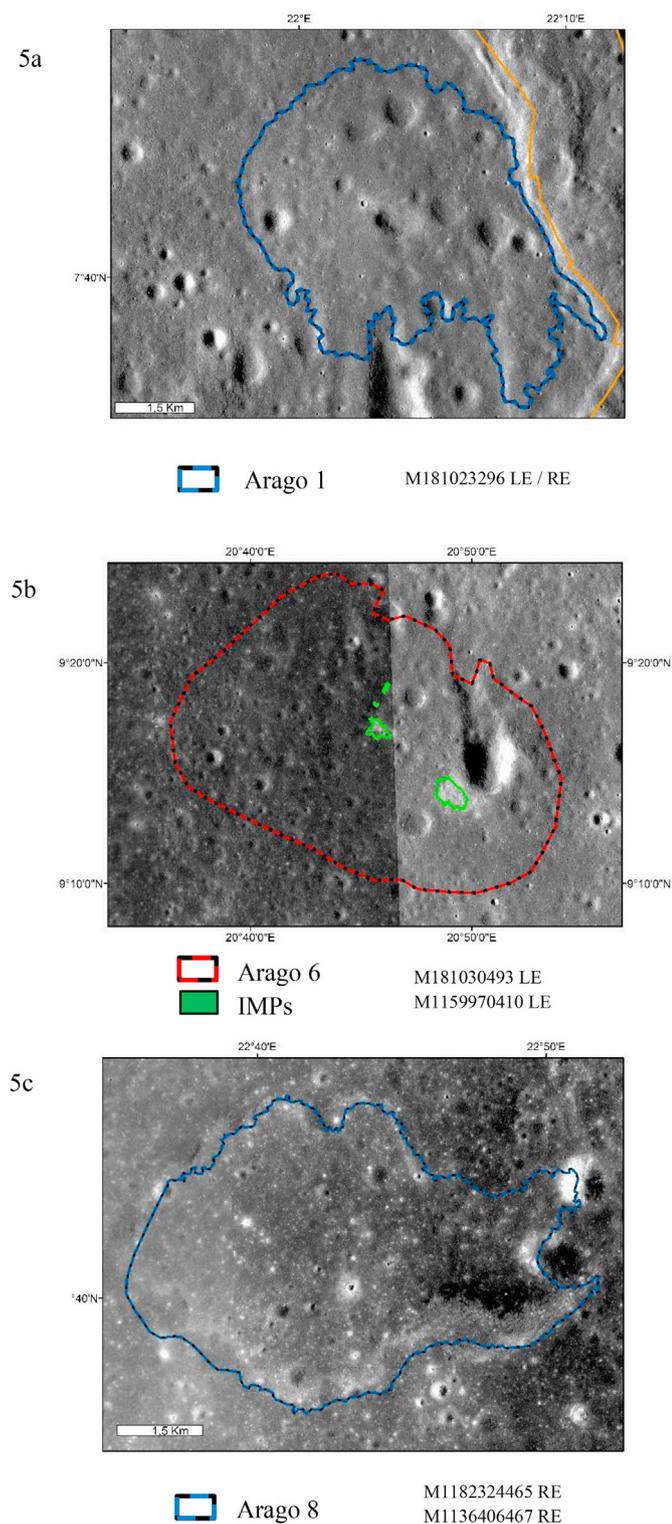


Fig. 5. A. LRO NAC images M181023296LE and RE of Arago 1 (outlined in blue). A wrinkle ridge (brown) appears to reach the base of the dome. B. LRO NAC images M181030493LE and M1159970410LE shows 4 IMPs (outlined in green) on the top of Arago 6 (outlined in red), implying that the IMPs formed after the dome's emplacement. C. LRO NAC images M1182324465RE and M1136406467RE reveal the presence of a previously unmapped dome (outlined in blue), named Arago 8 in this study.

global map from [Greenhagen et al. \(2010\)](#) (Fig. 2f). Both UV and VNIR spectral data indicate that the composition of the domes is similar to the nearby mare unit, i.e. that they are basaltic in composition. Some domes present a rimless crater pit on their summit (interpreted as a volcanic vent); and most domes are roughly circular in shape. Together, these observations confirm the previous assumptions that the Arago domes are likely effusive in nature (e.g., [Lena et al., 2013](#)). The Arago domes might represent a volcanic stage later than the normal (or typical) mare Tranquillitatis volcanism. This is supported by their emplacement on the youngest regional units (Tr4), except for Arago 2 and 3 that are within Tr3 (Fig. 3). Small volumes of remaining magmas could have been emitted at the surface, possibly along fractures, after the major mare flooding episodes. As there is no evidence of high silica contents for any of the domes, the more viscous character of the dome lavas compared to the surrounding mare materials could alternatively be explained by:

- A low magma temperature,
- The presence of more crystals due to progressive cooling in the magma chamber,
- Magmatic differentiation (more evolved compositions),
- Low rate and low volume eruptions,

Or a combination of the above (e.g., [Francis and Oppenheimer, 2004](#), and references therein).

4.2. Dome chronology

Based on previous observations and crater counting-derived chronology, the following chronology for the emplacement of the Arago domes is proposed.

Arago 1 and 8 are respectively dated at $3.75 \pm 0.05/0.08$ Ga and $3.73 \pm 0.10/0.34$ Ga. They would therefore be the first domes to be emplaced. A1 and A8 are emplaced over the Tr4 unit, which was dated at 3.59 Ga by [Jerde et al. \(1994\)](#), and should therefore be younger than Tr4. We consider this discrepancy between estimated ages to be either due to errors in crater counts (the areas counted on the domes are restricted in size and may induce large errors) or in unit mapping. Alternatively, the domes could be more ancient than Tr4 and embayed by the latest regional mare unit. The two domes have, in consideration with all domes of the area, the smaller radii, intermediate heights and volumes, the steepest slopes and are therefore both classified in the E1 category.

Arago 4, 5, 6 and 7 correspond to a later stage of dome activity at ~ 3.68 to 3.19 Ga and are categorized as H1 class domes, characterized by low slopes and small volumes. Their apparent viscosities ($< 2 \times 10^5$ Pa s) yield values lower than Arago 1 and 8 ($> 8 \times 10^5$ Pa s) by an order of magnitude, indicative of less viscous magmas. Domes Arago 4, 5 and 6 are aligned along a SE-NW trend, possibly suggesting post- or syn-formation along tectonic features (e.g., fissure or fault).

Arago 2 and 3 were respectively emplaced at $3.03 \pm 0.17/0.29$ Ga and $2.79 \pm 0.28/0.43$ Ga and represent the latest dome emplacement stage in the region. Arago 2 and 3 have the largest dimensions and show intermediate slopes. Their higher apparent viscosities (4.05×10^6 and 2.75×10^6 Pa s, respectively), compared to the earlier emplaced domes viscosities ($< 8 \times 10^5$ Pa s), might be related to either a silica enrichment of the feeding magmas, a lower temperature of the feeding magmas, or a larger amount of crystals in the magmas. Since there is no signature of high-Si contents in spectral data, the two latter hypotheses are favored.

Another possible explanation related to the magma rise speed and source dike dimensions is proposed by [Lena et al. \(2013\)](#). The previous classification scheme put the domes of category B (Arago 2 and 3) in a distinct rheologic group compared to categories H1 and E1. Domes of groups E1 and H1 would display high effusion rates but low edifice

Table 1

Morphometric properties of the eight Arago domes. Given the irregular shape of the domes, both a minimum and maximum height and radius were measured.

| Dome | Coordinates | | Height (m) | | Mean radius (m) | | Slope (°) | | Area (km ²) | | Volume (km ³) | |
|---------|--------------|---------------|------------|---------|-----------------|----------|-----------|---------|-------------------------|---------|---------------------------|---------|
| | Latitude (°) | Longitude (°) | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum |
| Arago 1 | 7.70 | 22.07 | 103 | 159 | 2550.25 | 3146.25 | 2.46 | 2.98 | 17.81 | 24.90 | 0.70 | 1.65 |
| Arago 2 | 7.57 | 21.55 | 320 | 398 | 9767.25 | 12021.50 | 1.96 | 1.92 | 240.02 | 395.85 | 31.97 | 60.23 |
| Arago 3 | 6.16 | 19.94 | 245 | 397 | 8411.25 | 12048.00 | 1.69 | 1.90 | 212.90 | 425.41 | 18.15 | 60.35 |
| Arago 4 | 8.52 | 21.21 | 38 | 114 | 2748.50 | 7113.25 | 0.82 | 0.93 | 18.36 | 129.19 | 0.30 | 6.04 |
| Arago 5 | 8.95 | 20.94 | 46 | 94 | 3276.50 | 4805.50 | 0.81 | 1.15 | 31.87 | 77.38 | 0.52 | 2.28 |
| Arago 6 | 9.27 | 20.76 | 84 | 129 | 3666.00 | 4068.25 | 1.41 | 1.84 | 35.45 | 43.11 | 1.18 | 2.24 |
| Arago 7 | 11.29 | 24.11 | 85 | 105 | 2427.75 | 2859.25 | 2.01 | 2.12 | 18.42 | 22.53 | 0.52 | 0.90 |
| Arago 8 | 4.70 | 22.72 | 116 | 213 | 3435.50 | 5240.00 | 2.54 | 2.62 | 26.96 | 57.97 | 1.43 | 6.12 |

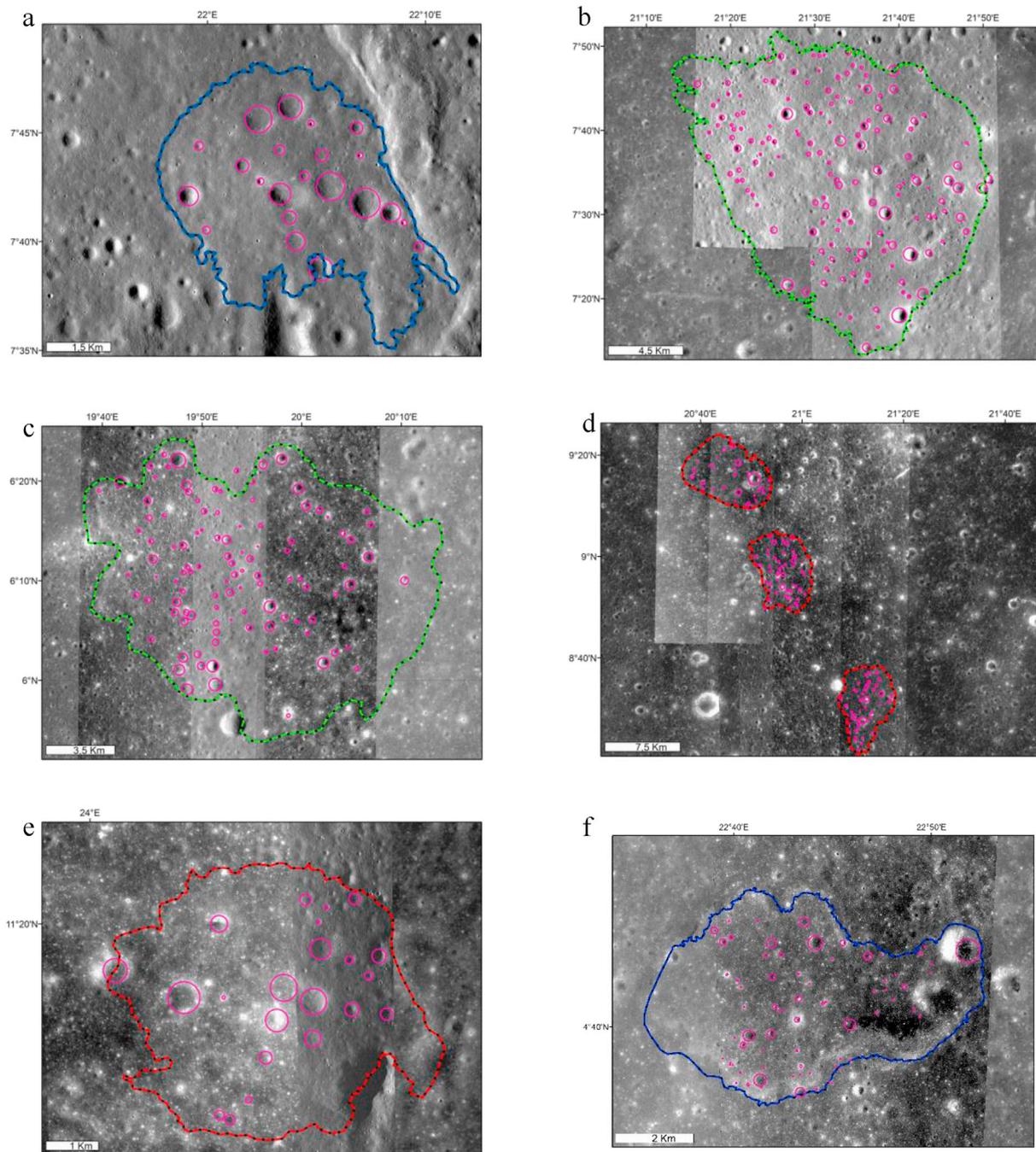


Fig. 6. A to F: Crater counts on the NAC images of domes (A1, A2, A3, A4-6, A7 and A8 respectively). Craters (in magenta) were counted on the entire dome area with the exception of dome A8 as the western portion of the dome is not covered by NAC imagery (counted area is indicated by a yellow outline).

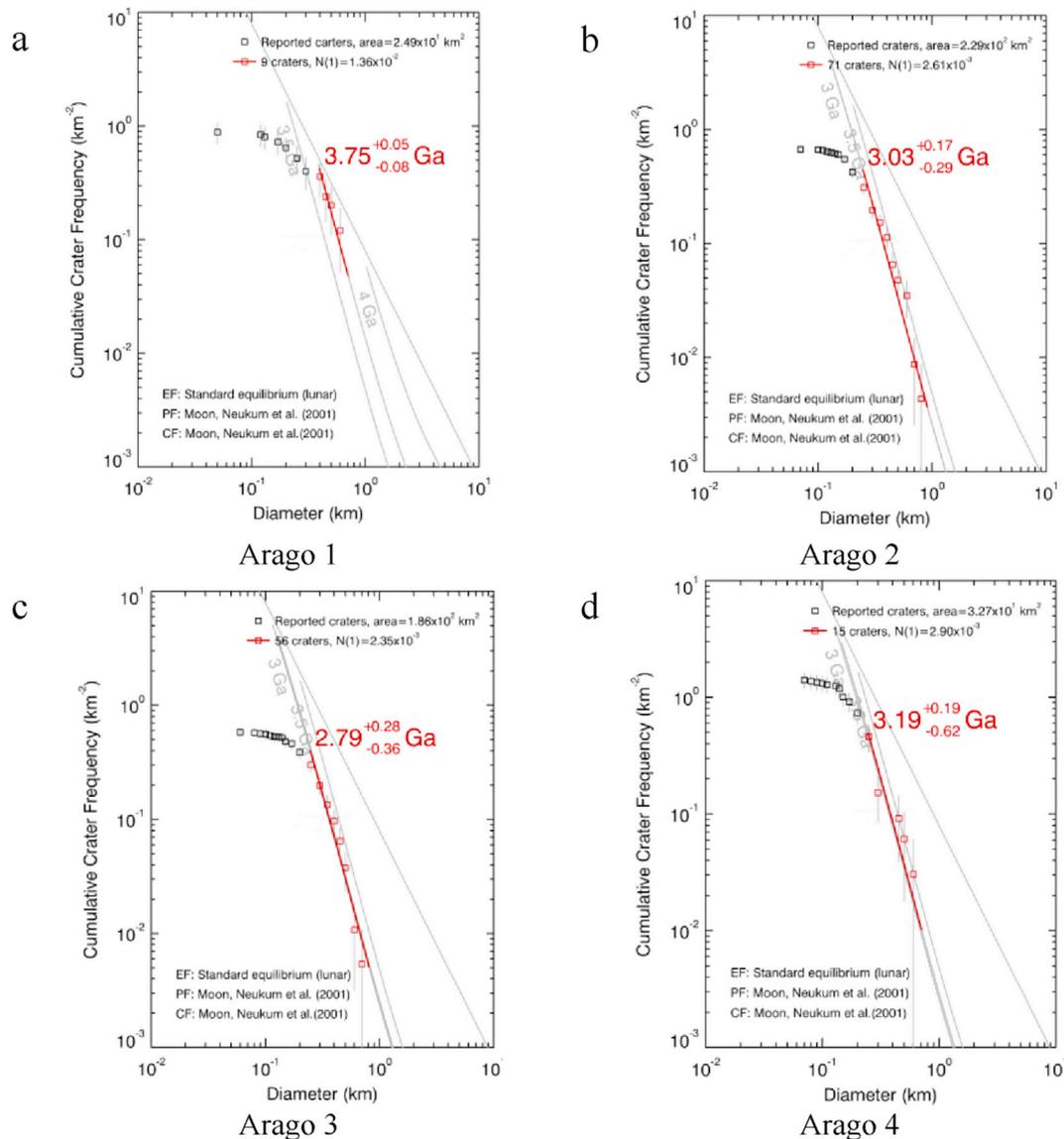


Fig. 7. A to H: Corresponding isochrones of Fig. 6 and fitted ages.

volumes consistent with a short duration of the effusion process. Category B domes would be emplaced by much larger and deeper feeder dikes, and would be characterized by lower lava effusion rates but larger erupted lava products, implying a longer duration of the effusion process (Lena et al., 2013).

The proposed chronology in this work, assuming the domes to be monogenetic, disagrees with previous work (Lena et al., 2013) which suggested that Arago 2 and 3 could belong to class D (i.e., polygenetic domes). We did not find evidence of plural pulses of volcanism for domes Arago 2 and 3, as reported for some of the Marius Hills domes (Whitford-Stark and Head, 1977) or the Gruithuisen and Mairan domes (Wilson and Head, 2003; Glotch et al., 2011). Crater distributions on the Arago 1 to 5 and 7 domes (Fig. 7) are rather uniform and do not show any slope break indicative of major resurfacing events. The lack of alignment over a single isochrone for dome Arago 6 can be explained by the superimposition of IMPs which induced partial resurfacing. Crater distributions for dome Arago 8 also do not align over an isochrone, suggesting a possible partial resurfacing, and possibly hints at a polygenetic origin (Fig. 5c). Zhang et al. (2018) proposed that Arago 8 could correspond to a lava plateau rather than a dome, but the conclusions would remain similar in both cases, in terms of emplacement from a fissural eruption in

more than a single episode.

The general lack of distinguishable units and the relatively small sizes of the other Arago domes are therefore consistent with an emplacement during a single episode. The relatively short duration of lava eruption ($T_e < 7$ years) also make a single stage dome-forming eruptive event plausible.

4.3. Implications for the region history

A previous geologic mapping work within Mare Tranquillitatis was performed by Kodama and Yamaguchi (2003). This study revealed that the Arago domes are located onto two specific geologic units: domes Arago 2 and 3 are located in the Tr3 unit (medium-Ti unit, dated at 3.67 Ga), whereas domes Arago 1, 4, 5, 6, 7 and 8 are located in the Tr4 unit (the youngest regional unit dated at 3.59 Ga with also the higher-Ti contents of the mare) (Fig. 3). The region contains wrinkle ridges, one sinuous rille, and numerous extensional grabens that surround, or are part of, the Tr4 unit (Fig. 3). Almost all the IMPs present in Mare Tranquillitatis are located within the Tr4 unit and they partly overlap some domes, suggesting that they are among the youngest volcanic deposits in the area. Based on these observations, the following chronology is

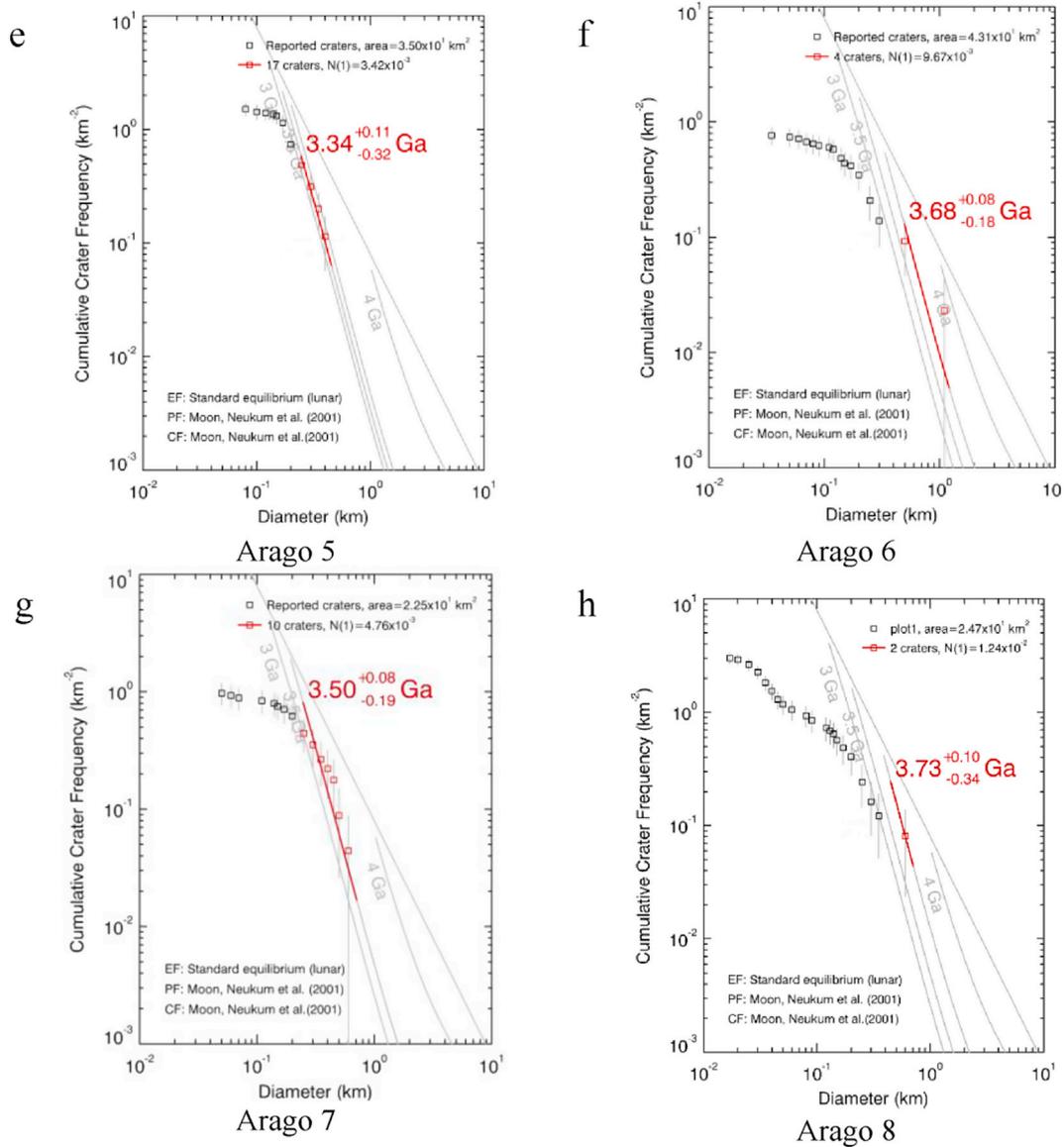


Fig. 7. (continued).

Table 2

Modelled rheologic properties of the eight Arago domes. Mean heights shown in row 4 were used to perform calculations.

| Dome | Slope (°) | Diameter (km) | Height (m) | τ (yield strength, Pa) | η (plastic viscosity, Pa.s) | E (lava effusion rate, m ³ /s) | Te (eruption duration, years) |
|---------|-----------|---------------|------------|-----------------------------|----------------------------------|---|-------------------------------|
| Arago 1 | 2.72 | 5.70 | 131 | 6.34x10 ³ | 8.01x10 ⁵ | 43.05 | 0.87 |
| Arago 2 | 1.94 | 21.79 | 359 | 1.25x10 ⁴ | 4.05x10 ⁶ | 229.84 | 6.36 |
| Arago 3 | 1.79 | 20.46 | 321 | 1.06x10 ⁴ | 2.75x10 ⁶ | 226.63 | 5.49 |
| Arago 4 | 0.88 | 9.86 | 76 | 1.23x10 ³ | 1.57x10 ⁴ | 222.40 | 0.45 |
| Arago 5 | 0.98 | 8.08 | 70 | 1.28x10 ³ | 1.71x10 ⁴ | 162.18 | 0.27 |
| Arago 6 | 1.63 | 7.73 | 106.50 | 3.09x10 ³ | 1.42x10 ⁵ | 97.62 | 0.56 |
| Arago 7 | 2.07 | 5.29 | 95 | 3.59x10 ³ | 2.05x10 ⁵ | 51.14 | 0.44 |
| Arago 8 | 2.58 | 8.68 | 164.50 | 6.57x10 ³ | 8.71x10 ⁵ | 79.52 | 1.51 |

proposed.

The emplacement of Mare Tranquillitatis basalts started more than 3.85 Ga ago (during the Early Imbrian) with the emplacement of the Tr1 to Tr3 geologic units (Kodama and Yamaguchi, 2003). The Tr4 unit was emplaced during the Late Imbrian (3.59 Ga ago) and the region was overlain by the small, effusive domes labeled Arago 1 and 8. Unit Tr4 represent the latest, large-scale effusive mare event visible in the Arago region. Domes Arago 4 to 7 are contemporary (3.59 Ga) or younger than Tr4 and might mark the end of the Tr4 mare emplacement with effusive

eruptions along local fractures. Domes Arago 2 and 3, the largest domes with intermediate slopes, were emplaced at the beginning of the Erastosthenian (~2.9 Ga ago), possibly from more evolved, more crystal-rich, or cooler magmas. The late formation of these two domes suggests long-lived volcanism in the region, which is however located outside the PKT, but is still associated with a GRS Thorium anomaly (Lawrence et al., 2003) (Fig. 2d).

Almost all IMPs are located on the Tr4 unit, likely representing a waning stage of dike emplacement in the region (e.g., Wilson and Head,

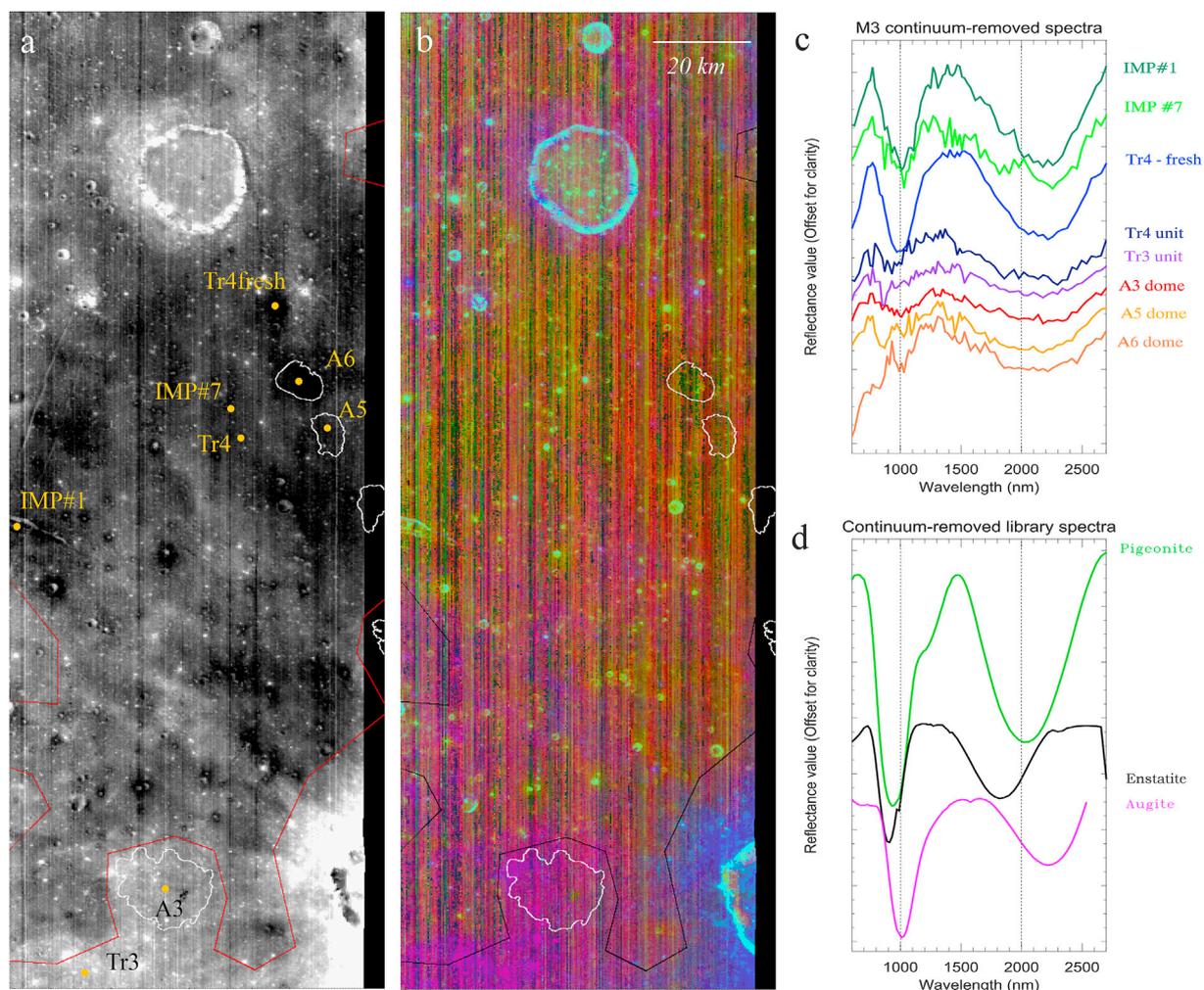


Fig. 8. M^3 spectral analysis of the Arago domes and surroundings (M^3 stripe M3G20090607T025544 from OP2C1). A. – M^3 2900-nm mosaic (stretched values: 0.119–0.147). Outlines of the domes are shown in white, the limit between mare unit Tr4 and Tr3 (to the south, bottom part of the image) is indicated by a thick red line. The locations of the spectra shown in figure C) are shown by orange dots. B. – M^3 RGB composite of spectral parameters from [Martinot et al., \(2018\)](#) ($R = 2 \mu\text{m}$ band center, stretched values: 1.900–2,400 nm; $G = 2 \mu\text{m}$ band depth, stretched values: 0.04–0.09; $B =$ reflectance at 1,580 nm, stretched values: 0.07–0.10). C. – M^3 continuum-removed spectra of domes A3, A5 and A6, of nearby mare units Tr3, Tr4 (including a spectra taken over a fresh, small crater, labeled Tr4fresh) and of IMPs #1 (Sosisgenes) and #7. M^3 spectra are 3×3 pixel averages with the exception of the spectrum taken over IMP#7 which is a single pixel spectrum (as the IMP is smaller in size than a 3×3 pixel average). Data were processed using the algorithm developed by [Martinot et al., \(2018\)](#) (see section 2). Reflectance values were offset and vertical bars were placed at 1000 and 2000 nm for clarity. D. – Continuum-removed pyroxene spectra from the RELAB spectral library, processed with the same routine (method of [Martinot et al., 2018](#)), are shown for comparison. RELAB respective samples ID are: AG-TJM-010/CIAG10, DL-CMP-008/BKR1DL008, and DH-MBW-005/BKR1DH005 for augite, pigeonite, and enstatite. Reflectance values were offset and vertical bars were placed at 1000 and 2000 nm for clarity.

2017). IMPs were initially interpreted as young (<1 Ga) volcanic features because of their optical immaturity and the low number of superimposed impact craters (e.g., [Braden et al., 2014](#)). Recent studies suggest that IMPs more likely formed concurrently or slightly later than the surrounding mare lava flows (e.g., [Garry et al., 2012](#); [Wilson and Head, 2017](#); [Zhang et al., 2018](#)). Similarly to the recently discovered Ring-Moat Dome Structures (RMDS) commonly observed in lunar mare regions, IMPs are indeed best explained as the result of basaltic lava flows inflation during their cooling phases (e.g., [Garry et al., 2012](#); [Zhang et al., 2017](#); [Wilson and Head, 2017](#); [Qiao et al., 2018](#); [Wilson et al., 2019](#)). IMPs formation mechanisms are controversial, but magma degassing below a solidified lava crust as observed in Hawaiian lava lakes (e.g., [Wilson and Head, 2017](#)) could induce cracking of the crust, resulting in the extrusion of gas-rich magmatic foams to form hummocky mounds. We favor this mechanism to explain the extrusion of IMPs onto the Tr4 unit, at the time of its emplacement or shortly after. At locations where the gas might have been able to escape from magmatic intrusions, domes could have been formed instead of IMPs. Four IMPs are, however,

situated on the dome Arago 6 (Fig. 5b), implying that they should have formed after the dome emplacement. The small size of the IMPs (tenth of meters) observed in this unit could be due to the important thickness of the Tr4 unit, minimizing the quantity of extruding foam and resulting in small IMPs. We infer the domes Arago 4 to 7 to be contemporaneous or younger than unit Tr4, similarly to the IMPs. Because of the gaps in age between the three groups of domes in the Arago region, it is however possible that the IMPs and dome formation periods overlapped, and that some of the IMPs predate the youngest domes Arago 2 and 3, which might have been fed by a different, deeper magma source (see section 4.2).

The emplacement of the Diamondback sinuous rille, Arago domes and regional IMPs can therefore be interpreted as the result of intrusive dikes reaching different depths within the cooling lunar crust (e.g., [Zhang et al., 2018](#); [Wilson and Head, 2017](#)). Dikes breaching the surface and erupting may create high flux effusive eruptions such as sinuous rilles, whereas dikes just reaching the near surface may extrude small amounts of lava, producing small domes. As the lunar crust cools and thickens over

time, dikes may have remained trapped at shallow depths and have undergone gas exsolution. Their accumulation, and the local foam extrusion, would eventually form the IMPs. Dikes remaining trapped at depth may result in grabens and pit chains instead. This interpretation however implies the existence of a magma storage beneath the mare to support outgassing lava eruption. Although Mare Tranquillitatis is not associated with any lunar mascon, positive Bouguer anomalies observable from the GRAIL dataset are located ~90 km southeast of dome Arago 2, just below dome Arago 8 (the “Lamont” anomaly) and another 40 km south of dome Arago 7 (the northern extension of the Lamont anomaly) (Fig. 2e). This may indicate the presence of large-scale magmatic intrusions at depth (Zuber et al., 2013). The Lamont gravity anomaly was previously interpreted as a buried impact structure associated with both intrusive and extrusive volcanism (e.g., Evans et al., 2016; Zhang et al., 2018). These previous studies show that ancient buried impact structures such as Lamont, may be accompanied by dense dike intrusions, crater-concentric and crater-radial patterns of alignment of volcanic features such as cones, domes, rilles, linear or arc-shaped ridges and grabens (e.g. Zhang et al., 2018). Fig. 3 shows that most wrinkle ridges and extensional grabens in the Arago region are indeed concentric to the Lamont anomaly, whereas domes Arago 1, 2, 4, 5, 6 and 8 are aligned radially to the Lamont structure. As it is the case for several domes, some of the IMPs are aligned radially, and might represent the surface manifestation of large-scale, intrusive dikes likely connected to the Lamont structure.

4.4. The Arago region, a suitable landing site for future science and ISRU missions?

The Arago region exhibits a diversity of volcanic features and deposits, suggesting a long-lived magmatic history, possibly spanning over one billion years. These volcanic features were formed by a range of volcanic eruption styles, including flooding volcanism (rille and mare units), small shield volcanoes (domes) and outgassing process related depressions (vents and IMPs). The long duration of volcanism (>1 Ga) is rather unusual for such locations outside of PKT. As lunar volcanism provides a window into the thermal and compositional evolution of the Moon, such regions contain a diverse and long geological record that is key to future scientific advances (e.g., NRC, 2007; Crawford et al., 2012; Jaumann et al., 2012). The Arago region therefore represents a high scientific interest site for future missions of exploration (e.g., Flahaut et al., 2012). In addition, the Arago region offers an interesting target for future ISRU activities. The Arago region corresponds to a Thorium positive anomaly (Fig. 2d) which might be of interest for nuclear power, although thorium still lacks applications compared to uranium (e.g., Crawford, 2015). But most significantly, the region is dominated by Ti-rich units, with estimates of 13.7 ± 0.7 wt% TiO_2 for the mare unit Tr4 (where most of the domes are located) and 12.6 ± 0.8 wt% TiO_2 for unit Tr3 (where Arago 2 and 3 are located) (Kodama and Yamaguchi, 2003). Unit Tr4 extends further south to the Tranquility Base where Apollo 11 astronauts collected soils with 7.5–12 wt% TiO_2 (e.g., Beaty, 1979; Lucey et al., 2006) which is mainly accommodated in the mineral ilmenite (FeTiO_3). Together with Oceanus Procellarum and the western part of Mare Imbrium, Mare Tranquillitatis is one of the few vast regions of high ilmenite concentrations on the Moon. Ilmenite has long been recognized as a key resource for oxygen production through mineral reduction (e.g., Cutler and Krag, 1985; Gibson and Knudsen, 1985; Taylor and Carrier, 1992; Anand et al., 2012). A number of reductants is possible (e.g., Gibson and Knudsen, 1985), although hydrogen seems to be favored. Ilmenite reduction ranks high among ISRU processes to be tested and demonstrated with upcoming missions, owing to its relative simplicity and technological readiness (e.g., Anand et al., 2012; Crawford, 2015). As noted by Anand et al. (2012), this process also yields a metal product (titanium) which may be of additional economic importance. The deposit of interest for mining appears rather wide and locally homogeneous from orbit, and the predicted content has been confirmed with ground truth.

Given its combined scientific interest and potential for resource

utilization, we argue that the Arago region is a key candidate site for a future exploration mission. It would also offer the unique opportunity to fly over Tranquility Base 50 years after the first human walked on the Moon.

5. Conclusion

Eight volcanic domes in the Arago region, western Mare Tranquillitatis, were reported and characterized in this paper. Despite various morphometric characteristics, most domes are interpreted as single stage eruptive events, effusive in nature. High resolution observations, combined with the results of this study, suggest the following geological history of Mare Tranquillitatis. The emplacement of mare basalts older than 3.85 Ga (regional unit Tr1) was followed by the emplacement of additional lava flows (Tr2 to Tr5), volcanic domes and superimposed IMPs, a period which lasted for more than 1 Ga. Of the eight Arago mare domes, the youngest ones (Arago 2 and 3) display distinct rheological parameters and may originate from a distinct, deeper source. The Arago region is located outside of the PKT, but it is associated with a positive Thorium anomaly, which could explain its exceptional volcanic history and complexity. The Arago region unique geologic record holds clues to the Moon’s thermal and magmatic evolution. In addition, the Arago region corresponds to one of the few ilmenite-rich lunar mare deposits presenting a strong potential for future ISRU activities.

Acknowledgments

The authors wish to thank F. Zhang and an anonymous reviewer for their help in significantly improving our manuscript. The authors are also grateful to Sylvain Breton and Qian Huang for fruitful discussions. N. Schnuriger started this research project as a bachelor’s intern at IRAP Toulouse and is now employed as a PhD student at CRPG Nancy at the time of writing. Both N. Schnuriger and J. Flahaut’s contributions were and are supported by the CNES “Appels à Projets de Recherche” ExoMars and Luna attributed to J. Flahaut. J. Flahaut acknowledges funding from the CNRS Momentum, CNES APR and LUE, France future leader programs. This is CRPG contribution N°2719.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.pss.2020.104901>.

References

- Adams, J.B., McCord, T.B., 1970. Remote sensing of lunar surface mineralogy: implications from visible and near infrared reflectivity of Apollo 11 samples. *Geochem. Cosmochim. Acta* 3, 1937–1945.
- Adams, J.B., 1974. Visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the solar system. *J. Geophys. Res.* 79, 4829–4836. <https://doi.org/10.1029/JB079i032p04829>.
- Anand, M., et al., 2012. A brief review of chemical and mineralogical resources on the Moon and likely initial in situ resource utilization (ISRU) applications. *Planet. Space Sci.* 74 (1), 42–48.
- Beaty, D.W., et al., 1979. The petrology and chemistry of basaltic fragments from the Apollo 11 soil – part I. In: *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 10, pp. 41–75.
- Besse, S., et al., 2013. A visible and near-infrared photometric correction for Moon Mineralogy Mapper (M^3). *Icarus* 222, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.10.036>.
- Boardman, J.W., et al., 2011. Measuring moonlight: an overview of the spatial properties, lunar coverage, selenolocation, and related Level 1B products of the Moon Mineralogy Mapper. *J. Geophys. Res. : Planets* 116, E00G14. <https://doi.org/10.1029/2010JE003730>.
- Braden, S.E., et al., 2014. Evidence for basaltic volcanism on the Moon within the past 100 million years. *Nat. Geosci.* 7, 787–791.
- Clark, R.N., et al., 2011. Thermal removal from near-infrared imaging spectroscopy data of the Moon. *J. Geophys. Res. : Planets* 116, E00G16. <https://doi.org/10.1029/2010JE003751>.
- Cloutis, E.A., Gaffey, M.J., 1991. Pyroxene spectroscopy revisited: spectral-compositional correlations and relationship to geothermometry. *J. Geophys. Res.* 96 (E5) <https://doi.org/10.1029/91JE02512>, 22,809–822,826.

- Crawford, I.A., et al., 2012. Back to the Moon: the scientific rationale for resuming lunar surface exploration. *Planet. Space Sci.* 74 (1), 3–14.
- Crawford, I.A., 2015. Lunar resources: a review. *Prog. Phys. Geogr.* 39 (2), 137–167.
- Cutler, A.H., Krag, P., 1985. A carbothermal scheme for lunar oxygen production. *Lunar.Bases.Space.Activ.21st Century* 559–569.
- Evans, A., et al., 2016. Identification of buried lunar impact craters from GRAIL data and implications for the nearside maria. *Geophys. Res. Lett.* 43 (6), 2445–2455.
- Flahaut, J., et al., 2012. Identification and characterization of science-rich landing sites for lunar lander missions using integrated remote sensing observations. *Adv. Space Res.* 50 (12), 1647–1665.
- Francis, P., Oppenheimer, C., 2004. *Volcanoes*. Oxford University Press(2).
- Fortezzo, C.M., Hare, T.M., 2013. Completed digital renovation of the 1: 5,000,000 lunar geologic map series. *Lunar Planet Sci. Conf.* 44, 2114.
- Garry, W.B., et al., 2012. The origin of Ina: evidence for inflated lava flows on the Moon. *J. Geophys. Res.: Planets* 117 (E12).
- Gibson, M.A., Knudsen, C.W., 1985. Lunar oxygen production from ilmenite. *Lunar.bases.space. Activ.21st Century* 543.
- Glotch, T.D., et al., 2010. Highly silicic compositions on the Moon. *Science* 329 (5998), 1510–1513.
- Glotch, T.D., et al., 2011. The Mairan domes: silicic volcanic constructs on the Moon. *Geophysical Research Letters* 38, L21204. <https://doi.org/10.1029/2011GL049548>.
- Green, R.O., et al., 2011. The Moon Mineralogy Mapper (M³) imaging spectrometer for lunar science: instrument description, calibration, on-orbit measurements, science data calibration and on-orbit validation. *J. Geophys. Res.* 116, 1–31. <https://doi.org/10.1029/2011JE003797>.
- Greenhagen, B.T., et al., 2010. Global silicate mineralogy of the Moon from the diviner lunar radiometer. *Science* 329 (5998), 1507–1509.
- Haruyama, J., et al., 2008. Global lunar-surface mapping experiment using the Lunar Imager/Spectrometer on SELENE. *Earth Planets Space* 60 (4), 243–255. <https://doi.org/10.1186/BF03352788>.
- Head III, J.W., Wilson, L., 1992. Lunar mare volcanism: stratigraphy, eruption conditions, and the evolution of secondary crusts. *Geochem. Cosmochim. Acta* 56 (6), 2,155–2,175.
- Heather, D.J., Dunkin, S.K., 2002. A stratigraphic study of southern Oceanus Procellarum using Clementine multispectral data. *Planet. Space Sci.* 50 (14–15), 1299–1309.
- Hiesinger, H., et al., 2000. Ages of mare basalts on the lunar nearside. *J. Geophys. Res.: Planets* 105 (E12), 29,239–29,275.
- Hiesinger, H., et al., 2011. Ages and stratigraphy of lunar mare basalts: a synthesis. *Recent Advances and Current Research Issues in Lunar Stratigraphy* 477, 1–51.
- Horgan, B.H.N., et al., 2014. Near-infrared spectra of ferrous mineral mixtures and methods for their identification in planetary surface spectra. *Icarus* 234, 132–154. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.02.031>.
- Hulme, G., 1974. The interpretation of lava flow morphology. *Geophys. J. Int.* 39 (2), 361–383.
- Jaumann, R., et al., 2012. Geology, geochemistry, and geophysics of the Moon: status of current understanding. *Planet. Space Sci.* 74 (1), 15–41.
- Jerde, E.A., et al., 1994. The origin and evolution of lunar high-Ti basalts: periodic melting of a single source at Mare Tranquillitatis. *Geochem. Cosmochim. Acta* 58, 515–527.
- Jolliff, B.L., et al., 2000. Major lunar crustal terranes: surface expressions and crust-mantle origins. *J. Geophys. Res.* 105 (2), 4197–4216.
- Kodama, S., Yamaguchi, Y., 2003. Lunar mare volcanism in the eastern nearside region derived from Clementine UV/VIS data. *Meteoritics Planet Sci.* 38 (10), 1461–1484.
- Lawrence, D.J., et al., 1998. Global elemental maps of the Moon: the Lunar Prospector gamma-ray spectrometer. *Science* 281 (5382), 1484–1489.
- Lawrence, D.J., et al., 2003. Small-area Thorium features on the lunar surface. *J. Geophys. Res.: Planets* 108 (E9), 5102.
- Lena, R., et al., 2007. Lunar domes in the Doppelmayer region: spectrophotometry, morphometry, rheology, and eruption conditions. *Planet. Space Sci.* 55 (10), 1201–1217.
- Lena, R., et al., 2013. *Lunar Domes*. Springer Praxis Books.
- Lucey, P.G., et al., 2000a. Imaging of lunar surface maturity. *J. Geophys. Res.* 105, 20377–20386. <https://doi.org/10.1029/1999JE001110>.
- Lucey, P.G., et al., 2000b. Lunar iron and titanium abundance algorithms based on final processing of Clementine ultraviolet-visible images. *J. Geophys. Res.: Planets* 105 (E8), 20297–20305.
- Lucey, P., et al., 2006. Understanding the lunar surface and space-moon interactions. *Rev. Mineral. Geochem. : new views of the Moon* 60 (1), 83–219.
- Lyman, A.W., et al., 2004. Predicting yield strengths and effusion rates of lava domes from morphology and underlying topography. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 129, 125–138.
- Martinot, M., et al., 2018. Mineralogical diversity and geology of Humboldt crater derived using Moon mineralogy mapper data. *J. Geophys. Res.: Planets* 123, 612–629. <https://doi.org/10.1002/2017JE005435>.
- McCord, T.B., Adams, J.B., 1973. Progress in remote optical analysis of lunar surface composition. *Earth Moon Planets* 7 (3), 453–474.
- McEwen, A.S., et al., 1994. Clementine observations of the Aristarchus region of the Moon. *Science* 266 (5192), 1858–1862.
- Michael, G.G., Neukum, G., 2010. Planetary surface dating from crater size-frequency distribution measurements: partial resurfacing events and statistical age uncertainty. *Earth Planet Sci. Lett.* 294 (3–4), 223–229.
- NRC (National Research Council), 2007. *The Scientific Context for Exploration of the Moon*. The National Academies Press, Washington, DC. <https://doi.org/10.17226/11954>.
- Pieters, C.M., 1978. Mare basalt types on the front side of the Moon: a summary of spectral reflectance data. In: *Lunar and Planetary Science Conference, 9th*, pp. 2825–2849.
- Pieters, C.M., et al., 1993. Optical effects of space weathering: the role of the finest fraction. *J. Geophys. Res.* 98 (20) <https://doi.org/10.1029/93JE02467>, 817–20,824.
- Pieters, C.M., et al., 2000. Space weathering on airless bodies: resolving a mystery with lunar samples. *Meteoritics Planet Sci.* 35 (5), 1101–1107.
- Pieters, C.M., et al., 2009. The Moon mineralogy mapper (M³) on Chandrayaan-1. *Science* 96, 1–6.
- Pike, R.J., 1974. Depth/diameter relations of fresh lunar craters: revision from spacecraft data. *Geophys. Res. Lett.* 1 (7), 291–294.
- Qiao, L., et al., 2018. The role of substrate characteristics in producing anomalously young crater retention ages in volcanic deposits on the Moon: morphology, topography, subresolution roughness, and mode of emplacement of the Sosigenes lunar irregular mare patch. *Meteoritics Planet Sci.* 53 (4), 778–812.
- Robinson, M.S., et al., 2010. Lunar reconnaissance orbiter camera (LROC) instrument overview. *Space Sci. Rev.* 150 (1–4), 81–124.
- Smith, D.E., et al., 2017. Summary of the results from the Lunar Orbiter Laser Altimeter after seven years in lunar orbit. *Icarus* 283, 70–91.
- Spera, F.J., 2000. Physical properties of magma. *Encyclopedia on Volcanoes* 171–190.
- Staid, M.I., et al., 1996. Mare Tranquillitatis: basalt emplacement history and relation to lunar samples. *J. Geophys. Res.* 101, 23213–23228.
- Staid, M.I., et al., 2011. The mineralogy of late stage lunar volcanism as observed by the Moon Mineralogy Mapper on Chandrayaan-1. *J. Geophys. Res.: Planets* 116 (E6), E00G10.
- Stopar, J.D., et al., 2017. Relative depths of simple craters and the nature of the lunar regolith. *Icarus* 298, 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.05.022>.
- Taylor, L.A., Carrier III, W.D., 1992. Production of oxygen on the Moon: which processes are best and why. *AIAA J.* 30 (12), 2858–2863.
- Wilhelms, D.E., et al., 1979. *Geologic Map of the South Side of the Moon*. Department of the Interior, US Geological Survey.
- Wilson, L., Head, J.W., 2003. Lunar guthuisen and mairan domes, rheology and mode of emplacement. *J. Geophys. Res.* 108, 5012.
- Wilson, L., Head, J.W., 2017. Eruption of magmatic foams on the Moon: formation in the waning stages of dike emplacement events as an explanation of “irregular mare patches”. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 335, 113–127.
- Wilson, L., et al., 2019. A theoretical model for the formation of Ring Moat Dome Structures: products of second boiling in lunar basaltic lava flows. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 374, 160–180.
- Whitford-Stark, J.L., Head, J.W., 1977. The Procellarum volcanic complexes—contrasting styles of volcanism. In: *Lunar and Planetary Science Conference, 8th*, pp. 2705–2724.
- Wöhler, C., et al., 2006. A combined spectrophotometric and morphometric study of the lunar mare dome fields near Cauchy, Arago, Hortensius, and Milichius. *Icarus* 183 (2), 237–264.
- Wöhler, C., et al., 2007. Formation of lunar mare domes along crustal fractures: rheologic conditions, dimensions of feeder dikes, and the role of magma evolution. *Icarus* 189 (2), 279–307.
- Zhao, J.L., et al., 2017. The Mons Rümker volcanic complex of the Moon: a candidate landing site for the Chang'E-5 mission. *J. Geophys. Res.: Planets* 122. <https://doi.org/10.1002/2016JE005247>.
- Zhang, F., et al., 2017. Newly discovered ring-moat dome structures in the lunar maria: possible origins and implications. *Geophys. Res. Lett.* 44 (18), 9216–9224.
- Zhang, F., et al., 2018. Diversity of basaltic lunar volcanism associated with buried impact structures: implications for intrusive and extrusive events. *Icarus* 307, 216–234.
- Zuber, M.T., et al., 2013. Gravity field of the Moon from the Gravity Recovery and Interior Laboratory (GRAIL) mission. *Science* 339 (6120), 668–671.

Annexe G: Oxygen isotope systematics of chondrules in rumuruti chondrites: Formation conditions and genetic link with ordinary chondrites (Regnault M., Marrocchi Y., Piralla M., Villeneuve J., Batanova V., **Schnuriger N.**, Jacquet E. MAPS, 2022)

Cet article est le résultat du travail de Maxence REGNAULT, alors en stage de deuxième année de master au CRPG. J'ai participé à ce projet en parallèle de mes travaux sur les spinelles.

Oxygen isotope systematics of chondrules in Rumuruti chondrites: Formation conditions and genetic link with ordinary chondrites

Maxence REGNAULT¹, Yves MARROCCHI ^{1*}, Maxime PIRALLA ¹, Johan VILLENEUVE ¹,
Valentina BATANOVA², Nicolas SCHNURIGER ¹, and Emmanuel JACQUET ³

¹CRPG, UMR 7358, Université de Lorraine, CNRS, Vandœuvre-lès-Nancy 54501, France

²ISTerre, UMR 5275, CNRS, Université Grenoble Alpes, Grenoble 38000, France

³IMPMC, UMR 7590, CNRS & Muséum national d'Histoire naturelle, CP52, 57 rue Cuvier, Paris 75005, France

*Corresponding author. E-mail: yvesm@crpg.cnrs-nancy.fr

(Received 30 September 2021; revision accepted 06 December 2021)

Abstract—Rumurutiites (R chondrites) are rare, highly oxidized chondrites belonging to the noncarbonaceous superclan and characterized by low chondrule abundances. Although textural and chemical features of Rumurutiite chondrules resemble those of ordinary chondrites (OCs), their formation conditions and potential genetic link remain debated. Here, we report high-resolution elemental X-ray mapping analyses and in situ O isotopic measurements of olivine grains from five chondrules and eight isolated olivine grains (IOGs) in the NWA 12482 R3 chondrite. The chondrules show chemical zonings similar to their counterparts in ordinary and carbonaceous chondrites (CCs), implying that gas–melt interaction processes between chondrule precursors and SiO- and Mg-rich gas were operative throughout the circumstellar disk. Our isotopic data show that R chondrules are isotopically similar to ordinary chondrules, although differences in their abundances of relict olivine grains and chondrule textural characteristics suggest different formation environments, with R chondrules being formed from ¹⁶O-poorer precursors. As with chondrules in OCs, the O isotopic characteristics of R chondrules and IOGs suggest limited transport between CC and noncarbonaceous reservoirs.

INTRODUCTION

The advent of nontraditional isotopic systems (e.g., Ti, Cr, Mo) revealed that chondrites—the most primitive witnesses of the early solar system—display a fundamental isotopic dichotomy, with carbonaceous chondrites (CCs) showing large nucleosynthetic anomalies relative to terrestrial standards (e.g., in ⁴⁸Ca, ⁵⁰Ti, ⁵⁴Cr, and Mo and Ni isotopes; Burkhardt et al., 2019; Dauphas et al., 2014; Kruijjer et al., 2017, 2020; Nanne et al., 2019; Schiller et al., 2018; Trinquier et al., 2007, 2009; Warren, 2011; Zhu et al., 2021) that are not observed in noncarbonaceous chondrites (NCs). NC and CC reservoirs may thus represent the primordial inner and outer parts of the solar system, respectively.

Unified Astronomy Thesaurus: Chondrites (228), Chondrules (229), Isotopic abundances (867), Protoplanetary disks (1300).

NCs include ordinary chondrites (OCs), enstatite chondrites (ECs), and the Rumuruti (R) chondrite group. R chondrites are rare meteorites characterized by a high abundance of matrix compared to the other NC chondrites (40–50 vol%), high FeO contents in olivine (Fa_{35–42}), and a paucity of Ca–Al-rich inclusions (CAIs, <0.1 vol%; Binns & Pooley, 1979; Bischoff et al., 2011; Weisberg et al., 1991). Based on the scarcity of Fe–Ni metal beads, the high Ni content of olivine, and the ubiquitous presence of iron (III)-bearing oxides in R chondrites (Bischoff et al., 1994, 2011; Rubin & Kallemeyn, 1989, 1994), they represent the most oxidized chondrite group, and thus the oxidized counterpart of reduced ECs in the NC superclan (e.g., Jacquet et al., 2018; Piani et al., 2012, 2016, 2020; Weisberg et al., 1991, 2021).

Considering bulk chemical compositions, R chondrites show propinquity with OCs with similar

refractory lithophile and siderophile abundances (in particular total iron content; Bischoff et al. [2011] and references therein). However, R chondrites also show significant differences compared to OCs with (i) ^{16}O -poorer oxygen isotopic compositions (with $\Delta^{17}\text{O} = [\delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}]$ of $2.7 \pm 0.3\text{‰}$ versus $0.55\text{--}1.65\text{‰}$ for OCs; Greenwood et al., 2020; Marrocchi et al., 2020; Weisberg et al., 1991) and (ii) lower abundance of chondrules that provide an affinity to CCs ($35\text{--}50\text{ vol\%}$ versus $60\text{--}80\text{ vol\%}$ for OCs; Kallemeyn et al., 1996; Schulze et al., 1994; Scott & Krot, 2014; Weisberg et al., 1991).

The most abundant chondrules in R chondrites have porphyritic olivine (PO) and porphyritic olivine–pyroxene textures, with mean apparent diameter of $\sim 400\ \mu\text{m}$ (Bischoff et al. [2011] and references therein). R chondrules have textures and chemical compositions resembling those of OC chondrules, with mineralogically zoned chondrules composed of low-Ca pyroxene surrounding olivine-rich core (Barosch et al., 2020; Bischoff et al., 2011; Greenwood et al., 2000; Isa et al., 2012; Kita et al., 2010, 2015; Weisberg et al., 1991). The O isotopic compositions of R chondrules mostly plot between the terrestrial fractionation line (TFL; $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$ by definition) and the R mass fractionation line (RFL; $\Delta^{17}\text{O} \approx 3\text{‰}$; defined by the R bulk O-isotopic compositions; Bischoff et al., 2011; Greenwood et al., 2000; Isa et al., 2011; Kita et al., 2015; Pack et al., 2004; Weisberg et al., 1991) and largely overlap with OC chondrules (Piralla et al., 2021). It has thus been proposed that both OC and R chondrules formed in the same isotopically homogeneous reservoir (Kita et al., 2010, 2015), with the R chondrite parent body incorporating excess matrix. This homogeneity may have resulted from isotopic exchange between solids and solar nebular gas before or during chondrule formation (Kita et al., 2010). However, a few R chondrules show ^{16}O -rich olivine grains ($-4\text{‰} < \Delta^{17}\text{O} < -1\text{‰}$) plotting on both sides of the primary chondrule mineral (PCM) line (Isa et al., 2012; Kita et al., 2015; Miller et al., 2017). The latter has been defined based on chondrule silicate O isotopic compositions in Acfer 094 (Ushikubo et al., 2012) but was inherited from chondrule precursors as attested by the O features of relict olivine grains in CCs (Marrocchi et al., 2018, 2019).

To clarify the significance of these O isotopic features, and thus the relationship among R, OC, and/or CC chondrites, it is necessary to disentangle the isotopic signatures of chondrule precursors from processes that occurred during chondrule melting. Relict grains inherited from precursors have long been recognized in chondrules (Chaumard et al., 2018; Hertwig et al., 2018; Kita et al., 2010; Rudraswami

et al., 2011; Schrader et al., 2015; Tenner et al., 2013, 2015; Ushikubo et al., 2012) but are difficult to identify if they record redox conditions similar to those of their hosts. Hence, we have undertaken coupled chemical and O isotopic studies of chondrule olivines, employing (i) high-current X-ray maps and point analyses to assess minor element distributions and (ii) a large number of analyses per chondrule to achieve better statistical representativity. In our first studies on CCs (Marrocchi et al., 2018, 2019), we found that relict grains formed Al-Ti-poor cores in olivine phenocrysts, surrounded by overgrowths enriched in incompatible elements that precipitated from the melt and whose composition eventually evolved by interaction with an SiO- and Mg-rich gas. We then demonstrated that similar processes had occurred in OCs (Piralla et al., 2021).

In this study, we investigate olivine-rich type I chondrules as well as Mg-rich isolated olivine grains (IOG; i.e., not included in chondrules; Jacquet et al., 2021) in the weakly metamorphosed R3 chondrite Northwest Africa (NWA) 12482. We examine our coupled chemical and isotopic analyses in conjunction with literature data to (i) test the putative relationship between OC and R chondrules and (ii) provide insights into the dynamic of dust production in the inner solar system and the large-scale isotopic structure of the disk.

MATERIALS AND METHODS

We surveyed type I chondrules in one thick section of NWA 12482 (R3) from the CEREGE collection (Aix-en-Provence, France). Backscattered and secondary electron observations were performed at CRPG-CNRS (Nancy, France) using a JEOL JSM-6510 scanning electron microscope (SEM) with a 3 nA primary beam at 20 kV. High-resolution cathodoluminescence (CL) and X-ray element distribution maps were performed at the Institut des Sciences de la Terre (ISTerre, Grenoble, France) with the electron microprobe analyzer (EMPA) JEOL JXA-8230 equipped with (i) five wavelength-dispersive spectrometer (WDS; Ca, Al, Ti, Cr, Mn), (ii) one silicon drift detector energy-dispersive spectrometer (Mg, Fe, Si), and (iii) panchromatic CL system. High-resolution CL maps coupled with fast major element X-ray maps (on WDS detectors) were acquired simultaneously using an acceleration voltage of 20 kV, a beam current of 100 nA, $1.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ step size, and a dwell time of 10 ms. This allows the identification of olivine, pyroxene, and glass in chondrules. High-resolution X-ray element distribution mapping (CaO, Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , and MnO) was performed with an acceleration voltage and beam current of 20 kV and 500 nA, respectively, with a $1.5\ \mu\text{m}$ step size and dwell time of 500 ms. The limits of detection of these

elements are below 40 ppm. Under these conditions, the detection limits for these elements are below 40 ppm. These X-ray maps are semiquantitative because the background was not quantified. Thereafter, large olivine grains were quantitatively characterized with an accelerating voltage of 20 kV, a high probe current of 900 nA, a beam diameter of 1 μm , and a total counting time of 400 s (peak/background) to achieve very low detection limits of ~ 10 ppm for Ca, Al, Ti, Cr, and Mn. We used the ZAF method for matrix corrections; further details of microprobe analytical conditions, including the employed standard routine, are available in Batanova et al. (2015).

Oxygen isotopic measurements were performed on chemically characterized olivine grains by secondary ion mass spectrometry (SIMS) using the CAMECA IMS 1270 E7 at CRPG-CNRS. A Cs^+ primary beam (~ 15 μm , ~ 2 nA) was used to produce $^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{O}^-$, and $^{18}\text{O}^-$ ions that were measured in multicollection mode with two off-axis Faraday cups (FCs) for $^{16,18}\text{O}^-$ and one axial 10^{12} Ω FC for $^{17}\text{O}^-$ (Bouden et al., 2021). Typical total measurement times were 360 s, with 120 s of presputtering and 240 s of analysis. To define the TFL, we used three terrestrial standard materials: San Carlos olivine, magnetite, and Jv1 diopside. Instrumental mass fractionation for chondrule olivines was determined using San Carlos olivine. Typical count rates of the San Carlos olivine standard were 7.4×10^8 cps, 2.9×10^5 cps, and 1.5×10^6 cps for $^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{O}^-$, and $^{18}\text{O}^-$, respectively. To maintain good precision, we bracketed every 10–15 analyses of chondrule olivine crystals with five standard analyses, achieving typical uncertainties (2σ) of 0.5, 0.8, and 0.8‰ for $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, and $\Delta^{17}\text{O}$, respectively. The entrance and exit slits of the axial FC were adjusted to obtain a mass resolving power of ~ 7000 for $^{17}\text{O}^-$. All SIMS spots were checked thoroughly by SEM, and any near fractures, in the mesostasis, not completely in olivine grains, or near Fe-Ni metal blebs were excluded from the data set.

RESULTS

An R3 metamorphic grade has been attributed to the NWA 12482 Rumuruti chondrite based on (i) the dominant abundance of low-Ca pyroxene relative to high-Ca pyroxene and (ii) the low iron content of olivine grains (Gattacceca et al., 2020). No precise submetamorphic grade (R 3.0–3.9) has been reported. Nevertheless, this uncertainty does not impact our isotopic data as (i) the oxygen diffusion within olivine crystals is slow enough to retain their original oxygen isotopic composition (Marrocchi & Chaussidon, 2015; Ryerson et al., 1989) and (ii) no isotopic resetting has

been observed in chondrites having petrographic grade >3.6 such as Allende (e.g., Rudraswami et al., 2011).

The selected olivine-rich type I porphyritic chondrules ($n = 5$) are characterized by rounded to euhedral olivine crystals generally ~ 20 – 100 μm in diameter. The coarser grained (>100 μm) olivine palisades observed in PO chondrules (Marrocchi et al., 2018, 2019; Piralla et al., 2021) are not developed in these chondrules, which contain slightly more pyroxenes concentrated near and parallel to chondrule rims (Figs. 1–3). Backscattered electron images and major element compositions show chondrule olivines to be apparently homogenous (Table S1 in the supporting information), but high-current X-ray maps reveal important, complex chemical zonations. Inner chondrule olivine grains have cores depleted in CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , and Cr_2O_3 , overgrowths enriched in these elements, and sometimes a very outermost Al-Ti-depleted rim (Figs. 1–3; Table S1). MnO is almost homogeneous in chondrule olivines, only increasing in concentration toward chondrule edges, and is more enriched in pyroxene (Figs. 1–3; Table S1). While not constituting well-formed palisades, outer chondrule olivine grains tend to be somewhat coarser, with wider Ca-Al-Ti-rich overgrowths in which Ca, Al, and Ti concentrations reach their maxima among observed chondrule olivines. Ti, Al, and Cr show oscillatory zonings with periods of 5–20 μm , ranging from 200 to 800 ppm TiO_2 , 250–3500 ppm Al_2O_3 , and 400–4000 ppm Cr_2O_3 (Figs. 1–3; Table S1). Chondrule Ch-2 contains oversized olivine with Cr, Ti, and Al content variations and oscillatory zoning (Fig. 1; Table S1). IOGs (not included in chondrules) were also studied and are characterized by subhedral to euhedral shapes with Mg-rich cores surrounded by Fe-rich rims (Fig. 4; Table S1).

All olivine O isotopic compositions define a good correlation (Fig. 5a; $\delta^{17}\text{O} = [0.98 \pm 0.04] \times \delta^{18}\text{O} - [1.19 \pm 0.19]\text{‰}$, $r^2 = 0.94$, mean square weighted deviation [MSWD] = 7.9, $n = 154$) plotting along or slightly above the PCM line, with $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ values ranging from -11.7 to $+8.8\text{‰}$ and from -13.2 to $+6.7\text{‰}$, respectively (Fig. 5a; Table S1). These data are in good agreement with those reported for R chondrules in previous studies (Fig. 5b) (Greenwood et al., 2000; Miller et al., 2017; Pack et al., 2004), but do not conform to the slope 0.8 “Rumuruti Mixing Line” (RML) of Pack et al. (2004). However, the slope of that “RML” was controlled by only two refractory forsterite cores and was only tentatively proposed (Pack et al., 2004). Our data demonstrate that the $\Delta^{18}\text{O}$ values ($\equiv \delta^{18}\text{O} - \delta^{17}\text{O}$, measuring mass-dependent fractionation, with the PCM lying at $\Delta^{18}\text{O} \approx 2.7\text{‰}$; Piralla et al., 2021) show a spread, and are uncorrelated with $\Delta^{17}\text{O}$ (Fig. 6), with an average value of $1.13 \pm 1.05\text{‰}$. Only

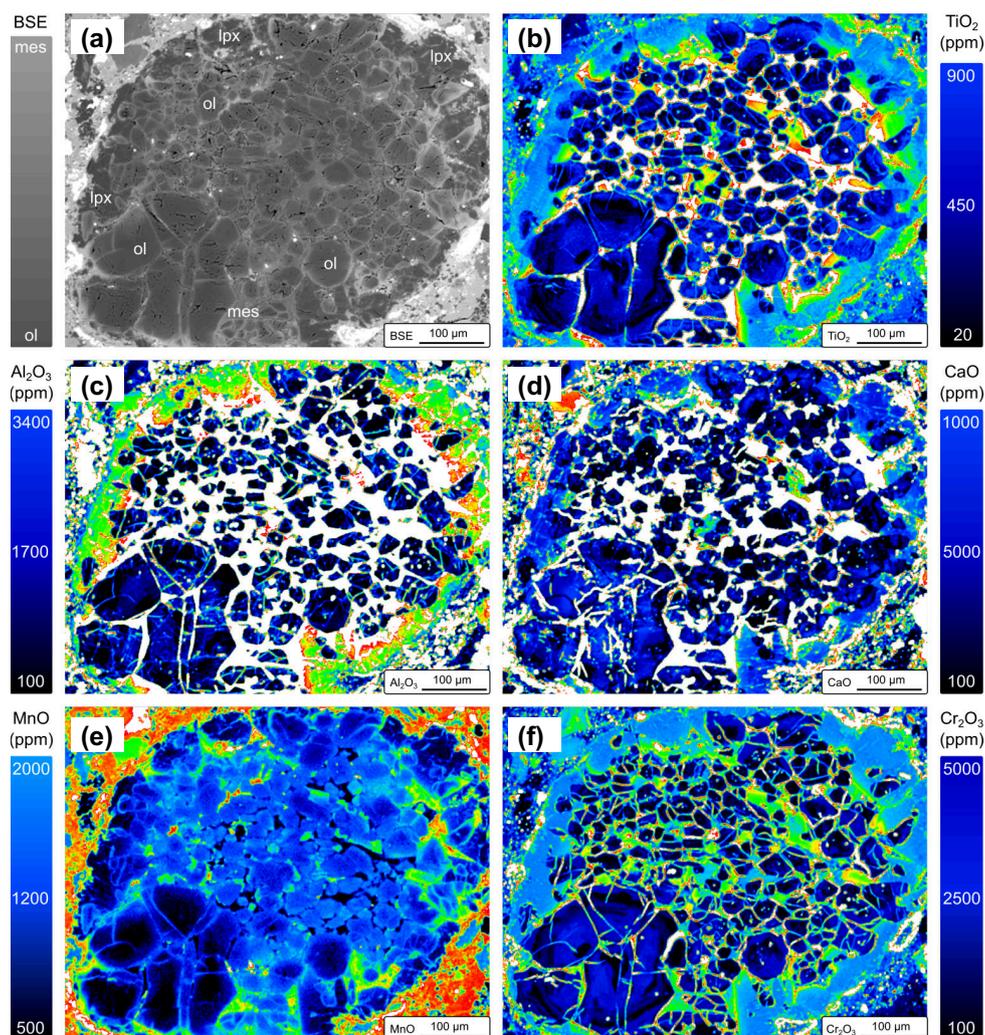


Fig. 1. High-resolution chemical maps of olivine-rich chondrule Ch-2 in NWA 12482. a) Backscattered electron image; (b–f) X-ray maps of TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MnO , and Cr_2O_3 distributions, respectively, revealing complex internal structures. Color scales represent the chemical composition of olivine grains; greenish and reddish colors indicate high abundances of minor elements in other phases (e.g., mesostasis). Ol = olivine, lpx = low-Ca pyroxene, mes = mesostasis. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

Ch-14 plots consistently below the TFL. In comparison, the host olivine of all 11 chondrules analyzed by Miller et al. (2017) in R3 clasts of Mount Prestrud 95404 plotted above the TFL (Fig. 5b).

Except for Ch-14 (Figs. 5a, 6, and 7; Table S1), each chondrule is characterized by limited internal O isotopic variabilities, although chondrule $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ values range from $-2.4 \pm 2.7\text{‰}$ to $+6.3 \pm 1.3\text{‰}$ and from $-2.8 \pm 2.0\text{‰}$ to $+4.3 \pm 0.9\text{‰}$, respectively (Table S1). Ch-14 shows significant largely mass-dependent fractionation with $\delta^{18}\text{O}$ varying between -5 and $+3.7\text{‰}$ (Fig. 5a), reminiscent of those observed in OC chondrules (Piralla et al., 2021). The highest $\delta^{18}\text{O}$ are carried by large (CL-dark) olivine cores, with a clear hiatus from the (CL-brighter) overgrowth (Fig. 8), and

so may in fact represent a relict signature (in a textural context similar to many OC and CC chondrules; Kita et al., 2010; Marrocchi et al., 2018). Indeed, the overall Ch-14 standard deviation of $\Delta^{17}\text{O}$ (0.9‰) is about twice the analytical error. This is similar to the situation of OC chondrule Bish-Ch2 of Piralla et al. (2021). If, however, as in our previous work, we stick to the Ushikubo et al. (2012) statistical (3σ) threshold to isotopically identify relict grains, no single olivine satisfies it in Ch-14 or our other three chondrules. Miller et al. (2017) found two relict-bearing chondrules out of their 11 R3 clast chondrules. By comparison, Piralla et al. (2021) found relicts in 5 of 11 LL chondrite chondrules using the Ushikubo et al. (2012) threshold.

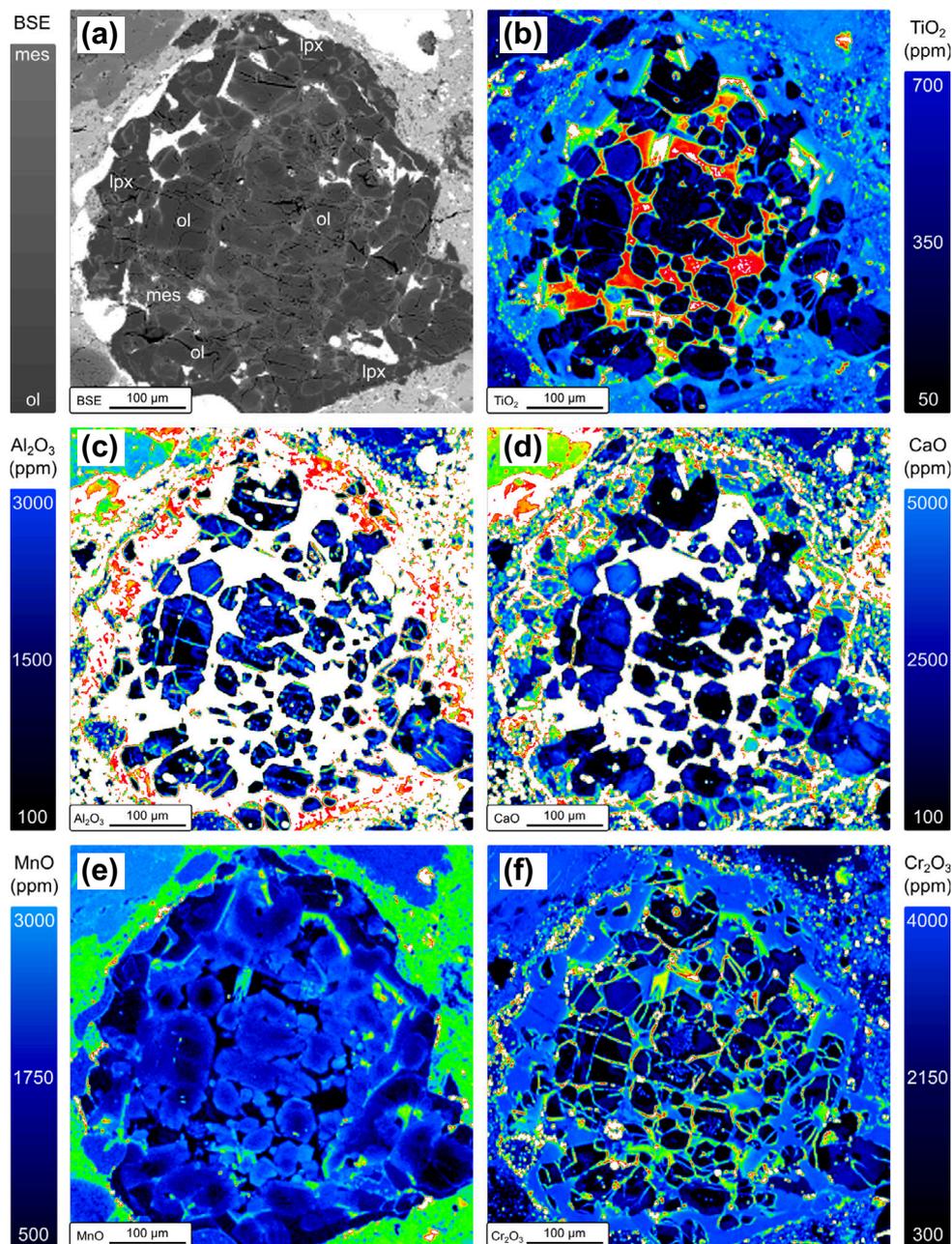


Fig. 2. High-resolution chemical maps of olivine-rich chondrule Ch-7 in NWA 12482. a) Backscattered electron image; (b–f) X-ray maps of TiO₂, Al₂O₃, CaO, MnO, and Cr₂O₃ distributions, respectively, revealing complex internal structures. Color scales represent the chemical composition of olivine grains; greenish and reddish colors indicate high abundances of minor elements in other phases (e.g., mesostasis). Ol = olivine, lpx = low-Ca pyroxene, mes = mesostasis. (Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com).)

IOGs have homogeneous O isotopic compositions that are generally ¹⁶O-rich compared to the chondrules (Fig. 5a; Table S1). Al₂O₃, TiO₂, CaO, and MnO concentrations and Fo contents in IOGs range from 0.01 to 0.33 wt%, 0.003–0.100 wt%, 0.028–1.650 wt%, 0.025–0.410 wt%, and 73.9–99.5 mole%, respectively

(Fig. 7; Table S1). As previously observed for R (Pack et al., 2004) and CCs (Jacquet & Marrocchi, 2017; Jacquet et al., 2021), the most Ca-rich olivines seem restricted to the most ¹⁶O-rich compositions. The $\Delta^{17}\text{O}$ values of chondrules and IOGs range from -7.2 to $+2.8\text{‰}$ (Fig. 7; Table S1).

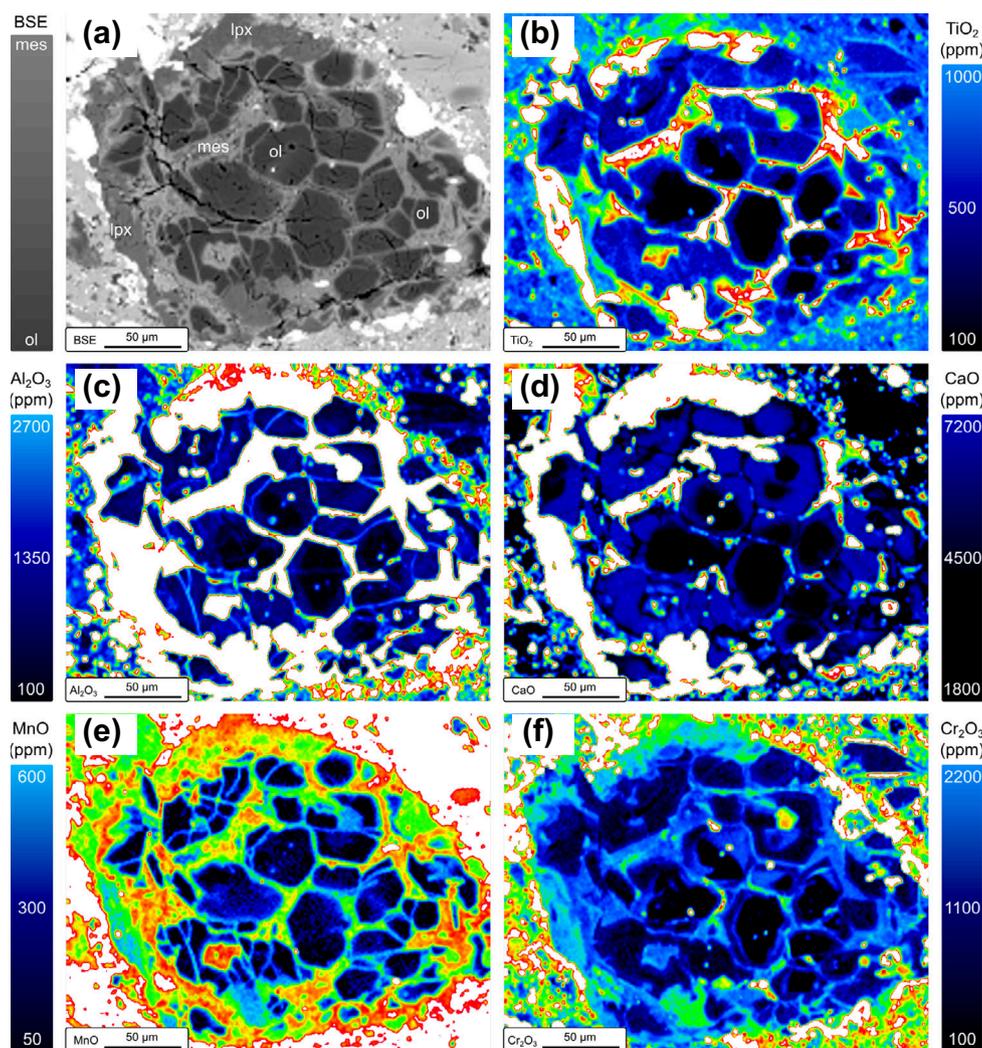


Fig. 3. High-resolution chemical maps of olivine-rich chondrule Ch-14 in NWA 12482. a) Backscattered electron image; (b–f) X-ray maps of TiO₂, Al₂O₃, CaO, MnO, and Cr₂O₃ distributions, respectively, revealing complex internal structures. Color scales represent the chemical composition of olivine grains; greenish and reddish colors indicate high abundances of minor elements in other phases (e.g., lpx, mesostasis). Ol = olivine, lpx = low-Ca pyroxene, mes = mesostasis. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

DISCUSSION

Conditions of Chondrule Formation

To the first order, the textural and chemical features of R chondrules are similar to those observed in CC and OC chondrules with chondrule cores being characterized by Al-Ti-poor olivine grains whereas chondrule exteriors show Al-Ti-rich olivine crystals (Figs. 1–3; Jacquet et al., 2021; Libourel & Portail, 2018; Marrocchi et al., 2018, 2019; Piralla et al., 2021). In detail, however, R chondrules show some small differences. (i) In addition to Al-Ti depletion, inner chondrule olivine grains are depleted in Ca, and (ii)

outer chondrule olivine crystals are not mantled by multilayer, Mg-rich olivine shells, except for the coarse olivine (presumably cannibalized) in Ch-2 (bottom-left in Fig. 1). Despite these minor differences, and by comparison with CC and OC chondrules, our data suggest that R chondrules experienced gas–melt interactions between chondrule precursors and a gas enriched in SiO and Mg (Jacquet et al., 2021; Libourel & Portail, 2018; Marrocchi et al., 2018, 2019; Piralla et al., 2021). As such a process has also been proposed for ECs (Jacquet et al., 2018; Piani et al., 2016; Weisberg et al., 2021), this implies that the mechanism at the origin of chondrules was similar throughout the disk and for all chondrites.

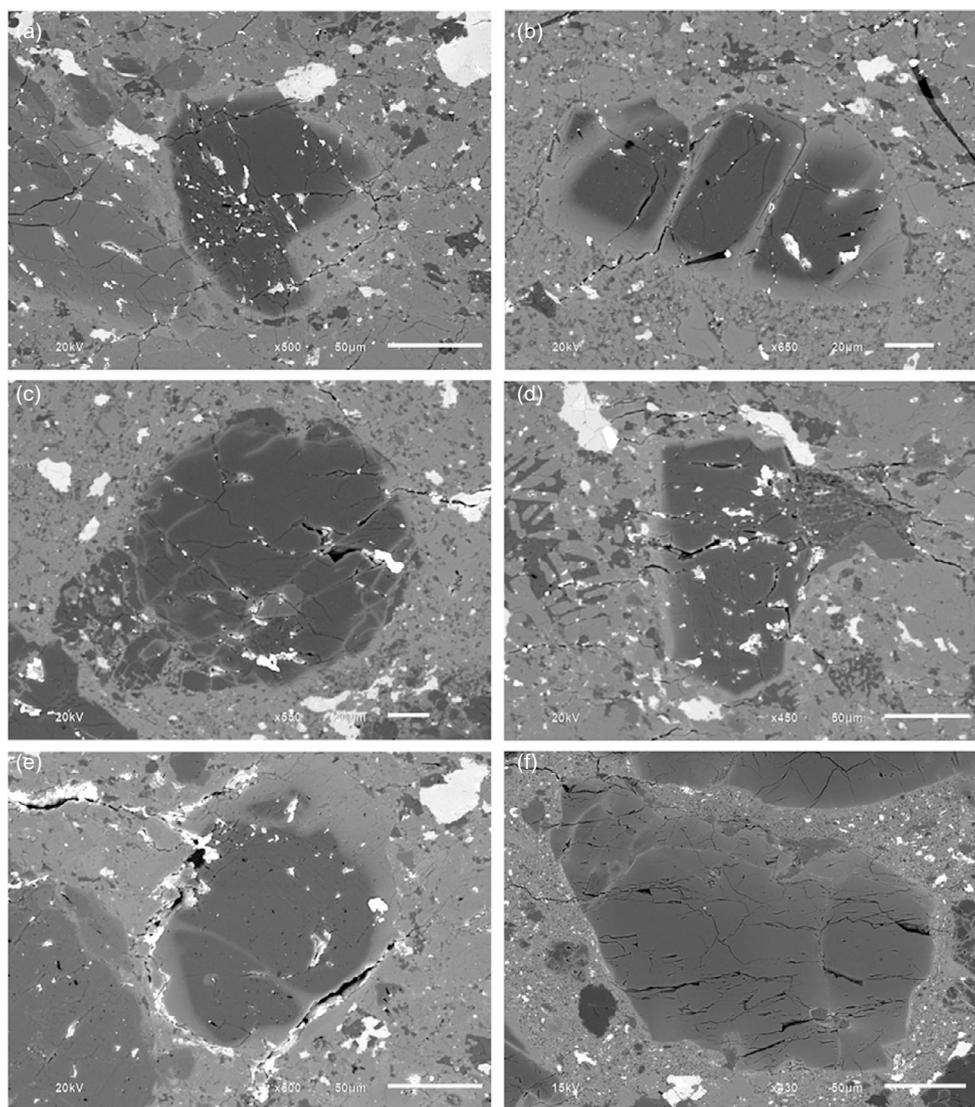


Fig. 4. Backscattered electron image of representative isolated olivine grains in NWA 12482 from which oxygen isotopic compositions have been determined in this study; (a) IOG-1, (b) IOG-2, (c) IOG-3, (d) IOG-4, (e) IOG-5, and (f) IOG-7.

Although interior Ca-Al-Ti-poor olivine cores are reminiscent of relict grains reported in CCs (Marrocchi et al., 2018, 2019), *isotopically* identifiable relicts are but few (Miller et al., 2017; this study). The relative paucity of relict grains in OC chondrites in general has been attributed to more extensive chondrule–chondrule recycling (Piralla et al., 2021), but this seems hardly applicable to R chondrites. Indeed, their high matrix abundances (40–50 vol%; Bischoff et al., 2011) suggest limited chondrule formation and thus limited recycling, unless the matrix was added late to a pre-existing solid population that had largely been converted to chondrules.

Marrocchi et al. (2019) attributed the ^{16}O -rich relict grains in CCs to coarse precursor olivine that escaped

equilibration with a ^{16}O -poor gas prior to the chondrule-forming event. Such ^{16}O -rich, coarse precursor olivine may ultimately derive from the same nebular condensation processes that produced amoeboid olivine aggregates (AOAs) and CAIs. Since the latter are very scarce in Rumuruti chondrites (<0.1 vol%; Bischoff et al., 2011), ^{16}O -rich signatures should be rare among chondrule precursors; indeed, no closely AOA-like signatures are observed in our data, with no $\Delta^{17}\text{O}$ below -7.2‰ (Figs. 5, 7, and 8). If R chondrule precursors had largely isotopically equilibrated with their surrounding reservoir, any relicts would be hardly distinguishable from their hosts on the basis of $\Delta^{17}\text{O}$, unless the isotopic evolution of the reservoir preceded chondrule formation. Such limited evolution is

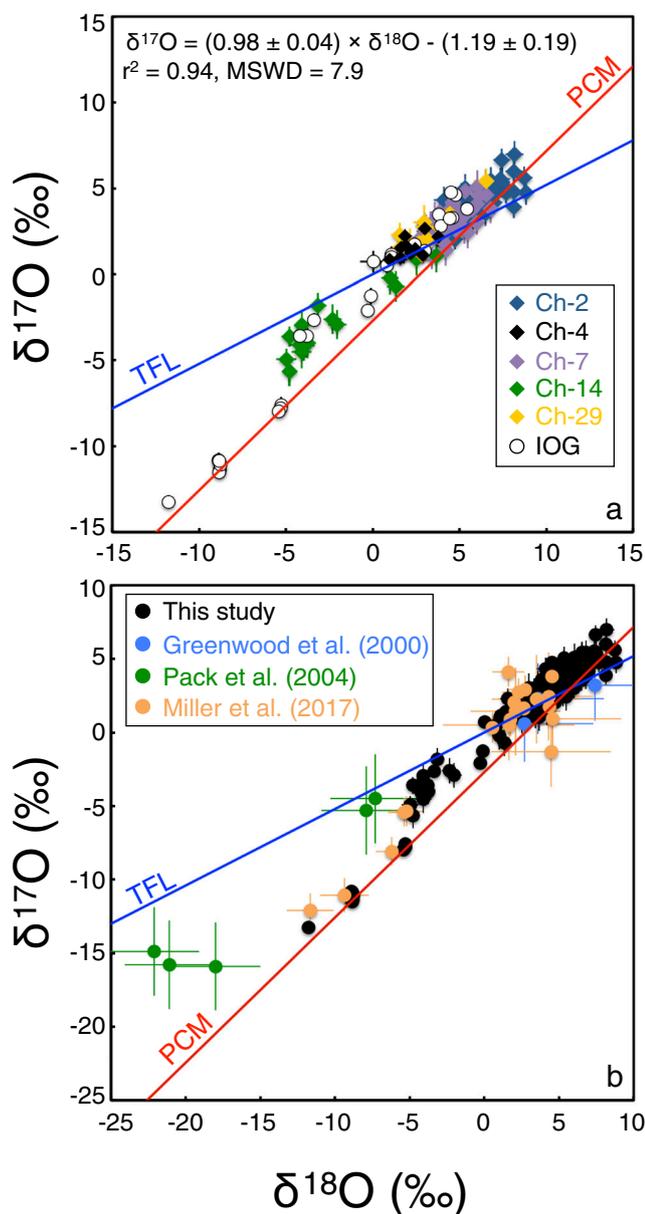


Fig. 5. a) Oxygen isotopic compositions of olivine crystals within the five chondrules of NWA 12482 (Ch-2, Ch-4, Ch-7, Ch-14, and Ch-29) and the eight IOGs. The data define a good correlation with $\delta^{17}\text{O} = [0.98 \pm 0.04] \times \delta^{18}\text{O} - [1.19 \pm 0.19]\text{‰}$ (MSWD = 7.9, $r^2 = 0.94$, $n = 154$). b) Oxygen isotopic composition of our data compared to literature data (Greenwood et al., 2000; Miller et al., 2017; Pack et al., 2004). The TFL and PCM of Ushikubo et al. (2012) are shown for reference. (Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com).)

conceivable given the range of $\Delta^{17}\text{O}$ observed from chondrule to chondrule or IOG to IOG (Figs. 5 and 7) and may account for the relict grains of Miller et al. (2017). So it is entirely possible that many of the Al-Ti-poor olivine cores inside chondrules are relicts (e.g., of previous generations of chondrules) but cannot be

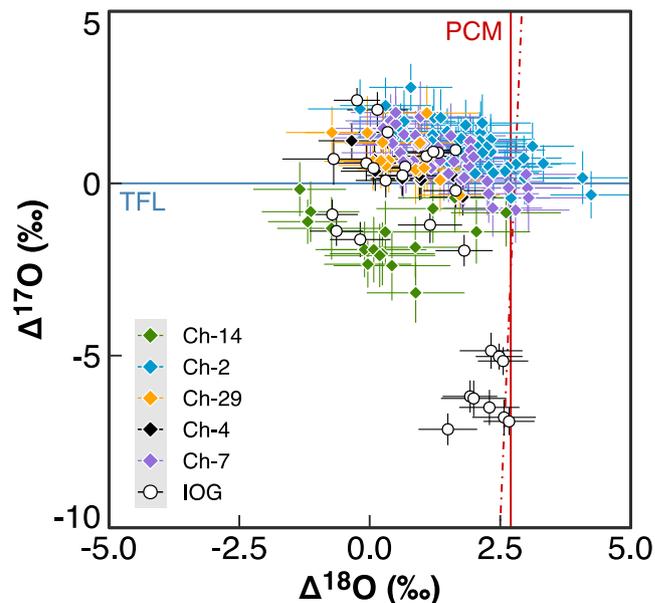


Fig. 6. $\Delta^{18}\text{O}$ versus $\Delta^{17}\text{O}$ diagram showing individual measurements of chondrule olivine grains and IOGs of NWA 12482. The TFL and PCM are shown for reference; the red solid PCM line shows a constant $\Delta^{18}\text{O} = 2.7\text{‰}$, whereas the red dashed-dotted line is the true PCM. (Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com).)

isotopically identified as such (or only marginally as for chondrule Ch-14; Fig. 8). We note that the Fe/Mn ratio has been previously used to identify FeO-rich relicts in type IIA chondrules (Berlin et al., 2011; Schrader & Davidson, 2017), but this is not applicable to FeO-poor relicts in type I chondrules, at least in CCs where host and relict grains show overlapping ratios (e.g., fig. 11b of Marrocchi et al., 2019).

Comparison Among R, OC, and CC Chondrules

In oxygen isotopic space, R chondrule olivine grains overlap those in OC chondrules rather than CCs (Fig. 9a; Kita et al., 2013; Miller et al., 2017; this study). Regardless of the $\Delta^{17}\text{O}$, R and OC chondrule olivines tend to be displaced from the PCM toward the left, that is, they have lower $\Delta^{18}\text{O}$ than most CC chondrule olivine grains (Figs. 5 and 9; Piralla et al., 2021). Therefore, in accordance with the similar Cr and Ti compositions of both OCs and R chondrites (Warren, 2011; Zhu et al., 2021), this argues for OC and R chondrules belonging to the same NC superclan.

The isotopic similarity of R and OC chondrules does not mean they derive from the same reservoir. For instance, type I chondrule abundances likely differ in R than in OC chondrites. However, the type I/type II abundances in R chondrites might be biased due to later parent body processes and thus, are not reflecting

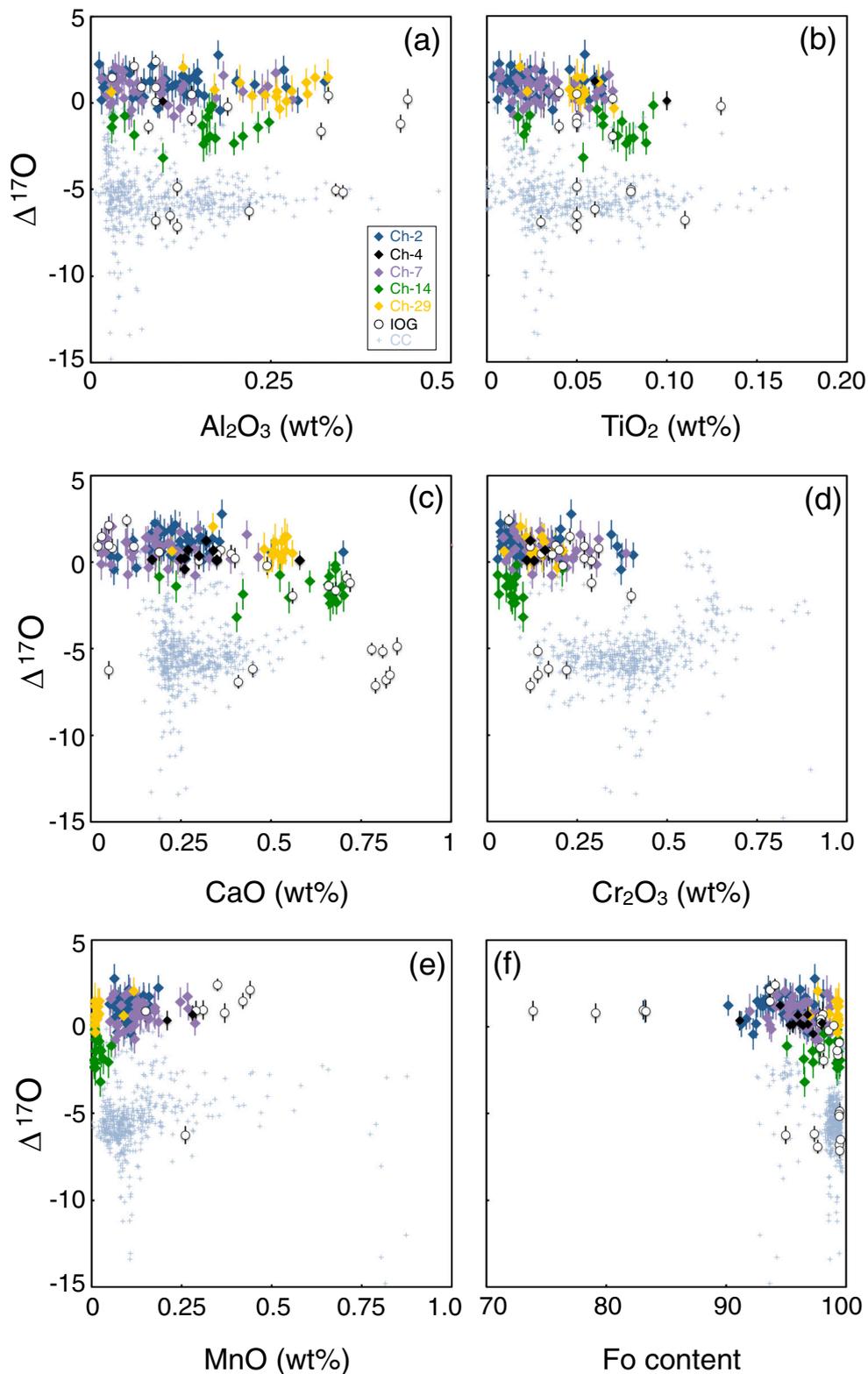


Fig. 7. $\Delta^{17}\text{O}$ values as functions of incompatible element concentrations for R chondrules and IOGs: (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 , (c) CaO , (d) Cr_2O_3 , (e) MnO , and (f) Fo content. The plots show homogeneous oxygen isotopic compositions regardless of the incompatible element concentrations. For comparison, data for CC chondrules are also reported in this diagram (data from Marrocchi et al., 2018, 2019). (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

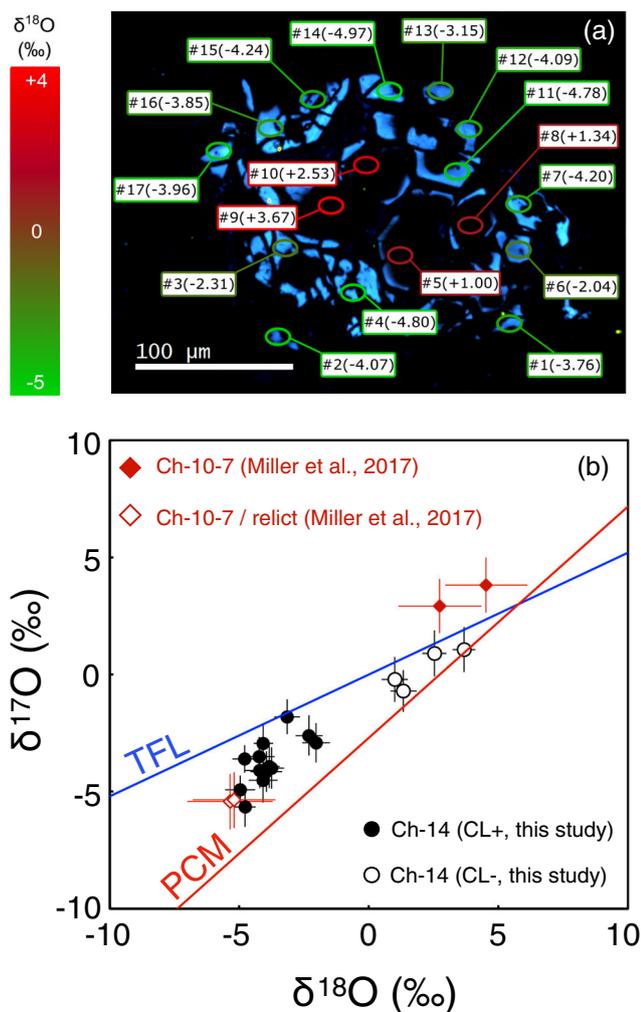


Fig. 8. a) Color CL image of Ch-14 showing dark, ^{16}O -poor, inner chondrule olivine grains surrounded by bright, ^{16}O -rich, overgrowths enriched in refractory minor elements (CaO , TiO_2 , and Al_2O_3). The position of the SIMS pits and their corresponding $\Delta^{17}\text{O}$ are indicated. b) Oxygen isotopic compositions of olivine grains from Ch-14 (color coded as a function of the CL intensity) and from a similar isotopically heterogeneous R chondrule from the R chondrite PRE 95404 (Miller et al., 2017). (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

intrinsic properties of their formation environment. Indeed, metamorphism on the parent body could make a precise evaluation of their frequency difficult due to influx of Fe in type I silicates. However, insights might be gained from the pyroxene compositions in R3 clasts, as iron diffusion is slower than in olivine grains (Cherniak & Dimanov, 2010). For instance, in the three R chondrites studied by Friend et al. (2017), 60–80% of pyroxene grains show less than 10 mole% of ferrosilite, which might represent the lower limits of premetamorphism type I chondrule frequencies. In

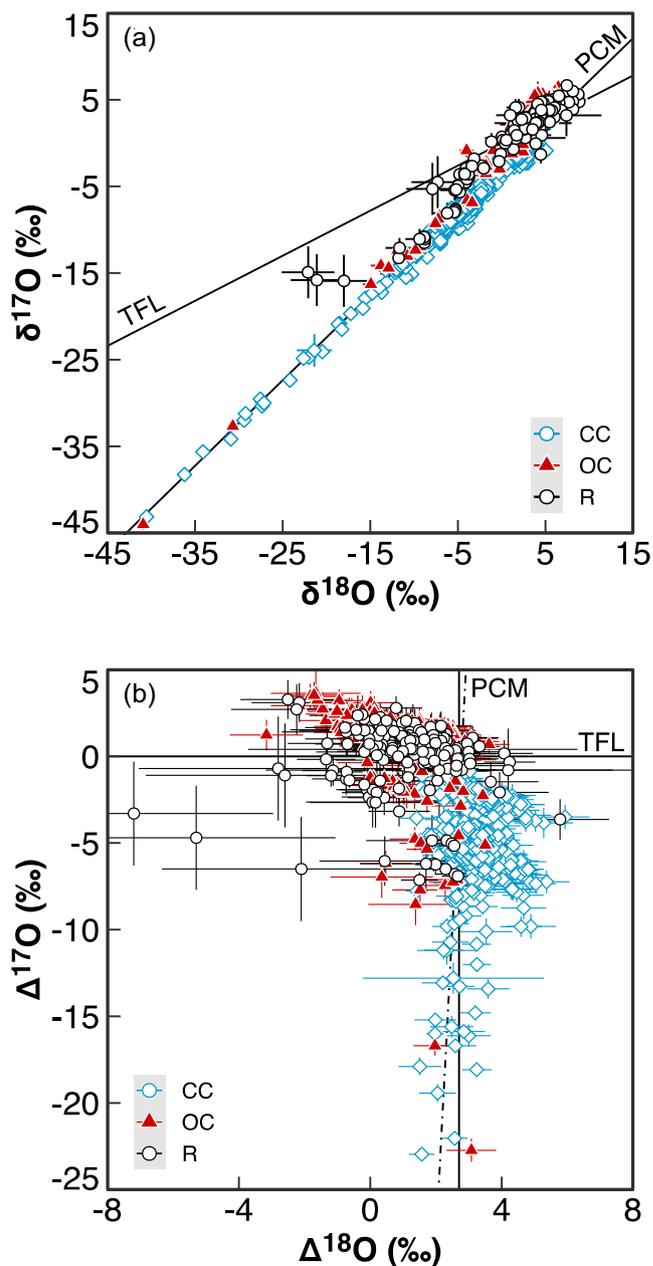


Fig. 9. a) Oxygen isotopic compositions of olivine grains in this study compared to OC and CC chondrules. The TFL and PCM of Ushikubo et al. (2012) are also shown for reference. b) $\Delta^{18}\text{O}$ versus $\Delta^{17}\text{O}$ diagram showing individual measurements of chondrule olivine grains in carbonaceous, ordinary, and Rumuruti chondrites. It confirms that the $\Delta^{18}\text{O}$ - $\Delta^{17}\text{O}$ can be used for deciphering the noncarbonaceous versus carbonaceous origin of a given chondrule. The TFL and PCM are shown for reference; the black solid PCM line shows a constant $\Delta^{18}\text{O} = 2.7\text{‰}$, whereas the black dashed-dotted line is the true PCM. Errors on $\Delta^{18}\text{O}$ are 2 SD whereas those on $\Delta^{17}\text{O}$ are 2 SE. CC data from Marrocchi et al. (2018, 2019), Chaumard et al. (2018), and Hertwig et al. (2018). OC data from Piralla et al. (2021). R data from Greenwood et al. (2000), Pack et al. (2004), Miller et al. (2017), and this study. (Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com.)

comparison, type I compositions never account for more than 56% of chondrules in the OCs studied by Zanda et al. (2006). R chondrules also contain fewer relicts or PO textures compared to OCs (see the Results section). It would be worthwhile to measure the Cr isotopic composition of chondrules in R chondrites, as their whole-rock composition is distinct from OCs (e.g., Zhu et al., 2021), which may further support genetic differences between their chondrule populations.

In R chondrites, IOGs commonly show negative $\Delta^{17}\text{O}$ (see also Pack et al., 2004). They have long been interpreted as chondrule debris (e.g., Jones, 1992; McSween, 1977; Pack et al., 2005), likely expelled during collisions while the chondrules were still semimolten (Jacquet et al., 2021). The paucity of R chondrule olivine grains with $\Delta^{17}\text{O} < 0\text{‰}$ limits them as precursors of ^{16}O -rich IOGs. This rather suggests that the ^{16}O -rich R chondrule-forming reservoirs were more collisional than their more commonly sampled ^{16}O -poor counterparts. Most NC-forming reservoirs may indeed have contained lower dust concentrations than their CC ones (Rubin, 2010). However, Pack et al. (2004) hypothesized that refractory forsterites from different chondrite groups formed in the same environment. The similarity of $\Delta^{17}\text{O}$ and its apparent anticorrelation with refractory element contents suggests that they experienced similar formation processes (Pack et al., 2004). However, the O isotopic compositions of R chondrule olivine grains, although variable, are generally displaced toward the left of the PCM (Fig. 9). So as for OCs (Piralla et al., 2021), even among ^{16}O -rich material, the contribution from a CC-like reservoir may have been minor, at variance with the suggestion of a CC inheritance of ^{16}O -rich relicts (Miller et al., 2017). This reinforces models where chondrules accreted where they formed (Schneider et al., 2020), implying limited transport within the disk before final accretion of the chondrite parent bodies (Pinto et al., 2021).

CONCLUDING REMARKS

We performed high-resolution elemental X-ray mapping analyses coupled with in situ O isotopic measurements of olivine grains in five chondrules and eight IOGs in the R3 NWA 12482 Rumuruti chondrite. Our main results are as follows:

1. Olivine-rich R chondrules are chemically zoned at both the chondrule and grain scales. Inner chondrule olivine grains are Ca-Al-Ti-Cr-poor whereas outer chondrule olivine crystals are enriched in those elements.
2. Our O isotopic data define a good correlation with $\delta^{17}\text{O} = [0.98 \pm 0.04] \times \delta^{18}\text{O} - [1.19 \pm 0.19\text{‰}]$

($r^2 = 0.94$, MSWD = 7.9, $n = 154$). All but one chondrule are characterized by limited internal O isotopic variabilities, whereas the exception shows mass-dependent fractionation. IOGs also show homogeneous O isotopic compositions, but are generally ^{16}O -rich compared to chondrules.

From these data, we drew the following conclusions:

1. Considering CC, OC, and R chondrites together, their chondrules show similar textural and chemical characteristics, implying a common formation process controlled by gas–melt interactions between chondrule precursors and SiO- and Mg-rich gas.
2. The paucity of ^{16}O -rich (i.e., with $\Delta^{17}\text{O} < -15\text{‰}$) relicts in R chondrules implies that R chondrules could not have derived from ^{16}O -rich precursors unless they experienced wholesale isotopic equilibration with the surrounding ^{16}O -poor reservoir before chondrule formation.
3. Although R chondrules are isotopically similar to OC chondrules, R chondrites formed in a different environment characterized by higher abundances of Mg-rich, type-I chondrules.
4. Similar to the features of OC chondrules, the O isotopic characteristics of chondrules and IOGs in R chondrites suggest only a limited connection between the CC and NC reservoirs.

Acknowledgments—Nordine Bouden is thanked for technical assistance with SIMS measurements. We are grateful to Jérôme Gattacceca (CEREGE) for loaning the NWA 12482 sample. We thank Ke Zhu and an anonymous reviewer for helpful reviews and Timothy Jull for editorial handling. This research was funded by l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) through grant CASSYSS ANR-18-CE31-0010-01 (PI Johan Villeneuve). This is CRPG contribution #2792.

Data Availability Statement—Original data from this study are available on the Ordar database: <https://doi.org/10.24396/ORDAR-81>.

Editorial Handling—Dr. A. J. Timothy Jull

REFERENCES

- Barosch, J., Hezel, D. C., Sawatzki, L., Halbauer, L., and Marrocchi, Y. 2020. Sectioning Effects of Porphyritic Chondrules: Implications for the PP/POP/PO Classification and Correcting Modal Abundances of Mineralogically Zoned Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 55: 993–9.
- Batanova, V. G., Sobolev, A. V., and Kuzmin, D. V. 2015. Trace Element Analysis of Olivine: High Precision

- Analytical Method for JEOL JXA-8230 Electron Probe Microanalyser. *Chemical Geology* 419: 149–57.
- Berlin, J., Jones, R. H., and Brearley, A. J. 2011. Fe-Mn Systematics of Type IIA Chondrules in Unequilibrated CO, CR, and Ordinary Chondrites: Fe-Mn Systematics of Type IIA Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 46: 513–33.
- Binns, R. A., and Pooley, G. D. 1979. Carlisle Lake (a): A Unique Oxidized Chondrite. *Meteoritics* 14: 349.
- Bischoff, A., Geiger, T., Plame, H., Spettel, B., Schultz, L., Scherer, P., Loeken, T. et al. 1994. Acfer 217—A New Member of the Rumuruti Chondrite Group (R). *Meteoritics* 29: 264–74.
- Bischoff, A., Vogel, N., and Roszjar, J. 2011. The Rumuruti Chondrite Group. *Geochemistry* 71: 101–33.
- Bouden, N., Villeneuve, J., Marrocchi, Y., Deloule, E., Füre, E., Gurenko, A., Piani, L., Thomassot, E., Peres, P., and Fernandes, F. 2021. Triple Oxygen Isotope Measurements by Multi-Collector Secondary Ion Mass Spectrometry. *Frontiers in Earth Science* 8: 601169.
- Burkhardt, C., Dauphas, N., Hans, U., Bourdon, B., and Kleine, T. 2019. Elemental and Isotopic Variability in Solar System Materials by Mixing and Processing of Primordial Disk Reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 261: 145–70.
- Chaumard, N., Defouilloy, C., and Kita, N. T. 2018. Oxygen Isotope Systematics of Chondrules in the Murchison CM2 Chondrite and Implications for the CO-CM Relationship. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 228: 220–42.
- Cherniak, D. J., and Dimanov, A. 2010. Diffusion in Pyroxene, Mica and Amphibole. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 72: 641–90.
- Dauphas, N., Chen, J. H., Zhang, J., Papanastassiou, D. A., Davis, A. M., and Travaglio, C. 2014. Calcium-48 Isotopic Anomalies in Bulk Chondrites and Achondrites: Evidence for a Uniform Isotopic Reservoir in the Inner Protoplanetary Disk. *Earth and Planetary Science Letters* 407: 96–108.
- Friend, P., Hezel, D. C., Palme, H., Bischoff, A., and Gellissen, M. 2017. Complementary Element Relationships Between Chondrules and Matrix in Rumuruti Chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 480: 87–96.
- Gattacceca, J., McCubbin, F. M., Bouvier, A., and Grossman, J. N. 2020. The Meteoritical Bulletin, no. 108. *Meteoritics & Planetary Science* 55: 1146–50.
- Greenwood, J. P., Rubin, A. E., and Wasson, J. T. 2000. Oxygen Isotopes in R-Chondrite Magnetite and Olivine: Links Between R Chondrites and Ordinary Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 3897–911.
- Greenwood, R. C., Burbine, T. H., and Franchi, I. A. 2020. Linking Asteroids and Meteorites to the Primordial Planetsimal Population. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 277: 377–406.
- Hertwig, A. T., Defouilloy, C., and Kita, N. T. 2018. Formation of Chondrules in a Moderately High Dust Enriched Disk: Evidence from Oxygen Isotopes of Chondrules from the Kaba CV3 Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 224: 116–31.
- Isa, J., Rubin, A. E., Marin-Carbonne, J., McKeegan, K. D., and Wasson, J. T. 2011. Oxygen-Isotopic Compositions of R-Chondrite Chondrules (Abstract #2623). 42nd Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Isa, J., Rubin, A. E., Marin-Carbonne, J., McKeegan, K. D., and Wasson, J. T. 2012. R-Chondrite Chondrules: New O-Isotopic Compositions (Abstract #5314). *Meteoritics & Planetary Science* 47(Suppl.).
- Jacquet, E., and Marrocchi, Y. 2017. Chondrule Heritage and Thermal Histories from Trace Element and Oxygen Isotope Analyses of Chondrules and Amoeboid Olivine Aggregates. *Meteoritics & Planetary Science* 52: 2672–94.
- Jacquet, E., Piani, L., and Weisberg, M. K. 2018. Chondrules in Enstatite Chondrites. In *Chondrules*, edited by S. S. Russell, H. C. Connolly and A. N. Krot, 175–95. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Jacquet, E., Piralla, M., Kersaho, P., and Marrocchi, Y. 2021. Origin of Isolated Olivine Grains in Carbonaceous Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 56: 13–33.
- Jones, R. H. 1992. On the Relationship Between Isolated and Chondrule Olivine Grains in the Carbonaceous Chondrite ALHA77307. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 467–82.
- Kallemeyn, G. W., Rubin, A. E., and Wasson, J. T. 1996. The Compositional Classification of Chondrites: VII. The R Chondrite Group. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 2243–56.
- Kita, N. T., Nagahara, H., Tachibana, S., Tomomura, S., Spicuzza, M. J., Fournelle, J. H., and Valley, J. W. 2010. High Precision SIMS Oxygen Three Isotope Study of Chondrules in LL3 Chondrites: Role of Ambient Gas During Chondrule Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 6610–35.
- Kita, N. T., Tenner, T. J., Defouilloy, C., Nakashima, D., Ushikubo, T., and Bischoff, A. 2015. Oxygen Isotope Systematics of Chondrules in R3 Clasts: A Genetic Link to Ordinary Chondrites (Abstract #2053). 46th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Kita, N. T., Tenner, T. J., Ushikubo, T., Nakashima, D., and Bischoff, A. 2013. Primitive Chondrules in a Highly Unequilibrated Clast in NWA 753 R Chondrite (Abstract #1784). 44th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Kruijer, T. S., Burkhardt, C., Budde, G., and Kleine, T. 2017. Age of Jupiter Inferred from the Distinct Genetics and Formation Times of Meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114: 6712–6.
- Kruijer, T. S., Kleine, T., and Borg, L. E. 2020. The Great Isotopic Dichotomy of the Early Solar System. *Nature Astronomy* 4: 32–40.
- Libourel, G., and Portail, M. 2018. Chondrules As Direct Thermochemical Sensors of Solar Protoplanetary Disk Gas. *Science Advances* 4: eaar3321-32.
- Marrocchi, Y., Bonal, L., Gattacceca, J., Piani, L., Beck, P., Greenwood, R., Eschrig, J., Basque, A., Nuccio, P. M., and Martin, F. F. 2020. The Piancaldoli Meteorite: A Forgotten Primitive LL3.10 Ordinary Chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* 55: 1924–35.
- Marrocchi, Y., and Chaussidon, M. 2015. A Systematic for Oxygen Isotopic Variation in Meteoritic Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 430: 308–15.
- Marrocchi, Y., Euverte, R., Villeneuve, J., Batanova, V., Welsch, B., Ferrière, L., and Jacquet, E. 2019. Formation of CV Chondrules by Recycling of Amoeboid Olivine Aggregate-Like Precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247: 121–41.
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Batanova, V., Piani, L., and Jacquet, E. 2018. Oxygen Isotopic Diversity of Chondrule Precursors and the Nebular Origin of Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 496: 132–41.

- McSween, H. Y. 1977. Petrographic Variations Among Carbonaceous Chondrites of the Vigarano Type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 1777–90.
- Miller, K. E., Lauretta, D. S., Connolly, H. C., Berger, E. L., Nagashima, K., and Domanik, K. 2017. Formation of Unequilibrated R Chondrite Chondrules and Opaque Phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209: 24–50.
- Nanne, J. A. M., Nimmo, F., Cuzzi, J. N., and Kleine, T. 2019. Origin of the Non-Carbonaceous–Carbonaceous Meteorite Dichotomy. *Earth and Planetary Science Letters* 511: 44–54.
- Pack, A., Palme, H., and Shelley, J. M. G. 2005. Origin of Chondritic Forsterite Grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 3159–82.
- Pack, A., Yurimoto, H., and Palme, H. 2004. Petrographic and Oxygen-Isotopic Study of Refractory Forsterites from R-Chondrite Dar al Gani 013 (R3.5–6), Unequilibrated Ordinary and Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1135–57.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Libourel, G., and Tissandier, L. 2016. Magmatic Sulfides in the Porphyritic Chondrules of EH Enstatite Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 195: 84–99.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Rigaudier, T., Vacher, L. G., Thomassin, D., and Marty, B. 2020. Earth's Water May Have Been Inherited from Material Similar to Enstatite Chondrite Meteorites. *Science* 369: 1110–3.
- Piani, L., Robert, F., Beysac, O., Binet, L., Bourot-denise, M., Derenne, S., Le Guillou, C. et al. 2012. Structure, Composition, and Location of Organic Matter in the Enstatite Chondrite Sahara 97096 (EH3). *Meteoritics & Planetary Science* 47: 8–29.
- Pinto, G. A., Marrocchi, Y., Morbidelli, A., Charnoz, S., Varela, M. E., Soto, K., Martinez, R., and Olivares, F. 2021. Constraints on Planetesimal Accretion Inferred from Particle-Size Distribution in CO Chondrites. *The Astrophysical Journal Letters* 917: L25.
- Piralla, M., Villeneuve, J., Batanova, V., Jacquet, E., and Marrocchi, Y. 2021. Conditions of Chondrule Formation in Ordinary Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 313: 295–312.
- Rubin, A. E. 2010. Physical Properties of Chondrules in Different Chondrite Groups: Implications for Multiple Melting Events in Dusty Environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4807–28.
- Rubin, A. E., and Kallemeyn, G. W. 1989. Carlisle Lakes and Allan Hills 85151: Members of a New Chondrite Grouplet. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 3035–44.
- Rubin, A. E., and Kallemeyn, G. W. 1994. Pecora Escarpment 91002: A Member of the New Rumuruti (R) Chondrite Group. *Meteoritics* 29: 255–64.
- Rudraswami, N. G., Ushikubo, T., Nakashima, D., and Kita, N. T. 2011. Oxygen Isotope Systematics of Chondrules in the Allende CV3 Chondrite: High Precision Ion Microprobe Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 7596–611.
- Ryerson, F. J., Durham, W. B., Cherniak, D. J., and Lanford, W. A. 1989. Oxygen Diffusion in Olivine: Effect of Oxygen Fugacity and Implications for Creep. *Journal of Geophysical Research* 94: 4105–18.
- Schiller, M., Bizzarro, M., and Fernandes, V. A. 2018. Isotopic Evolution of the Protoplanetary Disk and the Building Blocks of Earth and the Moon. *Nature* 555: 507–10.
- Schneider, J. M., Burkhardt, C., Marrocchi, Y., Brennecke, G. A., and Kleine, T. 2020. Early Evolution of the Solar Accretion Disk Inferred from Cr-Ti-O Isotopes in Individual Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 551: 116585.
- Schrader, D. L., Connolly Jr, H. C., Lauretta, D. S., Zega, T. J., Davidson, J., and Domanik, K. J. 2015. The Formation and Alteration of the Renazzo-like Carbonaceous Chondrites III: Toward Understanding the Genesis of Ferromagnesian Chondrules. *Meteoritics & Planetary Science* 50: 15–50.
- Schrader, D. L., and Davidson, J. 2017. CM and CO Chondrites: A Common Parent Body or Asteroidal Neighbors? Insights from Chondrule Silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 214: 157–71.
- Schulze, H., Bischoff, A., Palme, H., Spettel, B., Dreibus, G., and Otto, J. 1994. Mineralogy and Chemistry of Rumuruti: The First Meteorite Fall of the New R Chondrite Group. *Meteoritics* 29: 275–86.
- Scott, E. R. D., and Krot, A. N. 2014. Chondrites and Their Components. In *Treatise on Geochemistry*, edited by H. D. Holland and K. K. Turekian, 65–137. Oxford: Elsevier.
- Tenner, T. J., Nakashima, D., Ushikubo, T., Kita, N. T., and Weisberg, M. K. 2015. Oxygen Isotope Ratios of FeO-Poor Chondrules in CR3 Chondrites: Influence of Dust Enrichment and H₂O During Chondrule Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 148: 228–50.
- Tenner, T. J., Ushikubo, T., Kurahashi, E., Kita, N. T., and Nagahara, H. 2013. Oxygen Isotope Systematics of Chondrule Phenocrysts from the CO3.0 Chondrite Yamato 81020: Evidence for Two Distinct Oxygen Isotope Reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 102: 226–45.
- Trinquier, A., Birck, J., and Allegre, C. J. 2007. Widespread ⁵⁴Cr Heterogeneity in the Inner Solar System. *The Astrophysical Journal* 655: 1179–85.
- Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A. N., and Bizzarro, M. 2009. Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 324: 374–6.
- Ushikubo, T., Kimura, M., Kita, N. T., and Valley, J. W. 2012. Primordial Oxygen Isotope Reservoirs of the Solar Nebula Recorded in Chondrules in Acfer 094 Carbonaceous Chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90: 242–64.
- Warren, P. H. 2011. Stable-Isotopic Anomalies and the Accretionary Assemblage of the Earth and Mars: A Subordinate Role for Carbonaceous Chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 311: 93–100.
- Weisberg, M. K., Kita, N. T., Fukuda, K., Siron, G., and Ebel, D. S. 2021. Micro-Distribution of Oxygen Isotopes in Unequilibrated Enstatite Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 300: 279–95.
- Weisberg, M. K., Prinz, M., Kojima, H., Yanai, K., Clayton, R. N., and Mayeda, T. K. 1991. The Carlisle Lakes-Type Chondrites: A New Grouplet with High $\Delta^{17}\text{O}$ and Evidence for Nebular Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 2657–69.
- Zanda, B., Hewins, R., Bourot-denise, M., Bland, P., and Alabarède, F. 2006. Formation of Solar Nebula Reservoirs by Mixing Chondritic Components. *Earth and Planetary Science Letters* 248: 650–60.
- Zhu, K. E., Moynier, F., Schiller, M., Alexander, C. M. O' D., Barrat, J.-A., Bischoff, A., and Bizzarro, M. 2021. Mass-Independent and Mass-Dependent Cr Isotopic Composition of the Rumuruti (R) Chondrites: Implications for Their Origin and Planet Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 293: 598–609.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found in the online version of this article.

Fig. S1. a) Oxygen isotopic composition of olivine grains in chondrule Ch-2. $\Delta^{17}\text{O}$ values as functions of incompatible element concentrations: (b) Al_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CaO , (e) MnO , and (f) Fo content. Plots show homogeneous oxygen isotopic composition regardless of the concentrations of these different elements.

Fig. S2. a) Oxygen isotopic composition of olivine grains in chondrule Ch-4. $\Delta^{17}\text{O}$ values as functions of incompatible element concentrations: (b) Al_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CaO , (e) MnO , and (f) Fo content. Plots show

homogeneous oxygen isotopic composition whatever the concentrations of these different elements.

Fig. S3. a) Oxygen isotopic composition of olivine grains in chondrule Ch-14. $\Delta^{17}\text{O}$ values as functions of incompatible element concentrations: (b) Al_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CaO , (e) MnO , and (f) Fo content. Plots show homogeneous oxygen isotopic composition whatever the concentrations of these different elements.

Fig. S4. a) Oxygen isotopic composition of olivine grains in chondrule Ch-29. $\Delta^{17}\text{O}$ values as functions of incompatible element concentrations: (b) Al_2O_3 , (c) TiO_2 , (d) CaO , (e) MnO , and (f) Fo content. Plots show homogeneous oxygen isotopic composition whatever the concentrations of these different elements.

Table S1. O isotopic compositions and mineral chemistry of individual olivine grains.