



HAL
open science

Étude des conditions physique et chimique de l'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés de type C

Maximilien Verdier-Paoletti

► **To cite this version:**

Maximilien Verdier-Paoletti. Étude des conditions physique et chimique de l'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés de type C. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN), UMR 7590, Bâtiment 55, 52 rue Buffon - 75005 Paris, 2017. Français. NNT: . tel-01885468

HAL Id: tel-01885468

<https://hal.science/tel-01885468>

Submitted on 1 Oct 2018

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

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



MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Ecole Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Année 2017

N°attribué par la bibliothèque
□□□□□□□□□□□□□□

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité : Cosmochimie

Présentée et soutenue publiquement par

Maximilien Verdier-Paoletti

Le 8 Décembre 2017

**Étude des conditions physique et chimique de
l'altération hydrothermale dans les astéroïdes
carbonés de type C**

Sous la direction de : **Monsieur Matthieu Gounelle, Professeur**

Et la codirection de : **Monsieur Yves Marrocchi, Chargé de recherche**

JURY :

Mme Sara, Russell
M. Matthieu, Gounelle
M. Yves, Marrocchi
M. Michaël, Toplis
Mme Maud, Boyet
M. Marc, Chaussidon
M. Julien, Siebert

Professeur, Muséum d'histoire naturelle, Londres
Professeur, Muséum national d'histoire naturelle- IMPMC, Paris (05)
Chargé de recherche, CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy
Professeur, IRAP, Toulouse
Directrice de recherche, LMV-OPGC, Aubière
Directeur de recherche, IPGP, Paris (05)
Maître de conférences, IPGP, Paris (05)

Présidente
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur

"Elle [la science] nous a promis la vérité, ou au moins la connaissance des relations que notre intelligence peut saisir ; elle ne nous a jamais promis ni la paix ni le bonheur. Souverainement indifférente à nos sentiments, elle n'entend pas nos lamentations. C'est à nous de tâcher de vivre avec elle puisque rien ne pourrait ramener les illusions qu'elle a fait fuir."

- Gustave Le Bon, *La psychologie des foules*, 1895

Remerciements

Merci.

Il est parfois des mots simples qui suffisent à exprimer les plus grandes intentions, et je ne parviendrai jamais à remercier autant que je le souhaiterai tous ceux qui ont contribué à ces trois ans mieux qu'avec ce mot si simple et si riche des sympathies que je leur porte.

Merci à mes directeurs Matthieu Gounelle et Yves Marrocchi pour leur soutien constant et humble, et surtout pour leur patience face à mon apprentissage, parfois long, des subtilités qui composent le métier de chercheur. Ils ne m'aurent jamais fait défaut et auront fait de ces trois années une source de très beaux souvenirs.

À ma mère et mon père, un merci tout particulier pour s'être intéressés avec une curiosité avide à mon travail parfois opaque. Certains auraient pu s'en désintéresser mais pas vous ; et malgré un quotidien parfois compliqué vous avez toujours eu une attention simple qui ne passa jamais inaperçue à mes yeux. J'espère avoir été un tout aussi bon soutien pour vous que vous ne l'avez été pour moi durant toute ma vie.

À mes collègues qui ont progressivement pris de plus en plus de place dans mon quotidien malgré ma timidité de petit nouveau j'adresse un remerciement tout particulier. Merci à Jean-Jacques qui a été le premier visage de mon premier jour et qui fut un sourire constant durant mes trois ans dans ces murs. Tu resteras à jamais la petite tête casquée qui dépasse du coin du couloir, et cet amateur farouche de street art que tu aimes tant partager.

Dan tu deviens le doyen des doctorants et surtout un ami. Je te souhaite une belle réussite à laquelle j'espère assister dans les années à venir. Puisse la nanoSIMS être clémentine avec toi et te permettre d'étudier de près ton CAI si précieux. Au pire, nous aurons toujours les gaufres !

À Vassilissa que je détestais tant au début, tu es si sèche envers les autres (je sais que tu souris si tu lis ces lignes) ! Il ne faut donc jamais jugé un livre à sa couverture. Tu as été ma fournisseuse de chocolats préférée et une adorable compagnie toujours pleine de petites attentions. Je regrette presque de n'avoir cessé plus tôt de te haïr, ahah !

Merci à Emmanuel, tu as toujours été accessible et patient avec moi, tu n'as jamais montré une ride d'irritation à mes innombrables passages inopinés dans ton bureau. Tu as toujours partagé ton savoir (même si tu préférerais sans doute lire "sagesse") sans aucune condescendance et je t'en remercie. Je n'oublierai pas ton arrogance factice dont tu habilles ton humour, et tes mails à la prose élané. Tes petits passages bimodaux dans mon bureau avant ton hydratation quotidienne me manqueront.

Merci également à toi Sylvain, qui m'a initié plus que patiemment au MEB en échange d'une discussion critique de la société et de ses travers. Je n'oublierai pas

l'exigence que tu as envers elle, mais surtout envers toi et la qualité de ton travail. Nos discussions me manqueront ainsi que ton investissement dans ton rôle de chargé d'hygiène et de sécurité. Ton roulement d'œil suscité par les petites exaspérations que nous t'offrons (si les stagiaires de 3^{me} ne le font pas avant nous) me manquera lui aussi !

Laurent, je te dois bien des fous rires, aussi bien du fait de tes blagues que de tes élans de colère que tu partages si bien avec Sylvain. Tes clins d'œil espiègles rendant toute phrase ambiguë me feront toujours sourire. J'espère un jour voir dans la salle café une tirelire portant ton nom remplie à ras bord du fruit de tes allusions !

J'aurais beaucoup de choses pour lesquelles te remercier Brigitte. Ton invitation au festival de Fleurance qui m'a mis des étoiles dans les yeux pendant une semaine, la construction du planétaire du Muséum, ou plus simplement les chances que tu m'as offert. J'apprécierai toujours ta simplicité et le regard réconfortant que tu portes sur beaucoup d'entre nous. Je garderai le plaisir de te croiser au hasard des trop nombreuses activités qui remplissent ton quotidien.

Je ne t'oublie pas Pierre-Marie, même si tu es loin sur ton Lille, chaque jour où tu nous rendais visite était un plaisir. Tu es une personne adorable à laquelle on s'attache vite, j'espère que tu resteras ainsi et que je pourrais assister à ton évolution dans ce milieu.

Mes sections et mon apprentissage du polissage n'aurait pas été les mêmes sans toi Agnieszka. Je te remercie pour m'y avoir formé, mais aussi surtout pour avoir contribué à tous ces bons moments dans le laboratoire au détour d'une pause ou bien d'un polissage. Prends soin de tes chats et de toi !

Adriana, je me souviendrai de nos fous rires sur les sosies du labo. Ton rire restera dans mes souvenirs pour longtemps ainsi que la gentillesse dont tu as toujours fait preuve envers moi, notamment lors de ton secours sur la nanoSIMS.

Smaïl, tu m'as appris tout ce que je sais sur la nanoSIMS aujourd'hui. Je te dois mes longues séances de mesures où nous parlions de l'instrument mais également musique, et je te remercie d'avoir rendu ces heures dans ces salles austères plus courtes.

Monsieur Lorin, j'ai toujours eu beaucoup de plaisir à vous croiser dans les couloirs du 3^{me} étage que nous partageons. Je regrette de ne pas vous avoir parlé d'avantage, mais le peu de temps en votre compagnie fut toujours délicieux.

Merci également à toi Sylvain, pour tes conseils quant à la rédaction de thèse et les quelques discussions, toujours intéressantes, que nous avons pu avoir sur des sujets scientifiques divers.

Denis, nos conversations sur les tableaux des maîtres dont tu décryptes si facilement les artifices et techniques me manqueront sincèrement. Tu as été une très belle surprise de ces trois ans, trop bien cachée dans les salles sombres du rez-de-chaussé. J'espère un jour que tu trouveras ton raccourci à toi et que d'autres viendront se casser les yeux et les pinceaux sur tes toiles !

Merci également à toi Julien, ou Master Absolute comme Brandon t'a baptisé, pour m'avoir formé à l'utilisation du piston-cylindre dans une bonne humeur qui a rendu l'apprentissage plus agréable. Nous nous sommes démenés pour essayer de synthétiser nos dolomites pensant que la tâche serait aisée, et nous n'avons pas

baissé les bras ! J'en profite également pour remercier Brandon et Nicolas qui m'ont également bien aidé dans des moments de doutes face à la machine...

Clément et Arnaud, nous ne nous connaissons pas depuis longtemps mais j'étais heureux de vous fréquenter durant cette courte période. J'espère que vous vous sentirez au Muséum aussi bien que j'ai pu l'être.

À tout ceux du laboratoire que je n'ai pas pu fréquenter d'avantage, Mathieu, Béatrice, Violaine, Fred, Rémi, et Jérôme, j'ai toujours eu beaucoup de plaisir à vous parler et les conseils que vous avez pu me donner ont toujours été de valeur. J'espère que nous partagerons plus d'instant dans l'avenir.

Enfin, merci à Astrid pour ces repas de cantine partagés où tu me faisais toujours rire avec tes histoires parfois romanesques. Et merci également à Lionel, qui m'a plus que gentiment accueilli dans son logis nancéen et avec qui j'ai partagé beaucoup de chianti !

Ces trois années ont été rendues bien trop courtes par vous tous et ceux que j'ai probablement oubliés et qui je l'espère me le pardonneront. Vous faites la vie de ce laboratoire qui commence à reprendre des couleurs grâce à vous, je souhaite sincèrement voir un jour ce dont vous êtes capables tous ensemble. Merci à tous et j'espère avoir rendu quelques unes de vos journées un peu plus douces que vous ne l'espérez.

À mes proches, sachez que je vous aime malgré ma pudeur et mes silences. Sans vous je ne serais sûrement pas ici aujourd'hui à présenter un tel projet que j'espère réussir à défendre aussi pour vous.

Tendrement à tous,

Maximilien

Table des matières

Remerciements	i
Glossaire	xv
Introduction	xvii
I Contexte scientifique	1
1 L'Histoire du Système Solaire	3
1.1 Environnement stellaire	3
1.1.1 Les nuages moléculaires : maternités stellaires	3
1.1.2 Cœur préstellaire et proto-étoile	4
1.2 La formation des planètes	5
1.2.1 Croissance des corps planétaires	5
1.2.2 Migrations des planètes géantes	6
1.3 Les astéroïdes	8
1.3.1 Ceinture principale : distribution, structure et dynamique	8
1.3.2 Évolution géologique	9
2 Les météorites	11
2.1 Familles, Classes et Groupes	11
2.1.1 Météorites différenciées	12
2.1.2 Chondrites	12
2.2 Le cas des chondrites carbonées	13
2.2.1 Description	13
2.2.2 Corps-parent(s) ?	14
2.3 Les chondrites CM	15
2.3.1 Matière organique	15
2.3.2 Processus secondaires	16
3 L'altération hydrothermale	17
3.1 Description du processus	17
3.1.1 Contexte chondritique	17
3.1.2 Les mécanismes de modification de la roche	18
3.2 Échelles d'altération	19
3.2.1 L'apparition des types pétrologiques	19
3.2.2 MAI : Mineralogical Alteration Index	19
3.2.3 Métal et TCI	20

3.2.4	Teneurs en H, C et N & abondance des phyllosilicates	20
3.3	Conditions géochimiques de l'altération	21
3.3.1	Localisation de l'altération	21
3.3.2	Circulation des fluides	22
3.3.3	Gammes de température	23
3.3.4	Datation de l'altération	24
4	Les carbonates	27
4.1	Traceurs des conditions physico-chimiques de l'altération hydrothermale	27
4.2	Carbonates de calcium : Aragonite et Calcite	29
4.3	Carbonates de calcium-magnésium : Dolomites	30
5	Isotopes	33
5.1	Origines & Radioactivité	33
5.2	Le fractionnement isotopique	33
5.2.1	Fractionnement dépendant de la masse	34
5.2.2	Fractionnement indépendant de la masse	36
5.3	L'oxygène	36
5.3.1	Les isotopes de l'oxygène dans le système solaire	36
5.3.2	Modification de la composition isotopique en oxygène par les processus secondaires	39
5.4	Le couple ^{53}Mn - ^{53}Cr	41
5.4.1	Principe de la datation relative	41
5.4.2	Hypothèses sur la datation	42
II	Instruments & Méthodologie	45
6	Caractérisation	47
6.1	Microscopie électronique à Balayage (MEB)	47
6.2	Microsonde électronique	47
7	Analyses isotopiques : SIMS et nanoSIMS	49
7.1	Principe général	49
7.2	Description des SIMS	50
7.2.1	Sources et colonne primaire	50
7.2.2	Colonne secondaire	54
7.2.3	La collection des ions secondaires	57
7.3	Les particularités de la nanoSIMS	59
7.3.1	La lentille coaxiale	59
7.3.2	Le mode image	60
7.3.3	Le secteur de collection	61
7.4	Analyses	61
7.4.1	Implantation	61

7.4.2	Fractionnement instrumental	62
7.4.3	Effet de matrice	63
7.4.4	Bruit de fond, rendement et temps mort	64
7.4.5	Résolution de masse	64
7.5	Conditions d'analyses	66
7.5.1	Analyses des isotopes de l'oxygène	66
7.5.2	Analyses ^{53}Mn - ^{53}Cr	67
8	Piston-cylindre	71
8.1	Description de l'instrument	71
8.2	Conditions expérimentales	73
8.2.1	Composition chimique des mélanges	73
8.2.2	Conditions de pression, températures et temps	75
8.2.3	Préparation des échantillons	77
III	L'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés de type C	79
9	Gammes de températures de l'altération hydrothermale	81
9.1	Résumé	81
9.1.1	Problématique	81
9.1.2	Protocole	82
9.1.3	Résultats et discussion	83
9.1.4	Historique de l'étude	85
9.1.5	Hypothèses et perspectives	85
9.1.6	Place de l'étude dans la globalité de la thèse	86
9.2	Article paru dans EPSL	87
10	Bréchification et altération	97
10.1	Résumé	97
10.1.1	Problématique	97
10.1.2	Protocole	99
10.1.3	Résultats et discussion	99
10.1.4	Historique de l'étude	101
10.1.5	Hypothèses et perspectives	102
10.1.6	Place de l'étude dans la globalité de la thèse	104
10.2	Article : Soumis à MAPS	104
11	Datation de l'altération	149
11.1	Problématique	149
11.2	Démarche	150
11.3	Synthèses des carbonates	151
11.3.1	Dolomites	151

11.3.2 Calcites	160
11.4 Effet de matrice	162
11.4.1 Dolomite n°6	162
11.4.2 Influence des éléments mineurs	163
11.4.3 Comparaisons aux études précédentes	167
11.5 Datation relative	171
11.5.1 Corrections des biais sur les rapports isotopiques	171
11.5.2 Datation des carbonates de chondrites de type CM et CI . . .	173
11.5.3 Isochrones ou mélange	180
11.6 Conclusions	182
Conclusions	185
Bibliographie	189

Table des figures

1.1	Nuage moléculaire	4
1.2	Disque d'accrétion HH30	5
1.3	Histoire dynamique du Système Solaire	7
1.4	Distribution des familles d'astéroïdes dans la ceinture principale	8
2.1	Classification des météorites	12
3.1	Exemple de pseudomorphisation	19
3.2	Scénarii des circulations de fluide dans les astéroïdes	22
3.3	Résumé des gammes de températures de l'altération hydrothermale	23
3.4	Âges de formation des minéraux secondaires dans les chondrites carbonées	25
4.1	Séquence de précipitation des phases secondaires	28
4.2	Types et sous-types des carbonates	29
4.3	Dolomites dans des chondrites de type CM	30
5.1	$\Delta^{17}O$ dans le Système Solaire	37
5.2	Compositions isotopiques en oxygène des chondrites et des réservoirs terrestres	38
5.3	Compositions isotopiques en oxygène des chondrites carbonées	39
5.4	Compositions isotopiques en oxygène de CM et CI en fonction de leur histoire thermique et de leur degré d'altération	40
5.5	Illustration de la détermination d'une isochrone	42
5.6	datation relative	42
7.1	Schéma descriptif d'une SIMS	51
7.2	Schéma descriptif d'une source duoplasmatron	52
7.3	Schéma descriptif d'une source césium	52
7.4	Rendement de pulvérisation en fonction de l'angle d'incidence du faisceau primaire	53
7.5	Schéma explicatif des modes microscope et microsonde d'une SIMS	54
7.6	Schéma descriptif de l'optique de transfert d'une SIMS	55
7.7	Schéma descriptif du spectromètre de masse	56
7.8	Schéma descriptif du secteur de collection d'une SIMS	57
7.9	Schéma explicatif d'un électromultiplicateur	58
7.10	Schéma explicatif des géométries des systèmes d'extraction SIMS et NanoSIMS	60
7.11	Suivi des régimes d'implantation	62
7.12	Schéma explicatif de l'interpolation des valeurs d'IMF	63
7.13	Schéma explicatif de la formation des spectres de masses	65
8.1	Schéma descriptif d'une presse piston-cylindre	72

8.2	Diagramme de phase de la dolomite	76
8.3	Diagramme de phase de la calcite	78
9.1	Schéma explicatif de la méthode d'estimation des températures de précipitation des carbonates	84
10.1	Photographie optique d'un fragment de la CM de Boriskino	98
10.2	Carte X de la bande $K\alpha$ du soufre de la section 3788-2 de Boriskino	101
10.3	Schéma explicatif des tendances observées dans les compositions isotopiques en oxygène des carbonates des CM en fonction de leur histoire thermique	103
11.1	Textures dendritiques dans des synthèses de carbonates	152
11.2	Inclusions riches en Al, Mg et Cr dans une synthèse de dolomite . .	153
11.3	Images BSE des synthèses de dolomites à différentes températures .	155
11.4	Cartes BSE et élémentaires dans la dolomite n°7	156
11.5	Exsolutions d'oxyde de fer dans des grains de synthèses de dolomites	157
11.6	Concentration en Mn des grains étudiés de la dolomite n°7 en fonction des concentrations en Fe et Al correspondantes	157
11.7	Carte BSE de la dolomite de la capsule n°9	159
11.8	Carte BSE de la capsule de carbonate de calcium n°1	160
11.9	Cartes BSE de régions des capsules de carbonates de calcium n°4,5 et 6	161
11.10	Cartes BSE et élémentaires de la synthèse de carbonate de calcium n°4	161
11.11	Rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés dans la dolomite n°6	162
11.12	Rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés dans les dolomite n°7 et 8	163
11.13	Evolution de la RSF dans la dolomite n°7 en fonction des teneurs en Fe, Mn, Ca et Mg dans les grains d'intérêts	164
11.14	RSF calculée dans le grain D7-3 au cours des différentes sessions nanoSIMS	165
11.15	RSF du standard NBS 610 au cours des différentes sessions nanoSIMS et SIMS	166
11.16	Evolution de la RSF dans le grain D7-3 de la dolomite n°7 et du standard NBS 610 relativement à la première session nanoSIMS . .	167
11.17	RSF du standard de carbonate de calcium n°1 au cours des différentes sessions nanoSIMS et SIMS	167
11.18	Comparaison des RSF mesurées dans les carbonates dans cette étude et dans celle de Steele et al. (2017) en fonction de leur composition chimique.	168
11.19	Images BSE de dolomites dans QUE 93005 étudiées par nanoSIMS .	173
11.20	Isochrones du système ^{53}Mn - ^{53}Cr des grains de dolomites de QUE 93005	175
11.21	Carte élémentaire de la section CI étudiée d'Ivuna	177
11.22	Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}$ en fonction des rapports élémentaires $^{55}\text{Mn} / ^{52}\text{Cr}$ mesurés dans les dolomites de la section d'Ivuna .	178

11.23	Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ en fonction des rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ mesurés dans les dolomites de la section d'Orgueil	179
11.24	Comparaison des rapports $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ dans les grains d'Orgueil en fonction des méthodes de calcul des rapports isotopiques utilisées . .	179
11.25	Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ <i>vs.</i> $1/^{52}\text{Cr}^+$ dans les dolomites d'Orgueil	181
11.26	Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ <i>vs.</i> $1/^{52}\text{Cr}^+$ dans les dolomites de la CM QUE 93005	182

Liste des tableaux

2.1	Abondances modales moyennes des constituants des chondrites carbonées	14
3.1	Les différentes échelles d'altération	21
6.1	Standards des sessions SIMS	48
7.1	Compositions isotopiques en oxygène des standards SIMS	66
7.2	Composition chimique des standards pour les analyse ^{53}Mn - ^{53}Cr	67
7.3	Configuration des fentes et diaphragmes durant les analyses nanoSIMS	68
7.4	Conditions d'analyses sur les standards et échantillons durant la session SIMS 1280HR	69
8.1	Composition des mélanges pour les synthèses de dolomites	75
8.2	Composition des mélanges pour les synthèses de carbonates de calcium	75
8.3	Conditions de température, pression et durée pour les synthèses de dolomites	77
8.4	Conditions de température, pression et durée pour les synthèses des carbonates de calcium	77
11.1	Erreur sur l'estimation de l'âge en Ma en fonction de l'erreur relative sur le facteur correctif RSF (σ_{RSF_r})	150
11.2	Compositions chimiques en éléments majeurs de la dolomite naturelle d'Eugui et des synthèses d'intérêts	154
11.3	Compositions chimiques en éléments traces dans des grains de la synthèse n°7 de dolomite	156
11.4	Tableau récapitulatif présentant les facteurs RSF et les compositions chimiques en éléments d'intérêts	170
11.5	Tableau récapitulatif des isochrones et estimations d'âges des grains de dolomites d'Orgueil	180

Glossaire

Notation	Description
<u>Unités</u>	
UA	unité astronomique : distance Terre-Soleil $\sim 150.10^6$ km
Ma	million d'années
cm ³	centimètre cube
M _☉	Masse solaire : 2×10^{30} kg
ppm	Partie Par Million
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
<u>Abréviations</u>	
CM	Chondrite carbonée de type Mighei
CAI	Inclusion réfractaires riches en calcium et aluminium (Ca-Al rich Inclusions)
TCI	Intrication de Tochilinite et de Cronstedtite
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEB-FEG	Microscope Électronique à Emission de Champ
EDS	Spectroscopie Dispersive en Energie (Energy-Dispersive-Spectroscopy)
WDS	Spectroscopie Dispersive en Longueur d'onde (Wavelength-Dispersive-Spectroscopy)
SIMS	Spectromètre de masse à ions secondaires (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
FC	Cage de Faraday (<i>Faraday Cup</i>)
EM	Electromultiplicateur
LA-ICP-MS	Spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif à ablation Laser (<i>Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>)

Introduction

Entre Mars et Jupiter gravitent les astéroïdes de la ceinture principale. Ces reliques de la formation du disque protoplanétaire sont les matériaux non utilisés de la formation des planètes et, en conséquence, sont devenus les témoins de l'histoire du Système Solaire. Parmi les 600 000 astéroïdes environ recensés aujourd'hui dans cette région de l'espace ([Burbine, 2014](#)), un grand nombre n'a pas connu d'intenses épisodes de chauffe menant à une fonte partielle ou totale de leurs constituants et ainsi à la formation d'un noyau métallique, d'un manteau et d'une croûte par différenciation. La préservation de leurs caractéristiques minéralogique et chimique primordiales fait que ces corps sont aujourd'hui considérés comme les plus primitifs du Système Solaire avec les comètes, et donc les plus susceptibles de détenir les informations des conditions primordiales du disque protoplanétaire.

Les missions d'échantillonnage *in situ* de ces corps, bien que possibles, sont complexes et coûteuses. Par chance, il arrive que lors d'évènements collisionnels, des fragments d'astéroïdes parviennent jusqu'à nous et soient baptisés "météorites". L'étude de ces objets permet alors d'explorer la diversité des corps qui peuplent la ceinture principale, mais aussi d'accéder aux conditions primordiales retenues dans leurs minéraux. La cosmochimie, science dédiée à l'étude de ces vestiges, vise à déterminer les conditions physico-chimiques primordiales du disque protoplanétaire ainsi que son histoire, et peut donc s'apprécier comme une archéologie des astres. C'est une science jeune au croisement de la planétologie et de la géochimie dont elle partage les outils.

Parmi les météorites, les chondrites sont des fragments d'astéroïdes primitifs. En leur sein cohabitent des constituants (cristallins et amorphes) formés à des époques variées et dans des régions du disque aux conditions physico-chimiques différentes. Ces phases confèrent aux chondrites des compositions chimiques moyennes proches de celle du Soleil et, par cela, font d'elles des témoins de l'homogénéité du disque et des premiers instants du Système Solaire, nous permettant ainsi d'étudier les processus et les conditions physico-chimiques de la jeunesse du Système Solaire.

Cependant, le caractère primitif des corps-parents astéroïdaux de ces chondrites est sujet à caution. Une part importante de la population des chondrites ont eu leur minéralogie modifiée par des processus secondaires qui ont ainsi occulté les informations primordiales qu'elles contenaient. Parmi ces processus, on observe souvent les traces d'un ou plusieurs évènements d'altération hydrothermale. Ces traces sont diverses dans les chondrites carbonées et témoignent d'un processus d'intensité variable. Notamment dans les chondrites carbonées de type CM, où les textures, les minéraux ainsi que les compositions isotopiques en oxygène (moyenne ou de certains constituants) révèlent des épisodes d'altération hydrothermale aux intensités diverses, s'étalant d'une altération complète de la roche à une altération très limitée

laissant parfois une chondrite presque parfaitement préservée. Ce spectre d'intensité a fait des CM des objets d'étude centraux de l'altération hydrothermale au cours des dernières décennies. L'étude des phases secondaires dans ces chondrites permet de déchiffrer les conditions physico-chimiques, les périodes et les éventuelles sources de ce processus. Les carbonates sont parmi les phases secondaires les courantes dans les chondrites hydratées. Leur précipitation directe depuis le fluide les rend très sensibles aux conditions géochimiques de l'environnement et ils sont donc une source d'informations importante de l'altération hydrothermale dans les chondrites.

Pour autant, l'altération dans ces météorites demeure mal contrainte. Les différentes études des conditions géochimiques de l'altération ont conduit à des résultats contrastés et les estimations des périodes d'altération sont toujours sujettes à d'importants biais non résolus.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Les différentes études menées durant ces trois années ont toutes eu pour objectif d'identifier les facteurs contrôlant l'intensité d'altération ainsi que ses origines. Le travail présenté ici s'articule donc autour de trois axes principaux : (i) l'étude des conditions géochimiques dans lesquelles l'altération se déroule dans les CM, (ii) les facteurs déclencheurs du processus d'altération et (iii) la résolution des biais de la datation des épisodes d'altération.

Pour répondre au mieux à ces interrogations, nous avons dans un premier temps développé une méthode d'estimation des températures de précipitation des carbonates dans les CM dépendant uniquement de leur composition isotopique en oxygène. L'utilisation de cette méthode dans une deuxième étude nous permis de mettre en évidence le rôle secondaire de la température dans l'intensité du processus d'altération. Ce deuxième projet devait également étudier le lien entre les processus d'impacts et le déclenchement de la circulation de fluide dans les astéroïdes, tandis que le dernier objectif de cette thèse consistait à développer une méthode reproductible de synthèse de standards de carbonates adaptés à la datation de l'altération *via* le radiochronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr .

Afin d'exposer au mieux nos travaux, cette thèse s'ouvrira sur une description du contexte scientifique dans lequel elle s'inscrit. Après un bref état de l'art sur l'histoire du Système Solaire et les météorites (Chapitre 1 et 2 respectivement), je présenterai succinctement les contraintes actuelles sur le processus d'altération dans les chondrites carbonnées (Chapitre 3) afin de pouvoir introduire les carbonates (Chapitre 4) et l'utilisation des isotopes comme outil de détermination des conditions géochimiques du processus d'altération (Chapitre 5).

Avant d'exposer les travaux de cette thèse seront décrits en détail les instruments principaux de cette étude : les microsondes ioniques SIMS et nanoSIMS (Chapitre 7) ainsi que la presse piston-cylindre employée pour la synthèse des standards (Chapitre 8). Dans chacun de ces chapitres sont ajoutées les conditions d'analyse ou d'expérimentation de ces instruments.

La dernière partie agencée en trois chapitres est consacrée aux résultats et conclusions des travaux menés durant ces trois ans. Le premier chapitre (Chapitre 9) présente notre étude des isotopes de l'oxygène dans les carbonates de 9 chondrites de type CM échantillonnant la totalité du spectre des intensités de l'altération hydrothermale. L'interprétation des résultats nous a permis de développer une méthode

d'estimation de la température de précipitation des carbonates depuis leur composition isotopique en oxygène. Ce travail a donné lieu à une publication dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* publié en Novembre 2016. Le chapitre est décomposé en un bref résumé de l'étude suivi de son historique. Il s'achève sur une présentation des hypothèses et perspectives de l'étude non détaillées dans l'article puis sur sa place dans le projet global de la thèse.

Dans le chapitre suivant est présenté dans un agencement similaire une étude sur la CM de Boriskino. Cette chondrite est constituée de très nombreux clastes avec des histoires géologiques différentes. La texture atypique de cette CM est idéale pour étudier le lien entre les processus d'impacts menant à la formation de brèches et l'altération hydrothermale. Cette deuxième étude a donné lieu à la rédaction d'un papier qui sera soumis à la revue *Meteoritics & Planetary Science*.

Enfin, le dernier chapitre (n°11) détaille une étude non publiée de la datation de l'altération hydrothermale. Elle s'articule autour de trois parties : (i) les synthèses de carbonates sous presse piston-cylindre, (ii) la caractérisation de ces minéraux afin de déterminer leur adéquation avec les critères des standards et (iii) la datation de carbonates dans les CM et CI.

Première partie

Contexte scientifique

L'Histoire du Système Solaire

1.1 Environnement stellaire

Le vide a longtemps occupé l'espace entre les étoiles dans la pensée des astronomes. Cependant, les nombreuses observations de l'Univers dans diverses longueurs d'onde ont mis en évidence que bien que très ténu, le milieu interstellaire, qui occupe 10 à 15% de la galaxie, n'est pas dépourvu de matière.

1.1.1 Les nuages moléculaires : maternités stellaires

Le milieu interstellaire est un mélange de gaz ionisés, atomiques et moléculaires associés à des poussières de tailles nanométriques à micrométriques. Il est l'espace entre les astres de la galaxie et présentent des hétérogénéités en température, en abondance de l'hydrogène. Les différentes régions que le composent peuvent être caractérisées par leur gamme de température ainsi que leur densité en atome d'hydrogène ([Wooden et al., 2004](#)) :

- **Des régions diffuses ionisées** caractérisées par de faibles densités en hydrogène ionique ($0,003 \text{ cm}^{-3}$ pour les plus froides et >10 pour les plus chaudes) et de hautes températures ($T > 1000 \text{ K}$), ce sont principalement des régions autour d'étoiles jeunes.
- **Des nuages diffus froids** ($T \sim 100 \text{ K}$) de densités intermédiaires ($n_H \sim 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-3}$) où l'hydrogène est sous forme atomique.
- **Des nuages moléculaires** régis par des températures froides ($T \sim 0 - 50 \text{ K}$) et de haute densité ($n_H \sim 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$) où l'hydrogène n'existe presque que dans sa forme H_2 .

Les nuages moléculaires sont composés à 99% de gaz (H_2 et He puis 1% de molécules plus lourdes) et 1% de poussières sub-micrométriques. Ces poussières constituent une fraction importante du matériau à partir duquel les planètes se formeront. Ce sont des grains amorphes avec une faible fraction cristalline (0.2%) dont 85% ont des compositions proches de l'olivine forstéritique, les 25% restant ayant des compositions proches des pyroxènes ([Kemper et al., 2004](#)).

La densité des nuages moléculaires les rend opaques au rayonnement visible. En revanche les observations dans l'infrarouge permettent de pénétrer les régions moins denses comme le montre la figure 1.1. La haute densité de particules de ces régions



FIGURE 1.1 – Image infra-rouge en fausses couleurs de colonnes de poussières interstellaires dans la nébuleuse de l'aigle.

Crédits : NASA, ESA, The Hubble Heritage Team

fait d'elles de véritables maternités où les étoiles se forment. Les brumes bleuâtres enveloppant les piliers dans la figure 1.1 témoignent de la formation d'étoiles dans ces régions. Elles sont le résultat de l'ionisation des poussières par les jeunes étoiles dont le rayonnement ne perce pas encore le rideau de gaz et de poussières.

1.1.2 Cœur préstellaire et proto-étoile

C'est dans une de ces régions froides que notre système solaire s'est formé, probablement dans une zone filamenteuse plus dense de ce nuage moléculaire ([André et al., 2014](#)).

La contraction du nuage moléculaire peut être induite par la perte d'un champ magnétique interne (généralement dans les régions à faible densité d'étoiles) ou par une perturbation externe telle que des vents d'étoiles massives proches ou le souffle d'une supernova voisine. La chute supersonique de gaz et de poussières conduit à la formation d'un premier puis d'un second cœur lorsque la température interne est suffisamment élevée ($T > 2000$ K) pour enclencher la fission de la molécule H_2 et stopper l'effondrement. Les observations suggèrent que cette première phase dure entre 10^5 à 10^6 ans, c'est à cet instant que se forme la proto-étoile au centre du cœur pré-stellaire.

Simultanément, l'effondrement du gaz et des poussières forme un disque pouvant atteindre jusqu'à 100 UA par la conservation du moment cinétique. Proche de l'étoile, la matière guidée par le champ magnétique va être expulsée le long de l'axe de rotation sous forme de jets bipolaires (Cf Figure 1.2) tandis que les turbulences dans le disque transfèrent du moment cinétique de l'intérieur vers l'extérieur du système ([Boss et Ciesla, 2014](#)). Pendant plusieurs centaines de milliers d'années la proto-étoile va croître *via* l'accrétion de matière jusqu'à ce que la pression et la

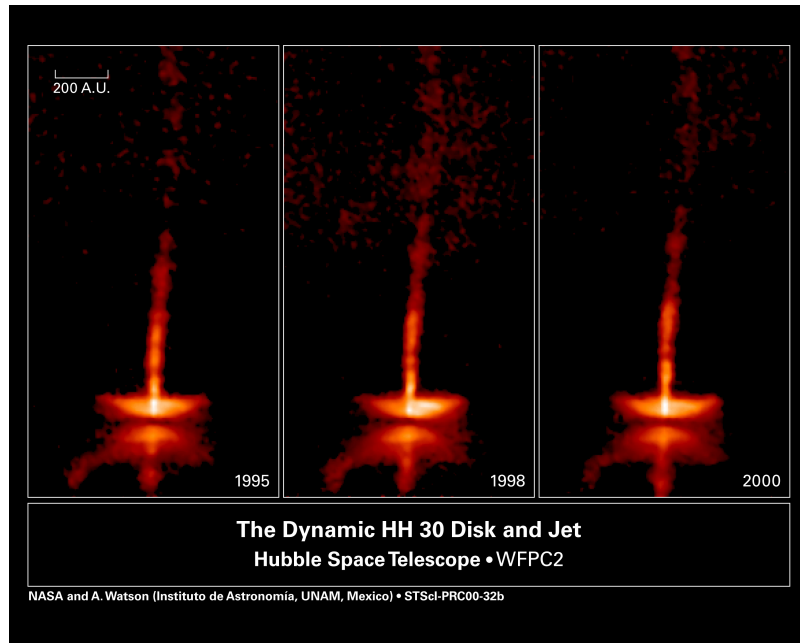


FIGURE 1.2 – Tryptique de la jeune étoile étoile HH30 prise par le télescope spatial Hubble. Le disque d'accrétion ainsi que les jets bipolaires peuvent être discernés. Crédits : NASA, ESA

température en son cœur soient suffisamment élevées pour enclencher les premières réactions thermonucléaires. Cette dernière phase de la pré-séquence principale durera quelques millions d'années, c'est à cette époque que les planètes débuteront leur formation.

Les observations des nuages moléculaires suggèrent que la formation d'étoiles isolées est rare, la formation de systèmes binaires, voire multiples pourrait être une généralité avec plus de 50% d'occurrence dans les observations ([Reipurth, 2000](#); [Lada, 2006](#)). Il est fort probable que notre étoile ait été accompagnée avant d'être éjectée en raison d'une instabilité gravitationnelle du système.

1.2 La formation des planètes

1.2.1 Croissance des corps planétaires

Dans ce contexte turbulent, les grains de poussières micrométriques se lient entre eux par des liaisons de Van der Waals lors de collisions lentes, et forment ainsi des solides millimétriques à centimétriques. Cependant, au-delà de ces tailles, la croissance des grains est encore mal comprise. En effet, à cette échelle, les grains commencent à rebondir les uns sur les autres et ne s'agglomèrent pas, on parle de "*bouncing barrier*". Au-delà de ces tailles, les particules migrent rapidement vers l'étoile sous l'effet du gaz. Cette migration induit d'importantes vitesses relatives parmi les particules de tailles différentes et conduit à des collisions destructrices. Même si ces collisions n'étaient pas destructrices, des agrégats de la taille du mètre

migreraient si vite vers l'étoile qu'ils n'auraient pas le temps de croître (Morbidelli et Raymond, 2016). On parle dans ce cas de la "*barrière du mètre*".

Il a été proposé que dans les régions froides du disque où les glaces peuvent exister, la condensation de glace amorphe à la surface de grains peut minimiser et les rebonds favorisant ainsi la croissance d'objets jusqu'à des tailles décimétriques (Wang et al., 2005; Ros et Johansen, 2013). De plus, en raison de leur haute porosité, ces agrégats sont très résistants aux collisions et leur vitesse de migration vers l'intérieur du disque est très lente. Ainsi il serait possible de former des planétésimaux kilométriques. Hors des régions froides, des scénarios suggèrent les turbulences et la sédimentation dans le plan médian du disque comme étant les mécanismes les plus susceptibles de favoriser la formation d'agrégats de taille supérieure au mètre (*e.g.*, Cuzzi et al. (2008, 2010); Johansen et al. (2011)). Aujourd'hui la "*pebble accretion*" (grossièrement traduite ici l'accrétion de cailloux) est le modèle le plus accepté pour la formation de planétésimaux entre 50 et 1000 km. Dans ce modèle, les agrégats peuvent se retrouver localement concentrés du fait de processus aérodynamiques. La densité dans ces régions peut éventuellement devenir telle qu'elle conduise à une instabilité gravitationnelle découlant en un effondrement des agrégats et ainsi à la formation d'un planétésimal.

De plus, des recherches récentes ont mis en évidence qu'un planétésimal au milieu d'une population d'agrégats peut croître rapidement à des tailles planétaires du fait du frottement aérodynamique appliqué sur les agrégats et le ciblage gravitationnel du planétésimal (*e.g.*, Ormel et Klahr (2010); Bitsch et al. (2015); Levison et al. (2015)).

1.2.2 Migrations des planètes géantes

La formation des planètes géantes a considérablement influencé l'histoire des astres du Système solaire.

Dans les premiers millions d'années qui suivirent la condensation des premiers solides dans le disque protoplanétaire, Jupiter subit, lors de sa formation, les effets de marée du gaz et entame une migration vers la proto-étoile. Ce voyage du corps déjà le plus massif du Système solaire perturbe les orbites des planétésimaux sur sa route, dont environ 15% sont éjectés vers des orbites plus externes, au delà de 4 UA. Simultanément à cette migration, Saturne entame également sa migration tout en continuant sa croissance. En raison de sa masse plus faible, elle rattrape Jupiter et le couple de géantes entre dans une résonance 2 : 3. Cette association forme un couple gravitationnel qui se désolidarise du gaz et enclenche une migration en sens inverse. Les modèles suggèrent que Jupiter se trouvait environ où se trouve Mars aujourd'hui lorsque sa migration s'inversa. Durant ce voyage retour le couple rencontre de nouveaux des planétésimaux. 0.5% du matériel éjecté ici lors de la première migration est alors renvoyé dans des orbites internes stables au niveau de la ceinture d'astéroïdes. Ce matériel est accompagné d'une fraction similaire de matériel externe. La succession de migrations des deux géantes de gaz du Système

solaire nommée Grand Tack (ou grand virement de bord en français) offre une explication à la masse de la ceinture principale d'astéroïdes ainsi que la petite taille de Mars jusqu'alors inexplicable (Walsh et al., 2012).

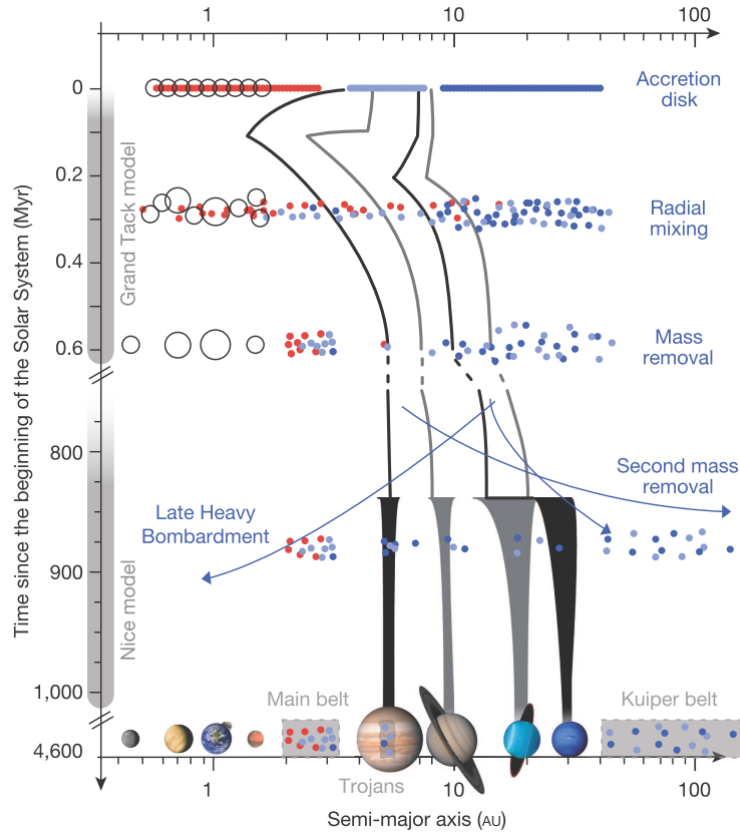


FIGURE 1.3 – Illustration de l'histoire dynamique du système solaire. Figure de DeMeo et Carry (2014)

Après la dissipation du gaz par accrétion, photo-évaporation UV ou expulsion par les vents solaires, les géantes de glaces et de gaz se trouvent sur des orbites proches les unes des autres et sont dans une stabilité fragile avec les corps glacés des régions les plus externes du disque (Cf Figure 1.3). 400 à 600 Ma après la formation du système solaire, cet équilibre précaire se voit progressivement déstabilisé par l'influence gravitationnelle des masses glacées externes. Jupiter migre alors vers des régions plus internes tandis que les trois autres géantes s'éloignent de l'étoile ; toutes adoptent des orbites quasi-circulaires (Tsiganis et al., 2005). Ce modèle, que l'on appelle le modèle de Nice, suggère également que ce déménagement engendre une expulsion cataclysmique d'une grande partie des planétésimaux restant dont une fraction formera le nuage d'Oort à 50 000 UA du Soleil et une autre les Troyens sur l'orbite de Jupiter (Morbidelli et al., 2005). Il prédit également l'existence d'un "Bombardement Tardif" des corps du système solaire (Gomes et al., 2005) aujourd'hui remis en question par des modèles plus simples d'accrétion tardive (Boehnke et Harrison, 2016; Bottke et Norman, 2017).

1.3 Les astéroïdes

Chaque histoire a ses témoins, celle du Système solaire ne déroge pas à la règle. Dans le chaos qui domina la formation des planètes, des collisions fragmentèrent les planétésimaux qui ne contribuèrent pas à la croissance des oligarques. Ces fragments vestigiaux, témoins de l'évolution du système solaire jusqu'à aujourd'hui, constituent désormais la ceinture principale d'astéroïdes.

1.3.1 Ceinture principale : distribution, structure et dynamique

La première observation d'un astéroïde remonte au 1^{er} Janvier 1801. Dans l'Observatoire de Palerme, Giuseppe Piazzi effectue des observations dans la constellation du Taureau. Il observe un astre dont il constate le mouvement vers l'Ouest au cours de trois nuits successives. Il continue ses observations durant plusieurs nuits et détermine avec son collègue Carl Friedrich Gauss que ce corps se trouve entre Mars et Jupiter. Baptisé Cérès, on sait aujourd'hui qu'il s'agit du plus gros corps de la ceinture principale avec un diamètre d'environ 950 km. Depuis, les nombreux outils de la télédétection ont permis d'identifier presque 2 millions d'astéroïdes d'un diamètre de 1 km ou supérieur dans cette région entre Mars et Jupiter (Burbine, 2014).

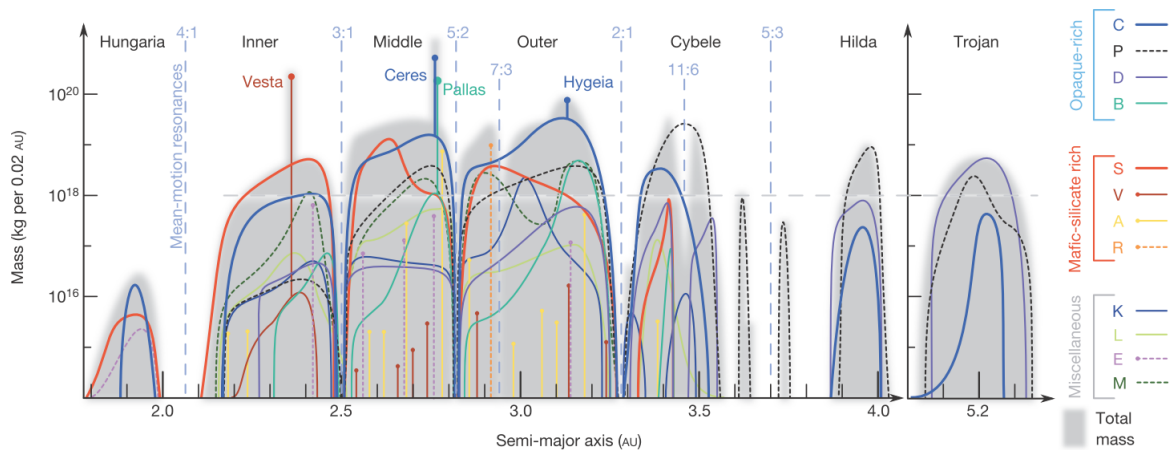


FIGURE 1.4 – Distribution en masse des familles spectrales d'astéroïdes dans la ceinture principale. Figure de (DeMeo et Carry, 2014)

Les astéroïdes sont regroupés en 14 classes spectrales (Tholen, 1984) dans lesquelles des groupes peuvent exister. Elles sont caractérisées par des spectres de réflectance de la surface dans des longueurs d'onde s'étalant du visible au proche infrarouge. Récemment, les observations de corps plus petits et les meilleures résolutions spectrales des instruments de télédétection actuelles ont permis de mettre en évidence que la ceinture principale ne se caractérise pas par des régions homo-

gènes distinctes, mais qu'elle est plutôt le lieu d'un important mélange de corps aux caractéristiques différentes (Cf. figure 1.4) (DeMeo et Carry, 2014).

En effet, la ceinture principale n'est pas une région statique du système solaire. La plupart des corps se trouvent entre 2.1 et 3.3 UA et sont répartis dans des segments définis par des zones d'instabilités gravitationnelles appelées "Lacunes de Kirkwood", qui sont la conséquence de modes de résonance avec Jupiter. Les rares collisions continuent de fragmenter les astéroïdes, et les plus petits (< 40 km) sont alors sujets à l'effet de Yarkovsky. Ce phénomène modifie leur demi grand-axe en raison de l'anisotropie de leur émission thermique (*e.g.*, Chesley et al. (2003); Bottke et al. (2006)). Il a pour conséquence de mélanger les petits corps dans la ceinture jusqu'à ce que certains pénètrent un des fossés de Kirkwood où la configuration résonante les éjectera de la ceinture principale.

Certains fragments d'astéroïdes expulsés de la ceinture principale finiront leur course sur Terre pour devenir des météorites. Cet apport de matière permet d'échantillonner facilement la ceinture d'astéroïdes. D'autre part, bien que complexes, les missions d'échantillonnage *in situ* de la surface de ces corps avec retours sont aujourd'hui de plus en plus envisagées. En témoigne les missions Hayabusa et OSIRIS-REx.

1.3.2 Évolution géologique

Témoins de la formation du système solaire et de son évolution, les astéroïdes ont également une histoire qui leur est propre. Lors de leur formation, les planétésimaux qui donneront les astéroïdes, accrétaient divers minéraux avec des compositions chimiques variées. Certains de ces constituants contiennent des éléments radioactifs tels que l' ^{26}Al et le ^{60}Fe . L'énergie libérée sous forme de chaleur lors de leur désintégration conduit à une hausse des températures au sein de l'astéroïde. Certains atteindront les températures de fusion des silicates ($T > 1500$ K) en raison de leur taille ou de leur accrétion précoce (avant les chondrites). La fonte partielle ou complète du corps qui en résulte permet une ségrégation des éléments en fonction de leur densité et de leurs affinités entre eux. Le fer et les éléments sidérophiles se dissocient ainsi du reste des éléments et plongent vers le centre de l'astéroïde.

Le refroidissement progressif de l'astéroïde va mener à la formation d'un noyau métallique ainsi que d'un manteau et d'une croûte silicatés. Cet épisode dit de différenciation a lieu tôt dans l'histoire du système solaire. Les météorites de fer sont interprétées comme étant des fragments des noyaux de ces corps et sont datées à environ 2 Ma après la formation des premiers solides (Bizzarro et al., 2005; Scherstén et al., 2006).

D'autres astéroïdes, en revanche, n'atteignent jamais les températures de fusion des silicates et conservent leur structure primordiale, leur plus petite taille permettant une dissipation plus efficace de la perturbation thermique. Ainsi, tandis que les astéroïdes différenciés peuvent apporter des informations sur la formation et l'évolution des couches internes inaccessibles des planètes telluriques. Les astéroïdes

primitifs enregistrent quant à eux les informations des conditions primordiales dans lesquelles le Système solaire s'est formé.

Cependant, même brève, cette perturbation thermique dans les corps primitifs peut être la cause de processus secondaires qui modifient leur minéralogie et ainsi occulte les informations primordiales qu'ils peuvent contenir. Deux principaux processus sont aujourd'hui reconnus : (i) le métamorphisme thermique qui peut mener à la cristallisation de nouvelles espèces minérales ou la modification d'espèces déjà présentes (ii) l'altération hydrothermale induisant une dissolution de certains minéraux et la formation de minéraux secondaires par interaction entre la roche et un fluide (gaz ou liquide).

Le caractère primitif de ces astéroïdes reste donc sujet à caution et il est alors préférable de distinguer les corps de la ceinture principale en deux catégories : différenciés et non-différenciés, bien que l'absence de caractère comme critère de classification puisse induire des biais.

Les météorites

L'identité des météorites demeura pendant de nombreux siècles un mystère. Il fallut attendre l'audace de Chladni, la rigueur de Howard puis la clairvoyance de Biot pour enfin attester de l'origine extra-terrestre de ces roches et se libérer des croyances et des superstitions qu'elles apportaient avec elles.

Les chutes de météorites sont un phénomène quotidien. Chaque année, environ 30 000 tonnes de matériaux extra-terrestre atteignent l'atmosphère de la Terre sous formes de poussières en suspension. Environ 5 000 tonnes atteignent la surface. Pour les matériaux de tailles supérieures au cm, leur arrivée sur Terre donne généralement lieu à un intense phénomène lumineux du fait de la friction exercée par les molécules atmosphériques sur le bolide. Si la trajectoire est observée, la météorite peut être récupérée rapidement et on parle alors de "chute", sinon de "trouvaille". Leur temps de résidence peut varier entre 50 000 et 500 000 ans en moyenne en fonction du climat de la région de leur chute et de la nature de la météorite ; le matériau extra-terrestre étant susceptible à l'oxydation et l'érosion par l'atmosphère terrestre. En conséquence les déserts sont des lieux favorables à la préservation de ces roches du fait de leur climat sec. Le Sahara, Atacama et l'Antarctique, d'où provient environ deux tiers des météorites de nos collections, sont donc les destinations favorisées par les missions de collectes scientifiques qui ne cessent d'agrandir le nombre de spécimen de nos collections. Aujourd'hui un total de presque 57 000 météorites sont recensées (Meteoritical Bulletin Database 6 Août 2017).

2.1 Familles, Classes et Groupes

Comme tous les objets d'études des sciences naturelles, les collections de météorites obéissent à une systématique. Les météorites sont dans un premier temps répertoriées en deux familles distinctes par leur composition chimique globale et leur texture : les différenciées et les non-différenciées affiliées à des corps-parents de même type. Elles sont ensuite regroupées dans leur famille en "classes" partageant des caractéristiques chimiques et pétrographiques communes auxquels des "groupes" peuvent succéder avec des compositions chimiques et isotopiques comparables. Cette classification permet d'étudier des échantillons avec des caractéristiques communes ou proches et donc éventuellement une origine similaire ou du moins une histoire semblable. On attribue généralement un ou plusieurs corps-parents (astéroïdes, comètes ou planètes) aux différentes classes.

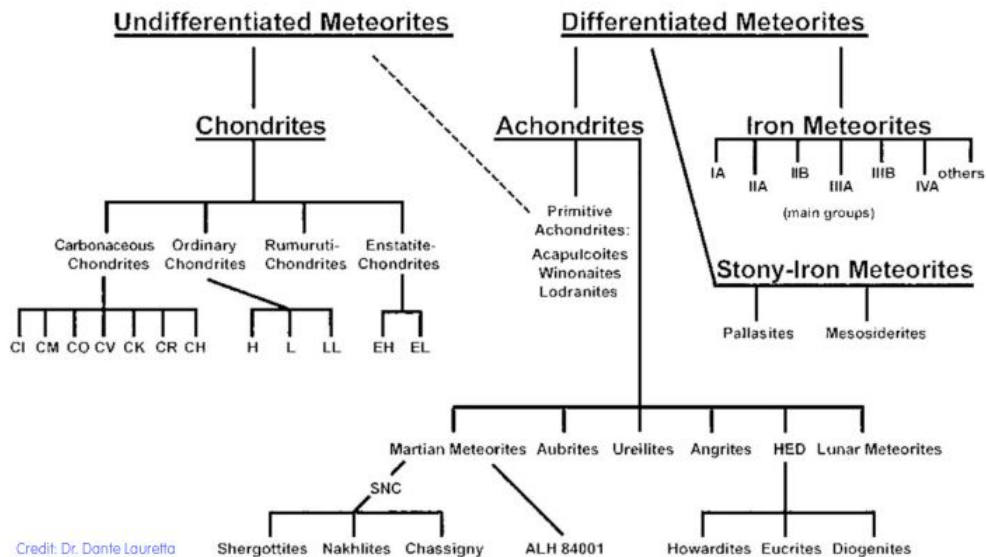


FIGURE 2.1 – Une des classification des météorites
 Crédits : Dr. Dante Lauretta

2.1.1 Météorites différenciées

Les impacts apportent jusqu'à nous des fragments provenant de profondeurs diverses des corps différenciés de la ceinture d'astéroïdes. Ces météorites dites "différenciées" sont répertoriées en quatre classes. Les sidérites, constituées majoritairement d'un alliage de Fer et de Nickel (90%) échantillonnent le cœur de métal. A celles-ci s'ajoutent les lithosidérites ou météorites mixtes dont les représentantes les plus connues sont les Pallasites constituées de grains automorphes d'olivine enchâssés dans du métal. Restent enfin les fragments de la surface que sont les achondrites. Séparées en achondrites primitives et achondrites différenciées, elles se distinguent par leur composition chimique proche ou éloignée de celles des matériaux primitifs (Mittlefehldt, 2014). Parmi elles, les Howardites-Eucrites-Diogénites (HED) et les Shergottites-Nakhlites-Chassignites (SNC) ont pu être identifiées comme étant des fragments de la surface de l'astéroïde Vesta et de Mars respectivement.

L'étude des météorites différenciées offre une meilleure compréhension du phénomène de différenciation des planètes car elles permettent d'étudier des fragments de roche assimilables à des régions internes des planètes qui demeurent inaccessibles.

2.1.2 Chondrites

Si les météorites différenciées représentent une fraction massique importante des collections, elles n'en constituent pas pour autant la majeure partie. En effet, environ 93% des collections sont du matériau "chondritique" provenant de petits corps non différenciés. Ce sont des agrégats de constituants de hautes et basses températures formés dans diverses régions du disque tels que les chondres (sphérules de silicates

ferromagnésiens ignés de quelques μm à quelques mm), les inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (CAIs pour Ca-Al-rich Inclusions), les nodules d'alliage de Fe-Ni métallique et de sulfures. Tous ces éléments sont cimentés dans une matrice à grains fins ($< \mu\text{m}$) mal contrainte constituée majoritairement de cristaux automorphes de silicates et dans une proportion moindre de silicates amorphes ayant une composition proche de l'olivine et des pyroxènes et une fraction indéterminée de grains cristallisés. Certains de ces amorphes contiennent des nanograins de métal et de sulfures communément appelés GEMS (pour Glass with Embedded Metal and Sulfides) (Le Guillou et al., 2015; Leroux et al., 2015). Les chondrites sont classées selon 15 groupes dont 13 sont rassemblés dans 3 classes principales : les chondrites carbonées (CC), ordinaires (CO), à enstatites (CE). À ceux la s'ajoutent la classe mineure des Rumuruti (Cf figure 2.1).

La composition chimique en éléments non volatils des chondrites est proche de la photosphère solaire (Scott et Krot, 2014). Les différents groupes se distinguent par leurs abondances en éléments sidérophiles et lithophiles réfractaires et modérément volatils ainsi que leur composition isotopique en oxygène formant des groupes distincts.

De nombreux minéraux dans les chondrites sont le résultat de processus secondaires. À leur classification chimique et isotopique, s'ajoute l'attribution d'un type pétrographique témoignant de l'intensité du processus secondaire subit sur lequel je reviendrai plus tard dans la section 3.2.

2.2 Le cas des chondrites carbonées

2.2.1 Description

Bien que leur nom suggère une abondance de carbone significativement supérieure à celle des autres chondrites, seules les groupes des CI, CM et CR sont enrichis en carbone relativement aux autres groupes avec des teneurs jusqu'à jusqu'à 6% (Scott et Krot, 2014). Les chondrites carbonées se caractérisent par leur abondance en éléments réfractaires (éléments condensant entre 1450 et 1800 K) dont elles sont uniformément enrichies ainsi que leur composition en isotopes de l'oxygène totale. Récemment, Warren (2011) a mis en évidence qu'elles se distinguent également du reste des chondrites par leur enrichissement en ^{54}Cr et ^{50}Ti .

Les différents groupes de cette classe se différencient les uns des autres principalement par leurs abondances modales en matrice, chondres, métal et inclusions réfractaires (Cf Table 3.1); et également par leur composition isotopique globale en oxygène. La seconde lettre de chacun des groupes provient d'une chondrite carbonée caractéristique : CI (Ivuna), CM (Mighei), CR (Renazzo), CV (Vigarano), CO (Ornans), CB (Bencubbin), CK (Karoonda) (Wasson, 1974; Kallemeyn et al., 1991). L'unique exception étant le groupe des CH pour lequel la seconde lettre marque la haute abondance en métal relativement aux autres chondrites carbonées ("High metal").

CHAPITRE 2. LES MÉTÉORITES

Groupe	CAIs (vol %)	Chondres (vol %)	Métal (vol %)	Matrice (vol %)	Fréquence de chute (%)	Exemple
CI	< 0.01	< 5	< 0.01	95	0.5	Ivuna, Orgueil
CM	1.2	20	0.1	70	1.6	Mighei, Murchison
CO	1.0	40	1-5	30	0.5	Ornans
CV	3.0	45	0-5	40	0.6	Vigarano, Allende
CR	0.12	50-60	5-8	30-50	0.3	Renazzo
CH	0.1	~ 70	20	5	«1	ALH 85085
CBa	< 0.1	40	60	< 5	«1	Bencubbin
CBb	0.1	30	70	< 5	«1	QUE 94411
CK	0.2	15	< 0.01	75	0.2	Karoonda

TABLEAU 2.1 – Abondances modales moyennes des différents constituants des chondrites carbonées dans chaque groupe ainsi que leur fréquence de chute. Tableau basé sur celui de [Scott et Krot \(2014\)](#)

Il est à noter que les chondrites de type CI ont une composition chimique quasiment identique à celle de la photosphère solaire, faisant d'elle un matériau de référence considéré comme représentatif de la composition chimique initiale du disque protoplanétaire. Les différences en H, He, C et N entre ces chondrites et la composition solaire actuelle sont dues à la présence de ces éléments sous forme de gaz et/ou de glace dans le disque, empêchant ainsi leur incorporation lors de la condensation du matériau des CI.

2.2.2 Corps-parent(s) ?

La plupart des chondrites carbonées sont un agrégat de clastes millimétriques à centimétriques dans des proportions variables ([Bischoff et al., 2006](#)). La nature de ces clastes n'est pas toujours aisément identifiable. Cependant, leur composition chimique ainsi que les minéraux qu'ils contiennent indiquent parfois un corps-parent commun (comme c'est le cas des clastes dans Cold Bokkeveld) ou plusieurs corps-parents (*e.g.*, la micro-brèche de Kaidun ([Zolensky et al., 1996](#))). La plupart des chondrites carbonées proviendraient donc de corps-parents secondaires formés par la réaccrétion de fragments issus d'impacts sur des corps-parents primordiaux. Des scénarios plus complexes peuvent donner naissance à des chondrites carbonées aux structures plus atypiques, comme c'est le cas de la chondrite CH/CBb d'Isheyevo constituée de couches successivement entassées de matériaux distincts. [Garvie et al. \(2017\)](#) ont suggéré qu'elle serait le résultat de la sédimentation dans un cratère d'un panache d'impact balayé par l'astéroïde impacté.

Les astéroïdes hydratés de type C sont considérés comme les corps initiaux d'où proviendraient la plupart des chondrites carbonées. Ces objets ont longtemps été considérés comme le matériau le plus abondant de la partie externe de la ceinture principale. En effet, les plus gros astéroïdes de type C (100-1000 km de diamètre) dominent la partie centrale et externe de la ceinture (2.5 à 3.3 UA). Cependant, les observations de plus petits corps (entre 5 et 20 km de diamètre) montrent que la totalité de la ceinture principale est dominée par des astéroïdes de type C de

ces dimensions (DeMeo et Carry, 2014). La nature bréchique de ces météorites et l'abondance des astéroïdes de type C dans les petites tailles suggèrent des processus d'impact plus fréquents sur le(s) corps-parent(s) de ces chondrites, impliquant que les astéroïdes de type C puissent constituer le matériau le plus abondant de cette région.

Il est à noter que des observations sont cohérentes avec une autre origine. Des études des orbites de la CI d'Orgueil (Gounelle et al., 2006), de la CM de Maribo (Haack et al., 2011) et de la chimie et de la minéralogie de ces chondrites suggèrent une origine cométaire (Lodders et Osborne, 1999) ainsi que l'existence d'un continuum entre certains astéroïdes et des comètes (Gounelle, 2011).

L'identification d'un ou plusieurs corps-parents pour chaque groupe de chondrites carbonées est donc complexe. En revanche, il est possible de contraindre les environnements dans lesquels certaines ont pu se former, ainsi que de mettre en évidence d'éventuels liens génétiques entre elles. Par exemple, la taille ainsi que l'abondance en Fe et Mn des chondrites de type I des CO et CM attestent pour une formation dans une même région (Schrader et Davidson, 2017), tandis que les isotopes de l'oxygène, les minéraux et la composition en éléments majeurs et traces dans les CK et CV suggèrent une origine commune que pourrait représenter les astéroïdes de la famille Eos (Greenwood et al., 2010).

Enfin, la minéralogie ainsi que les textures de la plupart des chondrites carbonées attestent de l'occurrence de processus d'altération hydrothermale et de métamorphisme thermique dans leurs corps-parents, rares sont celles considérées comme parfaitement préservées des processus secondaires. Les CI et CM sont les plus altérées de la classe, suivies de près par les CR dont certaines présentent également des signes de métamorphisme. Les CO, CH/CB et CK ont connu des températures suffisamment hautes pour modifier leur minéralogie, avec les CK ayant connu des épisodes de chauffe extrêmement intenses.

2.3 Un type particulier de chondrites carbonées : le type CM

Les chondrites de type Mighei (CM) sont des brèches dont les clastes sont les xenolithes les plus abondants dans les autres classes de chondrites (Bischoff et al., 2006). Cette surabondance suggère qu'elles constituent probablement un des matériaux les plus communs de la ceinture d'astéroïdes. Elles représentent environ 25% des chondrites carbonées de nos collections et 0.8% de la fraction totale de nos collections (Meteoritical Bulletin Août 2017).

2.3.1 Matière organique

En 1970, Kvenvolden et al. (1970) mirent en évidence pour la première fois la présence d'acides aminés et d'hydrocarbures dans la chondrite de type CM de Mur-

chison. Depuis de nombreuses études ont montré que les chondrites de type CI, CM et CR sont riches en matière organique (jusqu'à 2 wt% de carbone organique) intimement associée aux matériaux argileux de leur matrice. Un quart de ces molécules sont relativement courtes et sont facilement isolables à l'aide de solvant, tandis que la majeure partie est sous forme de macromolécules plus difficilement extractibles (Gilmour, 2005).

La présence de matière organique dans les chondrites carbonées soulève d'importantes interrogations quant à l'origine et l'émergence de la vie sur Terre. Notamment sur la grande abondance d'acides aminés (AA) racémiques dans les météorites, dont 3/4 sont non protéogéniques, en comparaison des 22 AA énantiomériquement gauches nécessaires à la vie sur Terre (Martins, 2011).

2.3.2 Processus secondaires

Toutes les CM ont subi un processus d'altération plus ou moins intense. Aucune n'a pu conserver sa constitution primordiale dans sa totalité. La chondrite de Paris, donnée au Muséum en 2010, est la plus préservée de ce groupe mais présente de légères traces d'altération (Bourot-Denise et al., 2010; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014). L'altération dans les CMs est très hétérogène, le groupe contenant des spécimens échantillonnant la quasi-totalité du spectre d'intensités possibles, allant de quasiment préservée à complètement altérée (*e.g.*, Browning et al. (1996); Rubin et al. (2007); Howard et al. (2014); Zolensky et al. (1997)).

Certaines d'entre elles ont également connu des épisodes de métamorphisme thermique post-altération menant à une déshydratation partielle ou totale de constituants hydratés (*e.g.*, phyllosilicates, sulphates, phosphates) et parfois à de la décarbonisation (Nakamura, 2005, 2006; Tonui et al., 2014; King et al., 2015; Lee et al., 2016). L'origine la plus probable de cette hausse tardive des températures étant les impacts sur des corps-parents poreux (Davison et al., 2010, 2012).

L'affiliation des chondrites de type CM à des astéroïdes primitifs, leur abondance en matière organique, la diversité des intensités d'altération hydrothermale enregistrée par leur minéralogie ainsi que la quantité de matériaux disponibles dans nos collections font d'elles un objet d'étude majeur de la cosmochimie sur des questions aussi variées que (i) les conditions initiales de la formation du Système solaire (ii) l'évolution dynamique des premiers instants du Système solaire (iii) les processus d'impacts dans la ceinture d'astéroïdes (iv) les conditions d'occurrence des processus secondaires dans les corps primitifs (v) l'origine des éléments volatiles et de la vie sur Terre.

Le processus d'altération hydrothermale

Le processus d'altération hydrothermale est relativement bien contraint dans le contexte terrestre, mais il l'est beaucoup moins dans le contexte météoritique. Ce chapitre détaillera brièvement le processus d'altération hydrothermale dans les chondrites, ainsi que les contraintes actuelles sur les conditions de son occurrence.

3.1 Description du processus

L'altération hydrothermale est la modification chimique, minéralogique et isotopique d'une roche lors de l'interaction avec un fluide liquide ou gazeux. Elle conduit à la disparition de certaines espèces minérales au profit de l'apparition d'autres. C'est un phénomène terrestre courant, mais également très représenté au sein des chondrites.

3.1.1 Contexte chondritique

Un consensus au sein de la communauté cosmochimique désigne l'eau comme étant le fluide le plus abondant lors du processus d'altération dans les chondrites. Ceci s'explique par la formation de certains solides dans des régions suffisamment froides du disque pour que l'eau puisse y exister sous forme de glace ($T_{condensation} \sim 180$ K) (Lodders, 2003). Poussières et glaces sont alors accrétées simultanément et se retrouvent donc dans les fragments de ces corps que sont les astéroïdes de la ceinture principale. La hausse des températures induite par la radioactivité permet la fonte des glaces et éventuellement la circulation de fluide. Des analyses isotopiques en oxygène dans des carbonates de la CM de Paris ont également mis en évidence qu'une fraction des glaces accrétées pourrait provenir de régions externes du Système solaire (Vacher et al., 2016). Altération hydrothermale et métamorphisme thermique ont la même source de chaleur et sont donc intimement liés.

On ignore si l'altération dans les chondrites est un évènement continu ou discontinu. Dans certaines CM, des études suggèrent qu'au moins deux épisodes d'altération ont eu lieu (Tyra et al., 2012; Lee et al., 2013; Verdier-Paoletti et al., 2017).

3.1.2 Les mécanismes de modification de la roche

Par altération hydrothermale est souvent entendu "métasomatose". Ce terme traduit un processus métamorphique conduisant à une modification chimique d'une roche ou d'un minéral *via* l'apport d'éléments par un fluide (Putnis et Austrheim, 2010). Il se déroule toujours suivant une séquence de dissolution-transport-réaction-précipitation. La formation de phases minérales secondaires peut se produire suivant deux mécanismes majeurs :

- **Précipitation directe depuis le fluide**

L'interaction entre la roche et le fluide mène une dissolution de certains constituants qui vont enrichir le fluide en éléments chimiques. Quand le fluide sature en certains éléments, c'est-à-dire lorsqu'il contient plus de solutés qu'il ne le peut, la précipitation peut commencer. À cet instant la formation d'une molécule du minéral secondaire peut servir de noyau de germination à un minéral complet qui se développera là où l'espace le permet. Si le fluide est en état de sursaturation, alors la précipitation peut être très rapide.

C'est le moyen de formation le plus courant des carbonates (Morse et al., 1997, 2007). Ce processus permet généralement une formation rapide de phases secondaires durant laquelle le fluide évolue peu chimiquement et isotopiquement.

- **Les réactions d'interface dissolution-précipitation** (Putnis et Putnis, 2007; Ruiz-Agudo et al., 2014)

En présence d'un fluide, une phase minérale moins stable peut être dissoute au profit d'une phase plus stable. La dissolution de la phase primaire mène à la formation d'une couche de gel intermédiaire au solide et au fluide, cette région va être le milieu d'échanges chimiques entre le solvant et le minéral. Au fur et à mesure que la dissolution se poursuit, la couche intermédiaire s'enrichit en différents éléments chimiques issus de la matrice du minéral. Si un état de saturation est atteint, alors la germination d'un nouveau minéral à la surface du premier peut débiter et enclencher une réaction autocatalytique qui couple les taux de dissolution et de précipitation.

Si la phase produite a un volume molaire moindre que la phase dissoute, alors sa précipitation conduit à la formation de porosité. Tant que l'apport de fluide continu, le mécanisme de dissolution-précipitation perdure, le solvant pouvant atteindre la phase primaire *via* les chemins que permet la porosité. Dans ce cas de figure, la phase secondaire conserve la géométrie de la phase primaire, on parle alors de *pseudomorphisation* (Cf figure 3.1).

Ce mécanisme est à l'origine de la formation des phyllosilicates dans les chondrites (Pignatelli et al., 2016), mais également des dolomites (Morse et al., 2007; Horita, 2014). C'est un mécanisme plus lent que celui de la précipitation directe.

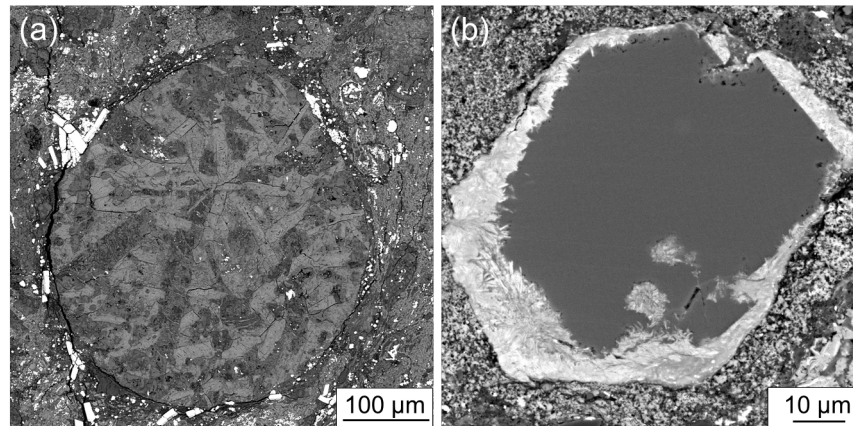


FIGURE 3.1 – Exemples de pseudomorphisation (a) Chondres barrés pseudomorphisé par des phyllosilicates dans la chondrite de type CM2 de Boriskino (b) Carbonate de calcium pseudomorphisé par des phyllosilicates dans la CM2 Banten

3.2 Échelles d'altération

Les minéraux et les textures des chondrites d'un même groupe présentent une hétérogénéité de l'altération caractéristique d'une variabilité de l'intensité du processus. Afin de déterminer le ou les paramètres déterminant cette intensité (température, quantité d'eau, durée, etc.) il est nécessaire de définir des normes minérales, chimiques, isotopiques permettant de classer les météorites selon l'intensité des processus secondaires qu'elles ont pu subir. De nombreuses échelles d'altération ont été proposés au cours des années dont un bref portrait est dressé ici.

3.2.1 L'apparition des types pétrologiques

En 1967, [Van Schmus et Wood \(1967\)](#) proposent une classification des chondrites basée sur des critères chimiques (homogénéité des olivines et pyroxènes, concentration globale en carbone, teneur en eau, concentration de Ni dans les sulfures), pétrographique (structure cristalline des pyroxènes pauvres en Ca, abondance de métal et de feldspaths) et texturaux (texture de la matrice, des chondres et du verre des chondres). Elle répartie les chondrites en groupe pétrographique du degré 1 au degré 6. Le degré 3 représentant les chondrites les moins modifiées, tandis que du degré 3 vers 1 l'altération s'intensifie et de 3 vers 6 le métamorphisme thermique est de plus en plus intense.

Cette approche, aujourd'hui encore ancré dans les classifications, présentent néanmoins l'inconvénient d'exclure les deux processus secondaires l'un de l'autre.

3.2.2 MAI : Mineralogical Alteration Index

Les chondrites carbonées de type CM présentent la plus grande variabilité en intensité d'altération. [Browning et al. \(1996\)](#) ont déterminé trois critères évoluant avec l'intensité du processus d'altération permettant de classer les CM.

La formation de phyllosilicates de plus en plus riches en Mg au fur et à mesure que les silicates les plus réfractaires à l'altération sont dissous, l'abondance de silicates isolés dans la matrice, et le pourcentage de surface altérée des chondres. Lauren Browning et ses collègues ont donc développé un indice chimique fondé sur la substitution d'un phyllosilicate de fer (la cronstedtite) en un phyllosilicate magnésien. Cet indice d'altération (MAI en anglais pour Mineralogical Alteration Index) augmente avec l'intensité de l'altération du degré 0 (uniquement de la cronstedtite) à 2 (uniquement des phyllosilicates riches en Mg).

3.2.3 Métal et TCI

C'est à ce jour l'échelle la plus utilisée pour discriminer les CM selon leur degré d'altération. Proposée par [Rubin et al. \(2007\)](#) elle repose sur des critères pétrographiques et texturaux (pourcentage de minéraux altérés dans les chondres, abondance de phyllosilicates dans la matrice, état de la mesostase des chondres, type de sulfures et de carbonates) mais aussi sur deux principaux critères de discrimination que sont l'abondance en alliage de Fe-Ni préservé et la teneur en fer relative au silicium des TCI. Ce sont des intrications de tochilinite (un sulfure de fer) et cronstedtite appelées TCI (Tochilinite-Cronstedtite-Intergrowth) ([Pignatelli et al., 2016](#)). La mesure de leur teneur en fer comme critère de l'altération est donc une procédure proche de celle de la détermination du MAI de Browning. L'échelle s'inscrit dans celle de [Van Schmus et Wood \(1967\)](#) allant du degré 2.0 pour les plus altérées au degré 3.0 hypothétique car aucune CM parfaitement préservée des processus secondaires n'existe dans nos collections.

Cette échelle est simple d'application. Elle ne nécessite que quelques mesures chimiques dont l'acquisition et des cartes des sections pour évaluer l'abondance modale des différents constituants d'intérêt. Elle permet de s'affranchir du traitement fastidieux des données chimiques nécessaires pour déterminer le MAI d'une chondrite. Cependant, les intrications des TCI rendent la chimie de ces constituants extrêmement variables indépendamment de l'intensité du processus d'altération, et ne sont donc pas des traceurs fiable de l'évolution de l'altération.

3.2.4 Teneurs en H, C et N & abondance des phyllosilicates

L'étude des teneurs en H, C et N de fragments de chondrites CM et CR par [Alexander et al. \(2013\)](#) a mis en évidence une corrélation entre ces éléments et le degré d'altération. Cependant, cette corrélation est moins robuste dans le cas de chondrites ayant subi du métamorphisme thermique post-altération, en raison de la déshydratation des phases secondaires. Les degrés d'altération de cette échelle suivent une logique identique à ceux de [Van Schmus et Wood \(1967\)](#) et citetru-bin2007.

En 2014, [Howard et al. \(2014\)](#) ont estimé les abondances des phyllosilicates et des minéraux anhydres dans des poudres de chondrites carbonées par Diffraction X relative à la position (PSD-XRD). Le rapport entre l'abondance des phyllosili-

3.3. CONDITIONS GÉOCHIMIQUES DE L'ALTÉRATION

cates et les minéraux anhydres nommée PSF (Phyllosilicates Fraction) est alors un estimateur direct du pourcentage de roche hydratée :

$$PSF = \frac{Phyllosilicates}{Phyllosilicates + Anhydres} \quad (3.1)$$

Le procédé étant presque entièrement automatisé c'est une des méthodes les plus accessibles actuellement, pourvu que la librairie spectrale des minéraux soit complète. Howard et al. (2014) ont donc développé une échelle d'altération fondée sur ce pourcentage d'hydratation et convertible dans l'échelle traditionnelle. Un degré 3 étant caractéristique d'une abondance de phyllosilicates inférieure à 5 vol% tandis qu'une météorite de type 1 en posséderait alors plus de 95 vol%.

	Observations	Outils principaux	Degrés d'altération croissants
Van Schmus et Wood (1967)	Pétrologique, texturale, chimique	/	3 → 1
Browning et al. (1996)	Pétrologique, texturale, chimique	MAI	2 → 0
Rubin et al. (2007)	Pétrologique, texturale, chimique	FeO/SiO ₂ et S/SiO ₂ des TCIs abondance modale Fe-Ni métal	3.0 → 2.0
Alexander et al. (2013)	Composition élémentaire globale	teneurs en H, C et N	3.0 → 1.0
Howard et al. (2014)	Diffraction X	PSF	3.0 → 1.0

TABLEAU 3.1 – Tableau récapitulatif des différentes échelles de classification de l'intensité de l'altération hydrothermale

Toutes ces échelles sont fondées sur différentes caractéristiques de l'altération mais ne sont pas exclusives. Elles peuvent être employées de manière complémentaire afin de caractériser au mieux le processus dans les chondrites.

3.3 Conditions géochimiques de l'altération hydrothermale

De nombreuses études des chondrites hydratées ont été conduites dans le but de contraindre les conditions physico-chimiques dans lesquelles le ou les événements d'altération sont survenus dans les astéroïdes. Un bref état de l'art sur différents aspects de ces conditions est présenté ici.

3.3.1 Localisation de l'altération

La localisation du processus d'altération est sujet à débat, particulièrement dans le cas des CM. Si une majorité des chercheurs s'accorde pour une altération ayant

lieu principalement sur le corps-parent des CM (*e.g.*, [Browning et al. \(1996\)](#); [Rubin et al. \(2007\)](#); [Lee et al. \(2014\)](#); [Alexander et al. \(2015\)](#)), des observations suggèrent qu'une partie de l'altération a pu avoir lieu dans le disque protoplanétaire ([Ciesla et al., 2003](#)) ou dans un précurseur poreux ([Metzler et al., 1992](#)).

[Ciesla et al. \(2003\)](#) ont observé que les manteaux de grains fins (FGR pour *Fine-Grain-Rim*) autour des chondres sont composés de minéraux hydratés et anhydres juxtaposés. Les auteurs expliquent ces contacts par une accréation avant incorporation dans le corps-parent et donc une altération dans des ondes de choc dans le disque permettant d'augmenter localement la fO_2 .

Dans une autre étude, [Metzler et al. \(1992\)](#) proposent une alternative à l'altération dans un corps-parent avec une altération survenant dans un corps précurseur très poreux. Cependant, ce modèle peine à expliquer de nombreuses observations pétrographiques, chimiques et isotopiques.

3.3.2 Circulation des fluides

Au regard de la porosité apparente des CM (jusqu'à 28% [Britt et Consolmagno \(2003\)](#)), des CI (jusqu'à 35% [Consolmagno et al. \(1998\)](#)) et de certaines chondrites non groupées (*e.g.*, Tagish Lake avec une porosité de 41% [Bland et al. \(2004\)](#)), la circulation de fluide dans l'astéroïde est probable. Des études soutiennent l'hypothèse d'une circulation à grande échelle dans des corps avec une surface imperméable et des tailles suffisamment importantes (à partir d'environ 60 km de rayon) pour instaurer un régime convectif ([Young et al., 2003](#); [Palguta et al., 2010](#)). Un autre modèle émet la possibilité d'un phénomène d'exhalation permettant la propagation d'un front de fluide du centre vers la surface d'un corps-parent de taille intermédiaire (~ 25 km de rayon) avec une surface perméable ([Young et al., 1999, 2003](#)).

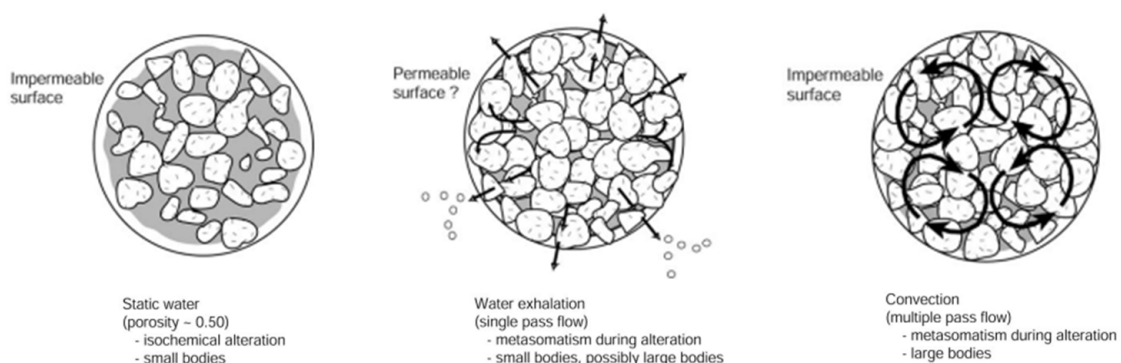


FIGURE 3.2 – Les différentes circulations de fluide possibles dans les corps-parents des chondrites [Young et al. \(2003\)](#)

Cependant ces modèles de circulation de fluide sur de grandes échelles n'expliquent pas le caractère isochemique de l'altération dans les chondrites de type CI. De plus, des estimations de la perméabilité de plusieurs chondrites carbonées ont

révélé que la valeur utilisée dans ces modèles était sur-estimée de plusieurs ordres de grandeur (Sugiura et al., 1984; Corrigan et al., 1997; Bland et al., 2009). Ces nouvelles estimations excluent la circulation convective de fluide en deçà de 220 km de rayon et limitent la circulation du fluide à des centaines de μm pour les corps plus petits, favorisant ainsi une altération isochimique dans des micro-environnements cohérente avec les observations dans de nombreuses chondrites carbonées (Brearley, 2006b; Palmer et Lauretta, 2011).

3.3.3 Gammes de température

Au cours des dernières décennies de nombreuses études, utilisant différentes méthodes, ont conclu à des résultats parfois contradictoires quant aux gammes de températures dans lesquelles précipitent les minéraux secondaires.

En 1984, Clayton et Mayeda (1984) déterminent une gamme de température entre 0 et 25°C dans Murchison en se basant sur les compositions isotopiques en oxygène des phyllosilicates de la matrice et des carbonates. Plus tard, suivant un raisonnement similaire, Benedix et al. (2003) détermine une gamme de températures semblables (~ 0 et 20°C) pour la précipitation des carbonates dans la CM de Nogoya.

Effectuant des mesures de la composition isotopique en oxygène de l'eau dans des chondrites carbonées, Baker et al. (2002) déterminent une température de précipitation des carbonates dans Murchison d'environ 80°C. Cette température s'approche de celle estimée à 71°C dans une section de Cold Bokkeveld par la mesure des excès en masse 47 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) lors d'attaques acides. Cependant, les 6 autres échantillons de cette étude révèlent des températures entre 20 et 35°C plus en adéquation avec les études de Clayton et Benedix.

Récemment, Alexander et al. (2015) a déterminé une gamme de température de précipitation entre 0 et 130°C en déterminant la composition en oxygène et carbone de carbonates dans environ 80 chondrites carbonées et ordinaires.

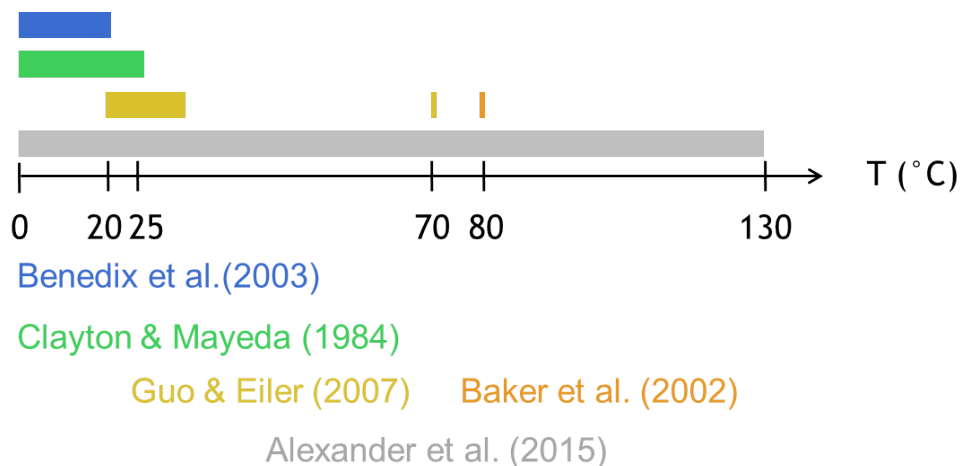


FIGURE 3.3 – Récapitulatif des gammes de températures de l'altération hydrothermale déterminées par les études précédentes dans les chondrites de type CM

La plupart de ces études se focalisent sur des analyses en roche total (*bulk*)

plutôt que des analyses *in situ* de produits de l'altération et reposent sur de nombreuses hypothèses. Elles ne donnent donc généralement accès qu'à des températures moyennes de précipitation alors que considérer dans leur ensemble, il semblerait que la gamme de température rencontrées dans les CM soient bien plus vaste. C'est dans ce contexte scientifique que la première étude de cette thèse s'inscrit, avec pour objectif de déterminer la température de précipitation de minéraux secondaires isolés via des mesures *in situ* de leur composition isotopique en oxygène.

3.3.4 Datation de l'altération

La datation de l'altération est indirectement estimée par la datation des phases secondaires qu'elle produit. Cette méthode repose principalement sur deux systèmes isotopiques radioactifs à courtes durée de vie : le ^{53}Mn - ^{53}Cr et le ^{129}I - ^{129}X chacun avec des demie-vies respectives de 3.7 Ma et 15.7 Ma. En raison de ces courtes durée de vie relativement à l'âge du Système Solaire, la quantité infime actuelle d'isotopes parents demeurant ne peut être mesurée par les spectromètres de masse, on parle alors de radioactivité éteinte. Leur concentration initiale est déduite par la mesure des excès des isotopes fils relativement à un standard.

Ces courtes demie-vies présentent l'avantage de permettre des estimations d'âges de quelques centaines de milliers d'années. Cependant, cela rend une datation absolue impossible, et seule une datation relative à un objet daté de manière absolue par les systèmes Pb-Pb ou U-Th est envisageable.

Les magnétites sont des oxydes de fer courant dans les chondrites altérées et très abondants dans les CI. La formation des magnétites dans Orgueil par le système I-Xe fut ré-estimée à environ 7 Ma après la formation des premiers solides du Système solaire (Hohenberg et al., 2000). Abondantes également dans ces chondrites, les dolomites, sont des carbonates dont la formation est datée entre 7 à 11 Ma après les CAIs (Endress et al., 1996; Petit et al., 2011) d'après le radio-chronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr .

Des études similaires ont été entreprises dans les chondrites de type CM, révélant des âges de formation des magnétites d'au moins 11 Ma après la formation du Système solaire (Lewis et Anders, 1975; Niemeyer et Zaikowski, 1980; Hohenberg et al., 2000) et de 2 à 10 Ma pour les carbonates (de Leuw et al., 2009; Fujiya et al., 2012; Jilly et al., 2014). Les concentrations initiales en ^{53}Mn dans la CR de Renazzo indiquent des âges de formation dans la même tranche que celle des carbonates des CM. Cependant, les carbonates de la CR plus altérée GRO 95577 se seraient formés plus tardivement, *i.e.* entre 11 et 15 Ma après les CAIs (Jilly et al., 2013).

La metasomatose peut également conduire à la formation d'olivines secondaires avec des compositions fayalitiques pouvant incorporer du Mn. La datation de ces minéraux dans les CV et CO indique des époques d'altération entre 2 et 5 Ma après la formation du Système solaire (Doyle et al., 2016). L'âge des fayalites dans les CV estimé à 4.2 Ma est cohérent avec une formation dans un corps-parent formé à un âge entre 3.2 et 3.3 Ma (Fujiya et al., 2012; Jogo et al., 2017). Il est donc probable que l'évènement d'altération à l'origine de la plupart des minéraux secondaires ait

3.3. CONDITIONS GÉOCHIMIQUES DE L'ALTÉRATION

eu lieu dans les corps-parents des différentes chondrites hydratées plutôt que dans le disque protoplanétaire.

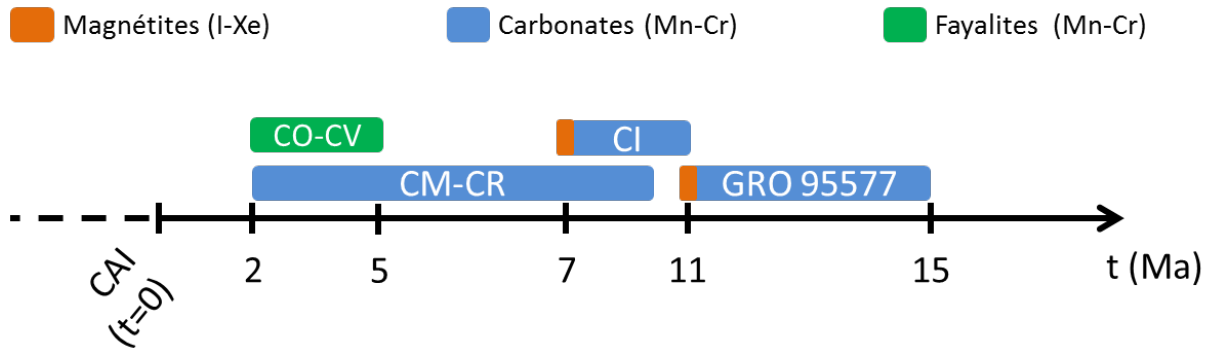


FIGURE 3.4 – Récapitulatif des âges de formation des minéraux secondaires dans les chondrites carbonées.

Cependant, les analyses isotopiques *in situ* par SIMS nécessitent des standards adéquats, *i.e.* des standards avec (i) une structure cristalline identique sinon proche ainsi que (ii) des abondances en éléments d'intérêt comparables à celles rencontrées dans l'objet étudié homogènement répartis. Ceci afin de corriger les mesures de l'effet de matrice induit par ces paramètres. Aucun standard remplissant ces critères n'est aujourd'hui disponible pour la datation des carbonates dans les chondrites *via* le radio-chronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr en raison de la faible abondance en Mn et Cr des carbonates naturels. Des standards de verres et silicates ont été utilisés en substituts. Néanmoins, il est impossible d'estimer les erreurs qu'ils induisent quant à l'estimation du facteur correctif de l'effet de matrice. Cela peut conduire à d'importantes sous-estimations et sur-estimations des âges de formation (20% d'erreur sur le facteur correctif équivalent à une erreur d'environ 1 Ma sur l'estimation de l'âge).

Une tentative de synthèse d'un standard de carbonate a été conduite en 2010 par l'équipe de [Sugiura et al. \(2010\)](#). Cependant, les grains précipités présentent des concentrations en Mn et Cr de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à ceux des météorites ainsi qu'une importante variabilité spatiale.

Récemment, [Steele et al. \(2017\)](#) ont développé une formule empirique permettant déterminer le facteur correctif adapté à chaque carbonate afin de s'affranchir de la nécessité d'un standard. Cependant cette formule repose essentiellement sur la concentration en éléments majeurs du minéral tandis qu'il a été montré que les éléments mineurs peuvent avoir une influence sur l'estimation du facteur de correction ([Rollion-Bard et Marin-Carbone, 2011](#)).

La datation des carbonates dans les chondrites *via* le radiochronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr est donc sujet à d'importants biais non résolus dus à l'absence de standard adéquat. Le troisième objectif de cette thèse qui sera détaillé dans la dernière partie de cette thèse est consacré au développement de standards remplissant ces conditions.

Les carbonates

Les trois études présentées dans cette thèse gravitent essentiellement autour de l'étude des carbonates dans les chondrites de type CM. Dans cette section seront détaillés les carbonates, ainsi que l'intérêt qui leur est porté dans les études de l'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés. Deux sous parties sont ensuite dédiées aux deux types de carbonates principalement considérés dans les travaux menés durant ces trois ans.

4.1 Traceurs des conditions physico-chimiques de l'altération hydrothermale

Les carbonates sont des sels associant l'anion CO_3^{2-} à un ou plusieurs cations. Ce sont des minéraux communs sur Terre et souvent liés à des processus biogéniques. Ils sont également très abondants dans les chondrites ayant subi des processus d'altération et notamment dans les CM et CI. Leur formation dans les météorites est abiotique et se fait essentiellement par précipitation directe depuis le fluide. Ils sont donc un outil majeur pour étudier le processus d'altération dans les corps-parents des différentes chondrites qui les contiennent. Leurs nombreuses propriétés permettent d'étudier différents aspects de l'altération hydrothermale (Lee et al., 2014) :

- leur solubilité les rend sensibles à l'évolution chimique de l'environnement du corps-parent menant parfois à plusieurs épisodes de dissolution, précipitation ou remplacement. En conséquence, il n'est pas rare de rencontrer plusieurs générations de carbonates dans un même échantillon.
- leur localisation peut indiquer le chemin emprunté par le fluide, notamment lorsque des veines de carbonates sont observées.
- leur composition chimique enregistre l'évolution de celle du fluide et peut nous informer sur le caractère oxydant ou réducteur de l'environnement.
- les variations chimiques entre grains de différentes générations, parfois voisins de quelques μm , nous permet d'explorer les variations chimiques spatiales de la solution.
- les variations chimiques dans les grains, telle que de la zonation, permettent un suivi temporel de l'évolution chimique du fluide.

CHAPITRE 4. LES CARBONATES

- l'incorporation d'impuretés dans leur matrice est une information sur la nature du fluide duquel ils ont précipité (Riciputi et al., 1994).
- parmi les impuretés susceptibles d'être incluses, le radioisotope à courte durée de vie ^{53}Mn permet de déterminer l'époque de leur formation relativement à une ancre.
- après précipitation, leur composition isotopique en oxygène évolue peu (Farver, 1994), faisant d'eux un "instantané" de celle du fluide d'origine, de son degré d'interaction avec les minéraux anhydres (Clayton et Mayeda, 1984; Benedix et al., 2003) et offrant des informations sur la température de l'environnement au moment de leur formation.

Le type de carbonates formés préférentiellement suit également l'évolution de l'interaction entre le fluide et la roche. L'enrichissement progressif du fluide en cations Mg^{2+} , libérés par les minéraux anhydres les plus réfractaires à l'altération, va permettre la formation de carbonates magnésiens aux dépens des carbonates de calcium et des carbonates riches en Fe (Cf figure 4.1). Le Mg^{2+} se substituant aisément au Ca^{2+} des carbonates de calcium et au Fe^{2+} mobilisé très tôt lors du processus de dissolution. Cette évolution chimique suit celle des phyllosilicates abondants dans la matrice.

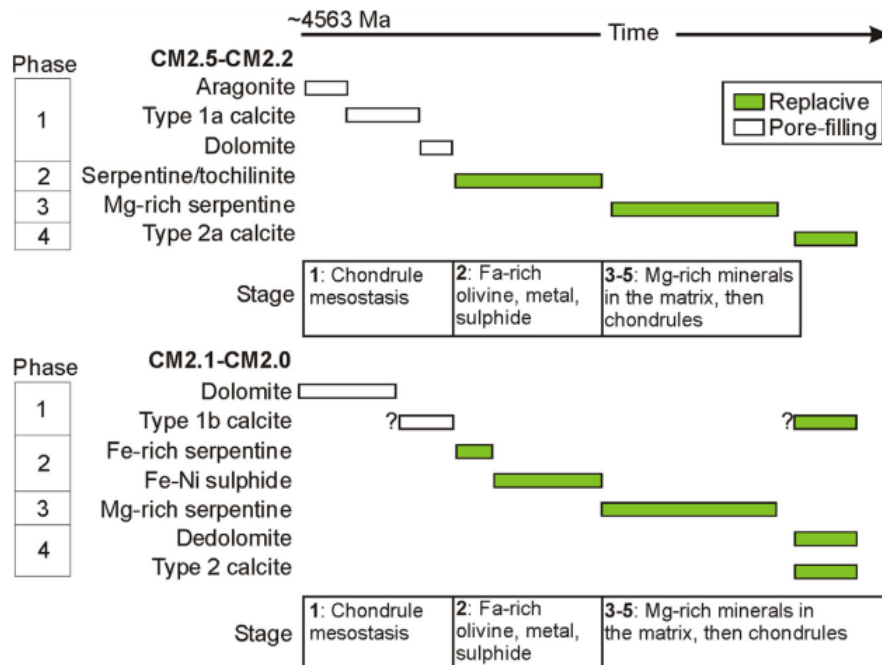


FIGURE 4.1 – Séquence chronologique de précipitation des phases secondaires dans les chondrites de type CM en fonction de leur type pétrographique Lee et al. (2014). Les sources de leurs éléments sont indiquées en bas.

4.2 Carbonates de calcium : Aragonite et Calcite

Les carbonates de calcium dans les chondrites se forment préférentiellement par précipitation direct bien que des cas de pseudomorphisation de minéraux anhydres aient été reportés. La morphologie des grains est variable, elle peut être automorphe ou xenomorphe avec des tailles oscillant principalement entre 20 et 60 μm de long. Il existe deux polymorphes des carbonates de calcium : Calcite et Aragonite. Seuls l'agencement de leur maille et leur densité les distinguent, la calcite ayant une structure trigonale tandis que l'aragonite est orthorhombique.

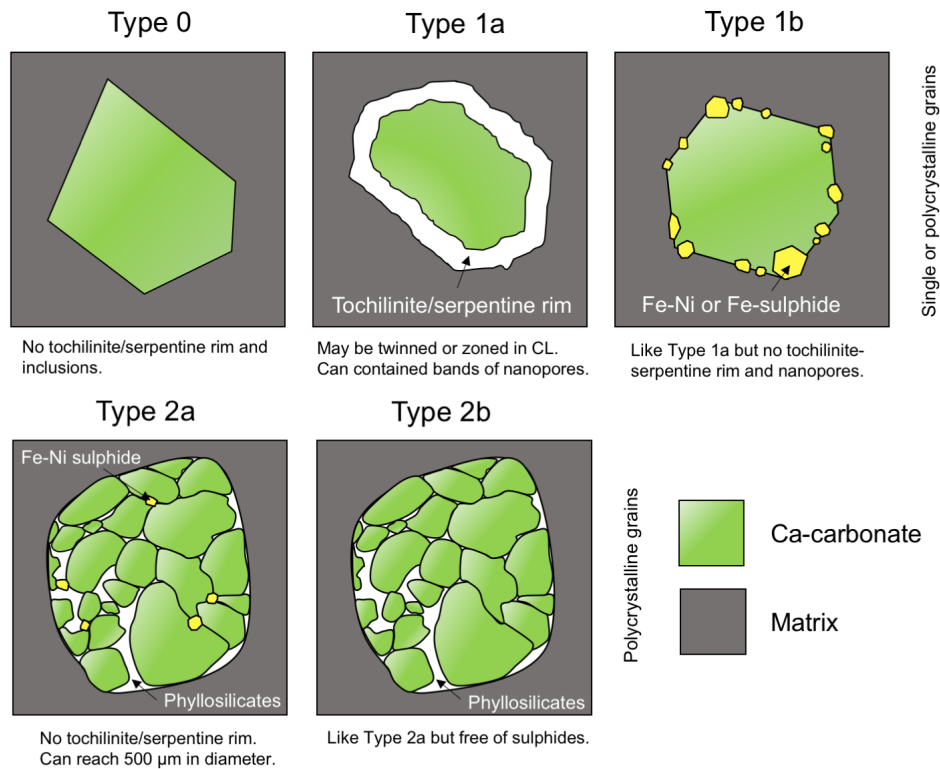


FIGURE 4.2 – Types et sous-types des carbonates de calcium dans les chondrites de type CM. Figure de [Vacher et al. \(2017\)](#).

Cette différence de structure engendre parfois des différences chimiques mineures. Par exemple, la structure orthorhombique de l'aragonite facilite la substitution de cations de même valence mais de rayon ionique supérieur au Ca^{2+} , tandis que la calcite inclura préférentiellement des cations de même valence mais de rayon ionique inférieur. En conséquence, on observe parfois des aragonites avec des concentrations mineures de Sr, et des calcites riches en Mg ([Morse et al., 2007](#)). La précipitation préférentielle de l'aragonite à la calcite se produit lorsque la concentration en Mg et Ca dans le fluide est telle que le rapport Mg/Ca est faible ([Morse et al., 1997](#)), ce qui est cohérent avec les observations dans les chondrites suggérant que la formation d'aragonites précède celle des calcites ([Lee et al., 2013, 2014](#)), le degré d'interaction avec les constituants anhydres n'étant probablement pas encore suffisant pour

amorcer l'altération des olivines forstéritiques riches en Mg. En revanche le caractère métastable de l'aragonite ainsi que sa solubilité supérieure à celle de la calcite (Morse et al., 2007) pourraient expliquer son absence dans les chondrites les plus altérées.

Tyra et al. (2012) distingue deux types de carbonates de calcium : les type 1 consistant en des grains isolés dans la matrice et des type 2 ayant une texture polycristalline poreuse. Lee et al. (2014) subdivise par la suite ces groupes en a et b en fonction de la présence ou l'absence de bordures de TCIs ou d'inclusions de sulfures. À ces types descriptifs, Vacher et al. (2017) ajoute un type 0 décrivant les carbonates de calcium libres de toutes bordures ou d'inclusions comme certains observés dans la CM de Paris (Cf Fig 4.2).

4.3 Carbonates de calcium-magnésium : Dolomites

La dolomite est un carbonate de calcium-magnésium dont la composition stœchiométrique est : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Elle est observable uniquement dans les chondrites les plus altérées (*i.e.*, du degré 2.2 au degré 1) et il s'agit du type de carbonate principal dans les CI. Lee et al. (2012) suggère que dans les chondrites les plus altérées, les dolomites seraient les premiers carbonates formés avant d'être progressivement remplacés par d'autres types de carbonates, notamment des calcites.

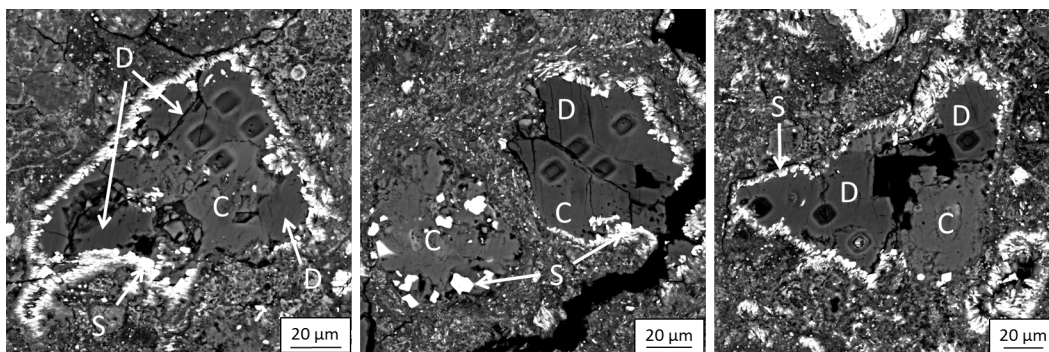


FIGURE 4.3 – Associations dolomite (D) et calcite (C) dans la CM 2.1 QUE 93005. Des bordures de sulfures (S) encadre les minéraux. Dans certaines associations on peut distinguer des nanopores témoignant d'une diminution du volume molaire lors d'une transition minéralogique. Des observations nanoSIMS ont été menées dans certaines régions dolomitiques des minéraux et sont délimitées par la géométrie carré des zones d'impact.

Cependant, les dolomites sont généralement formées via un processus de dissolution-précipitation sur calcite avec un apport de Mg (Morse et al., 2007; Horita, 2014). L'enrichissement progressif de la calcite en Mg mène à la formation d'une proto-dolomite précédant la formation de la dolomite. La composition chimique de ce proto-minéral diffère de la composition stœchiométrique de la dolomite en ce qu'il présente un rapport Ca/Mg systématiquement supérieur à 1. Ce rapport élémentaire supérieur à 1 est observé dans la totalité des dolomites étudiées dans les CM

4.3. CARBONATES DE CALCIUM-MAGNÉSIUM : DOLOMITES

(*e.g.*, [Jilly et al. \(2014\)](#)). La nécessité d'un apport de Mg par le fluide pour la formation de dolomite est cohérent avec une formation tardive des dolomites. De plus, elles présentent presque systématiquement des compositions en isotopes de l'oxygène plus appauvries en isotopes lourds que celles des calcites, suggérant une altération tardive. Ce point sera développé dans la section suivante.

Isotopes

Les isotopes sont employés de manière récurrente dans les différentes études de cette thèse. Cette section présente l'utilisation des isotopes de l'oxygène et du système ^{53}Mn - ^{53}Cr pour contraindre les conditions d'occurrence du processus d'altération hydrothermale dans les chondrites de type CM.

5.1 Origines & Radioactivité

La théorie du Big Bang prédit la formation des éléments les plus légers présents dans l'univers : ^1H , ^2H , ^3He , ^4He et ^7Li . Au-delà, jusqu'à des masses voisines de celles du fer (52 à 60), les éléments se forment *via* des processus de fusion thermonucléaire dans les étoiles. À terme, la fusion cède le pas à d'autres processus que sont la capture de neutron s (pour *slow*) et r (pour rapide) et la capture de protons.

Certains isotopes ont un noyau instable et sont donc définis comme des radio-nucléides ou radioisotopes. La radioactivité est l'ensemble des processus permettant à un noyau instable de se stabiliser par une perte de masse et d'énergie *via* une émission de particules. Quatre processus d'émissions existent : (i) β^- et β^+ s'accompagnant respectivement d'une émission d'un électron ou d'un positon (ii) α menant à l'émission d'un atome ^4_2He et (iii) la capture d'électron pour les nucléides présentant un excès de protons (processus p).

5.2 Le fractionnement isotopique

Les abondances des isotopes minoritaires d'un élément dans une substance sont souvent très faibles. La convention de la notation δ est alors généralement utilisée pour représenter les variations de compositions isotopiques (Cf equation (5.1)). Cette notation permet de comparer des variations en abondance relative à un standard de l'ordre du pour mille (‰).

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{ech}}}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (5.1)$$

Où R_{ech} et R_{std} sont les rapports des isotopes minoritaires relativement à l'isotope majoritaire de l'échantillon (ech) et du standard (std), *e.g.* $R_{\text{ech}} = (n_{^{18}\text{O}}/n_{^{16}\text{O}})_{\text{ech}}$.

Les valeurs peuvent être positives (enrichissement) ou négatives (appauvrissement).

Le fractionnement est le partage des isotopes entre deux substances lors d'une réaction chimique ou d'un changement de phases. Le fractionnement peut-être lié à la masse ou en être indépendant. On le note généralement comme étant le rapport des abondances relatives de l'isotope d'intérêt à son isotope majoritaire entre les deux substances A et B ou les deux phases d'une même substance :

$$\alpha_B^A = \frac{R_A}{R_B} \quad (5.2)$$

5.2.1 Fractionnement dépendant de la masse

Les processus géologiques sont des fractionnements dépendant de la masse.

La substitution dans une molécule d'un atome pour un de ses isotopes lourds mène à une diminution de sa fréquence de vibration ν .

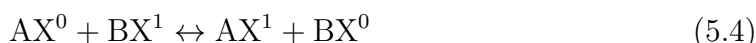
$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5.3)$$

En conséquence, d'après l'équation (5.3), l'énergie de vibration de la molécule diminue avec sa fréquence de vibration. Cette diminution a des conséquences sur le comportement des molécules en fonction de la masse des isotopes qui les forment. Une molécule lourde aura une énergie d'activation plus élevée que son isotopologue plus légère et sera donc plus stable et moins réactive. Les différences de masse des isotopologues de l'eau engendrent des variations dans la pression de vapeur saturante de telle sorte que les molécules les plus légères ($H_2 \text{ }^{16}O$) s'évaporeront préférentiellement aux molécules lourdes ($D_2 \text{ }^{16}O$ ou $H_2 \text{ }^{18}O$). Inversement, la molécule la plus lourde dans la vapeur d'eau condensera préférentiellement à la molécule la plus légère induisant un appauvrissement en isotopes lourds.

On distingue trois processus de fractionnement liés à la masse : (i) thermodynamique ou à l'équilibre (ii) cinétique et (iii) de transport.

5.2.1.a Fractionnement isotopique à l'équilibre

La réaction d'échange isotopique entre deux substances ou deux phases à l'équilibre est analogue à l'échange de cations entre deux substances. Si l'on considère deux espèces isotopiques X^0 et X^1 , cette réaction peut s'écrire :



Ici, le facteur de fractionnement isotopique α est défini par la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[AX^1][BX^0]}{[AX^0][BX^1]} = \frac{[AX^1]/[AX^0]}{[BX^1]/[BX^0]} = \frac{R_{AX}}{R_{BX}} = \alpha_{BX}^{AX} \quad (5.5)$$

5.2. LE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

La constante d'équilibre est dépendante de la température. Dans le cas des échanges isotopiques, la dépendance est avec le carré de la température :

$$\ln(\alpha) \propto \frac{1}{T^2} \quad (5.6)$$

De là découle que les plus importants fractionnements ont lieu à basse température. Dans le cas de l'oxygène, des mesures ont mis en évidence la relation de dépendance avec la température suivante entre deux phases a et b :

$$10^3 \ln(\alpha_b^a) \simeq \frac{C_1 \times 10^6}{T^2} + C_2 \quad (5.7)$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes variant en fonction des phases ou des substances considérées. En utilisant la notation delta et approximant à l'aide de développement limité on obtient la relation finale :

$$10^3 \ln(\alpha_b^a) \simeq \delta_a - \delta_b \quad (5.8)$$

Ce qui implique

$$\delta_a - \delta_b \simeq \frac{C_1 \times 10^6}{T^2} + C_2 \quad (5.9)$$

Il fallut attendre 1947, pour que [Urey \(1947\)](#) mette en évidence que l'équilibre thermodynamique dans lequel des échanges isotopiques ont lieu est fonction de l'énergie interne du système (caractérisée par les fréquences de vibration des liaisons) et de la température. L'établissement des lois régissant la distribution des isotopes stables dans la matière eu d'importantes implications pour le développement scientifique du XX^e siècle et notamment dans les études paléoclimatiques à l'aide des carbonates marins ou des glaces polaires.

5.2.1.b Fractionnement cinétique

Ce fractionnement est une conséquence de la plus forte réactivité des molécules légères. Leur poids leur permet un déplacement plus rapide que leurs isotopologues plus lourdes, conduisant ainsi à d'avantage de collisions avec les autres réactifs. Couplée au fait qu'elles sont également moins stables, leur vitesse de réaction est donc plus importante et peut mener à un fractionnement lors d'une réaction chimique. Ce type de fractionnement dépendant de la masse donne généralement lieu à des variations isotopiques plus importantes que le fractionnement à l'équilibre. Cependant, sa dépendance avec la température est elle aussi exponentielle.

Le fractionnement cinétique intervient souvent dans la biosphère ou dans des interactions minéral-vivant. Un des exemples les plus connus est l'assimilation préférentielle du ¹²C relativement au ¹³C par les plantes lors du processus de photosynthèse.

5.2.1.c Fractionnement de transport

Lorsqu'un processus engage un phénomène de transport, l'énergie nécessaire pour ce transport va se traduire par des différences de vitesses fonction de la masse des molécules d'après la formule de l'énergie cinétique ($E = \frac{1}{2}mc^2$).

Contrairement aux deux types de fractionnement exposés précédemment, celui-ci est indépendant de la température.

5.2.2 Fractionnement indépendant de la masse

Ce type de fractionnement englobe tous les mécanismes non régis par une loi de masse tels que la radioactivité, la photochimie (e.g., photodissociation), les irradiations par les rayons cosmiques galactiques ou encore les mélanges entre des réservoirs isotopiques différents.

5.3 L'oxygène

Oxygène-16,17,18 sont les trois isotopes stables les plus abondants de l'oxygène, le premier étant l'isotope majoritaire avec une abondance de 99,75%. L'oxygène est omniprésent dans le système solaire. Il est abondant dans les silicates et les oxydes et également dans les gaz et les glaces (H_2O , CO , CO_2). Déterminer les proportions de ces isotopes dans ces phases peut livrer d'importantes informations sur les conditions dans lesquelles elles se sont formées.

Les abondances en isotopes lourds 17 et 18 de l'oxygène sont généralement rapportées en notation δ (Cf équation (5.1)). La mise en évidence des excès ou des appauvrissements en ces isotopes dans une phase se fait relativement à un standard. Ce standard international est aujourd'hui la VSMOW pour Vienna Standard Mean Ocean Water rapportée en 1967 par Harmon Craig avec des concentrations $^{18}O/^{16}O = 2005,20 \pm 0,43$ ppm et $^{17}O/^{16}O = 379,9 \pm 1,6$ ppm.

Dans le cas de l'oxygène, la différence de masse entre les isotopes lourds et l'isotope majoritaire ^{16}O implique que, dans un diagramme à trois isotopes $\delta^{18}O$ *vs.* $\delta^{17}O$, tout processus de fractionnement dépendant de la masse engendrera des compositions isotopiques s'alignant selon une pente entre 0,50-0,54 (Clayton et Mayeda, 1984) dans un diagramme $\delta^{18}O$ *vs.* $\delta^{17}O$:

$$\text{pente} = \frac{17 - 16}{18 - 16} \sim 0,5 \quad (5.10)$$

5.3.1 Les isotopes de l'oxygène dans le système solaire

5.3.1.a La dichotomie en oxygène

Les différents réservoirs d'oxygène terrestres s'alignent selon une pente de 0,52 caractéristique d'un fractionnement dépendant de la masse définissant la droite de

fractionnement terrestre (ou TFL en anglais)(Cf Figure 5.2). Les météorites provenant d'autres corps différenciés tels que Vesta (les HED), Mars (les SNC) et la Lune définissent également des droites de fractionnement de masse propres à ces corps.

Il est généralement considéré que tout processus de fractionnement indépendant de la masse donnera lieu à une composition s'éloignant de cette droite de fractionnement. On utilise alors la notation Δ qui permet d'estimer les écarts en ^{17}O relativement à cette droite :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,52 \times \delta^{18}\text{O} \quad (5.11)$$

Un aspect intrigant du Système solaire est la grande dichotomie existante entre les compositions isotopiques en oxygène du Soleil ($\Delta^{17}\text{O} \sim -29 \text{‰}$) et le reste des composants primitifs et évolués du système solaire ($\Delta^{17}\text{O} \sim 0 \text{‰}$) (Cf Figure 5.1).

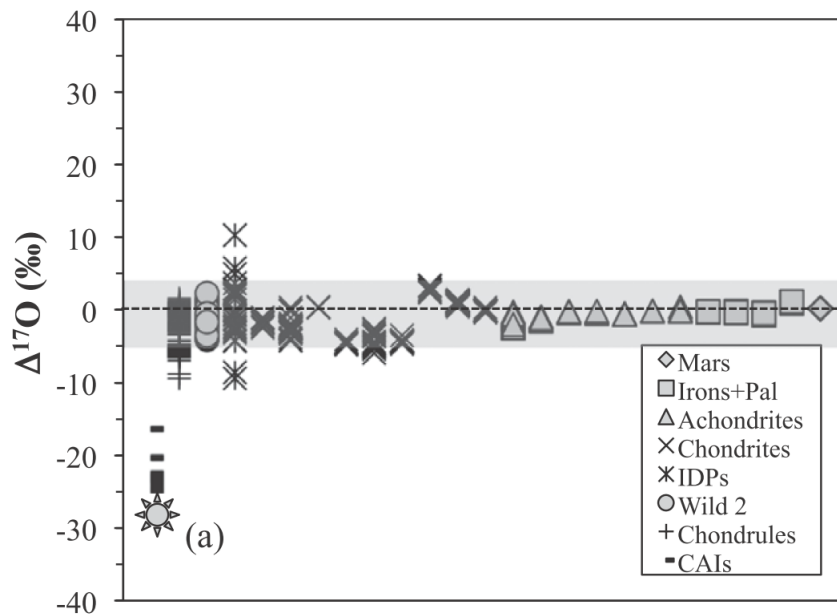


FIGURE 5.1 – $\Delta^{17}\text{O}$ des différents astres et constituants du système solaire. Figure de Alexander et al. (2017)

5.3.1.b Composition isotopiques en oxygène des chondrites et de leurs constituants

Les compositions globales en oxygène des chondrites permettent de les différencier malgré quelques recouvrements, elles définissent généralement des droites proches de celle de fractionnement terrestre (Cf Figure 5.2). Leur composition en oxygène dépend de celles des constituants qui les composent et de leur région de formation, mais également de l'intensité des processus secondaires qu'elles ont pu subir.

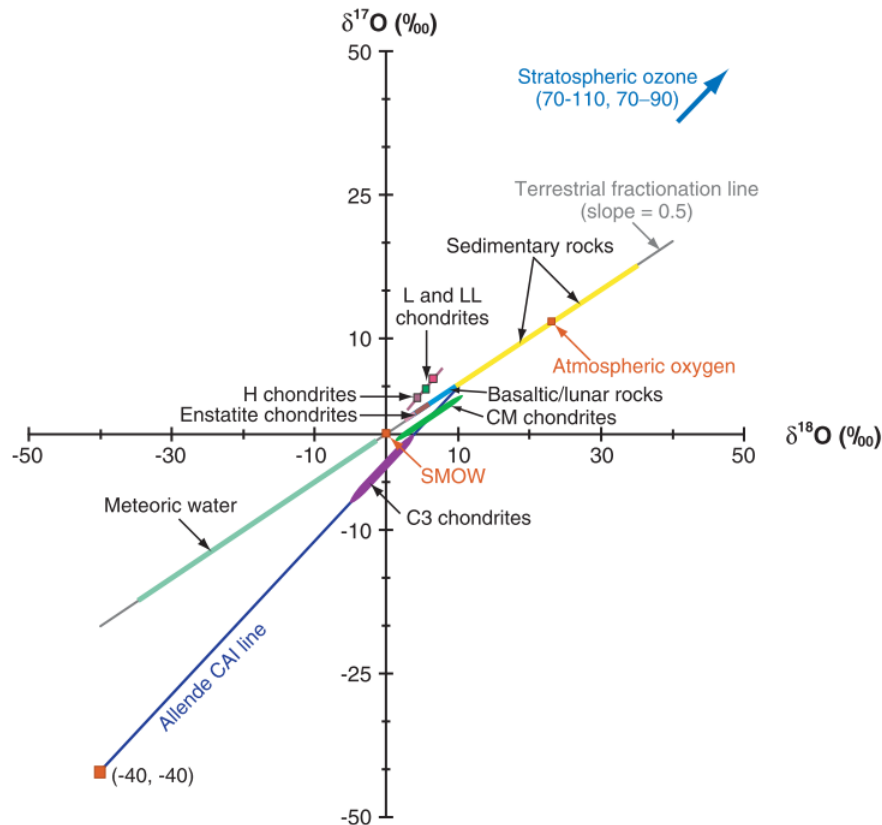


FIGURE 5.2 – Composition isotopique en oxygène en roche totale (*bulk*) des chondrites ainsi que de certains réservoirs terrestres. Figure de [Thiemens \(2006\)](#)

En 1973, [Clayton et al. \(1973\)](#) mesurent la composition isotopique en oxygène de CAIs dans la chondrite CV de Allende et mettent en évidence la première anomalie isotopique en oxygène dans des météorites. Ces objets présentent en effet un enrichissement très important en ^{16}O (jusqu'à $\delta^{18}\text{O} \approx -40$ ‰ et $\delta^{17}\text{O} \approx -42$ ‰ pour les spinelles) et une variabilité de leur rapport $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de plusieurs pourcents. Ces variations isotopiques en oxygène définissent une droite avec pente proche de 1 reconnue comme étant une droite de mélange par la suite nommée CCAM (Carbonaceous Chondrites Anhydrous Minerals mixing line [Clayton et Mayeda \(1999\)](#)). De nombreuses mesures dans des chondres de différentes classes montrent que leur compositions s'alignent également avec celles des CAIs. Notons que le Soleil est extrêmement enrichi en ^{16}O ([McKeegan et al., 2011](#)) et, de même que la plupart des chondres, se positionne dans le prolongement de la CCAM.

Si tout le matériel inclus dans le disque avait été homogénéisé et que les seuls processus dans le disque ont été dépendant de la masse, alors la totalité des constituants du Système solaire, hormis pour le Soleil lui-même, auraient eu des compositions isotopiques en oxygène s'alignant sur une pente de 0.52. Les anomalies en oxygène observées dans les chondrites et leurs constituants doivent donc s'expliquer par des hétérogénéités primordiales dans le disque protoplanétaire et/ou par des processus de fractionnement non-dépendant de la masse tels que des processus de nucléosynthèse stellaire ([Clayton, 1993](#)), l'auto-écranage ou self-shielding de la molécule de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

(Clayton, 2002; Yurimoto et Kuramoto, 2004) ou des processus de fractionnement induis par la symétrie des molécules (Thiemens, 2006).

5.3.2 Modification de la composition isotopique en oxygène par les processus secondaires

Les processus secondaires n'engendrent pas que des modifications chimiques de la roche, mais également des modifications isotopiques. Si l'on considère le degré d'altération moyen de chaque groupe de chondrites carbonées on entrevoit la séquence suivante dans un ordre croissant d'intensité : CO, CV < CH, CR < CM < CI (bien qu'il y ait des exceptions). Les compositions globales en oxygène de ces chondrites mettent en évidence un enrichissement en isotope lourds corrélé avec le degré d'altération (Cf Figure 5.3).

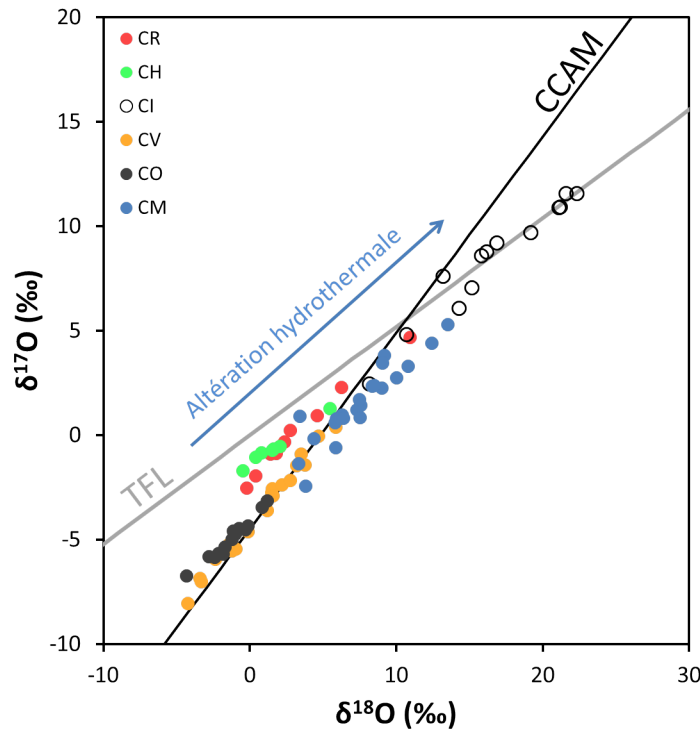
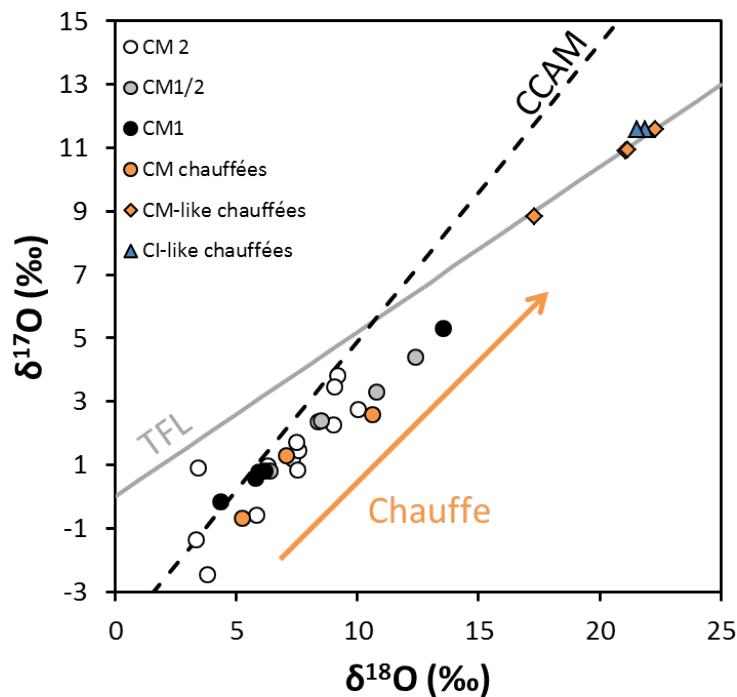


FIGURE 5.3 – Compositions isotopiques en oxygène en roche totale de différents groupes de chondrites carbonées. Données de Clayton et Mayeda (1999).

En étudiant différentes phases minérales de chondrites carbonées, Clayton et Mayeda (1984) déduisirent que leurs compositions isotopiques en oxygène sont le résultat de l'interaction entre deux réservoirs isotopiques : un réservoir enrichi en isotopes lourds ^{17}O et ^{18}O que seraient les glaces accrétées, et un réservoir très appauvri en isotopes lourds que seraient les composés anhydres constituant la roche des chondrites. Lors de l'altération, des minéraux secondaires enrichies en isotopes lourds de l'oxygène vont se former au détriment des minéraux primaires riches en

^{16}O . Au fur et à mesure que l'altération progresse, la météorite voit donc sa composition globale en oxygène tendre vers des compositions de plus en plus enrichies en ^{17}O et ^{18}O (Cf Figure 5.3).

Cette évolution suggère que le paramètre contrôlant la composition isotopique est la quantité de glace initialement accrétée caractérisée par le Water/Rock ratio (W/R). Cependant, la composition isotopique en oxygène des CM en fonction de leur degré d'altération est incohérente avec un tel raisonnement. En effet, les plus lourdement altérées sont généralement les plus appauvries en isotopes lourds (Cf Figure 5.4). Leurs compositions isotopiques en oxygène contraste avec les textures qu'elles présentent dans lesquelles aucun minéral anhydre n'a été préservé. Cette particularité suggère que le W/R ratio n'est pas le seul paramètre intervenant, mais que le temps, *via* la durée d'exposition de la roche au fluide et donc leur degré d'équilibration, joue un rôle important également dans la détermination du degré d'altération d'une chondrite.



porosité et de fractures. Cette perte de ^{16}O conduit à des compositions isotopiques globales des chondrites plus lourdes.

5.4 Le couple ^{53}Mn - ^{53}Cr

Cette introduction se base essentiellement sur la revue de [Davis et McKeegan \(2014\)](#). À l'exception de certains, la plupart des éléments à courte durée de vie trouvent leur origine dans les étoiles mourantes. Le ^{53}Mn est produit dans le cœur d'une étoile massive (15-40 M_{\odot}) en fin de vie et durant son explosion en supernova. Il est probable que les abondances initiales du Système Solaire en éléments à courtes durées de vie mesurées aujourd'hui sont le résultat d'un enrichissement du nuage moléculaire par l'injection de plusieurs supernovae à proximité ([Gounelle et al., 2009](#)).

Le Manganèse-53 se désintègre par capture d'électron en Chrome-53 avec une demie-vie de 3,7 Ma. De nombreuses études ont employé ce couple radiogénique dans différents constituants du Système solaire : (i) des mesures en roche total de chondrites ordinaires et carbonées (ii) des chondres (iii) des CAIs (iv) des fayalites (v) des sulfures et (vi) des carbonates. Sa durée de vie et son incorporation dans des minéraux produits lors de l'altération font de ce couple d'isotopes un outil idéal de datation du processus d'altération hydrothermale dans les corps du Système Solaire.

5.4.1 Principe de la datation relative

Dans le cas des isotopes à longue durée de vie, la désintégration de l'isotope père après un certain temps résulte en des excès de l'isotope fils corrélés à l'abondance initiale de l'isotope père dans la phase porteuse. Dans un diagramme excès de l'isotope fils *vs.* ratio père/fils les abondances couplées de ces deux isotopes définissent une droite que l'on nomme "isochrone". Sa pente permet de dater la fermeture isotopique du constituant hôte, c'est-à-dire la fin du transport d'isotopes père ou fils.

L'approche est similaire dans le cas des radioactivités éteintes. Cependant, ici, l'isotope père est considéré comme disparu en raison de sa courte durée de vie qui sur les âges du Système solaire résulte en une abondance infime et donc non mesurable. On utilise alors un isotope stable de l'isotope père ayant le même comportement ; ici le ^{53}Mn est suppléé par le ^{55}Mn . On reporte alors les excès de l'isotope fils ^{53}Cr et les abondances en ^{55}Mn relativement à l'isotope stable majoritaire du chrome (^{52}Cr) dans un diagramme $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ *vs.* $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$. Les excès en ^{53}Cr corrélés aux abondances en ^{55}Mn définissent une isochrone dont la pente est l'abondance initiale de ^{53}Mn dans l'objet relativement à son isotope stable : $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ (Cf Figure 5.5).

L'accès au rapport $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ initial d'un objet permet donc de le dater relativement à un autre :

$$\Delta t_{\text{O}_2-\text{O}_1} = \frac{1}{\lambda^{53}\text{Mn}} \times \ln\left(\frac{R_{\text{O}_2}}{R_{\text{O}_1}}\right) \quad (5.12)$$

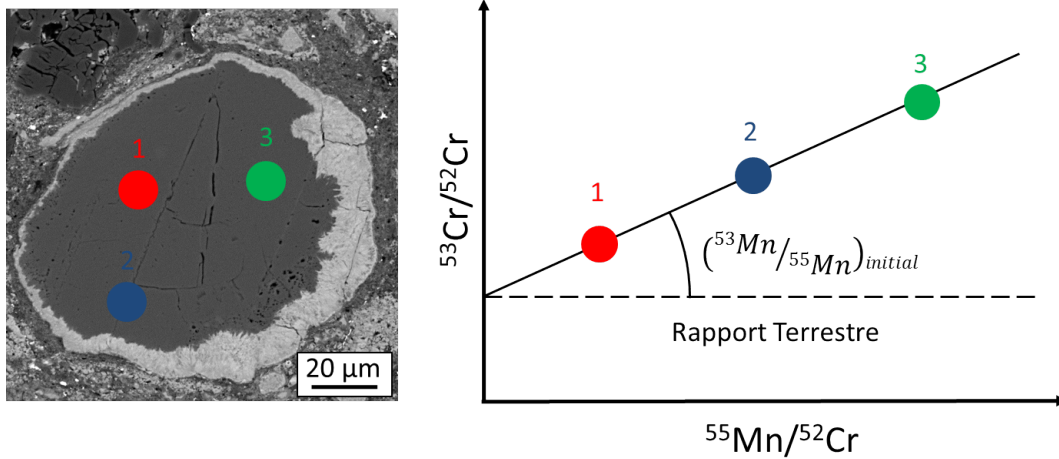


FIGURE 5.5 – Illustration de la détermination de l'isochrone $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ dans un carbonate.

Avec $R = ^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ des objets d'intérêt 1 et 2 et $\lambda_{^{53}\text{Mn}}$ est la constante de désintégration du Manganèse-53 : $\lambda_{^{53}\text{Mn}} = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}(^{53}\text{Mn})}$

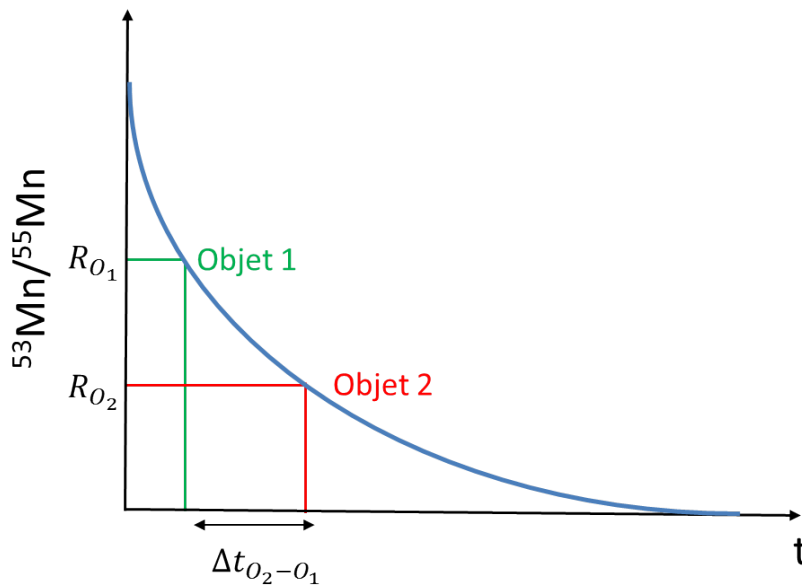


FIGURE 5.6 – Illustration de la détermination de l'âge d'un objet d'un intérêt relativement à un premier objet.

5.4.2 Hypothèses sur la datation

La datation relative ou absolue repose néanmoins sur des hypothèses qui, si elles ne sont pas vérifiées, peuvent induire des biais dans l'estimation des âges des objets et des processus du Système solaire.

- L'objet daté est demeuré en système clos après sa formation, c'est-à-dire qu'il n'a ni perdu ni gagné d'isotopes parent ou fils autrement que par désintégration

de l'isotope père.

- L'isotope père est distribué de manière homogène dans le disque protoplanétaire.
- La constante de désintégration de l'isotope père est indépendante du temps et des conditions physiques auxquelles il a pu être exposé et sa valeur est connue précisément.
- Les isochrones observées ne sont pas le résultat d'un mélange entre le réservoir solaire de Cr et un fluide riche en ^{53}Cr .

Deuxième partie

Instruments & Méthodologie

Caractérisation

Des études pétrographiques ont été conduites sur chacune des météorites des travaux de cette thèse. Dans ce chapitre sont brièvement décrits les instruments ayant permis l'identification des phases minérales d'intérêt ainsi que leur caractérisation chimique.

6.1 Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Les études pétrographiques et l'identification des constituants des chondrites, principalement des carbonates, ainsi que les études des carbonates de synthèse (Cf Chapitre 8), ont été menées sur un microscope électronique à balayage TESCAN Vega 2LSU à filament tungstène au service des collections du Muséum. Il permet des observations de haute résolution jusqu'à des échelles de l'ordre du μm . Il est équipé d'un détecteur d'émissions X permettant des analyses dispersives en énergie (EDS) donnant accès à des informations qualitatives sur la composition chimique des minéraux.

Chaque échantillon a été métallisé au carbone avec une couche d'environ 20 nm afin de pallier aux éventuels effets d'accumulation locale de charges pouvant être induite par l'interaction électron-matière. Une tension de 20 kV a été appliquée à l'électrode de la source tungstène pour accélérer les électrons lors des prises d'images, puis réduite à 15 kV pour les analyses chimiques. Le vide dans la chambre d'analyse a été maintenue à 9.9×10^{-3} mbar et la distance de travail à 15.4 mm. Chaque session débutait par une calibration du faisceau et de sa forme pour des conditions d'analyse optimales.

Les analyses chimiques ont été menées avec le logiciel Esprit, chaque analyse durant entre 1 à 2 minutes. Les acquisitions de cartes composites BSE et X ont utilisé ce même logiciel. Ce sont des mosaïques des différentes régions de la section, dimensionnées de sorte à obtenir une résolution de 1 μm par pixel. Les cartes composites X furent obtenues au cours de différents week-end afin de maximiser le nombre de coups enregistrés par le détecteur EDS sur chaque région.

6.2 Microsonde électronique

Les analyses chimiques quantitatives en éléments majeurs (> 2 wt%) et mineurs (1-2 wt%) des carbonates, sulfures, TCI et de la matrice des chondrites ont été

CHAPITRE 6. CARACTÉRISATION

conduites au service CAMPARIS sur le site de Paris VI Jussieu avec une microsonde électronique CAMECA SX-Five.

Les conditions du faisceau d'électrons étaient similaires dans toutes les analyses, *i.e.* une tension d'accélération de 15 keV avec une intensité de 10 nA. En revanche, afin d'éviter d'endommager les carbonates, le faisceau était défocalisé à un diamètre de 5 μm , de même pour les sulfures et TCI, et à 10 μm pour les analyses sur la matrice. Tous les carbonates avec des concentrations en SiO et SO₂ supérieures à 1 wt% ont été exclus.

En ce qui concerne les TCI, nous avons suivi une procédure similaire à celle de [Pignatelli et al. \(2016\)](#) afin de discriminer la phase dominante : les analyses avec des concentrations en S > 10 wt% et Si < 5 wt% étaient considérées comme étant de la Tochilinite ($2(\text{Fe}_{1-x}\text{S}) \cdot n(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ca})(\text{OH})_2$ avec $1.58 < n < 1.85$ et $0.08 < x < 0.28$), tandis que celles avec des concentrations en S < 5 wt% et Si > 7 wt% étaient identifiées comme de la Cronstedtite ($(\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$ avec $0 < x < 0.8$); les autres ont été interprétées comme une phase intermédiaire.

Toute analyse sur sulfure présentant une concentration en Si > 1 wt% a été exclue. L'identification des types de sulfures a suivi la procédure décrite par [Chokai et al. \(2004\)](#) basée sur les abondances en Ni et Fe en at% des sulfures. Tout sulfure ayant un rapport Ni/(Fe+Ni) entre 0 et 10 a été considéré comme de la pyrrhotite (pyrr), entre 40 et 55 comme de la pentlandite (pent) et pour des rapports intermédiaires aucune identification n'a été tentée.

Chaque session était calibrée sur des suites de standards en fonction des types de minéraux analysés durant la séance.

Carbonates, Matrice et TCI			Sulfures		
standard	élément(s)	limites de détections typiques (wt %)	standard	élément(s)	limites de détections typiques (at %)
Albite	Na	0,05	Diopside	Si	0,04
Diopside	Mg, Si, Ca	0,05 ; 0,03 ; 0,04	Pyrite	S, Fe	0,11 ; 0,18
Orthose	Al, K	0,03 ; 0,03	Cobalt	Co	0,17
Apatite	P	0,04	NiO	Ni	0,14
Pyrite	S	0,03			
Cr ₂ O ₃	Cr	0,07			
MnTiO ₃	Mn	0,08			
Fe ₂ O ₃	Fe	0,11			
NiO	Ni	0,11			
SrSi	Sr	0,82			

TABLEAU 6.1 – Tableau récapitulatif des standards utilisés pour la calibration des éléments d'intérêt dans les phases minérales étudiées.

Analyses isotopiques : SIMS et nanoSIMS

Dans ce chapitre seront décrits les deux instruments ayant permis les analyses isotopiques des trois études de cette thèse. J'exposerai les principes physiques qui régissent leur fonctionnement ainsi que les différents composants qui les constituent. Les différences entre ces deux instruments et ce qu'elles impliquent seront présentées ici ainsi que les conditions dans lesquelles les analyses ont été conduites.

7.1 Principe général

La spectrométrie de masse à ions secondaires (ou SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique développée à l'université d'Orsay dans les années 60 par R. Castaing et G. Slodzian. Elle consiste en l'analyse des ions émis (ou ions secondaires) par une surface solide soumise au bombardement d'un faisceau d'ions dits primaires. Cette technique se différencie des analyses isotopiques globales (*bulk*) en ce qu'elle permet de déterminer la composition isotopique de phases isolées sans destruction de l'échantillon.

Les ions primaires sont des ions de haute énergie extraits d'une source, puis focalisés sur une surface solide. La matière arrachée à la surface par ce bombardement se compose principalement de molécules, molécules ionisées, atomes et d'une fraction de quelques pourcents d'ions dits secondaires. Ces ions sont extraits de la surface puis filtrés selon leur énergie dans un secteur électrostatique puis selon leur rapport masse/charge dans un secteur magnétique. Ces deux secteurs permettent d'isoler les éléments et/ou isotopes d'intérêt avant de les collecter avec un cage de Faraday (FC pour *Faraday Cup*) ou un multiplicateur d'électrons (EM pour *electromultiplicateur*). La zone ablatée varie du μm à la dizaine de μm de diamètre dans le cas d'une SIMS 1280, et peut descendre jusqu'à 20-30 nm pour la nanoSIMS. L'ablation demeure généralement dans une profondeur de quelques nm.

Cette technique permet d'analyser la totalité des éléments du tableau périodique. C'est un outil central de la cosmochimie dont l'utilisation sur de nombreuses météorites a permis de mieux contraindre les conditions initiales du Système solaire et donc de la formation des planètes.

7.2 Description des spectromètres de masse à ions secondaires

Les instruments SIMS sont un assemblage de différentes sections aux fonctions précises :

- **Une chambre de stockage des échantillons**, où le vide est maintenu à une pression de l'ordre de 10^{-9} mbar. Ceci permet aux échantillons de dégazer pour éviter de contaminer, voire détériorer, une autre section de l'instrument ainsi que de contaminer le signal avec d'éventuelles interférences.
- **Une colonne primaire**, dédiée à la génération, l'accélération et la focalisation des ions primaires sur la cible *via* un système de lentilles magnétiques, de stigmatiseurs et de défecteurs.
- **Une colonne secondaire**, ou optique secondaire. Celle-ci permet l'extraction et l'accélération vers les secteurs de tris des ions secondaires éjectés de la cible suite au bombardement. Comme la colonne primaire, cette section contient également des jeux de lentilles magnétiques, défecteurs et stigmatiseurs permettant le contrôle de la forme du faisceau pour une focalisation optimale.
- **Un spectromètre de masse**, constitué de deux secteurs. Un secteur électrostatique permettant un premier tri des ions secondaires en fonction de leur énergie, puis un spectromètre à déflexion magnétique pour un tri en fonction de leur masse.
- **Un multicollecteur**. Ce secteur en fin de circuit comprenant des FC et des EM permet la collecte des ions secondaires triés. Dans les SIMS 1270-1280 et 1280HR (pour Haute Résolution) ce secteur est également équipé d'un écran fluorescent permettant de visualiser les impacts des ions en direct, idéal pour optimiser la forme du faisceau.

Réparti entre ces différents secteurs se trouve également un système de fentes et de diaphragmes participant au tri des ions secondaires et minimisant les aberrations.

7.2.1 Sources et colonne primaire

Il existe une gamme de sources pour les microsondes ioniques : les sources gazeuses mono- ou biatomiques, les sources à bombardement électroniques (pour la production d'ions polyatomiques), les sources de césium et les sources à émission de champ à partir d'une pointe. Le choix dépend de la nature de l'élément d'intérêt et de son potentiel d'ionisation préférentiellement en anions (ions primaires positifs) ou en cations (ions primaires négatifs). Les deux sources utilisées dans les études de cette thèse sont aussi les plus courantes : (i) une source gazeuse duoplasmatron et (ii) une source césium.

Le duoplasmatron permet l'émission d'ions O^- , O_2^- , O_2^+ . Leur formation se fait par l'exposition d'oxygène gazeux à une forte tension d'accélération entre une cathode et une électrode. La polarité des ions extraits dépend de la polarité de la

Microsonde ionique IMS 1270

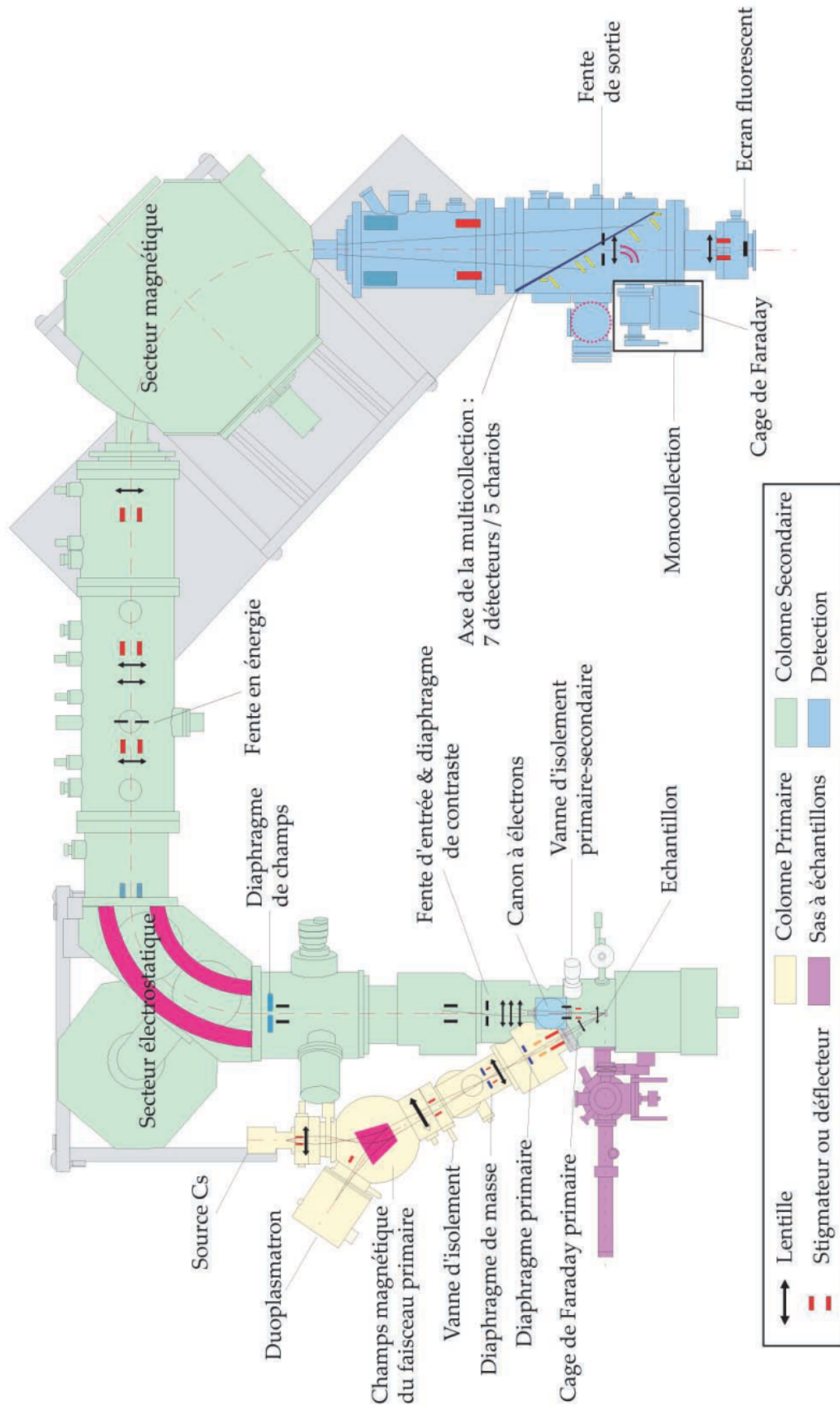


FIGURE 7.1 – Schéma des différents secteurs d'une sonde ionique. Figure extraite de la thèse de J. Villeneuve

tension d'accélération choisie. Un filtrage des ions selon leur masse et leur vitesse par un filtre de Wien élimine les impuretés provenant du gaz ou des métaux des parties internes de la source.

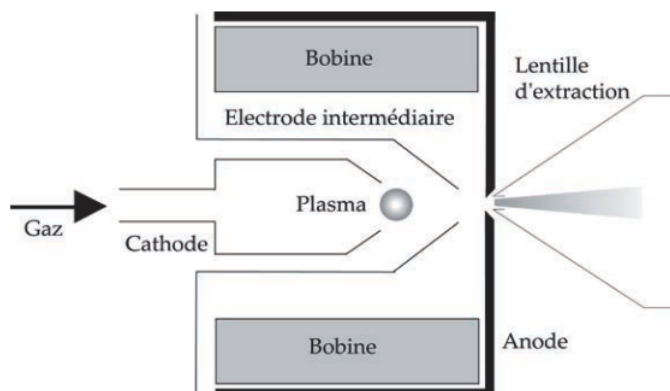


FIGURE 7.2 – Schéma de la source duoplasmatron. Figure extraite de la thèse de J. Villeneuve

La source Césium permet la production d'ions Cs^+ par la chauffe à 400°C d'un carbonate ou d'un chromate de Cs. Après vaporisation, les particules sont ionisées par une plaque de tungstène à 1100°C puis extraites par une électrode. Le bombardement d'une surface par des ions alcalins exalte l'émission d'électrons et augmente donc la probabilité d'ionisation en ions négatifs. Cependant, cette émission importante d'électrons couplée à l'implantation des ions Cs^+ peut engendrer une accumulation de charges positives en surface qu'il est nécessaire de compenser. Pour ce faire, l'utilisation d'un canon à électrons est courante, il permet la formation d'un nuage d'électrons "léchant" la surface de l'échantillon assurant sa neutralité électrique.

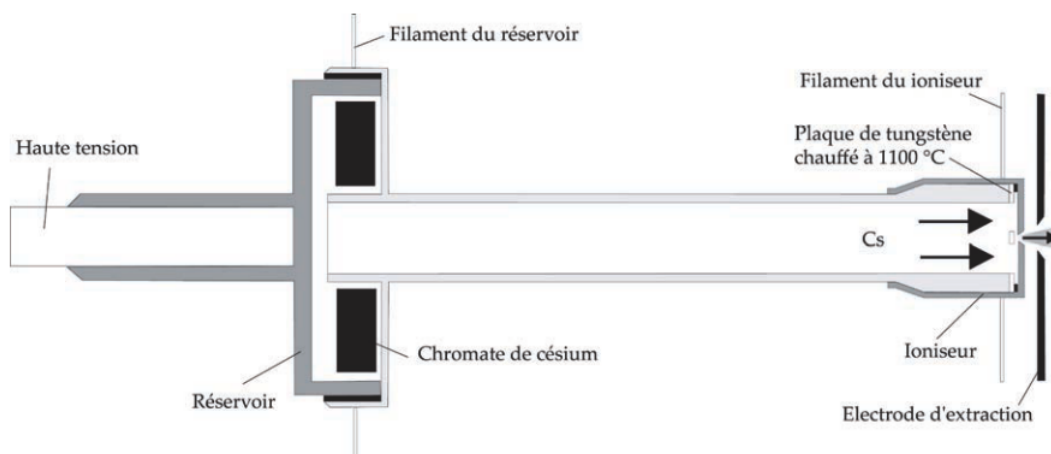


FIGURE 7.3 – Schéma de la source césium. Figure extraite de la thèse de J. Villeneuve

Une fois les ions primaires produits et extraits, ils parcourent la colonne primaire qui ajuste l'intensité et la focalisation du faisceau. Le trajet dans cette section les accélère à des tensions comprises entre une centaine de volts et quelques kV, et permet donc à l'utilisateur d'ajuster l'énergie des particules incidentes à la surface de

l'échantillon. L'énergie de bombardement conditionne le rendement de pulvérisation (*sputtering*) ainsi que la profondeur d'implantation (Darque-Ceretti et al., 1998). La focalisation du faisceau d'ions primaires définit la taille de la sonde et la densité de courant ionique correspondante qui varie de quelques pA à des centaines de nA.

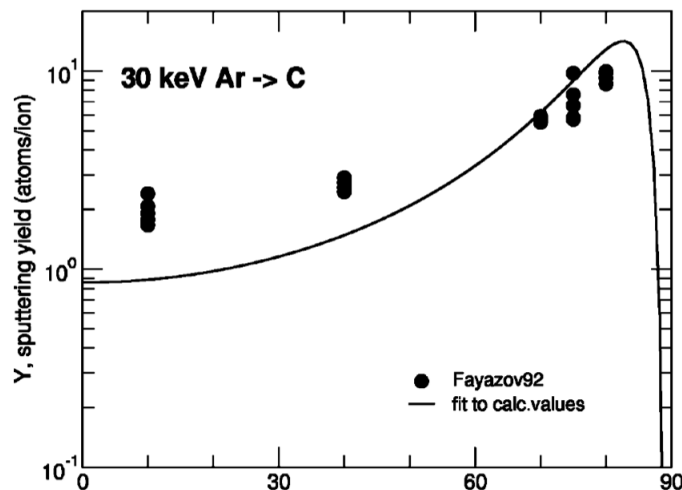


FIGURE 7.4 – Rendement de la pulvérisation de l'atome de C en fonction de l'angle d'incidence d'un faisceau d'ions primaires d'Ar⁺ Eckstein (2007).

La pulvérisation est un processus dont le rendement est anisotrope. L'angle d'incidence entre le faisceau primaire et la normale à la surface de l'échantillon contrôle la distribution des particules éjectées. Les rendements de pulvérisation augmentent avec un angle croissant d'incidence (Cf Figure 7.4). En conséquence la topographie d'un échantillon peut influencer le rendement de pulvérisation, il est donc nécessaire de minimiser autant que possible cet effet par un polissage précis en amont.

Une double déflexion périodique est appliquée au faisceau primaire afin de balayer la surface de l'échantillon selon deux axes, permettant ainsi une érosion homogène de l'échantillon sur une surface définie appelée *raster*. Suivant les réglages appliqués à la colonne primaire, deux modes de sonde sont possibles :

- **Un mode microscope.** Ce mode permet de générer une image directe de la surface de l'échantillon. Les ions secondaires sont projetés sur un transducteur circulaire (*channel plate*) qui convertit chacun des ions l'impactant en une avalanche d'électrons. Ceux-ci atteignent ensuite un écran fluorescent dont l'émission de photons est captée par un capteur CCD. C'est un mode très utile pour effectuer les réglages des optiques ioniques, mettre en évidence les défauts et sélectionner une zone à analyser.
- **Un mode microsonde.** C'est une détection synchrone des ions secondaires avec le balayage (après une correction du temps de parcours, ou *temps de vol*, des ions dans la colonne secondaire). Le signal mesuré à un instant t correspond donc à une position du faisceau sur la surface. On peut ainsi reconstituer une image de la répartition des ions secondaires dans l'objet analysé. Cependant, le faisceau a une taille très petite (jusqu'à $0.25 \mu\text{m}$) et donc une intensité très

h

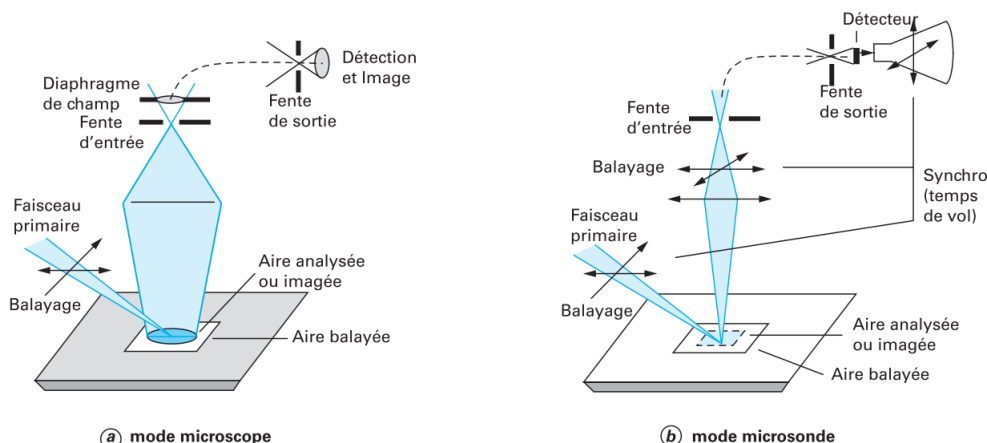


FIGURE 7.5 – Fonctionnement de la SIMS en mode microscope (gauche) et microsonde (droite). Figure de Darque-Ceretti et al. (1998).

faible, impliquant un temps d'intégration parfois long pour obtenir une image contrastée. De plus, cette faible intensité induit une vitesse d'érosion plus lente de la surface.

7.2.2 Colonne secondaire

La colonne secondaire est un système de traitement du faisceau d'ions secondaires à triple focalisation : l'optique de transfert, puis le secteur électrostatique et le secteur électromagnétique du spectromètre de masse. Elle permet de maximiser le signal du faisceau tout en isolant les masses d'intérêt et en éliminant les aberrations.

7.2.2.a L'optique de transfert

Lors de la pulvérisation, les ions éjectés n'ont pas tous la même énergie cinétique (de quelques eV à 1 keV), ni le même angle d'émission et les mêmes positions initiales. L'optique de transfert permet d'optimiser la quantité d'ions extraits tout en réduisant les écarts d'énergie, ainsi qu'en éliminant les aberrations et les ions avec les trajectoires les plus extrêmes avant l'entrée dans le spectromètre de masse.

La haute tension (10 kV) appliquée à l'échantillon permet d'extraire les ions secondaires vers une électrode reliée à la masse : la lentille à immersion. Les ions secondaires les plus énergétiques étant moins rabattus vers l'axe de l'optique de transfert, cette électrode permet d'effectuer un premier tri en énergie. Une fois accélérés, les ions vont être focalisés vers la fente d'entrée du spectromètre de masse par un jeu de 3 lentilles magnétiques.

Deux diaphragmes sont présents sur le parcours des ions secondaires dans l'optique de transfert : (i) un diaphragme de contraste qui, avec la fente d'entrée, définissent l'angle de collecte tout en limitant la dispersion du faisceau et les aberrations, et (ii) un diaphragme de champ qui permet de définir l'aire analysée.

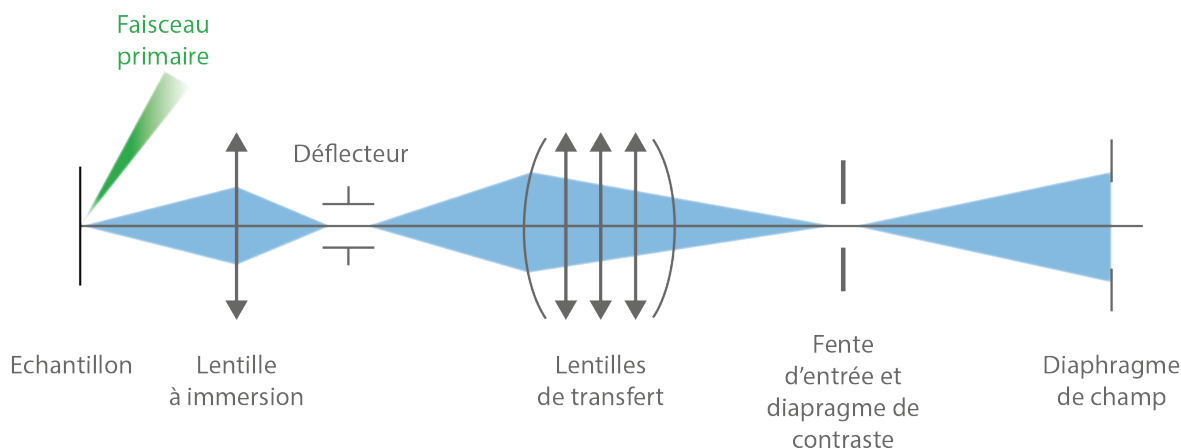


FIGURE 7.6 – Schéma de l'optique de transfert d'une microsonde ionique

7.2.2.b Le spectromètre de masse

L'objectif d'un spectromètre de masse est de pouvoir isoler distinctement des particules de masses proches. Il est donc nécessaire d'atteindre une résolution de masse suffisante pour éliminer les particules et interférences de masses voisines à celle d'intérêt, ceci afin d'éviter des biais dans les taux de comptage. Cependant la variabilité en énergie initiale des ions secondaires peut induire des aberrations conduisant à une séparation imparfaite des masses. Le secteur électrostatique permet de palier à ces effets.

- **Le secteur électrostatique (ESA)**

L'énergie d'un ion de masse M et de charge q est donnée par :

$$E = qV + qV_0 \quad (7.1)$$

qV_0 étant son énergie initiale à la sortie de la surface de l'échantillon et qV l'énergie reçue par la tension d'extraction V . Dans un secteur magnétique, la trajectoire d'un ion subit une courbure dépendant de sa masse, de sa charge du champ magnétique B mais également de son énergie :

$$R = \frac{1}{B} \left[2 \frac{M}{q} (V + V_0) \right]^{1/2} \quad (7.2)$$

Les ions d'une même masse subissent une dispersion angulaire du fait de leurs énergies cinétiques différentes, et la séparation des ions de masses voisines est donc imparfaite. Ainsi, l'image à la sortie d'un secteur magnétique seul serait donc dispersée dans le plan de focalisation : on parle d'aberration chromatique.

L'objectif du déflecteur électrostatique est de créer une dispersion angulaire des ions en fonction de leur énergie seulement. Il est constitué de deux plaques de même rayon de courbure auxquelles est appliqué un champ électrostatique circulaire uniforme E . Un ion avec une énergie cinétique E_C soumis à ce champ

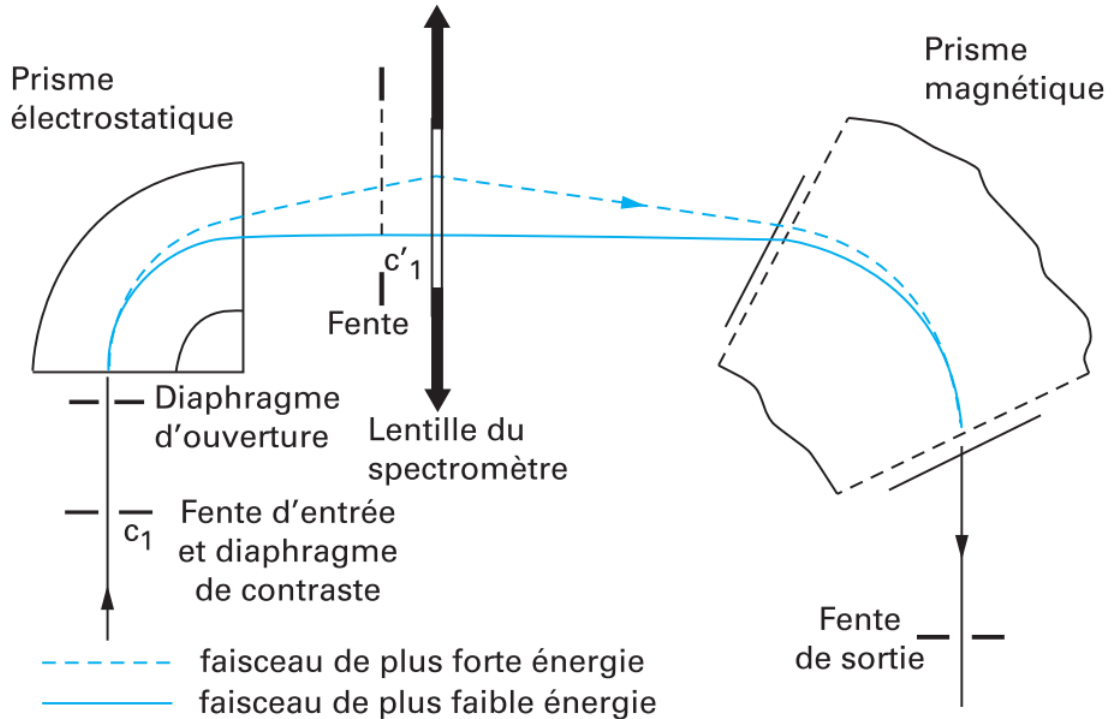


FIGURE 7.7 – Spectromètre de masse à triple focalisation avec le déflecteur électrostatique, la lentille électrostatique intermédiaire et le déflecteur magnétique. Figure de Darque-Ceretti et al. (1998).

Le parcours d'un rayon moyen R_E décrit :

$$R_E = \frac{2 \times E_C}{E} \quad (7.3)$$

En conséquence des ions avec des énergies similaires seront focalisés sur une trajectoire identique. Après cette déviation, la fente en énergie préserve les particules ayant une énergie dans la gamme limitée par l'utilisateur, limite les aberrations chromatiques et supprime les ions moléculaires. A cette fente succède une lentille électrostatique pour obtenir une dispersion en angle à l'entrée du secteur magnétique telle que des ions d'une même masse mais d'énergies différentes soient focalisés en un point à la sortie du spectromètre de masse (Cf Figure 7.7).

- **Le secteur magnétique**

C'est une bobine générant un champ magnétique B permettant d'appliquer une force constante et perpendiculaire à la trajectoire des ions. Les ions secondaires d'une même énergie V' pénètrent ce secteur sur une même trajectoire. Reprenant l'équation (7.2), leur courbure ne dépend donc plus que de leur masse et de leur charge :

$$R_B = \frac{1}{B} \left[2 \frac{M \times V'}{q} \right]^{1/2} \quad (7.4)$$

A l'issu de ce secteur les ions partageant une même trajectoire sont ceux ayant un rapport Masse/Charge (M/q) identique.

7.2.3 La collection des ions secondaires

Plusieurs configurations du secteur de collection sont possibles pour le comptage des ions secondaires en fonction du nombre d'éléments d'intérêt, de leurs masses et de l'intensité de leur faisceau.

7.2.3.a Les instruments de détection

Dans une SIMS 1270 ou 1280 le secteur de collection est composé de 7 détecteurs d'ions dont deux cages de Faraday fixes et cinq détecteurs mobiles (2 cages de Faraday et 3 électromultiplicateurs).

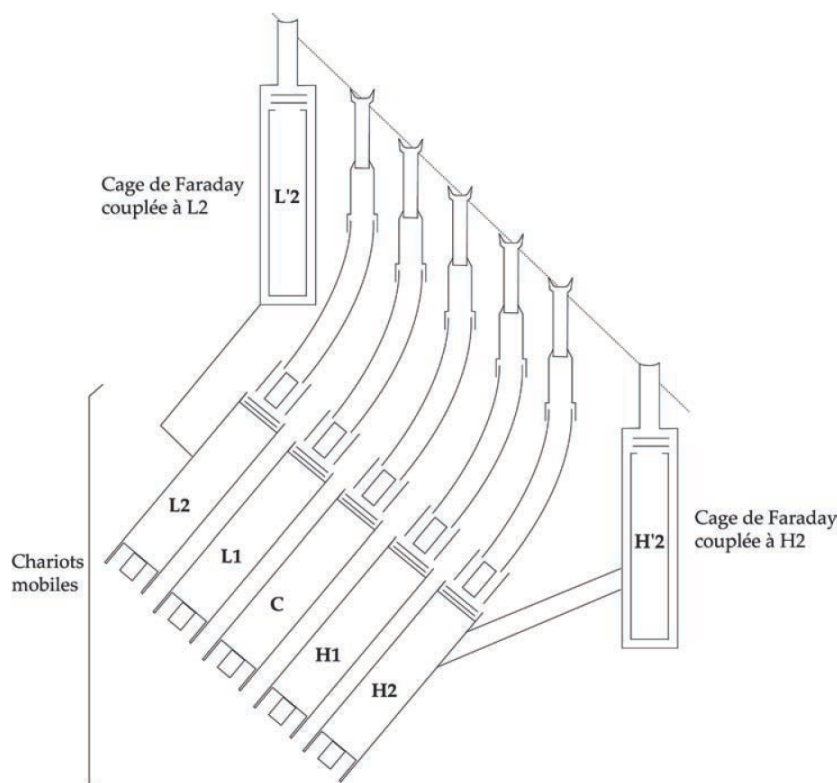


FIGURE 7.8 – Schéma de la section de collection d'une SIMS 1270 et 1280. L1, L2 et H2 sont des EMs, C et H1 des FCs. Figure extraite de la thèse de J. Villeneuve.

Dans le cas d'ions secondaires avec de hautes intensités (entre $5 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^9$ coups par seconde ou cps), l'usage de cages de Faraday est préconisé car elles ne risquent pas d'être endommagées. Sur ces détecteurs, chaque impact induit une projection d'électrons générant un courant mesurable. Les cages de Faraday sont très stables, le signal évolue peu au cours du temps, et elles ont un rendement proche de 1. En revanche le bruit de fond est important (entre 10^3 et 10^5 cps) et peut varier significativement au cours du temps.

Si l'intensité des ions est trop faible il est nécessaire d'amplifier le signal pour pouvoir le mesurer. On utilise alors des multiplicateurs d'électrons ou électromultiplicateurs (EM) (Cf figure 7.9) qui peuvent être employés pour des intensités entre 10^{-1} et 10^6 cps. Le recouvrement avec la gamme d'intensités mesurables des FC permet de combiner les deux types détecteurs durant certaines analyses. Cependant, la fragilité de la dynode de conversion des EM implique de limiter leur usage à des faisceaux de faibles intensités.

Les EM sont constitués de dynodes successives auxquelles sont imposées des tensions croissantes avec leur ordre d'exposition au signal. La première dynode permet la conversion ion-électrons : sous l'impact d'un ion elle génère une gerbe d'électrons secondaires qui sont accélérés et éjectés à la dynode suivante. De celle-ci sont éjectés d'autres électrons et ainsi de suite, jusqu'à la dernière dynode qui mesure le courant qu'ils induisent et le transforme en impulsion. L'intensité en coups par seconde (cps) des ions est corrélée aux nombres d'impulsions qu'ils génèrent sur la dernière dynode.

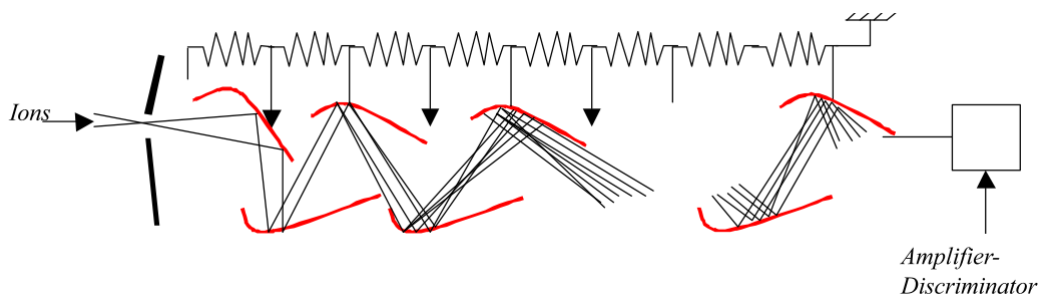


FIGURE 7.9 – Schéma du fonctionnement d'un électromultiplicateur (d'après un document CAMECA). Les dynodes successives ont des tensions imposées de plus en plus grandes permettant de générer des cascades d'électrons progressivement plus denses amplifiant ainsi le signal.

7.2.3.b Modes de collection

La collection des ions peut s'effectuer sous deux modes : en mono-collection ou en multi-collection.

Le plus courant est celui de multi-collection, *i.e.* l'acquisition en simultané des différentes masses d'intérêt. Les détecteurs sont placés sur des chariots mobiles (*Trolleys* en anglais) permettant de les positionner le long d'un axe de sorte à les aligner à la trajectoire de la masse qui leur est attribuée. Il est possible de mesurer des masses proches simultanément en réglant le secteur magnétique sur la valeur moyenne des masses d'intérêts (17 pour ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O). Le mode de multi-collection permet un gain de temps appréciable, mais il évite également des biais qui pourrait être induit par des variations de l'intensité du faisceau secondaire au cours du temps résultantes des hétérogénéités chimiques de l'échantillon.

La distance entre deux détecteurs est limitée physiquement par leurs dimensions.

Si deux masses proches ne peuvent être séparées d'une distance supérieure à la distance minimale entre deux détecteurs, alors la mono-collection est la seule option disponible. Dans ce cas, on positionne un détecteur de façon à l'aligner à la trajectoire d'une masse dans un champ magnétique B_1 , par la suite sa position reste fixe. On détermine ensuite un ou plusieurs champs magnétiques qui se succéderont de sorte à dévier les autres masses d'intérêt sur la position du détecteur. La mesure des différents ions secondaires n'est donc plus simultanée et est sujette à des biais non quantifiables du fait de la variation d'intensités des ions induite par l'hétérogénéité de l'échantillon. De plus, du fait de la succession de séquences d'analyses ces mesures peuvent être très chronophages.

7.3 Les particularités de la nanoSIMS

7.3.1 La lentille coaxiale

De façon similaire à une SIMS conventionnelle, la nanoSIMS est une microsonde ionique avec un spectromètre de masse à triple focalisation. Cependant elle s'en distingue par sa résolution latérale bien moindre de 20 à 30 nm possible grâce à sa lentille coaxiale.

Contrairement aux autres instruments SIMS, dans une nanoSIMS le même système optique est utilisé pour focaliser le faisceau primaire et le faisceau secondaire. En conséquence, le faisceau primaire n'a pas une incidence oblique à la surface de l'échantillon mais perpendiculaire et suit donc le même axe que le faisceau secondaire : on parle de configuration coaxiale. Cette géométrie réduit significativement le rendement de pulvérisation, mais la probabilité d'ionisation décroissant avec l'angle d'incidence, l'ionisation est ici favorisée à la pulvérisation. Cependant, partageant le même système optique, il est nécessaire que les ions primaires soient de polarité opposée aux ions secondaires.

D'autre part, la configuration coaxiale permet de réduire considérablement la distance entre la surface de l'échantillon et les lentilles d'extractions. Ceci offre l'avantage de réduire la distance focale à 6 mm (contre ~ 30 mm au minimum dans les sondes conventionnelles), ce qui engendre une diminution des coefficients d'aberrations et permet donc de réduire le diamètre de la sonde à la surface de l'échantillon : en deçà de 50 nm pour la source Cs^+ , et ~ 150 nm pour les ions O^- et O_2^+ . Cependant, le diamètre du faisceau primaire dépendant également de son intensité, les intensités primaires en nanoSIMS sont généralement plus faibles que celles en SIMS, menant à des taux de comptage moindre du fait d'une ionisation moins efficace. Cette configuration du faisceau primaire peut mener à des temps de comptage élevés pour obtenir un nombre suffisant de coups pour obtenir des erreurs acceptables sur la mesure. Finalement, les effets d'ombre que la topographie peut induire dans le cas d'une incidence oblique sont ici réduits par la géométrie de l'optique.

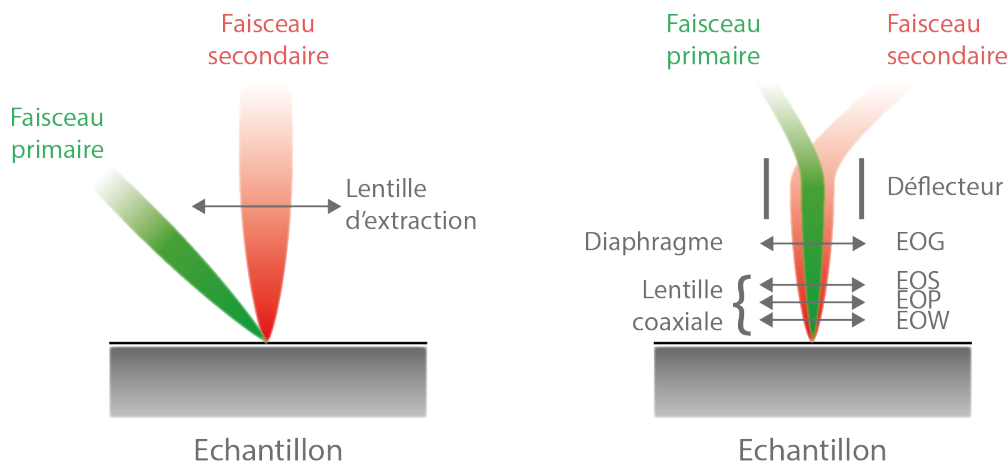


FIGURE 7.10 – Schéma de la géométrie et du système d'extraction d'une sonde SIMS conventionnelle (gauche) et d'une nanoSIMS (droite).

Le système coaxiale d'une nanoSIMS est constitué de trois lentilles électromagnétiques (électrodes) :

- **l'électrode EOW**. Elle est à une distance d'environ $400 \mu\text{m}$ de l'échantillon. Elle est au même potentiel électrique que la surface de l'échantillon et courbe les surfaces équipotentielles afin de focaliser les ions secondaires.
- **l'électrode EOP**. Elle focalise le faisceau primaire.
- **l'électrode EOS**. Elle focalise le faisceau secondaire.

Une dernière électrode, EOG, est reliée à la masse et contient un diaphragme qui permet à l'utilisateur de contrôler la taille du faisceau primaire et l'ouverture du champ pour le faisceau secondaire. Son ouverture n'est pas réglable de façon continue mais discrète, seulement certains diamètres sont disponibles : 750 , 300 , 200 , 150 et $100 \mu\text{m}$.

7.3.2 Le mode image

Il n'existe pas de *channel plate* et d'écran fluorescent dans une nanoSIMS, en conséquence le mode microscope n'est pas utilisable (Cf figure 7.5) et aucune image directe de la surface ne peut être acquise. Une image ne peut être acquise que par l'enregistrement séquentiel de cycles de balayage du faisceau primaire à la surface de l'échantillon qui seront par la suite sommés. L'utilisateur est libre de choisir le nombre de pixels de l'image en fonction de la surface balayée et de la taille du faisceau primaire.

Le taux de comptage est généralement faible et l'on regroupe donc les pixels selon des régions d'intérêt (ROI pour *Region of Interest*) desquelles des spectres du nombre de coups de chaque espèce peuvent être extraits. Il est donc possible de faire des cartes de rapports élémentaires ou isotopiques.

7.3.3 Le secteur de collection

Actuellement la nanoSIMS 50 du Muséum National d'Histoire Naturelle est équipée de sept détecteurs : 5 EM dont le premier et le troisième sont surmontés d'une FC. Le premier détecteur est fixe tandis que les autres sont amovibles. 5 masses peuvent donc être détectées simultanément. Cependant, il y a des limitations imposées par la distance limite de rapprochement des détecteurs sur la masse des éléments d'intérêt. Dans le cas d'une nanoSIMS 50, la distance limite de rapprochement permet une séparation d'une unité de masse par détecteur jusqu'à la masse 30 (*e.g.*, ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si). Au-delà il faut réduire le nombre de masses à analyser simultanément ou passer en monocollection. Sur une nanoSIMS 50 L (*Large*), équipée de deux détecteurs supplémentaires cette limite monte jusqu'à la masse 58, permettant par exemple la mesure simultanée de tous les isotopes du Fer.

7.4 Analyses

7.4.1 Implantation

La surface de l'échantillon est constamment perturbée lors du bombardement par les ions du faisceau primaire. La formation de défauts dans la matrice peut induire des diffusions accélérées des éléments et des variations incontrôlées des rendements d'ionisation du fait de la concentration variable d'ions implantés.

La pulvérisation passe donc d'un régime transitoire à un régime permanent lorsque la surface est saturée d'ions primaires. En régime transitoire, la concentration de l'espèce incidente dans la zone abrasée varie avec la profondeur. En régime permanent, le recul de la surface et l'implantation atteignent un régime stationnaire où le rendement de pulvérisation est proche de 1, c'est-à-dire que l'impact d'un ion primaire éjecte un atome de la cible.

Le temps nécessaire pour atteindre un régime permanent dépend de l'intensité du faisceau primaire, de sa nature ainsi que de celle de l'échantillon. Il est nécessaire de le quantifier en mesurant l'évolution de l'intensité du faisceau secondaire au cours du temps sur un standard proche de l'objet d'intérêt. Lorsque cette intensité se stabilise autour d'une valeur moyenne avec peu de dispersion, le régime stationnaire est atteint. Le temps nécessaire pour l'atteindre est ce que l'on appelle la pré-implantation (ou *presputtering*). Avec une nanoSIMS les courants primaires manipulés sont généralement plus petits que ceux d'une SIMS 1270 ou 1280 et les temps d'implantation peuvent être plus longs et nécessitent d'ajuster le courant primaire. Cette phase de *presputtering* permet également d'abraser la couche de métallisation sur le chemin du faisceau primaire à l'échantillon.

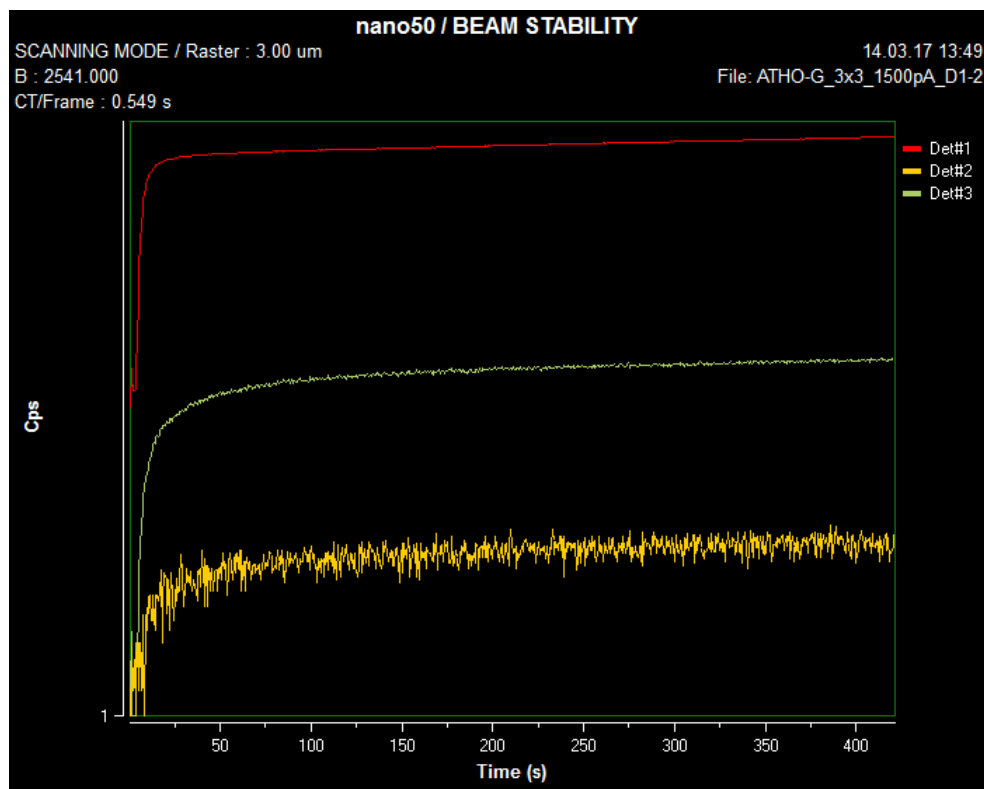


FIGURE 7.11 – Exemple du suivi sur 3 masses du régime de l’implantation dans un standard de verre avec une nanoSIMS 50

7.4.2 Fractionnement instrumental

De nombreux processus sont impliqués depuis la formation des ions secondaires jusqu’à leur détection. L’extraction et la collection induisent des fractionnements biaisant l’estimation des rapports isotopiques. Comme la plupart des processus physiques fractionnant, le fractionnement instrumental intervenant durant des mesures SIMS est dépendant de la masse. Il résulte des configurations des composants de l’instrument (largeurs des fentes, ouverture des diaphragmes, détecteurs) (Rollion-Bard et Marin-Carbone, 2011). On parle de fractionnement instrumental dépendant de la masse ou IMF (*Instrumental Mass Fractionation*) :

$$\text{IMF} = \delta_{\text{mesure}} - \delta_{\text{vrai}} \quad (7.5)$$

Il est nécessaire de le quantifier afin de corriger les rapports mesurés. Chaque session de mesure doit être encadrée quotidiennement par des mesures sur standards dont la composition isotopique est connue précisément.

Au cours d’une journée, les mesures sur standards révèlent une dérive linéaire de l’instrument. Le calcul de l’IMF sur le standard comparable à l’objet d’intérêt en début et fin de journée permet d’interpoler une valeur du fractionnement instrumental pour chacune des mesures sur échantillon en fonction du moment de leur acquisition.

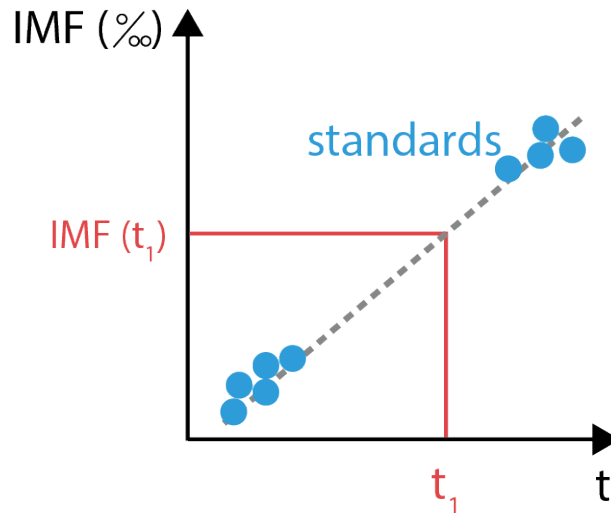


FIGURE 7.12 – Interpolation linéaire de la valeur de l'IMF d'un rapport isotopique à l'instant t_1 d'une mesure

7.4.3 Effet de matrice

La transmission et la collection des ions secondaires ne varient pas d'un échantillon à l'autre si la configuration de l'instrument n'est pas modifiée. La pulvérisation et l'ionisation peuvent en revanche dépendre de la nature de l'échantillon ainsi que de celle des éléments étudiés. Cet "effet de matrice" est encore mal compris, mais des études ont mis en évidence une corrélation entre le fractionnement qu'il induit et la composition chimique en éléments majeurs de l'échantillon (*e.g.*, [Deloule et al. \(1991\)](#); [Eiler et al. \(1997\)](#); [Rollion-Bard et Marin-Carbonne \(2011\)](#)). Il s'expliquerait par l'ionisation préférentielle de certains éléments et isotopes du fait des différences en énergie de liaison. L'agencement cristallin et la concentration en éléments mineurs peuvent également intervenir mais dans une moindre mesure ([Eiler et al., 1997](#); [Rollion-Bard et Marin-Carbonne, 2011](#); [Steele et al., 2017](#)). Cette dépendance entre le fractionnement et la composition chimique des échantillons nécessite des standards de composition identique ou proche et un agencement cristallin similaire. Ceux-ci permettent le calcul d'un facteur correctif RSF (*Relative Sensitivity Factor*) :

$$\text{RSF} = \frac{({}^{55}\text{Mn}/{}^{52}\text{Cr})_{\text{vrai}}}{({}^{55}\text{Mn}^+ / {}^{52}\text{Cr}^+)_{\text{mesure}}} \quad (7.6)$$

L'effet de matrice est problématique dans les études de datation de l'altération via le système ${}^{53}\text{Mn}$ - ${}^{53}\text{Cr}$ dans les dolomites en raison de l'absence de standards adéquats sur laquelle je reviendrai ultérieurement. De plus, les nombreuses études sur ce sujet n'employant pas systématiquement les mêmes jeux de standards et les mêmes instruments, la comparaison de données n'est pas toujours possible en raison des corrections différentes apportées aux mesures.

7.4.4 Bruit de fond, rendement et temps mort

Les cages de Faraday (FC) et les électromultiplicateurs (EM) ont des bruits de fond et des coefficients de rendement qu'il faut prendre en compte dans la correction des intensités ioniques.

Le rendement de conversion des ions des EM varie d'un élément chimique à un autre mais également entre les isotopes d'un même élément. Il est nécessaire d'effectuer des mesures de ces éléments/isotopes sur un standard pour contraindre les variations du rendement et les corriger efficacement. Les bruits de fond sont déterminés pour chacun des détecteurs au début de chaque cycle d'acquisition.

La transition d'un ion en électrons et le parcours des cascades successives jusqu'à la dernière dynode prend un temps τ . Jusqu'à ce que l'EM revienne au repos, aucun ion ne peut être compté malgré un impact sur la dynode de conversion. Ce temps paralysant le détecteur est le "temps-mort" (*Dead-time*) de l'instrument.

Considérant ces paramètres intrinsèques aux détecteurs, les intensités ioniques sont corrigées ainsi :

$$N_{\text{cor}} = \frac{N_{\text{mes}} - \text{BF}}{Y[1 - (N_{\text{mes}} - \text{BF})\tau]} \quad (7.7)$$

Où N sont les intensités ioniques corrigées et mesurées, Y les coefficients de rendement, BF les valeurs des bruits de fond et τ le temps mort en secondes (nul pour une cage de Faraday).

On considère un rendement des cages de Faraday $Y=0.996144$. Dans le cas des isotopes de l'oxygène dans les carbonates, le rendement des EM est équivalent à 1. Le temps morts des EM est de 65 ns pour ceux des SIMS 1270/1280 et de 44 ns dans le cas de la nanoSIMS 50.

7.4.5 Résolution de masse

Des ions moléculaires peuvent avoir des masses proches de celles des ions atomiques d'intérêt et mènent à des interférences (e.g., ^{17}O et $^{16}\text{OH}^-$). La résolution de masse de l'instrument doit être suffisamment élevée pour permettre de distinguer les contributions au signal mesuré. On définit le pouvoir de résolution de masse (MRP pour *Mass Resolution Power*) entre deux masses (e.g., masse d'intérêt et interférence) comme le rapport de la masse d'intérêt M_1 à l'écart des masses ΔM :

$$\text{MRP} = \frac{M_1}{\Delta M} \quad (7.8)$$

Le problème des aberrations chromatiques étant résolu par la section électrostatique, la géométrie du faisceau à l'entrée du spectromètre de masse détermine la MRP. Les tailles des fentes d'entrée, de sortie et d'énergie ainsi que les diaphragmes sont donc les éléments déterminant de la MRP.

Le centrage des masses consiste en la sélection du spectre de masse correspondant à la masse d'intérêt. C'est une procédure pouvant être faite manuellement

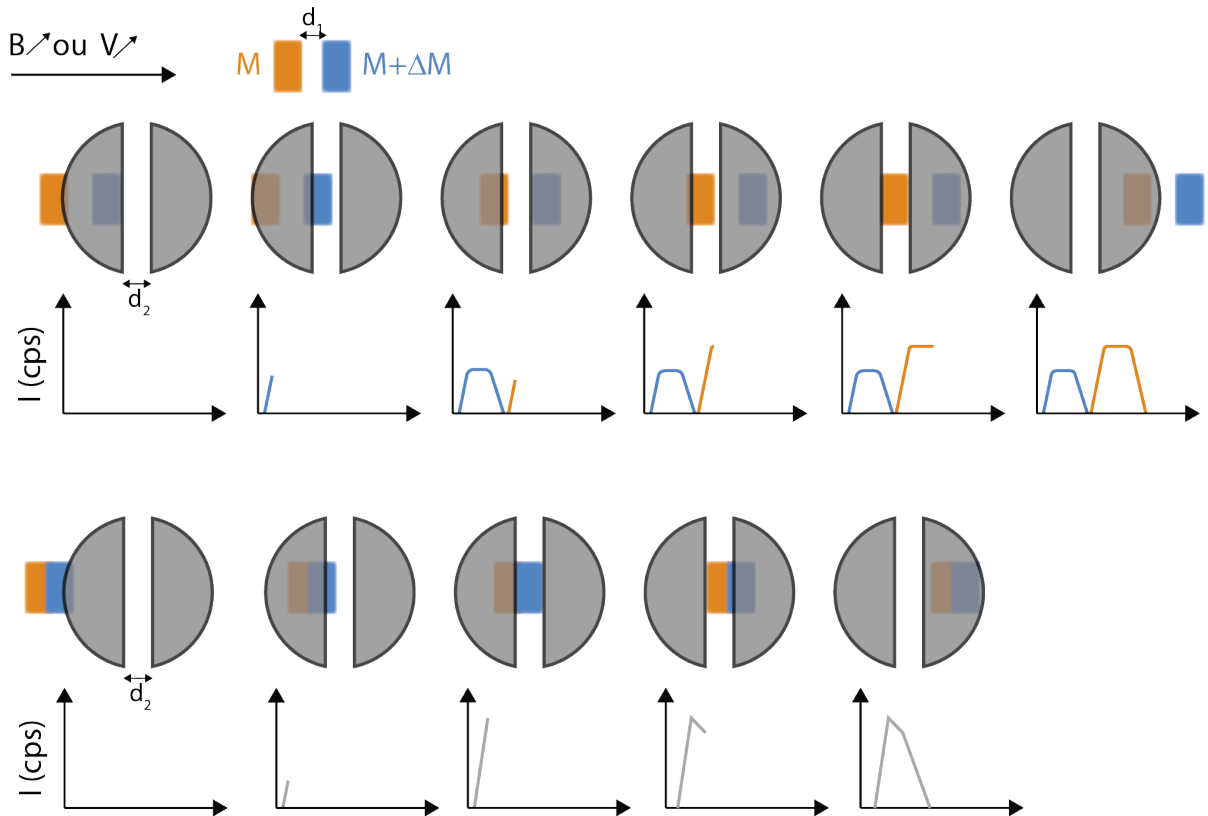


FIGURE 7.13 – Schéma explicatif de la formation des spectres de masses. Ces situations sont équivalentes dans le cas d’une monocollection sur nanoSIMS où le champ magnétique B du secteur magnétique varie; et en multicollection sur SIMS 1270-1280(HR) où la tension des plaques défectrices à l’entrée des détecteurs ajuste le positionnement du faisceau. (**haut**) Ici les masses ont été séparées distinctement par le spectromètre de masse. La distance d_1 les séparant est telle que $d_1 \geq d_2$. (**bas**) La trajectoire des faisceaux d’ions se superposent et ne permet pas la distinction des masses. Le spectre de masse résultant est une convolution des deux contributions. Figure modifiée de la thèse de L. Piani.

ou automatiquement par la microsonde ionique permettant de discriminer la masse d’intérêt d’éventuelles interférences ou d’autres éléments/isotopes. Dans une microsonde conventionnelle 1270 ou 1280 en multicollection, chaque détecteur a devant lui une fente de sortie (ExS pour *Exit Slit*) et des plaques de déflexion. La variation de la tension V imposée à ces plaques permet le balayage des masses dans le détecteur générant ainsi un spectre de masse fonction de l’intensité mesurée (en cps). Dans le cas où les deux masses ont des trajectoires distinctes, deux plats de pics se forment permettant de distinguer les deux faisceaux (Cf Figure 7.13 haut). En revanche, si les deux faisceaux ont des trajectoires trop proches pour les séparer d’une distance proche ou supérieure à celle de la largeur de la fente de sortie, alors les deux faisceaux ne sont pas discernables l’un de l’autre et le spectre de masse est une convolution de leurs contributions (Cf Figure 7.13 bas).

La monocollection en nanoSIMS est dans une configuration similaire et résulte en les mêmes formes de pics, la distinction étant que le balayage des masses dans

le détecteur ne s'effectue pas à l'aide des plaques défectrices, mais en faisant varier l'intensité du champ magnétique du spectromètre de masse.

7.5 Conditions d'analyses

7.5.1 Analyses des isotopes de l'oxygène

La mesure des compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium et des dolomites dans les chondrites a été conduite sur une SIMS 1280 HR (*High-Resolution*). Les échantillons furent introduits dans la chambre de stockage ou dans une station de pompage au moins 1 jour avant chaque session afin de permettre à la résine epoxy et à la météorite de dégazer convenablement. Le vide de la chambre d'analyse était maintenu à une pression inférieure à 3.10^{-9} mbar. Dans le but de limiter la contribution des hydrures d'oxygène ($^{16}\text{OH}^-$), un piège à azote était maintenu durant la totalité des sessions afin de forcer leur condensation.

Un faisceau primaire d'ions Cs^+ à une tension d'accélération de 15 keV et une intensité d'environ 0.4 nA a été utilisé. Les trois masses de l'oxygène-16, 17 et 18 ont été mesurées en multicollecion au cours de trois sessions. Durant les deux premières, le ^{17}O et ^{18}O étaient attribués à des EM et le ^{16}O à une FC. Durant la dernière, toutes les masses ont été attribuées à des FC en raison de l'intensité suffisamment élevée de chacun des faisceaux. Afin d'isoler au mieux les interférences d'éventuels hydrures d'oxygène rémanents, la fente de sortie sur le détecteur de la masse 17 était réglée de sorte à obtenir une résolution de masse ≈ 6000 . Pour palier aux effets de charge, la surface des échantillons était recouverte d'une couche de carbone comprise entre 20 et 30 nm d'épaisseur et un nuage d'électrons était maintenu proche de la surface de l'échantillon par le canon à électrons. Chaque acquisition était précédée d'un *presputtering* de 300 s, et suivie de 120 s de mesure décomposées en 50 cycles d'acquisition. Tout cycle menant à un rapport isotopique en 17 ou 18 inférieur à $\mu - 2\sigma$ ou supérieur à $\mu + 2\sigma$ étaient exclus, μ étant la moyenne du rapport sur tous les cycles.

	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{17}\text{O}$
San Carlos Olivine (SCO)	5.5	2.9
Quartz Nist 615	18.4	9.6
Magnétite Russie	6.51	3.4
Calcite Mexique	23.64	12.3
Spinelle Burma	22.1	11.5
Dolomite	23.66	12.3

TABLEAU 7.1 – Compositions isotopiques en oxygène des standards utilisés lors des analyses sur les carbonates de calcium et dolomites des chondrites de type CM.

La bonne calibration de l'instrument était assurée par l'obtention d'une droite de fractionnement de masse lors des mesures sur standards terrestres (Cf Table 7.1).

La calibration était considérée comme acceptable lorsque la droite définie par les compositions isotopiques en oxygène des standards suivait une pente entre 0.48 et 0.54.

L'erreur sur les compositions isotopiques prend en compte l'écart-type des rapports isotopiques sur tous les cycles d'acquisitions ($\delta^{17,18}\text{O}_{\text{ech}}$) et l'écart-type sur l'IMF du standard au cours de la journée (σ_{IMF}).

$$\sigma_{\delta^{17,18}\text{O}_{\text{ech}}} = \sqrt{\sigma_{\delta^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{ech}}}^2 + \sigma_{\text{IMF}}^2} \quad (7.9)$$

Le $\Delta^{17}\text{O}$ est une équation affine f de la forme $f(x, y) = y - ax$. Où x et y sont deux variables dépendantes et a est une constante, définie ici comme le coefficient de fractionnement de masse des isotopes de l'oxygène : 0,52. L'erreur sur cette fonction se calcule donc de la manière suivante :

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + 2\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y}\rho\sigma_x\sigma_y} \quad (7.10)$$

Appliquée à la fonction $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0,52 \times \delta^{18}\text{O}$ on obtient :

$$\sigma_{\Delta^{17}\text{O}} = \sqrt{\sigma_{\delta^{17}\text{O}}^2 + 0,52^2 \times \sigma_{\delta^{18}\text{O}}^2 - 2 \times 0,52 \times \sigma_{\delta^{17}\text{O}} \times \sigma_{\delta^{18}\text{O}} \times \rho} \quad (7.11)$$

avec ρ le coefficient de corrélation des variables :

$$\rho = \frac{\text{covariance}(\delta^{18}\text{O}, \delta^{17}\text{O})}{\sigma_{\delta^{18}\text{O}} \times \sigma_{\delta^{17}\text{O}}} \quad (7.12)$$

7.5.2 Analyses ^{53}Mn - ^{53}Cr

Les mesures des rapports élémentaires et isotopiques $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ et $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ des carbonates des chondrites et des carbonates synthétiques ont été menées au cours de 6 sessions : 5 sur nanoSIMS 50 et 1 sur SIMS 1280HR.

	Mn (ppm)	σ	Cr (ppm)	σ	Mn/Cr	σ
ATHO-G	1010	85	5	0.85	202	38
T1-G	1178	31	18.5	0.75	64	3
NBS 610	444	13	408	10	1.09	0.04

TABLEAU 7.2 – Composition chimique des standards utilisés pour les analyses ^{53}Mn - ^{53}Cr

Un faisceau primaire d'ions oxygène a été généré par une source gazeuse duo-plasmatron ; sur nanoSIMS l'intensité a été ajustée en fonction du nombre de coups des ions d'intérêt entre 1 et 3 nA. Pour éviter tout biais et d'éventuels dommages à

CHAPITRE 7. ANALYSES ISOTOPIQUES : SIMS ET NANOSIMS

l'instrument, le vide dans la chambre d'analyse ne devait pas dépasser 2.10^{-9} mbar sous peine d'en extraire l'échantillon. Les analyses ont été conduites par balayage du faisceau primaire sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$ à laquelle 16×16 pixels étaient attribués pour un taux de comptage de 20 000Cp/px. Les standards utilisés pour le suivi du fractionnement de masse instrumental (IMF) ont été choisis avec des rapports Mn/Cr variables de plusieurs ordres de grandeur (Cf Table 7.2).

L'ajustement des fentes nous a permis d'atteindre des résolutions en masse entre 5000 et 8000 en fonction des sessions, suffisantes pour contraindre la plupart des interférences. Le presputtering était ajusté entre 150 à 300 s en fonction du temps nécessaire pour atteindre un régime d'implantation stationnaire. La durée des mesures variaient en fonction des taux de comptage par seconde des masses d'intérêt à un endroit donné de l'échantillon, pouvant ainsi conduire à des mesures entre 5 min et 1 heure.

Diaphragme de colonne primaire : D0	Diaphragme de champ : D1	Fente d'entrée : ES	Fente d'ouverture : AS	Fente en énergie : EnS
1	1 (200 μm)	3 (vertical : 30 μm , horizontal : 180 μm)	2 (vertical : 200 μm , horizontal : 200 μm)	20% 20% du faisceau tronqué

TABLEAU 7.3 – Configuration des fentes et diaphragmes durant les analyses nanoSIMS

La caractérisation des carbonates synthétiques se focalisant sur leur rapport $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$, les analyses étaient conduites en multicollection. Tandis que les analyses sur les carbonates des météorites nécessitant également le suivi des excès en ^{53}Cr imposaient l'utilisation du mode monocollection en raison de la proximité des masses ^{52}Cr et ^{53}Cr et des détecteurs disponibles.

La dernière session se déroula sur SIMS 1280HR suite à des soucis techniques sur nanoSIMS. Elle a été consacrée à l'étude des dolomites dans les chondrites CI d'Orgueil et d'Ivuna et aux carbonates de calcium dans des chondrites CM. Les carbonates synthétiques étaient utilisés comme standards aux côtés des standards des sessions nanoSIMS, utilisés quant à eux pour mettre en évidence un éventuel fractionnement entre les deux instruments. Un électromultiplicateur défectueux nous força à mener ces analyses en monocollection dans les conditions suivantes. Les conditions de vide étaient les mêmes que celles des analyses des isotopes de l'oxygène.

Les déterminations des rapports isotopiques se font généralement de deux manières : (i) le rapport des moyennes des intensités mesurées sur la totalité des cycles pour chaque isotope ou (ii) la moyenne des rapports calculés à chaque cycle sur la totalité des cycles d'acquisition. Cependant, dans le cas des rapports proches de 0, ce qui est souvent le cas des rapports $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ dans les carbonates, ces méthodes peuvent conduire à des biais statistiques importants. Afin de pallier à cela, chaque

7.5. CONDITIONS D'ANALYSES

	Intensité (nA)	DéTECTEURS			Presputtering (s)	Temps d'analyse par cycle (s)					nombre de cycles
		⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn		BF EM	BF FC	⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	
<i>Standards</i>											
ATHO-G	20	EM	EM	FC	60	4	4	10	30	5	25
T1-G	20	EM	EM	FC	60	4	4	10	30	5	25
NBS 610	20	EM	EM	EM	60	4	-	10	30	5	25
<i>Carbonates synthétiques</i>											
Calcite	20	EM	EM	EM	60	4	-	20	30	10	40
Dolomite	20	EM	EM	EM	60	4	-	20	30	5	40
<i>Echantillons</i>											
Ivuna	2.5	EM	EM	EM	180	4	-	10	30	5	30
Orgueil B4	20	EM	EM	FC	60	4	4	15	30	5	40
Orgueil B5	5	EM	EM	EM	180	4	-	15	30	5	40

TABLEAU 7.4 – Conditions d'analyses sur les standards et échantillons durant la session SIMS 1280HR

mesure a été corrigée par les méthodes de [Ogliore et al. \(2011\)](#) et [Coath et al. \(2013\)](#). Ces deux méthodes ont été utilisées afin de les comparer. Après correction chaque rapport supérieur ou inférieur à un intervalle de 2σ autour de la moyenne était exclu.

Les détections d'isotopes sont des évènements rares et répondent donc à une loi de Poisson. Les erreurs relatives (ν) sur les taux de comptages sont donc estimées ainsi :

$$\nu = \frac{\sigma}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (7.13)$$

Où σ correspond à l'écart-type sur l'estimation du nombre de coups N .

Les erreurs sur les rapports isotopique $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ et élémentaire $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ sont :

$$\sigma_{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}} = \frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \times \sqrt{\nu_{^{53}\text{Cr}}^2 + \nu_{^{52}\text{Cr}}^2} \quad (7.14)$$

Les rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ corrigés de l'IMF ont donc des erreurs :

$$\sigma_{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{corr}}} = \sqrt{\sigma_{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}}^2 + \sigma_{\text{IMF}}^2} \quad (7.15)$$

Les rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ sont quant à eux corrigés de l'effet de matrice avec le facteur RSF calculé :

$$\left(\frac{^{55}\text{Mn}}{^{52}\text{Cr}}\right)_{\text{corr}} = \frac{^{55}\text{Mn}^+}{^{52}\text{Cr}^+} \times \text{RSF} \quad (7.16)$$

Dont l'erreur se calcule ainsi :

$$\sigma_{(^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr})_{\text{corr}}} = \sqrt{\sigma_{^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}}^2 + \sigma_{\text{RSF}}^2} \quad (7.17)$$

Synthèses de standards de carbonates : Piston-Cylindre

La synthèse de carbonates s'est déroulée à l'IPGP sous une presse Piston-Cylindre.

Ce chapitre est consacré à la description de la technique ainsi qu'aux conditions dans lesquelles les différentes expériences se sont déroulées. Le détail des mélanges de poudre de minéraux employés est également exposé.

8.1 Description de l'instrument

La presse piston-cylindre permet d'exposer un échantillon à de hautes pressions (jusqu'à 4 GPa) et de hautes températures (jusqu'à 3000 K). Ceci permet de recréer des conditions similaires à celles sur Terre jusqu'à environ 120 km de profondeur. Ces contraintes peuvent être imposées à l'échantillon pendant une durée souhaitée pouvant s'étendre de quelques secondes à plusieurs semaines.

La presse est constituée de deux pistons de métal reliés à un système hydraulique permettant d'actionner l'un ou l'autre des pistons. Le piston supérieur est consacré à la compression du système de confinement de l'échantillon, on parle de *end-load*. Ce piston permet de verrouiller le système et d'éviter une perte des contraintes sur l'échantillon par la détente des matériaux l'encadrant. Une fois le système comprimé, le piston inférieur peut être actionné pour imposer une pression à l'assemblage contenant l'échantillon (Cf Figure 8.1-A et C).

Le système comprenant l'assemblage de l'échantillon est présenté en figure 8.1-B. Il est encadré de deux plaques de refroidissement en fonte dans lesquelles de l'eau circule. Ceci pour limiter la diffusion des hautes températures imposées à l'échantillon au reste des composants de la presse qui pourraient être endommagés. De plus, elles assurent un refroidissement extrêmement rapide lors de la coupure du courant (diffusion de la température supérieure à 200 K/s) et donc d'effectuer des trempes pour la synthèse de verres. Un joint d'étanchéité isole la plaque de refroidissement supérieure et le disque de confinement de l'extérieur. L'alliage carbone-tungstène qui constitue le cœur de la section de confinement assure une résistance bien supérieure aux contraintes latérales qui peut exercer l'échantillon sur ses parois.

L'assemblage contenant l'échantillon est un mélange de matériaux isolants et de matériaux conducteurs pour permettre la chauffe de la capsule de platine (Cf Figure

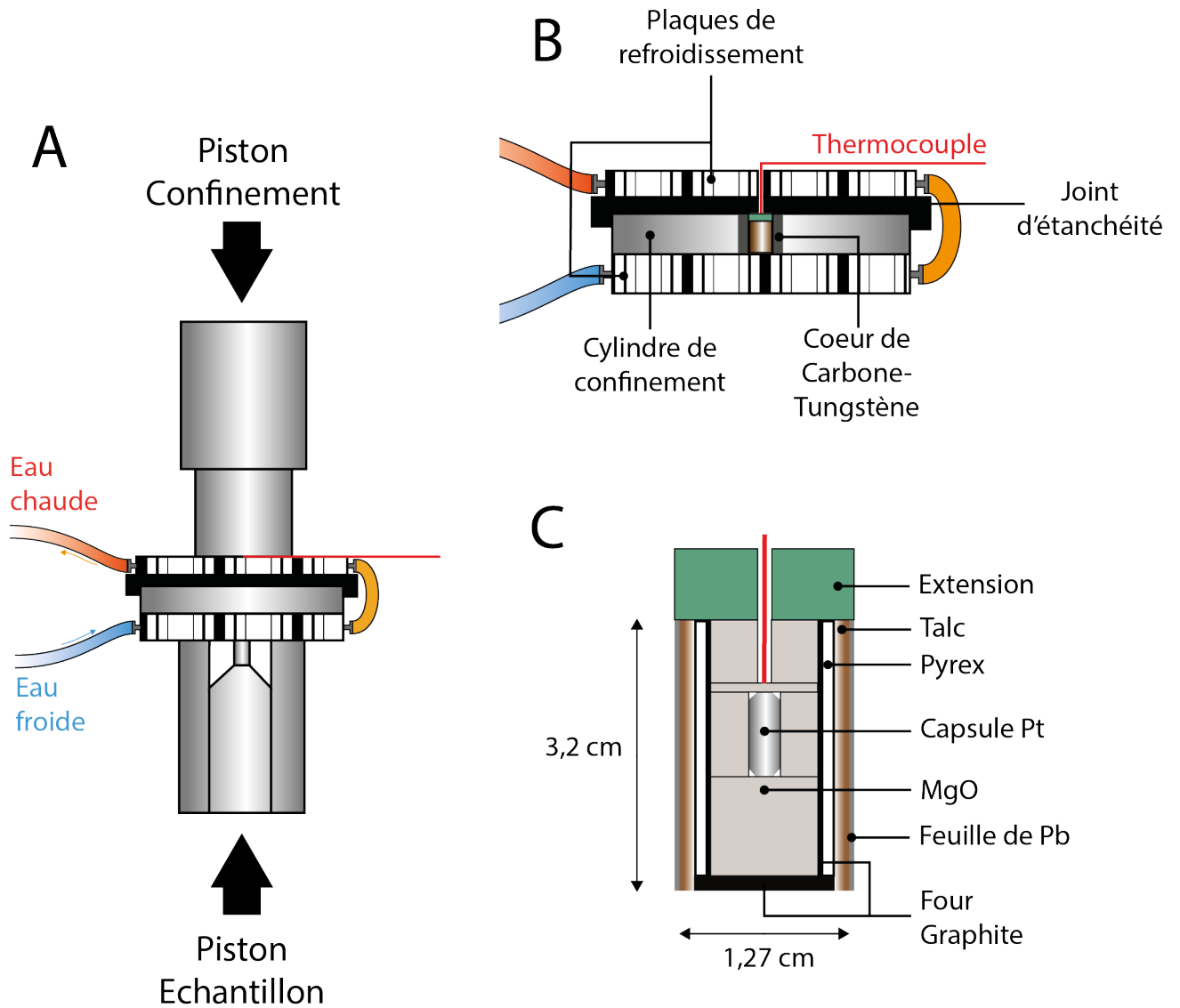


FIGURE 8.1 – (A) Schéma explicatif d’une presse piston-cylindre. (B) Agrandissement de la section contenant l’échantillon. Les plaques de refroidissement encadrent le disque de confinement permettant ainsi un contrôle optimale de la température. (C) Assemblage contenant la capsule. Il est enveloppé d’une feuille de plomb afin de faciliter l’insertion dans le disque de confinement et pour guider le thermocouple vers le centre du four de graphite.

8.1-C). C'est un cylindre de 1 pouce ou 1/2 pouce en fonction du diamètre de la capsule. Toutes les expériences ont été conduites en 1/2 pouce. Les parois externes sont des matériaux isolants pouvant supporter de hautes températures : Talc et verre Pyrex. Elles enveloppent un four en graphite qui assure la conductivité de la tension imposée permettant une chauffe et des transitions de températures rapides. Des blocs de MgO sont taillés de sorte à assurer que le milieu de la capsule se trouve au centre de l'assemblage, là où la température est la plus proche de celle souhaitée. Ce matériau offre l'avantage d'être très réfractaire et ainsi de conserver sa structure lors de la phase de haute température, évitant ainsi des variations de températures dans la capsule induite par un déplacement de celle-ci dans l'assemblage. Avant insertion dans le système de confinement, l'assemblage est enveloppé d'une feuille de plomb servant de lubrifiant facilitant l'insertion et l'extraction et limitant la dissipation de la pression.

8.2 Conditions expérimentales

Quatre paramètres contrôlent les conditions des expériences de synthèse : (i) la pression (ii) la température (iii) la vitesse de refroidissement à l'issue de l'expérience et (iv) la composition chimique du mélange scellé dans la capsule de platine.

8.2.1 Composition chimique des mélanges

Les expériences avaient deux objectifs : la synthèse de dolomites et de calcites dopées en Mn et Cr dans des proportions similaires à celles observées dans les carbonates des chondrites de type CM : de l'ordre de 1-10 wt% pour le Mn et quelques centaines de ppm au maximum pour le Cr.

Le choix des composants initiaux pour les synthèses des dolomites a suivi deux approches. La première consistait à partir d'un minéral naturelle de dolomite, la seconde à partir d'un mélange dans des proportions dolomitiques de calcite (CaCO_3) et de magnésite (MgCO_3) synthétiques. À ces constituants étaient ajoutés une poudre de rhodochrosite (MnCO_3) synthétique, pour le Mn, et une solution acide enrichie en Cr à 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Le mélange était effectué dans un mortier en agate rempli d'éthanol auquel les poudres de différents constituants et une solution enrichie en Cr étaient ajoutés dans les proportions calculées. L'ensemble était mélangé à la main à l'aide d'une spatule en Inox pendant 20 min, puis chauffé à 80°C pour que le solvant s'évapore. Le mélange était ensuite laissé au moins une nuit dans une étuve à 130°C pour compléter la déshydratation. Finalement, le mélange était récupéré sous forme de poudre à l'aide d'une spatule en Inox et conservé dans un pilulier hermétique.

Le calcul pour déterminer les proportions des constituants était le suivant : la masse totale souhaitée devait être $m_{tot} = 200$ mg, et la masse de Cr était considérée comme négligeable relativement aux autres constituants dans les calculs.

$$m_{dol} = m_{tot} - m_{MnCO_3} \quad (8.1)$$

La proportion de Mn souhaité en wt% est définie :

$$\frac{m_{Mn}}{m_{Ca} + m_{Mg} + m_{Mn}} = x \quad (8.2)$$

Avec

$$\begin{cases} m_{Ca} = \frac{M_{Ca}}{M_{dol}} \times m_{dol} \\ m_{Mg} = \frac{M_{Mg}}{M_{dol}} \times m_{dol} \\ m_{Mn} = \frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} \times m_{MnCO_3} \end{cases}$$

Où M_{Ca} , M_{Mg} et M_{Mn} sont les masses molaires des constituants et M_{dol} et M_{MnCO_3} celles des minéraux. On obtient alors :

$$\frac{\frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} \times m_{MnCO_3}}{\frac{M_{Ca} + M_{Mg}}{M_{dol}} \times m_{dol} + \frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} \times m_{MnCO_3}} = x \quad (8.3)$$

En réinjectant (8.1) dans (8.3) :

$$\frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} \times m_{MnCO_3} = x \times \left[\frac{M_{Ca} + M_{Mg}}{M_{dol}} \times (m_{tot} - m_{MnCO_3}) + \frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} \times m_{MnCO_3} \right] \quad (8.4)$$

Par isolation on obtient la masse de rhodochrosite nécessaire :

$$m_{MnCO_3} = \frac{x \times m_{tot} \times \frac{M_{Ca} + M_{Mg}}{M_{dol}}}{(1 - x) \times \frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} - \frac{M_{Ca} + M_{Mg}}{M_{dol}} \times x} \quad (8.5)$$

Suivant la même logique pour la calcite :

$$m_{MnCO_3} = \frac{x \times m_{tot} \times \frac{M_{Ca}}{M_{CaCO_3}}}{(1 - x) \times \frac{M_{Mn}}{M_{MnCO_3}} - \frac{M_{Ca}}{M_{CaCO_3}} \times x} \quad (8.6)$$

avec $m_{CaCO_3} = m_{tot} - m_{MnCO_3}$

La masse de chrome est finalement déterminée :

8.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

$$m_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{tot}} \times x_{\text{Cr}}}{1 - x_{\text{Cr}}} \quad (8.7)$$

Où x_{Cr} est la proportion souhaitée de Cr en ppm. La petite concentration nécessaire de Cr est négligeable au dénominateur.

8 mélanges différents ont été préparés pour les synthèses de dolomites :

Mélange	Approche	Masse des constituants			Pourcentage des éléments					
		Dolomite (mg)	MnCO ₃ (mg)	Cr (μm)	Ca (wt%)	Mg (wt%)	Mn (wt%)	Cr (ppm)	Mn/Cr	
n°1	Dolomite naturelle : Inyo	500	5	600	21,4	13,0	0,5	1200	4	
n°2	Dolomite naturelle : Eugui	100	2,7	100	21,4	13,0	1,3	1000	13	
n°3	Dolomite naturelle : Inyo	114,3	5,7	10	20,4	12,4	2,7	83	325	
n°4	Dolomite naturelle : Eugui	207,3	10,2	43,2	20,8	12,5	2	200	100	
Mélange	Approche	CaCO ₃ (mg)	MgCO ₃ (mg)	MnCO ₃ (mg)	Cr (μg)	Ca (wt%)	Mg (wt%)	Mn (wt%)	Cr (ppm)	Mn/Cr
n°5	Dolomite synthétique : CaCO ₃ + MgCO ₃	108,1	90,9	8,5	41,4	20,8	12,8	2,0	199,3	98
n°6	Dolomite synthétique : CaCO ₃ + MgCO ₃	109,4	90,5	9,5	40,3	20,9	12,5	2,2	192,5	113

TABLEAU 8.1 – Mélanges pour les synthèses des dolomites avec les masses des constituants et les poids-pourcents (wt%) des éléments. Toutes les incertitudes sur les pesées sont ± 0.1 mg.

La dolomite d’Inyo présentait un rapport Mg/Ca < 1 l’éloignant de la composition stœchiométrique de la dolomite et il était donc préférable de la substituer à la dolomite d’Eugui qui possède un rapport Mg/Ca = 1. Elle a été fournie par le service des collections du Muséum National d’Histoire Naturelle de Paris.

Tous les mélanges de carbonates de calcium ont été effectués à partir des mêmes composés synthétiques que ceux des mélanges 5 et 6 de dolomites.

Mélange	Masse des constituants			Pourcentage des éléments			
	CaCO ₃ (mg)	MnCO ₃ (mg)	Cr (μg)	Ca (wt%)	Mn (wt%)	Cr (ppm)	Mn/Cr
n°1	402,4	18,2	83,4	94,8	5,1	491	104
n°2	202,3	9,5	21,2	94,7	5,3	248	214
n°3	200,7	8	4,2	95,5	4,6	50	915
n°4	193,1	6,9	40	95,9	4,1	496	83
n°5	189,4	10,4	40	93,8	6,2	495	124
n°6	186,6	13,7	40	91,9	8,1	492	164
n°7	182,9	17,4	40	89,7	10,2	491	208

TABLEAU 8.2 – Mélanges pour les synthèses des carbonates de calcium avec les masses des constituants et les poids-pourcents (wt%) des éléments. Toutes les incertitudes sur les pesées sont ± 0.1 mg.

8.2.2 Conditions de pression, températures et temps

Une fois les mélanges obtenus, il faut préparer les capsules de platine qui les contiendront lors de la manipulation à haute pression et haute température.

Les capsules sont coupées à partir d'un cylindre de Pt pur à 99,99% de diamètre 2.13 mm, la taille moyenne des capsules étant de 10 mm de long. Une extrémité est pincée en étoile puis soudée sur un poste à assistance à Argon. Ceci permet d'y tasser le mélange sous forme de poudre et ensuite sceller l'autre extrémité de la même manière, en s'assurant auparavant qu'aucune impuretés compromettant la soudure ne s'y trouve. Les deux extrémités de la capsule sont ensuite légèrement aplaties à l'aide d'un marteau pour amoindrir les risques de déformations lors de la compression.

Afin de positionner le milieu de la capsule au centre de l'assemblage, les blocs de MgO sont taillés après préparation de la capsule (Cf Figure 8.1-C). Tous les assemblages MgO sont par la suite placés une nuit dans un four à 800°C pour volatiliser les impuretés acquises durant l'usinage et les déshydrater.

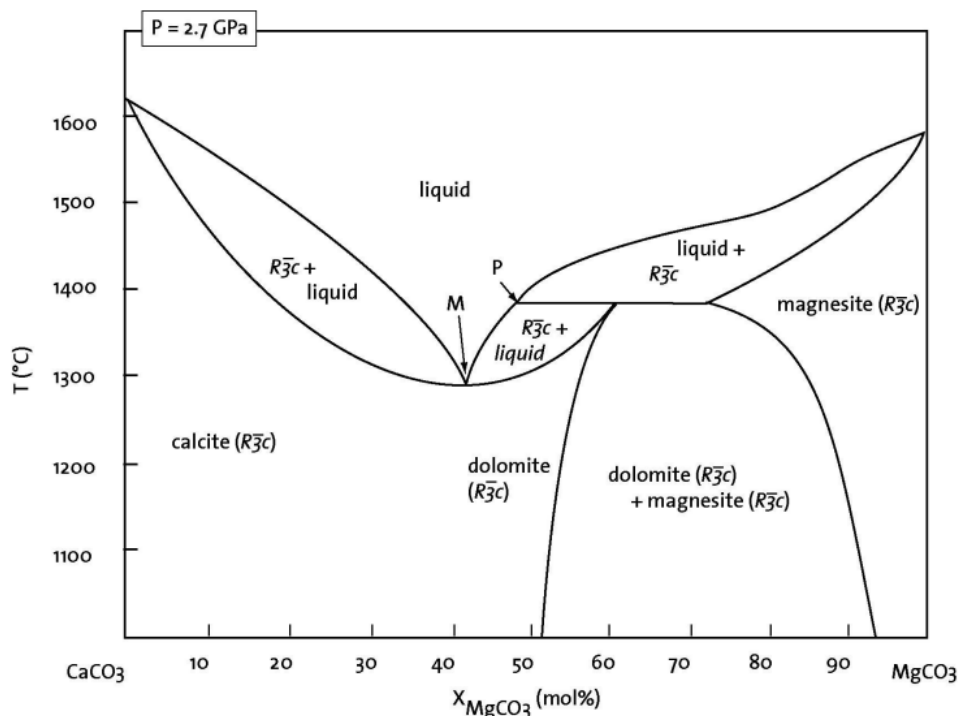


FIGURE 8.2 – Diagramme de phase de la dolomite à 2.7 GPa en fonction de la température et de sa fraction molaire de MgCO₃. Figure extraite de la thèse de A. Buob

Les conditions de pression et de température pour les synthèses des dolomites à partir de dolomites naturelles ont été extraites de la thèse de Alessandra Buob de 2003. Le diagramme T vs. X(MgCO₃) a permis de déterminer les conditions de températures nécessaire à la synthèse de nos minéraux des capsules n° 1 à 8 (Cf Figure 8.2). Les mélanges employés ont été préparés de sorte à avoir des fractions molaires X(MgCO₃) comprises entre 0.50 et 0.52 mol% afin d'assurer des conditions dans le champ de stabilité de la dolomite.

Les deux premières synthèses ont été des trempes à une température de 1600 °C pour assurer la fonte du matériau permettant ainsi une diffusion rapide des éléments

8.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

	Mélange	T_{max} (°C)	T_{max} durée	P (GPa)	Technique
Capsule n°1	1	1600	20 min	2.7	4h à 850°C puis trempe
Capsule n°2	1	1600	30 min	2.7	Trempe
Capsule n°3	2	1200	5j	2.7	Subsolidus
Capsule n°4	3	1200	5j (119h05)	2.7	Subsolidus
Capsule n°5	4	1150	5j (119h15)	2.7	Subsolidus
Capsule n°6	4	1100	5j (119h15)	2.7	Subsolidus
Capsule n°7	4	1000	5j (122h49)	2.7	Subsolidus
Capsule n°8	4	1050	5j (116h12)	2.7	Subsolidus
Capsule n°9	5	1000	2h	1.2	Subsolidus
Capsule n°10	6	1000	2h	1.2	Subsolidus

TABLEAU 8.3 – Conditions de température, pression et durée pour les synthèses de dolomites

avant un refroidissement rapide figeant la composition du composé. Les expériences suivantes étaient toutes conduites en subsolidus, c'est-à-dire dans des gammes de températures inférieures pour maintenir un état solide du matériau durant la totalité de l'expérience. En revanche la durée d'exposition aux contraintes de P et T a été étendue à 5 jours pour permettre une homogénéisation de la composition chimique.

Les deux dernières expériences ont été conduites à partir de matériaux synthétiques et se sont déroulées dans des conditions différentes des précédentes. La synthèse de ces dolomites a suivi le protocole de (Ono et Mibe, 2015). Toutes les conditions de synthèse sont résumées dans la table 8.3.

Toutes les calcites ont été synthétisées en trempes. Cette procédure ayant auparavant conduit à des résultats satisfaisants. Le protocole suivi était identique à celui de (Suito et al., 2001). Les conditions des expériences sont résumés dans la table 8.4.

	Mélange	T_{max} (°C)	T_{max} durée	P (GPa)	Technique
Capsule n°1	1	1630	10 min	2.0	Trempe
Capsule n°2	2	1600	10 min	2.0	Trempe
Capsule n°3	3	1600	10 min	2.0	Trempe
Capsule n°4	4	1600	10 min	2.0	Trempe
Capsule n°5	5	1600	10 min	2.0	Trempe
Capsule n°6	6	1600	10 min	2.0	Trempe

TABLEAU 8.4 – Conditions de température, pression et durée pour les synthèses des carbonates de calcium

8.2.3 Préparation des échantillons

Après avoir été retirée du piston-cylindre, chaque capsule devait être usinée de sorte à pouvoir être analysée des conditions optimales. Pour ce faire, les capsules étaient dans un premier temps coulées dans un mélange résine Korapox et durcisseur. Le mélange était préparé avec légèrement moins d'un tiers de durcisseur afin

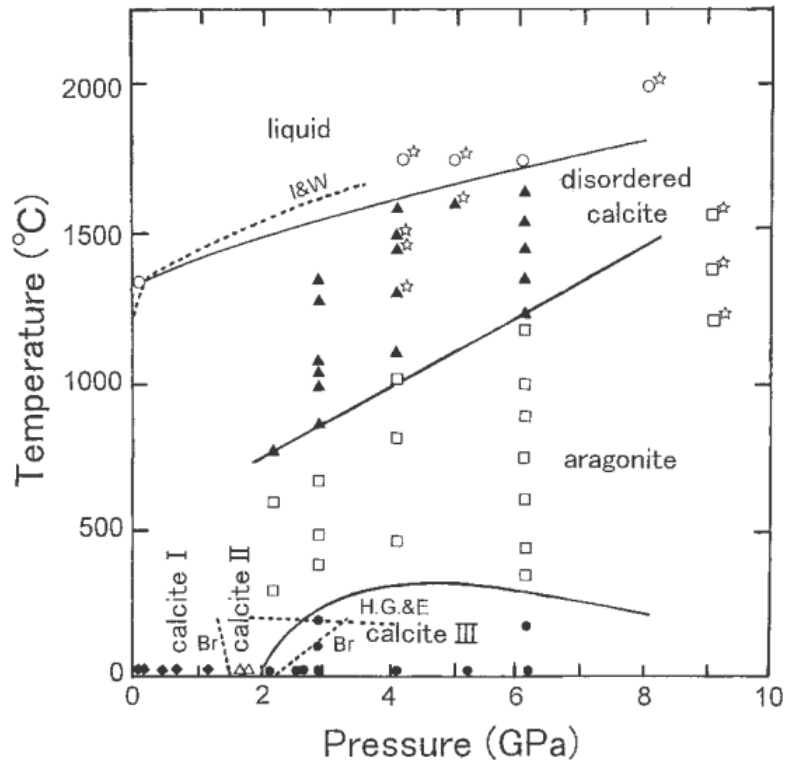


FIGURE 8.3 – Diagramme de phase Pression-Température de la calcite. La phase I correspond à la phase rhomboédrique ordinaire de la calcite. Les phases II et III sont des phases de hautes pressions. Figure de [Suito et al. \(2001\)](#)

d'obtenir une texture suffisamment résistante pour pouvoir couper la capsule dans le sens de la longueur à l'aide d'une micro-tronçonneuse, mais suffisamment molle pour en faciliter l'extraction.

Une fois la capsule scindée en deux parties à peu près égales, une moitié était installée dans une capsule en aluminium de 1/2 pouce puis coulée avec un mélange Korapox/Durcisseur de 2/3 et 1/3 respectivement. Une alternative parfois utilisée pour s'affranchir de la résine et améliorer la conductivité de l'échantillon consistait à indurer la capsule installée dans la bague en aluminium dans de l'indium.

Chaque capsule était alors ré-indurée sous vide afin de forcer la percolation de la résine Korapox alors appliquée sur la surface. Ceci afin de maintenir les grains dans la capsule lors du polissage.

Le polissage commençait par une phase d'abrasion pour atteindre une surface affleurante maximale. Les papiers abrasifs utilisés étaient toujours employés à sec à la main suivant la séquence de granulométrie suivante : P800, P1200, P2400. Par la suite, le polissage était conduit sur des disques de feutres sur lesquels des spray diamantés de granulométries 3 μm sur le premier puis 1 μm sur le second étaient appliqués. De nouvelles ces manipulations étaient effectuées manuellement, et l'état du polissage était contrôlé au microscope optique.

Troisième partie

L'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés de type C

Gammes de températures de l'altération hydrothermale dans les CM

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des analyses des compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium dans les chondrites de type CM. L'attention sera portée sur l'utilisation des isotopes de l'oxygène dans les minéraux secondaires comme traceurs de l'évolution des températures lors du processus d'altération hydrothermale. Ce premier travail s'inscrit dans la continuité des études sur les conditions de température de l'altération dans les chondrites carbonées et a été publié en Novembre 2016 dans le journal *Earth and Planetary Science Letters*.

9.1 Résumé

9.1.1 Problématique

La température est un paramètre influent des réactions chimiques mais demeure mal contrainte dans les chondrites carbonées hydratées. Estimer la gamme de température dans laquelle a lieu le processus d'altération peut éclaircir notre compréhension de l'évolution chimique du fluide et de la roche. De plus, l'évolution de la matière organique étant dépendante de l'histoire thermique de son environnement ceci permettrait de retracer l'évolution des composés organiques.

Au-delà des contraintes sur la chimie de l'environnement dans lequel l'altération a lieu, la connaissance de l'histoire thermique de l'altération hydrothermale dans les chondrites est essentielle au suivi de l'évolution des réservoirs isotopiques impliqués. En 1984, [Clayton et Mayeda \(1984\)](#) ont développé un modèle à deux réservoirs, les silicates riches en ^{16}O et les glaces riches en $^{17,18}\text{O}$, dont l'interaction dans le corps-parents des chondrites carbonées explique les compositions isotopiques en oxygène mesurées de ces objets et des minéraux secondaires qu'elles contiennent. Cependant, la composition originelle du réservoir de glace est inconnue. L'identifier apporterait d'importantes informations quant à l'environnement d'accrétion du corps-parent,

mais également sur la dynamique du disque protoplanétaire. Déterminer dans quelles conditions l'interaction entre ces deux réservoirs a lieu permettrait éventuellement de remonter à cette composition originelle.

À ce jour, les conditions de température de l'altération hydrothermale dans les chondrites carbonées sont encore mal contraintes (Cf Partie I). De nombreuses études ont mené à des estimations contrastées des gammes de températures, allant par exemple de 0 à 20°C et de 0 à 130°C. Les méthodes employées sont diverses, toutes se focalisant sur des minéraux produits lors de l'altération hydrothermale, principalement les carbonates. Cependant, peu se sont intéressées aux compositions isotopiques des carbonates de manière isolée dans l'échantillon. Les mesures via attaque acide ne permettant pas de distinction des types de carbonates et peuvent éventuellement être biaisées par la dissolution d'autres espèces minérales riches en oxygène.

Les carbonates peuvent être un outil très puissant du suivi de l'altération. En effet, leur précipitation rapide, et la lente diffusion des atomes d'oxygène dans leur matrice après formation (Farver, 1994), font d'eux des instantanés de la composition isotopique du fluide. Le fractionnement isotopique dépendant de la masse intervenant lors de la précipitation est fonction de la température. Ainsi, pourvu que la composition isotopique du fluide soit connue, la composition isotopique en oxygène des carbonates est un thermomètre direct de la réaction de précipitation et donc de l'altération.

Suivant ce raisonnement, le suivi de l'évolution des conditions de température durant l'altération est possible *via* l'étude des carbonates dans des chondrites échantillonnant la totalité des degrés d'altération. C'est dans la continuité de cette réflexion que s'inscrit ce travail.

9.1.2 Protocole

Nous avons mesuré les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium de 9 chondrites de type CM échantillonnant la totalité du spectre d'altération possible : allant de la plus préservée connue actuellement (Paris CM 2.7-2.9) à complètement altérée (ALH 88045 CM 1). 3 des 9 échantillons sont des prêts des collections de la NASA, les 6 autres ont été fournis par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.

La localisation des carbonates a été faite à partir de cartes composites BSE et X acquises au service des collections du Muséum de Paris et du Muséum de Londres. La différenciation des carbonates de calcium et des dolomites a été conduite à l'aide d'un MEB du service des collections et d'une microsonde électronique du service CAMPARIS à Jussieu. Toutes les analyses isotopiques ont été menées sur une SIMS 1280HR au CRPG à Nancy avec des standards de calcite et de dolomite terrestres pour le suivi de l'IMF.

9.1.3 Résultats et discussion

9.1.3.a Distributions et tendances des compositions isotopiques des composants des CM

Les analyses isotopiques révèlent deux caractéristiques. Premièrement des variations des compositions isotopiques en oxygène intra-météoritiques de trois types : (i) définissant un continuum (ii) séparées en deux populations gravitant autour de valeurs moyennes en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ distinctes et (iii) centrées autour d'une valeur moyenne avec un faible écart-type. Ces trois schémas de distribution des compositions isotopiques des carbonates suggèrent que les épisodes de précipitation peuvent être continus lors du déroulement de l'altération, discontinus ou limités à une période réduite du processus où le degré d'équilibration entre le fluide et la roche évolue peu.

La seconde caractéristique est inter-météoritique. L'ensemble des compositions isotopiques en oxygène des carbonates, indépendamment de la météorite hôte, définit un continuum dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{17}\text{O}$. Ce continuum suit une pente de 0,66 ($\pm 0,05$) ; ceci en excluant les carbonates de la météorite de Paris dont les compositions isotopiques suggèrent un enrichissement en glaces interstellaires très riches en isotopes lourds de l'oxygène (Vacher et al., 2016). Ce continuum s'aligne parfaitement avec les compositions bulk des CM ainsi que celles de leurs matrices (Clayton et Mayeda, 1999). Par soucis de simplification, la tendance globale décrite par les carbonates, la matrice et les mesures de roche totale ("*bulk*") a été intitulée BMC pour *Bulk-Matrix-Carbonates*.

De plus, des études mettent à disposition des compositions isotopiques en oxygène de l'eau dans les chondrites de CM issues de modèles ou de mesures directes par pyrolyse (Clayton et Mayeda, 1984; Baker et al., 2002; Guo et Eiler, 2007). Considérées dans leur ensemble, ces valeurs définissent également une tendance hautement corrélée avec une pente de 0,69, presque similaire à celle de la BMC. Ce continuum, par soucis de simplicité, fut appelé la CMW pour *CM-Water line*.

9.1.3.b Histoire thermique des CM et implications

Les compositions isotopiques en oxygène des carbonates présentent une faible dispersion autour de la tendance moyenne qu'ils définissent. Cette faible dispersion et le fait que cette tendance soit presque parallèle à celle de la CMW impliquent que la composition isotopique en oxygène des carbonates est déterminée par deux paramètres : (i) le degré d'équilibration entre la roche et le fluide définissant la tendance vers des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ de plus en plus légères, et (ii) la température lors de la précipitation générant cette variabilité autour de la tendance globale.

En effet, la précipitation est un processus fractionnant dépendant de la masse. En conséquence, dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{17}\text{O}$, tout carbonate sera lié à la composition isotopique du fluide duquel il a précipité par une droite de pente 0,52. Ainsi, l'intersection entre la CMW et cette droite reliant un carbonate correspond à la composition isotopique en oxygène du fluide d'origine. De plus, le fractionnement

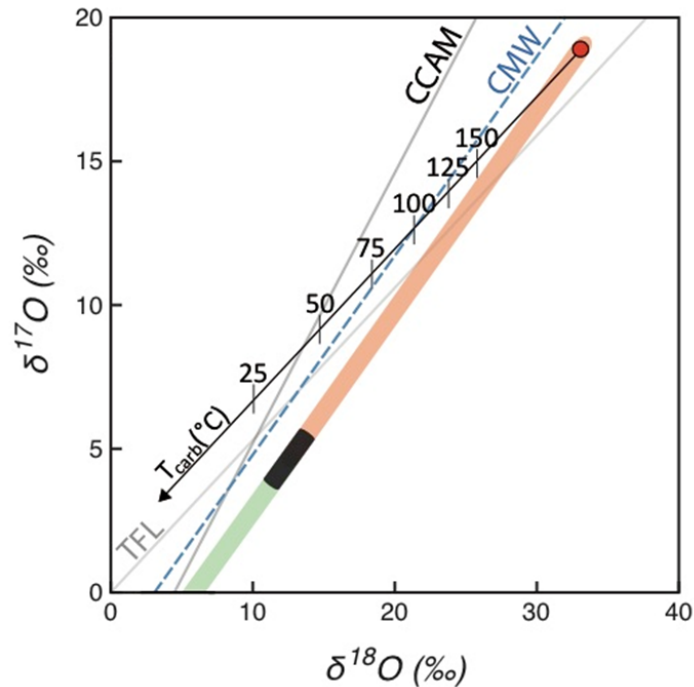


FIGURE 9.1 – Schéma explicatif de la méthode d'estimation des températures de précipitation des carbonates. La CMW représente la droite décrite par les compositions isotopiques en oxygène de l'eau dans les CM, la BMC est le continuum défini par les compositions des carbonates (orange) de la matrice (noir) et de la roche totale "bulk" (vert)

étant fonction de la température, la distance séparant le fluide du carbonate le long de cette droite de pente 0,52 est proportionnelle à la température qui peut ainsi être déterminée en utilisant la loi de fractionnement appropriée (Cf Figure 9.1).

L'application de cette méthode aux compositions des carbonates étudiés nous a permis d'estimer une gamme de températures bien plus large que celles auparavant estimées, s'étalant de -50 à 275°C. Un point important ressortant de cette étude tient dans les proportions des carbonates précipitant à des températures supérieures à 20°C. En effet, environ 75% d'entre eux précipitent au-delà de 50°C, et plus de 50 % à des températures supérieures à 100°C.

D'autre part, la matrice des CM étant constituée principalement de phyllosilicates, la température de formation de ces phases a pu être estimée à environ 70°C en suivant le même protocole avec le coefficient de fractionnement des serpentines. Cette température moyenne de formation inférieure à celle de précipitation des carbonates, d'environ 110°C, est cohérente avec une formation plus tardive des phyllosilicates ; hypothèse soutenue par des observations de pseudomorphisation des carbonates par des TCI.

Enfin, les températures moyennes de précipitation des carbonates sont corrélées avec le degré d'altération des chondrites, les plus altérées présentant les températures moyennes les plus basses. Cette observation a d'importantes implications, car elle suggère que les chondrites de type CM ont connus des pics de température similaires

et ont donc une histoire thermique commune. Une histoire thermique commune impliquerait un évènement de chauffe identique, probablement dans un seul corps-parent.

9.1.4 Historique de l'étude

La réflexion derrière cette première étude se fit progressivement pendant environ 1 an et demi. Au fur et à mesure de son développement plusieurs interprétations ont été successivement acceptées avant d'être finalement écartées et de parvenir à l'état actuel de la réflexion.

Initialement, l'objectif de l'étude visait à mettre en évidence une éventuelle corrélation entre le degré d'altération et la composition isotopique en oxygène des carbonates. Cependant, les données ne révélèrent aucune corrélation robuste. En parallèle, les compositions isotopiques en oxygène des carbonates devaient permettre un suivi de l'évolution du fluide grâce au coefficient de fractionnement calcite-eau. Ce coefficient dépendant de la température, il était nécessaire de postuler quant aux gammes de températures dans lesquelles l'altération se déroule, et nous avons donc utilisé celles de la littérature que nous questionnons aujourd'hui.

Par la suite, pendant une courte période, des doutes ont surgi quant à la méthodologie à suivre pour le calcul des notations δ et leur précision ; celles-ci peuvent être calculées selon deux formules proches l'une de l'autre : $\delta^{17,18}\text{O} = 10^3 \ln(R_{\text{ech}}/R_{\text{std}})$ ou $\delta^{17,18}\text{O} = 10^3 (R_{\text{ech}}/R_{\text{std}} - 1)$. Le choix du calcul n'étant pas toujours explicitement indiqué dans les publications, nous avons pensé que des biais pouvait être inclus lors des comparaisons de données. La vérification par le calcul écarta ces doutes en raison des faibles écarts entre les résultats des deux formules.

Finalement, l'approfondissement de l'étude de la littérature permis de mettre en évidence l'existence de la CMW et donc de l'évolution de l'eau et des composants des chondrites de type CM avec la progression de l'altération. Cette dernière approche conduisit aux résultats présentés dans l'article qui suit et résumés ci-dessus.

9.1.5 Hypothèses et perspectives

L'étude présentée ici repose sur des hypothèses qu'il est nécessaire d'exposer afin de mettre en évidence d'éventuelles perspectives.

Le modèle se fonde sur la précipitation de carbonates de calcium et de phyllosilicates à partir d'eau liquide pure et homogène chimiquement. L'utilisation de coefficients de fractionnement adéquats pour estimer leur température de formation suppose néanmoins que ce processus a lieu à l'équilibre thermodynamique. Cependant rien ne permet d'affirmer que l'état d'équilibre soit atteint et maintenu durant la précipitation. De plus, dans le cas des phyllosilicates, l'hypothèse est faite que tous sont de la famille des serpentines. Ceci afin de pouvoir utiliser le seul coefficient

de fractionnement disponible pour ce groupe minéral avec l'eau. Pour les carbonates de calcium celui calcite-eau a été utilisé au détriment de son polymorphe l'aragonite. Cependant, le fractionnement est très faible entre ces deux polymorphes et des mesures Raman ultérieures ont révélé qu'il s'agissait bien de calcites.

D'autre part, l'estimation de températures inférieures à 0°C pour certains carbonates suggère que le fluide initial n'est pas une phase pure, ce qui aurait pour effet d'abaisser son solidus et permettre la précipitation. L'altération hydrothermale menant à la dissolution de nombreuses espèces minérales il est probable que les fluides les plus évolués soient également très enrichis en de nombreux solutés relativement au fluide ayant peu interagi avec la roche.

L'évolution isotopique de l'eau et des différents composants des CM selon des tendances presque parallèles fait du degré d'équilibration entre ces deux réservoirs le paramètre déterminant de la composition isotopique en oxygène des minéraux secondaires. Cependant, cela implique deux contraintes : (i) les deux réservoirs isotopiques initiaux (glaces et minéraux anhydres) ont deux compositions distinctes et homogènes, et (ii) le processus d'altération se déroule en système fermé ; ce qui est cohérent avec les nombreuses observations d'altération isochimique et dans des micro-environnements (*e.g.*, [Bland et al. \(2009\)](#); [Brearley \(2006a,b\)](#); [Riciputi et al. \(1994\)](#)).

Une dernière nuance doit également être soulignée, les températures estimées étant celles de la formation des minéraux secondaires elles ne reflètent pas l'histoire thermique complète des chondrites. Par exemple, les météorites dans lesquelles les carbonates se répartissent en deux populations distinctes selon leur composition isotopique en oxygène, soulignent la précipitation des carbonates comme un événement ponctuel dans l'histoire de l'altération.

9.1.6 Place de l'étude dans la globalité de la thèse

Cette étude offre une nouvelle méthode pour déterminer simplement les conditions de température de l'altération hydrothermale. L'accès aux températures peut être une importante contrainte de l'histoire de la météorite, mais également de son corps-parent. En effet, dans des brèches comme les CM, contraindre les températures d'altération de leurs clastes peut conduire à la mise en évidence d'un éventuel lien génétique ; et ainsi à la détermination d'une histoire relative des processus d'altération et de bréchification comme cela sera présenté dans la partie suivante.

D'autre part, couplée à d'autres informations sur les carbonates eux-mêmes, la température peut également apporter des informations quant aux propriétés du corps parents. Par exemple, coupler l'âge des carbonates à leurs températures de précipitation permettrait de déterminer la diffusion thermique de l'astéroïde, ou éventuellement sa taille ou encore la localisation de l'altération en son sein. Cependant, la datation des carbonates est actuellement sujette à des biais détaillés dans la partie I dont il est nécessaire de s'affranchir. C'est dans ce but qu'a été développé le projet de la dernière partie de cette thèse.

9.2 Article paru dans EPSL



Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites



Maximilien J. Verdier-Paoletti^{a,*}, Yves Marrocchi^b, Guillaume Avice^b, Mathieu Roskosz^a, Andrey Gurenko^b, Matthieu Gounelle^{a,c}

^a IMPMC, MNHN, UPMC, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

^b CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre les Nancy, F-54501, France

^c Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 bd. Saint-Michel, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2016

Received in revised form 26 September 2016

Accepted 27 October 2016

Available online 15 November 2016

Editor: C. Sotin

Keywords:

chondrites
aqueous alteration
oxygen isotopes
carbonates
alteration temperature
asteroids

ABSTRACT

We report a systematic oxygen isotopic survey of Ca-carbonates in nine different CM chondrites characterized by different degrees of alteration, from the least altered known to date (Paris, 2.7–2.8) to the most altered (ALH 88045, CM1). Our data define a continuous trend that crosses the Terrestrial Fractionation Line (TFL), with a general relationship that is indistinguishable within errors from the trend defined by both matrix phyllosilicates and bulk O-isotopic compositions of CM chondrites. This bulk-matrix-carbonate (BMC) trend does not correspond to a mass-dependent fractionation (i.e., slope 0.52) as it would be expected during fluid circulation along a temperature gradient. It is instead a direct proxy of the degree of O-isotopic equilibration between ^{17,18}O-rich fluids and ¹⁶O-rich anhydrous minerals. Our O-isotopic survey revealed that, for a given CM, no carbonate is in O-isotopic equilibrium with its respective surrounding matrix. This precludes direct calculation of the temperature of carbonate precipitation. However, the O-isotopic compositions of alteration water in different CMs (inferred from isotopic mass-balance calculation and direct measurements) define another trend (CMW for CM Water), parallel to BMC but with a different intercept. The distance between the BMC and CMW trends is directly related to the temperature of CM alteration and corresponds to average carbonates and serpentine formation temperatures of 110 °C and 75 °C, respectively. However, carbonate O-isotopic variations around the BMC trend indicate that they formed at various temperatures ranging between 50 and 300 °C, with 50% of the carbonates studied here showing precipitation temperature higher than 100 °C. The average $\Delta^{17}\text{O}$ and the average carbonate precipitation temperature per chondrite are correlated, revealing that all CMs underwent similar maximum temperature peaks, but that altered CMs experienced protracted carbonate precipitation event(s) at lower temperatures than the least altered CMs. Our data suggest that the $\Delta^{17}\text{O}$ value of Ca-carbonates could be a reliable proxy of the degree of alteration experienced by CM chondrites.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Some chemically primitive chondrites have recorded intense episodes of hydrothermal alteration that have strongly modified their petrography. This is the case of CM and CI chondrites that are made mostly of secondary minerals such as phyllosilicates, carbonates, and oxides (Brearley, 2006). Though it is widely accepted that hydrothermal alteration occurred on their respective parent-bodies (see however Ciesla, 2003), the physics, chemistry and duration of that process is still poorly understood (Brearley, 2006).

Constraining the hydrothermal alteration of water-rich bodies is important for multiple reasons. First, a large number of asteroids have been affected by hydrothermal alteration, as recorded by the ubiquitous detection of spectroscopic hydration features (Rivkin et al., 2002). Second, fluid circulation can potentially modify the nature and abundance of organics (Ehrenfreund et al., 2001; Le Guillou et al., 2012) and can change the L/D ratio of amino acids (Burton et al., 2014). Because water-rich bodies are the source of water and organics on Earth (Marty et al., 2016), hydrothermal alteration of their parent bodies must have played a key role in Earth's evolution by incorporating and deeply stabilizing water in the structure of minerals. In this study, the physicochemical conditions that prevailed during fluid circulation on water-rich parent bodies is constrained by the oxygen isotopic composition of calcium carbonates of a diversity of CM chondrites.

* Corresponding author.

E-mail address: maverdier@mnhn.fr (M.J. Verdier-Paoletti).

In this context, carbonates are of particular interest among secondary minerals, because they: (i) are ubiquitous in CM and CI chondrites (Johnson and Prinz, 1993; Lee et al., 2014), and (ii) directly precipitate from the alteration fluids (Alexander et al., 2015). The oxygen isotopic composition of carbonates therefore represents a valuable proxy of the isotopic evolution of the fluid phase during alteration. In particular, oxygen isotopic compositions are used both as a geothermometer and to track the degree of homogenization of the two dominant oxygen reservoirs present in chondrites, namely minerals and ices.

CM chondrites are a target of choice because they represent 25% of all carbonaceous chondrite falls and may represent the dominant type of mineral matter in the outer Solar System (Gounelle et al., 2005). Despite the fact that they form a well-identified chemical group, CM chondrites record highly variable extents of hydrothermal alteration. Some CM chondrites are almost completely hydrated and have been classified as type 1 (Zolensky et al., 1997) while others retain mineralogies similar to the most primitive (unaltered) chondrites (e.g., Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014). Based on several proxies, such as the abundance of secondary minerals or the bulk oxygen isotopic composition, two alteration indexes have been proposed for classifying CM chondrites (Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007). In this study we analyzed chondrites spanning the entire alteration index proposed by Rubin et al. (2007). Consequently, an attempt is made to correlate the extent of alteration to the properties of the fluid as recorded by the oxygen isotopic composition of carbonates.

Oxygen isotopes are useful for constraining the timing of secondary phase precipitation. For instance, the first *in situ* oxygen isotope analyses of carbonates suggested the existence of two populations of calcites characterized by distinct O-isotopic compositions (Lee et al., 2013; Tyra et al., 2012, 2016). However, additional data later indicated that carbonate O-isotopic compositions form a continuous trend on either side of the terrestrial fractionation line (TFL) in a typical three-isotope plot ($\delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$; Horstmann et al., 2014). These observations could reflect continuous changes of the temperature of alteration and/or the composition of the fluid from which the carbonates precipitated. In any case, the alteration conditions of CM chondrites remain largely under-constrained and require more *in situ* data. Here, we report a systematic study of the oxygen isotopic compositions of carbonates in nine CM chondrites with degrees of alteration ranging from the least altered known to date (Paris 2.7–2.8; Bourot-Denise et al., 2010; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014; Rubin, 2015) to the most altered (ALH 88045 CM1; Zolensky et al., 1997).

2. Material and methods

We studied carbonates in 6 polished thick sections (Paris, Murchison, Cold Bokkeveld, Nogoya, Murray and Jbilet Winselwan) and 3 polished thin sections (QUE93005, ALH88045 and Pollen). Samples were coated with a 20 nm thick carbon layer to avoid charging effects when exposed to an electron beam. Subsequent detailed observations of carbonates of the sections were performed at the Muséum National d'Histoire Naturelle of Paris using a TESCAN Vega 2LSU scanning electron microscope (SEM). Quantitative analyses of the chemical compositions of carbonates were performed using a CAMECA SX-Five electron microprobe (Camparis, Paris, France) at the University of Paris VI. A 10 nA focused beam ($\sim 4 \mu\text{m}$) accelerated to 15 kV was used for spot analyses of carbonates with 20 s analysis time.

In situ oxygen isotopic measurements were performed at the CRPG-CNRS Nancy using a Cameca 1280HR secondary ion mass spectrometer (SIMS) following previously described procedures (Rollion-Bard and Marin-Carbonne, 2011). We used a Cs^+ primary ion beam (15 keV, $\sim 0.4 \text{ nA}$) and an electron flow parallel to

the sample surface to neutralize charge excesses. ^{16}O , $^{17}\text{O}^-$ and $^{18}\text{O}^-$ were detected in multi-collection mode using a Faraday cup (FC) for $^{16}\text{O}^-$ and two Electron Multipliers (EMs) for $^{17}\text{O}^-$ and $^{18}\text{O}^-$. The EMs Dead-time correction was applied to mass $^{17}\text{O}^-$ and $^{18}\text{O}^-$. Each acquisition lasted for 420 s, consisting of 300 s of pre-sputtering and 120 s of simultaneous continuous measurement over the three collectors. To prevent the ^{16}OH interference in the $^{17}\text{O}^-$ peak, the exit slit was adjusted on the central multiplier to obtain a mass resolution of ≈ 6000 for $^{17}\text{O}^-$. As an additional safeguard against the ^{16}OH interference in the $^{17}\text{O}^-$ peak, we used a N_2 trap to reduce the pressure in the analysis chamber (i.e., $< 3 \times 10^{-9}$ mbar).

Instrumental Mass Fractionation (IMF) was determined by replicate analyses of four terrestrial standards: olivine, quartz, magnetite and calcite. The O-isotopic ratios of CM calcites were normalized to that of the terrestrial calcite standard. We also considered a linear deviation of the IMF over time, which enabled us to interpolate its values at the date and time of acquisition of each measurement. Moreover, any measurement showing a column pressure significantly above to 3×10^{-9} mbar in the analysis chamber, or a singular count-rate of the mass $^{16}\text{O}^-$ (generally correlated to an overlapping), was considered biased and therefore excluded from the results reported here.

The 2σ errors were 0.2–1.8‰ for $\delta^{17}\text{O}$, 0.2–2.4‰ for $\delta^{18}\text{O}$, and 0.3–1.2‰ for $\Delta^{17}\text{O}$ (representing deviation from the TFL, defined as $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$). The error on $\Delta^{17}\text{O}$ was calculated by propagating the errors on $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$, and the standard deviation of $\Delta^{17}\text{O}$ values of the four terrestrial standards. After each SIMS measurement session, all analytical spots were observed *via* SEM in order to check if the beam overlapped the matrix or any adjacent silicate; any such measurement was rejected.

3. Results

CM chondrites are generally complex breccias with lithologies characterized by significant mineralogical and chemical variations (Zolensky et al., 1997; Brearley, 2006). However, at the exception of the Paris section, all the CM chondrites surveyed in this study did not present brecciations features. Although some rare occurrences of dolomite were observed among the CM chondrites surveyed in this study, the vast majority of carbonates observed were calcium carbonates (Fig. 1). We thus focused our isotopic survey only on calcium carbonates and performed 91 SIMS measurements in the nine different CM chondrites selected for this study. Multiple measurements (up to three) were made on grains of sufficient size allowed it. Results are reported in Table S1.

– Paris (CM 2.7–2.8; $n = 14$)

Paris Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from 26.5(± 0.8) to 38.7(± 0.7)‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from 15.5(± 0.6) to 23.1(± 0.6)‰. All $\Delta^{17}\text{O}$ values plot above the TFL and range from 0.9(± 0.3) to 6.1(± 0.4)‰ with an average value of 3.2(± 1.3)‰. No distinct populations of calcium carbonates are observed within our data, which rather defines a continuous trend.

– Murchison (CM 2.5; $n = 9$)

Murchison Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from 22.6(± 0.4) to 33.2(± 0.3)‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from 12.1(± 1.0) to 18.5(± 0.8)‰ (Fig. 2a). All our measurements display positive $\Delta^{17}\text{O}$ values from 0.4(± 0.8) to 3.0(± 0.6)‰ with a mean value of 1.3(± 0.9)‰. As in Paris, no distinct populations of Ca-carbonates emerged from our measurements.

– Murray (CM 2.4–2.5; $n = 10$)

Murray Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from 24.3(± 2.4) to 39.7(± 2.4)‰ and $\delta^{17}\text{O}$ from 14.2(± 1.8) to 22.6(± 1.7)‰.

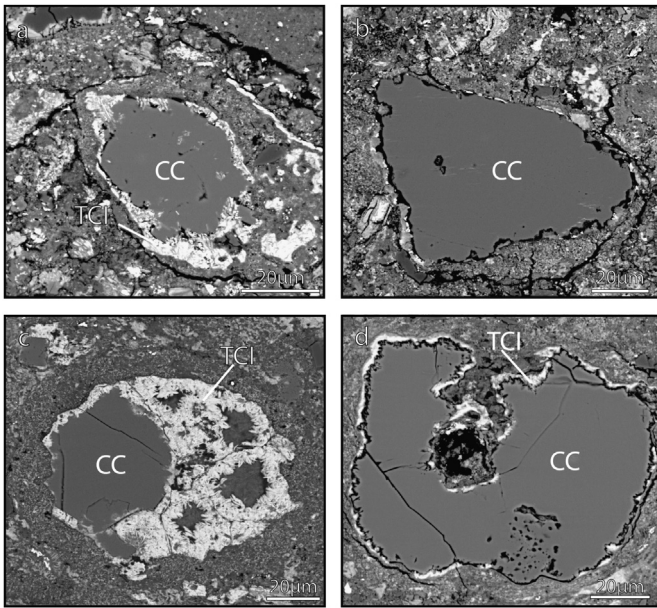


Fig. 1. Back-scattered electron micrographs of Ca-carbonates. (a) Porous Ca-carbonate surrounded by a tochilinite–cronstedtite intergrowth (TCl) rim in Jbilet Winselwan; (b) Porous irregular Ca-carbonate surrounded by a TCl rim in Paris; (c) Ca-carbonate cross-cut by fractures and surrounded by a microporous rim in Cold Bokkeveld; (d) Ca-carbonate in Pollen surrounded by a TCl rim.

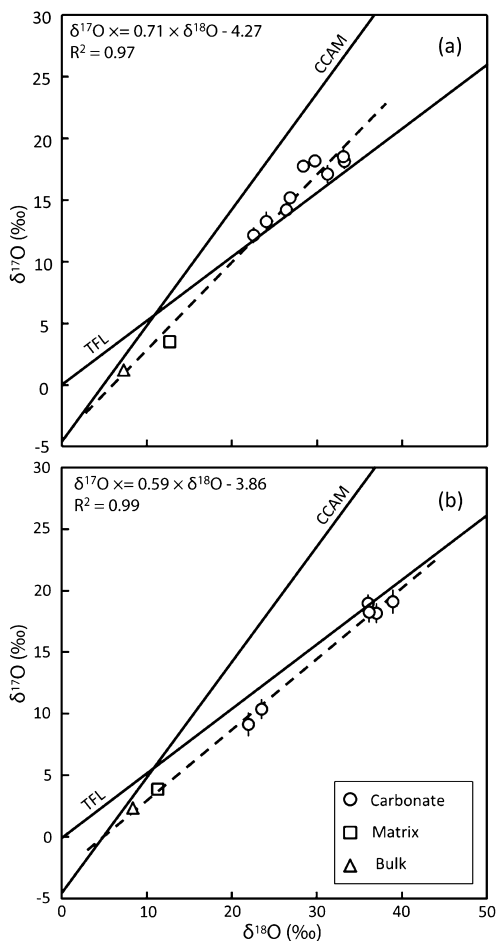


Fig. 2. Oxygen isotopic compositions of Ca-carbonates in Murchison (a) and Nogoya (b). Circles represent single carbonate measurements, while squares and triangles correspond to the matrix and bulk O-isotopic compositions, respectively (Clayton and Mayeda, 1999).

$\Delta^{17}\text{O}$ values range from $1.3(\pm 1.2)$ to $4.2(\pm 1.2)$ ‰ with an average value of $2.3(\pm 1.2)$ ‰. Ca-Carbonates of Murray present a discontinuous trend with two distinct populations characterized by average O-isotopic compositions of $\delta^{18}\text{O} = 37.0(\pm 2.4)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 21.7(\pm 1.8)$ ‰ ($n = 8$) and $\delta^{18}\text{O} = 25.3(\pm 2.4)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 15.3(\pm 1.8)$ ‰ ($n = 2$).

– *Pollen (CM 2.4; n = 4)*

Pollen Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from $35.4(\pm 0.4)$ to $37.7(\pm 0.4)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from $16.6(\pm 0.7)$ to $20.0(\pm 0.8)$ ‰. Three of these four measurements are grouped below the TFL with $\Delta^{17}\text{O}$ values ranging from $-1.8(\pm 0.6)$ to $-1.2(\pm 0.6)$ ‰ whereas one measurement displays a positive $\Delta^{17}\text{O}$ value of $1.6(\pm 0.7)$ ‰.

– *Jbilet Winselwan (CM 2.0–2.3; n = 18)*

Jbilet Winselwan Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from $27.0(\pm 0.7)$ to $38.0(\pm 0.7)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ from $14.7(\pm 0.8)$ to $19.3(\pm 0.7)$ ‰. Our data defines a trend that crosses the TFL, described by $\Delta^{17}\text{O}$ values that range from $-1.1(\pm 0.5)$ to $1.4(\pm 0.5)$ ‰ with a mean value of $0.2(\pm 0.7)$ ‰. The whole dataset is centered on a mean O-isotopic composition of $\delta^{18}\text{O} = 33.5(\pm 0.6)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 18.0(\pm 0.4)$ ‰.

– *Cold Bokkeveld (CM 2.2; n = 10)*

Cold Bokkeveld Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from $20.6(\pm 1.0)$ to $28.2(\pm 1.0)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from $10.6(\pm 0.7)$ to $15.7(\pm 0.8)$ ‰. All values plot near the TFL, with $\Delta^{17}\text{O}$ values ranging from $-0.7(\pm 0.5)$ to $1.7(\pm 0.5)$ ‰ and an average value of $0.3(\pm 0.9)$ ‰. Our measurements show no evidence for distinct populations of Ca-carbonates.

– *Nogoya (CM 2.2; n = 6)*

Nogoya Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from $21.9(\pm 0.6)$ to $38.9(\pm 0.7)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from $9.1(\pm 0.7)$ to $19.1(\pm 0.5)$ ‰ (Fig. 2b). They plot on both sides of the TFL with $\Delta^{17}\text{O}$ values ranging from $-2.3(\pm 0.5)$ to $0.3(\pm 0.5)$ ‰ (average value of $-1.1(\pm 1.0)$ ‰). Most of the measurements in Nogoya are similar to a mean O-isotopic composition characterized by $\delta^{18}\text{O} = 35.5(\pm 0.6)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 18.3(\pm 0.4)$ ‰. However, two measurements display lighter isotopic compositions with $\delta^{18}\text{O} = 21.9(\pm 0.6)$ ‰, $\delta^{17}\text{O} = 9.1(\pm 0.7)$ ‰ and $\delta^{18}\text{O} = 23.5(\pm 0.6)$ ‰, $\delta^{17}\text{O} = 10.4(\pm 0.7)$ ‰.

– *QUE 93005 (CM 2.1; n = 10)*

QUE 93005 Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from $16.6(\pm 0.3)$ to $33.4(\pm 0.4)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from $5.8(\pm 0.6)$ to $16.5(\pm 0.7)$ ‰. The $\Delta^{17}\text{O}$ falls on both sides of the TFL with values ranging from $-3.4(\pm 0.6)$ ‰ to $0.3(\pm 0.5)$ ‰ (average value of $-1.8(\pm 1.3)$ ‰). The measurements are relatively scattered and show no evidence for the existence of two distinct populations of Ca-carbonates.

– *ALH 88045 (CM 1; n = 10)*

ALH 88045 Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values $16.1(\pm 0.4)$ to $29.6(\pm 0.4)$ ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from $6.6(\pm 0.6)$ to $13.8(\pm 0.6)$ ‰. The $\Delta^{17}\text{O}$ values range from $-3.7(\pm 1.2)$ to $-1.6(\pm 1.2)$ ‰ with an average value of $-2.7(\pm 0.8)$ ‰. Our data define a continuous trend of O-isotopic compositions.

4. Discussion

4.1. O-isotopic evolution of the alteration fluids

The oxygen isotopic compositions of Ca-carbonates determined for the nine selected CMs in this study define a trend that crosses the TFL, with a general relationship described by $\delta^{17}\text{O} =$

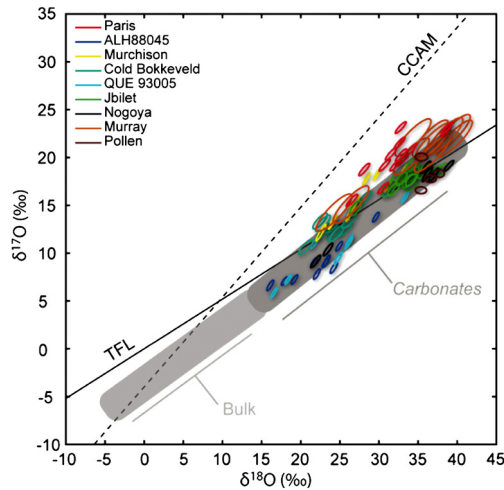


Fig. 3. Oxygen three-isotope plot for Ca-carbonates from the nine CM chondrites measured in this study (data in ‰). The light grey area corresponds to the range of bulk O-isotopic compositions determined for CM and CO chondrites (Clayton and Mayeda, 1999), and the dark grey area corresponds to the trend defined by Ca-carbonates (excluding Paris Ca-carbonates, which may reflect interstellar enrichment of alteration fluids). The terrestrial fractionation line (TFL) and the Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral line (CCAM) are also represented.

$0.71(\pm 0.06) \times \delta^{18}\text{O} - 6.5(\pm 1.9)$ (2σ , $R^2 = 0.83$, $\text{MSWD} = 5.4$, Fig. 3). This continuous trend does not fall on the slope-1 line defined by chondrule anhydrous minerals in CM chondrites (Clayton and Mayeda, 1984). In addition, it does not follow a mass-dependent fractionation trend (Fig. 3b), implying that the carbonate O-isotopic compositions were not affected by terrestrial alteration (Tyra et al., 2012) and did not result from fluid circulation along a temperature gradient, which would have produced a trend with a slope of 0.52. This trend is similar, within 2σ errors, to regressions reported by other studies (e.g., $\delta^{17}\text{O} = 0.65(\pm 0.03) \times \delta^{18}\text{O} - 5.4(\pm 1.2)$; Horstmann et al., 2014). However, our regression is affected by the significant deviation of the Paris carbonates from the general trend with a slight increase of their $\delta^{17}\text{O}$ at high $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3). This deviation has been repeatedly observed for other chondrites (i.e., Maribo and LON 94091; see Horstmann et al., 2014; Lee et al., 2013) and may result from the contribution of interstellar $^{17,18}\text{O}$ -enriched water to the alteration fluids from which these specific carbonates precipitated (Horstmann et al., 2014; Vacher et al., 2016). If Paris is excluded, our dataset define a linear relationship [$\delta^{17}\text{O} = 0.66(\pm 0.05) \times \delta^{18}\text{O} - 4.7(\pm 1.5)$ (2σ , $R^2 = 0.87$, $\text{MSWD} = 3.3$)] that is indistinguishable, within 2σ errors, from the trend defined by the bulk O-isotopic compositions of CM chondrites [$\delta^{17}\text{O} = 0.68(\pm 0.02) \times \delta^{18}\text{O} - 3.9(\pm 0.2)$; Fig. 3; Clayton and Mayeda, 1999]. Henceforth, we do not consider Paris when comparing the slope defined by our data with those reported in literature, but we include Paris to determine the temperature of carbonate precipitation. The general trend defined by Ca-carbonates has a slope of 0.66 (excluding Paris) or 0.71 (including Paris) that does not correspond to mass-dependent fractionation defined by a slope of 0.52 in a $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram due to mass differences between oxygen isotopes. This implies that carbonate O-isotopic compositions were set during alteration by progressive equilibration of a primitive $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid with ^{16}O -rich anhydrous minerals (Benedix et al., 2003; Clayton and Mayeda, 1999, 1984). This assertion is supported by the continuous trend observed between Ca-carbonates and the bulk O-isotopic compositions of CM chondrites (Fig. 3; Clayton and Mayeda, 1999).

In addition to the general Ca-carbonate trend, *in situ* analyses reveal additional oxygen isotopic variations within the different CMs that can be summarized as follows (Table S1): (i) a low variability around an average value (e.g., Pollen), (ii) an important dis-

person along a continuous trend (e.g., QUE 93005) and (iii) two distinct populations, each of them showing low O-isotopic variability (e.g., Murray). Our isotopic survey also reveals that no CM shows $\delta^{18}\text{O}$ variations in Ca-carbonates at constant $\Delta^{17}\text{O}$, even those defining a continuous trend with extreme oxygen isotopic variations (e.g., QUE 93005 with $\delta^{18}\text{O}$ ranging from 16.6 to 33.4‰; Table S1). These results support models in which Ca-carbonates could have recorded either a single continuous precipitation event or successive episodic precipitation events (Benedix et al., 2003; De Leuw et al., 2010). In such schemes, $^{17,18}\text{O}$ -rich Ca-carbonates correspond to early precipitates from primitive fluids that did not suffer significant O-isotopic exchanges with ^{16}O -rich anhydrous silicates (Benedix et al., 2003; Clayton and Mayeda, 1999; Lee et al., 2013; Tyra et al., 2016, 2012). Conversely, lighter isotopic compositions indicate that carbonates formed following significant alteration, and as the O-isotopic compositions of fluids converged toward the typical ^{16}O -rich values of anhydrous silicates. Both bulk and *in situ* data (Figs. 2 and 3) thus identify O-isotopic exchange between ^{16}O -rich silicates and $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid as the key process that controls the O-isotopic composition of the alteration fluids from which the Ca-carbonates precipitated.

4.2. Isotopic trends defined by the components of CM chondrites in the three-isotope plot

The formation temperature of Ca-carbonate in CM chondrites remains disputed, and proposed values have varied significantly over past decades. More generally, the sequence of formation of both carbonates and other secondary phases (e.g., serpentine, tochilinite) is poorly understood. Initially, the temperature of Ca-carbonate precipitation was estimated to be in the range 0–25 °C based on the O-isotopic equilibrium between Ca-carbonates and phyllosilicates in the Murchison meteorite (Clayton and Mayeda, 1984). Later measurements suggested instead that most Ca-carbonates in CM chondrites are not in isotopic equilibrium with co-existing phyllosilicates (Benedix et al., 2003). However, a few CM chondrites (i.e., Nogoya and Murchison; Baker et al., 2002; Benedix et al., 2003) present mass-dependent relationships between secondary phases that have been used to determine the alteration temperature. This approach led to contrasting results with alteration temperatures ranging from 0–20 °C (Benedix et al., 2003) to 80–120 °C (Baker et al., 2002). Finally, clumped-isotope thermometry of CO_2 (Δ^{47}) was applied to CM secondary phases, providing formation temperature estimates of 20–70 °C for Ca-carbonate precipitation (Guo and Eiler, 2007).

Our data do not fall on a mass-dependent line (i.e., slope 0.52). This confirms the lack of general oxygen isotopic equilibrium between Ca-carbonates and phyllosilicates in the matrix (Fig. 2a; Clayton and Mayeda, 1999), even for Nogoya contrary to previous results (slope 0.59; Fig. 2b; Benedix et al., 2003). Therefore, our results confirm that the difference in $\delta^{18}\text{O}$ between coexisting secondary phases cannot be used to estimate a hypothetical single alteration temperature of CM chondrites. On the other hand, considering the entire dataset, a continuous trend is observed between O-isotopic signatures of bulk CO-CM chondrites and Ca-carbonates (Figs. 3 and 4a), which implies that serpentines also broadly align along this trend as they represent the main component of CM chondrites (Brearley, 2006). Previous matrix measurements present $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ values along this trend, plotting in-between Ca-carbonates and bulk CO-CM chondrites (Figs. 2 and 4a; Clayton and Mayeda, 1999, 1984). Note that the data dispersion around this line will be discussed in details below (see sub-section 4.3), and may possibly be used to derive a relatively precise timing of phase precipitation.

O-isotopic compositions of CM water (hereafter CMW) have been determined either by isotopic mass balance calculations

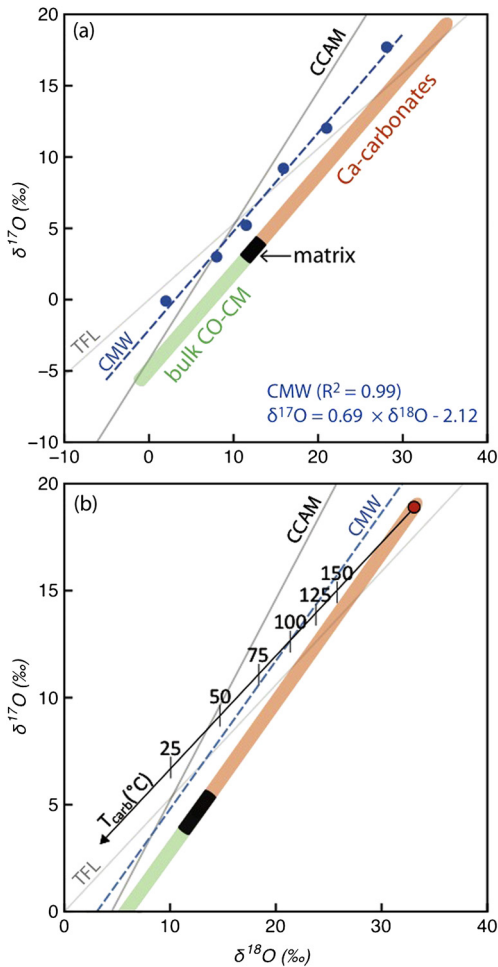


Fig. 4. (a) Oxygen three-isotope plot showing the general bulk-matrix-carbonate (BMC) trend observed between bulk CM-CO chondrites, (Clayton and Mayeda, 1999), matrix phyllosilicates (Clayton and Mayeda, 1984, 1999) and Ca-carbonates (this study). The CM Water line (CMW) corresponds to the trend defined by the O-isotopic compositions of CM alteration water as determined by isotopic mass balance calculations and/or direct measurements (Clayton and Mayeda, 1984, 1999; Baker et al., 2002; Guo and Eiler, 2007). Both trends are parallel allowing for the determination of the temperature of carbonate precipitation and serpentine formation (see text). (b) Close-up showing that a given carbonate located on the BMC (red point) can be connected to the O-isotopic composition of the fluid from which it precipitated (CMW line) by a mass-dependent relationship. The distance between both compositions ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$, see text) is directly related to temperature, allowing the temperature of carbonate precipitation to be determined. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and/or direct measurements (Baker et al., 2002; Clayton and Mayeda, 1999, 1984; Guo and Eiler, 2007). Compilation of all available data defines a line ($R^2 = 0.99$; Fig. 4a) with a slope of 0.69 that is indistinguishable, within error, from the bulk-matrix-carbonates trend (hereafter BMC; slope 0.66 ± 0.05), but has a different intercept (i.e., -2.12 for CMW vs. -4.7 for BMC; Fig. 4a). The meaning of this line is uncertain, but we will now explore the possibility that this line was formed by equilibration between two distinct reservoirs of water and silicates.

4.3. Average alteration temperature of CM chondrites and its variability

In the context of closed-system isotopic exchange between two distinct reservoirs, parallel trends in a three-isotope diagram, and the positions of the data points along them, can be interpreted in different ways, as summarized in Fig. 5 (Matsuhisa et al., 1979). At a constant temperature, but variable water/rock ratio or equilibra-

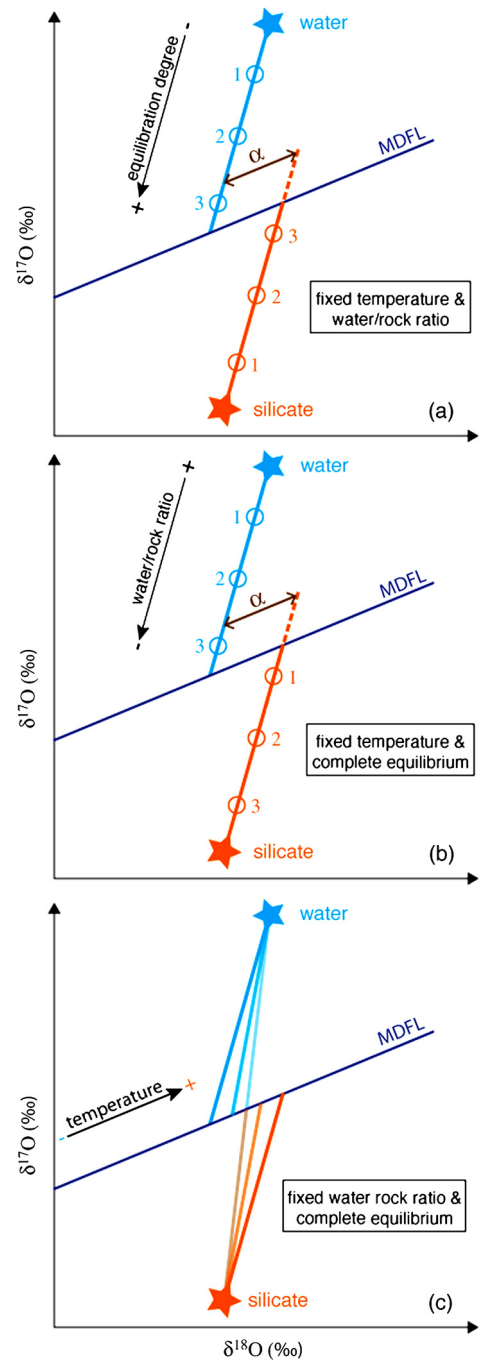


Fig. 5. Theoretical considerations on the oxygen isotopic equilibration between silicates and water. (a) At a fixed temperature and water/rock ratio, the isotopic evolution of the fluid and the silicate reservoirs follow parallel lines in a $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram as a function of the reaction advancement. The distance between the two lines corresponds to the equilibrium isotopic fractionation factor α . (b) At a fixed temperature and equilibration degree, the isotopic evolution of the fluid and the silicate reservoirs will follow parallel lines in a $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram as a function of the water/rock ratio. (c) Equilibration at varying temperature but fixed water/rock ratio and equilibrium degree will also generate parallel lines but with their respective distances decreasing with increasing equilibration temperature. MDFL corresponds to the mass-dependent fractionation line (i.e., slope 0.52).

tion degree, the isotopic evolution of the fluid and silicate reservoirs will follow parallel lines in a $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram, with the distance between the lines corresponding to the equilibrium isotopic fractionation factor α (Fig. 5a,b). As fractionation depends on temperature, if equilibration occurs at different temperatures but at a fixed water/rock ratio and equilibrium degree, a set of parallel

lines will be generated with their respective distances decreasing with increasing equilibration temperature (Fig. 5c). If formation temperature varies between samples, each couple of water and rock data will sit on their own parallel lines and the whole data set will not be seen as parallel straight lines anymore. That the BMC and the CMW trends are straight lines strongly suggests that a single temperature (or a very narrow temperature interval) was recorded by this large dataset. This also implies that we can use the distance between BMC and CMW to estimate the average formation temperatures of secondary phases, as the distance between both lines results from the mass-dependent isotopic fractionation occurring, at low temperature, between carbonates and water and between serpentine and water, respectively (Chacko et al., 2001; Kim and O'Neil, 1997; Matsuhisa et al., 1979). Hence, we first consider the distance between the BMC and CMW trends to obtain an average formation temperature of Ca-carbonates and serpentine. Monte Carlo simulations were then used to account for the statistical scattering of our data points around BMC. Finally, we subsequently address our individual measurements to obtain a range of formation temperatures for CM Ca-carbonates.

We assumed that a given phase x (either Ca-carbonate or serpentine) located on the BMC trend (Fig. 4a) formed from a fluid plotting along the CMW line (in other words, that the formation of the secondary phases occurs at equilibrium). Although such an assumption is valid for Ca-carbonates, it represents an approximation in the case of serpentines as they do not precipitate directly from the alteration fluids and could thus present partial isotopic equilibrium. Nonetheless, in the following, we assume complete oxygen isotopic equilibrium for both Ca-carbonates and serpentines. In this case, the O-isotopic compositions of water and the forming mineral are related by a mass-dependent relationship according to:

$$\delta^{17}\text{O}_x = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}_x + b \quad (1)$$

Hence, each measurement plotting on the BMC trend (phase x) is linked via a mass-dependent relationship to a fluid composition given by the intercept with the CMW line (Fig. 4b). This O-isotopic composition represents the fluid from which phase x formed, determined by:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2.12 + \delta^{17}\text{O}_x - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}_x}{0.69 - 0.52} \quad (2)$$

with 0.69 and 2.12 being the slope and intercept of the CMW line, respectively (Fig. 4a). Because the O-isotopic fractionations between carbonates and water and between serpentine and water are temperature-dependent (Chacko et al., 2001; Kim and O'Neil, 1997), the determination of the formation temperature of carbonates and serpentine can be fit according to a linear law:

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{carb-H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 69.93 - 0.14 \times T_{\text{carb}} \quad (3)$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{serp-H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{serp}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 52.86 - 0.11 \times T_{\text{serp}} \quad (4)$$

with the formation temperatures (K) of carbonate and serpentine being:

$$T_{\text{carb}}(\text{K}) = \frac{69.93 - \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}}{0.14} \quad (5)$$

$$T_{\text{serp}}(\text{K}) = \frac{52.86 - \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}}{0.11} \quad (6)$$

The errors on the average temperature of carbonate formation have been computed by propagation of the uncertainties on $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ following a Monte-Carlo method. In this method, random values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ are chosen assuming a normal distribution law for the statistical behavior of these parameters. For each pair of values, a formation temperature was then computed according to Eqn. (5). This random process was repeated 10^4 times.

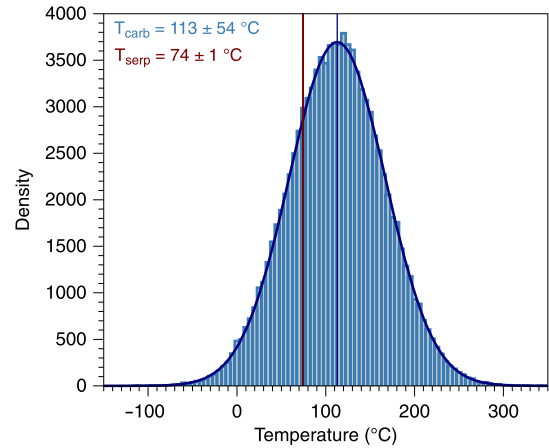


Fig. 6. Density distribution of the formation temperatures of carbonates (blue) and serpentines (red) determined by the Monte-Carlo method (see text for further detail). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

This procedure demonstrates that the formation temperatures of Ca-carbonates define normal distributions with an average formation temperature of 113 ± 54 °C (Fig. 6). Applying such a method to serpentine data, we determined its average formation temperature at around 75 °C with negligible error as the uncertainties associated with the matrix O-isotopic compositions are negligible (i.e., errors are smaller than the symbols; Clayton and Mayeda, 1999).

This approach gives an average temperature of carbonate precipitation by assuming that they all fall on the trend defined by the statistic regression calculated from our isotopic data. However, this first approach is too simplistic as our *in situ* carbonate oxygen isotopic compositions present significant dispersions on both sides of the carbonate trend (Fig. 3). Assuming that the CMW line represents the oxygen isotopic composition of the alteration fluids at the time of the Ca-carbonate precipitation, it is thus possible to determine their precipitation temperatures by connecting the O-isotopic compositions of individual Ca-carbonates to the CMW line according to the mass-dependent isotopic fractionation between carbonate and water (Eqn. (5); see example in Fig. 5a). The underlying assumption here is that the position of the CMW line did not change significantly over the course of the alteration history of the system, which will be discussed below. Application to this method to the carbonates reported in this study provides precipitation temperatures ranging from -50 to 275 °C with a typical error on temperature estimate of ± 44 °C (Fig. 7). The important variations in temperature are not related to the errors on the O-isotopic compositions of carbonates as they define a trend with $\text{MSWD} > 1$ (i.e., 3.3). Note that a temperature as low as -50 °C appears unrealistic but the important conclusion here is that a significant fraction of the carbonates measured in this study formed at higher temperatures than previously thought. In our sampled CM chondrites, 75% of the carbonates analyzed formed at temperatures higher than 50 °C. Moreover, 50% precipitated at temperatures > 100 °C (Fig. 7a). Our data also revealed a positive correlation between the average $\Delta^{17}\text{O}$ and the average temperature of carbonate precipitation per chondrite (Fig. 8). Such a correlation may seem counterintuitive as it is generally proposed that CM1 chondrites were altered at higher temperatures than CM2 chondrites (Zolensky et al., 1999). Our results suggest, instead, that all CM chondrites may have experienced high temperature alteration, (at temperature higher than previously thought), and that carbonate precipitation occurred at varying temperatures in the different CMs with CM1 and CM2.1 to CM2.3 having recorded a protracted alteration during the cooling of the parent body to lower temperatures than CM2.4 and higher petrographic grades (Fig. 7b). Such

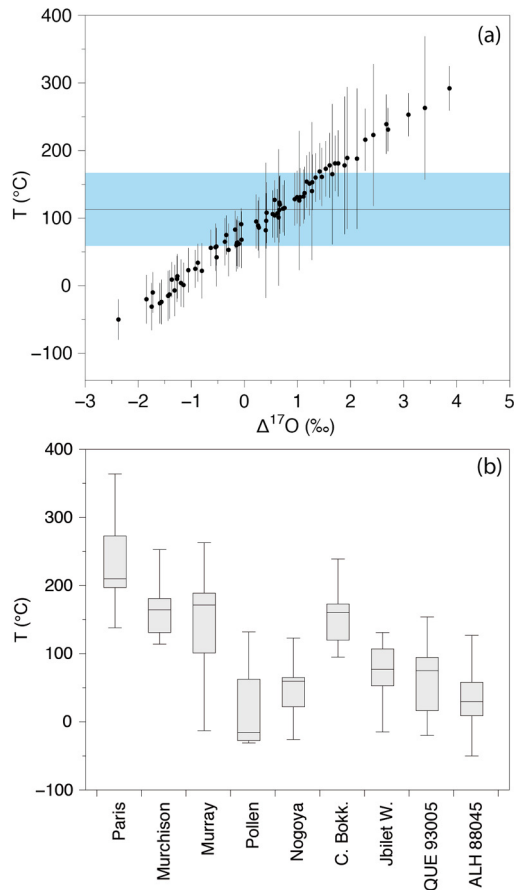


Fig. 7. (a) Temperature of carbonate precipitation as a function of the distance between the *in situ* data and the CMW trend. The temperature is calculated as detailed in Fig. 5 (see text for details). The blue areas correspond to the average temperature of carbonates formation and its associated error. (b) Box plots showing median, minimum, maximum, first and last quartile of temperatures computed for each meteorite analyzed during this study. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

a scheme is consistent with the $\Delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$ correlation (Fig. 9) showing that: (i) $^{17,18}\text{O}$ -rich Ca-carbonates correspond to early precipitates from primitive fluids that did not yet suffer significant O-isotopic exchanges with ^{16}O -rich anhydrous silicates and (ii) altered CM chondrites experienced longer water–rock isotopic exchange (Fig. 4). Together, these results thus suggest that O-isotopic exchange between $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid and ^{16}O -rich anhydrous silicate took place over a long period of time but that carbonate precipitation in each CM occurred during punctual events in a narrow range of temperatures or, in the case of heavily altered CMs, re-equilibrated over the cooling history of the parent body.

4.4. Constraints on the formation sequence of secondary phases of CM chondrites

The precipitation sequence of secondary phases during aqueous alteration of CM chondrites is rather unclear. Our *in situ* dataset can be used to tell whether carbonates or serpentines precipitated first. To do so, we first note that the main component of CM chondrites is serpentine. In this respect, the relative position of the BCM and CMW lines essentially reflects the formation temperature of these hydrous silicates. Second, a single O-isotopic composition for the silicate precursor has been proposed (Clayton and Mayeda, 1984). Even if the precise composition of the putative anhydrous solids of each CM may slightly vary, it is reasonable here to assume the single value proposed by Clayton and Mayeda (1984, 1999) as an anchor point (Fig. 4a). Within this framework, the lin-

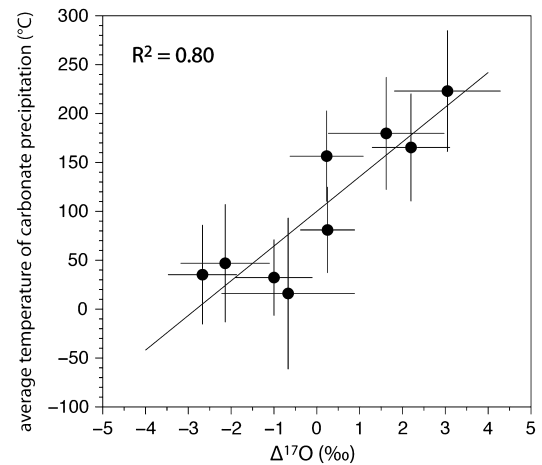


Fig. 8. Average $\Delta^{17}\text{O}$ of Ca-carbonates relative to the average temperature of carbonate precipitation. A general positive trend is observed suggesting that the more altered CMs experienced carbonate precipitation at lower temperature than the least altered CMs.

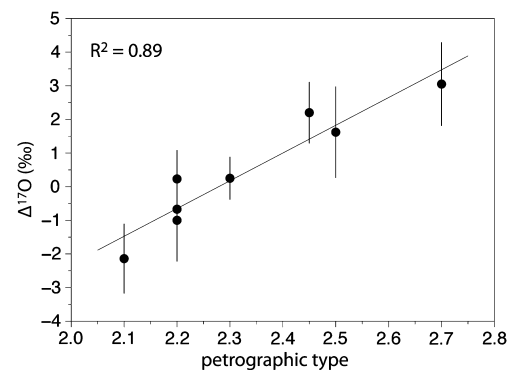


Fig. 9. Average $\Delta^{17}\text{O}$ of Ca-carbonates relative to the Rubin's degree of alteration of the CM chondrites (Rubin et al., 2007). A general positive trend is observed suggesting that the average $\Delta^{17}\text{O}$ could represent a valuable proxy of the degree of alteration. Jbilet Winselwan is classified as a CM 2.0–2.3.

ear regression joining the anhydrous silicate precursor, the bulk matrix, and carbonates will not necessarily be parallel to the CMW line if carbonates formed at a different temperature than the mineralogically dominant serpentine. For carbonates formed at high temperature (before serpentines), the line will intersect the CMW (Fig. 10a). This intersect will provide an estimate of the isotopic composition of the pristine heavy water reservoir (Fig. 10b). For carbonates formed or equilibrated at the same temperature (and time) as serpentines, the two lines will be parallel (Fig. 10a). Finally, for carbonates formed or equilibrated after the precipitation of serpentines, the CMW and BCM lines will diverge (Fig. 10a).

These three behaviors are indeed observed in our data set (Fig. 10). Carbonates from Paris and Murchison formed before serpentines (Fig. 10b). Carbonates from Murray and Cold Bokkeveld formed at the same time (or equilibrated at the same temperature) as serpentines (Fig. 10c). Finally, a significant fraction of carbonates from other samples formed after the precipitation of serpentines (or equilibrated with water at lower temperatures than serpentines; Fig. 10d). Our data therefore provide a fairly precise sequence of (re)precipitation of secondary phases. Finally, it is of note that, from our data, the isotopic composition of the heavy water that equilibrated with silicates of CM chondrites ($\delta^{18}\text{O} = 48\%$, $\delta^{17}\text{O} = 31\%$; Fig. 10b) is reasonably consistent with, yet slightly heavier than, the initial estimate proposed by Clayton and Mayeda (1984): ($\delta^{18}\text{O} = 30.3\%$, $\delta^{17}\text{O} = 20.2\%$). If confirmed, this would imply that the isotopic composition of carbonates from Murchison

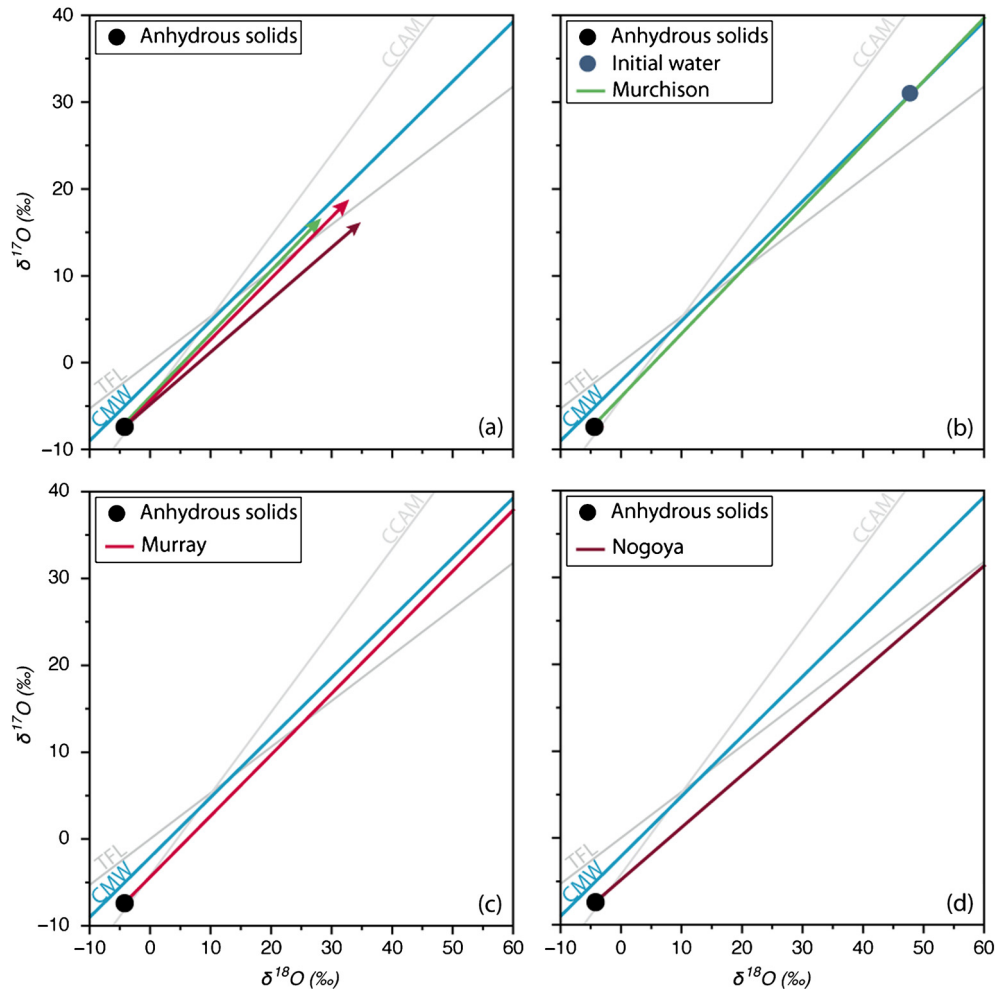


Fig. 10. Oxygen isotopic correlations calculated for Murchison, Murray and Nogoya using carbonate and serpentine data and the oxygen isotopic composition of anhydrous solids as an anchor point (black circle; Clayton and Mayeda, 1984). Three types of behaviors can be observed; oxygen isotopic correlations with slopes steeper (b), similar (c) or lower (d) than the one defined by the slope of the CMW line. The former enables determination of the oxygen isotopic composition of the initial CM water (blue circle). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(and Paris) directly recorded the isotopic composition of the water reservoir that altered CM chondrites.

4.5. Implications for the alteration conditions of CM chondrites and concluding remarks

Our data indicate that (i) the Ca-carbonate precipitation occurred at temperature higher than previously thought and (ii) their O-isotopic compositions are a direct proxy of the degree of O-isotopic exchange between ^{16}O -rich anhydrous silicates and the $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid. Our data also suggest that both CM1 and CM2 chondrites likely experienced high-temperature hydrothermal alteration. Such a conclusion is in line with the similar structures and chemical compositions of the insoluble organic matter (IOM) in both CM1 and CM2, which require a common temperature peak (assuming similar organic precursors) for both types of chondrites (Alexander and Cody, 2013; Kuga et al., 2015). Furthermore, our results demonstrate that most of Ca-carbonate precipitation likely predates the formation of serpentine (Figs. 6 and 10) consistent with recurring observations of Ca-carbonates pseudomorphosed by tochilinite–serpentine associations (Fujiya et al., 2015; Lee et al., 2013; Marrocchi et al., 2014). For the most altered CM's, a partial or total re-equilibration between carbonates and water may have occurred during cooling of the parent body below temperatures of serpentine formation, as recorded by our *in situ* measurements.

Such low-temperature equilibration may not be kinetically favored if the silicate precursor is crystalline. For instance, there is no evidence for O-isotopic exchange between quartz and water up to at least 170 °C, regardless of grain size (Clayton et al., 1972). We note, however, that the matrix of the least altered CM, Paris, is mainly composed of amorphous silicates (Leroux et al., 2015) that, relative to crystalline silicates, could have faster O-isotopic exchange rates with water. Moreover, the occurrence of tochilinite–cronstedtite intergrowths in Paris with euhedral shapes characteristic of silicates (Pignatelli et al., 2016) confirm that water–mineral interactions also occurred during the alteration of CM matrices. These observations strengthen the conclusion that Ca-carbonates precipitated at high temperature from alteration fluids with varying O-isotopic compositions. In contrast, serpentine did not precipitate directly from the fluid, but resulted from protracted interaction between water and amorphous (Le Guillou et al., 2015; Leroux et al., 2015) and/or crystalline silicates (Pignatelli et al., 2016). Hence, the lower formation temperature determined for serpentine relative to Ca-carbonates (Fig. 7) likely reflects the thermal evolution of the CM parent body during the course of alteration. In this framework, the different degrees of alteration by which CM chondrites are characterized (Fig. 4) are related to (i) different durations of fluid alteration and/or (ii) heterogeneous concentrations of water ice grains within the CM parent bodies.

Acknowledgements

Johan Villeneuve is thanked for helpful scientific discussions. Nordine Bouden is thanked for his assistance with isotopic measurements. This work was funded by l'Agence Nationale de la Recherche grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). This is SAPINS contribution #05.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.055>.

References

- Alexander, C.M.O.d', Cody, G.D., 2013. Did CM and CI chondrites get hotter than we think? The view from Tagish Lake. In: 76th Meteoritics and Planetary Science. Abstract #5047.
- Alexander, C.M.O.d', Bowden, R., Fogel, M.L., Howard, K.T., 2015. Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 50, 810–833.
- Baker, L., Franchi, I.A., Wright, I.P., Pillinger, C.T., 2002. The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake: its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 37, 977–985.
- Benedix, G.K., Leshin, L.A., Farquhar, J., Jackson, T., Thiemens, M.H., 2003. Carbonates in CM2 chondrites: constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1577–1588.
- Bourot-Denise, M., Zanda, B., Marrocchi, Y., Greenwood, R.C., Pont, S., Hewins, R.H., Franchi, I.A., Cornen, G., 2010. Paris: the slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs. In: 41st Lunar and Planetary Science Conference.
- Brearley, A.J., 2006. The action of water. In: Lauretta, D.S., McSween, H.Y. (Eds.), *Meteorites and Early Solar System II*. Arizona University Press, pp. 587–624.
- Browning, L.B., McSween, H.Y., Zolensky, M., 1996. Correlated effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2621–2633.
- Burton, A.S., Glavin, D.P., Elsila, J.E., Dworkin, J.P., Jenniskens, P., Yin, Q.-Z., 2014. The amino acid composition of the Sutter's Mill CM2 carbonaceous chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 2074–2086.
- Chacko, T., Cole, D.R., Horita, J., 2001. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. In: Cole, D., et al. (Eds.), *Stable Isotope Geochemistry, Reviews of Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 1–81.
- Ciesla, F.J., 2003. A Nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* 299, 549–552.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1984. The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 151–161.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2089–2104.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K., 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* 77, 3057–3067.
- De Leuw, S., Rubin, A.E., Wasson, J.T., 2010. Carbonates in CM chondrites: complex formation histories and comparison to carbonates in CI chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 513–530.
- Ehrenfreund, P., Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 2001. The photostability of amino acids in space. *Astrophys. J.* 550, L95–L99.
- Fujiya, W., Sugiura, N., Marrocchi, Y., Takahata, N., Hoppe, P., Shirai, K., Sano, Y., Hiyagon, H., 2015. Comprehensive study of carbon and oxygen isotopic compositions, trace element abundances, and cathodoluminescence intensities of calcite in the Murchison CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 161, 101–117.
- Gounelle, M., Engrand, C., Maurette, M., Kurat, G., McKeegan, K.D., Brandstätter, F., 2005. Small Antarctic micrometeorites: a mineralogical and in situ oxygen study. *Meteorit. Planet. Sci.* 40, 917–932.
- Guo, W., Eiler, J.M., 2007. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5565–5575.
- Hewins, R.H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R.C., Franchi, I.A., Pont, S., Lorand, J.P., Courmède, C., Gattacceca, J., Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y., Marty, B., 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 190–222.
- Horstmann, M., Vollmer, C., Barth, M.I.F., Chaussidon, M., Gurenko, A., Bischoff, A., 2014. Tracking aqueous alteration of CM chondrites – insights from in situ oxygen isotope measurements of calcite. In: *Lunar and Planetary Science Conference*. Abstract #1761.
- Johnson, C.A., Prinz, M., 1993. Carbonate compositions in CM and CI chondrites and implications for aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2843–2852.
- Kim, S.T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3461–3475.
- Kuga, M., Marty, B., Marrocchi, Y., Tissandier, L., 2015. Synthesis of refractory organic matter in the ionized gas phase of the Solar Nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 7129–7134.
- Le Guillou, C., Dohmen, R., Rogalla, D., Müller, T., Vollmer, C., Becker, H.-W., 2015. New experimental approach to study aqueous alteration of amorphous silicates at low reaction rates. *Chem. Geol.* 412, 179–192.
- Le Guillou, C., Rouzaud, J.-N., Bonal, L., Quirico, E., Derenne, S., Remusat, L., 2012. High resolution TEM of chondritic carbonaceous matter: metamorphic evolution and heterogeneity. *Meteorit. Planet. Sci.* 47, 345–362.
- Lee, M.R., Lindgren, P., Sofe, M.R., 2014. Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: high fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 144, 126–156.
- Lee, M.R., Sofe, M.R., Lindgren, P., Starkey, N.A., Franchi, I.A., 2013. The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 452–466.
- Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B., Hewins, R.H., 2015. GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 170, 1–19.
- Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F., Kearsley, A.T., 2014. The Paris CM chondrite: secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 1232–1249.
- Marty, B., Avicé, G., Sano, Y., Altwegg, K., Balsiger, H., Hässig, M., Morbidelli, A., Mousis, O., Rubin, M., 2016. Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission. *Earth Planet. Sci. Lett.* 441, 91–102.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R., Clayton, R.N., 1979. Oxygen isotopic fractionation in the system quartz–albite–anorthite–water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1131–1140.
- Pignatelli, I., Marrocchi, Y., Vacher, L.G., Delon, R., Gounelle, M., 2016. Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 785–805.
- Rivkin, A.S., Howell, E.S., Vilas, F., Lebofsky, L.A., 2002. Hydrated minerals on asteroids: the astronomical record. In: Bottke, W., Cellino, A., Paolicchi, P., Binzel, R.P. (Eds.), *Asteroids III*. Arizona University Press, pp. 235–253.
- Rollion-Bard, C., Marin-Carbone, J., 2011. Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 1285–1289.
- Rubin, A.E., 2015. An American on Paris: extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* 50, 1595–1612.
- Rubin, A.E., Trigo-Rodríguez, J.M., Huber, H., Wasson, J.T., 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2361–2382.
- Tyra, M., Brearley, A., Guan, Y., 2016. Episodic carbonate precipitation in the CM chondrite ALH 84049: an ion microprobe analysis of O and C isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 195–207.
- Tyra, M.A., Farquhar, J., Guan, Y., Leshin, L.A., 2012. An oxygen isotope dichotomy in CM2 chondritic carbonates: a SIMS approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 383–395.
- Vacher, L.G., Marrocchi, Y., Verdier-Paoletti, M.J., Villeneuve, J., Gounelle, M., 2016. Inward radial mixing of interstellar water in the solar protoplanetary disk. *Astrophys. J. Lett.* 827, 1–6.
- Zolensky, M.E., Bodnar, R.J., Gibson, E.K.J., Niyquist, L.E., Resse, Y., Shih, C.Y., Wiesman, H., 1999. Asteroidal water within fluid inclusion-bearing halite in an H5 chondrite, Monahans. *Science* 285, 1377–1379.
- Zolensky, M.E., Mittlefehldt, D.W., Lipshutz, M.E., Wang, M., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Grady, M.M., Pillinger, C.T., Barber, D., 1997. CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5099–5115.

Etude du lien co-génétique entre altération hydrothermale et bréchification : la chondrite de Boriskino

Cette partie aborde le lien entre le processus de bréchification et l'altération hydrothermale dans les chondrites de type CM. L'étude présentée ici porte exclusivement sur la brèche de Boriskino. Cette chondrite CM est constituée de nombreux clastes centimétriques avec des degrés d'altération différents (Cf Figure 10.1). Sa nature bréchique ainsi que les différentes histoires géologiques de ses clastes font d'elle l'objet idéal pour cette étude.

Ce projet a donné lieu à l'écriture d'un article soumis à la revue *Meteoritics & Planetary Science* (MAPS).

10.1 Résumé

10.1.1 Problématique

Les chondrites carbonées de type CM sont reconnues comme étant des brèches, c'est-à-dire des météorites constituées de plusieurs clastes pouvant provenir de différents corps-parents. Cette particularité témoigne des événements d'impacts intervenant dans la ceinture principale d'astéroïdes. Les fragments juxtaposés les uns aux autres présentent parfois d'importantes différences texturales et/ou chimiques, attestant de leurs provenances de plusieurs corps-parents. En témoigne, par exemple, les clastes de CM dans des howardites ([Bischoff et al., 2006](#)). Dans ce cas, leur proximité dans un même échantillon offre l'opportunité de pouvoir étudier plusieurs corps-parents simultanément, et éventuellement de retracer une histoire collisionnelle. Dans les CM il n'est pas rare d'observer plusieurs clastes chimiquement proches mais avec des degrés de métamorphisme thermique ou d'altération hydrothermale variables. Il est alors difficile de déterminer si ces variations sont dues à des origines depuis des corps-parents différents ([Metzler et al., 1992](#); [Metzler, 2004](#)) ou à

des processus secondaires intervenants dans des micro-environnements aux conditions géochimiques variables dans un même astéroïde (Brearley, 2006b; Bland et al., 2009).

De plus, retracer l'histoire de l'altération des différents clastes est complexe. Il est donc difficile de déterminer l'évènement à l'origine du processus d'altération, et ainsi contraindre si celle-ci précède ou suit la bréchification. D'autre part, la nature bréchique des CM est souvent négligée dans les études; principalement dans l'attribution de leur type pétrographique où elles sont alors considérées comme des météorites homogènes constituées d'un seul claste plutôt que comme des "patch-works" de fragments aux histoires diverses.



FIGURE 10.1 – Photographie optique d'un fragment de la CM de Boriskino. Les clastes centimétriques présentent des frontières nettes et des teintes permettant de les distinguer.

Crédits : L. D. Bayle - les Cahiers du "le Règne Minéral"

Les types pétrographiques permettent d'appréhender aisément l'évolution de l'altération hydrothermale. Cependant, cette facilité se fait au détriment d'un autre aspect de l'histoire des météorites. Caractériser les clastes des CM individuellement peut permettre de mieux comprendre le processus de bréchification et ses implications, mais également de déterminer le facteur contrôlant la diversité des intensités d'altération qu'ils présentent.

C'est dans cette optique que nous avons choisi d'étudier la CM de Boriskino. Cette météorite est tombée en 1930 en ex-U.R.S.S près du village de Staroe Borsikino (Mason, 1963). Elle a par la suite été classée en tant que chondrite de type CM2 (Wasson, 1974). Elle se distingue des autres CM par ses nombreux clastes présentant des textures et minéraux caractéristiques de certains types pétrographiques décrits par Rubin et al. (2007) (Cf Figure 10.1). Notre objectif a été de caractériser les clastes de cette chondrite individuellement afin de déterminer leur degré d'altération et le

paramètre à leur origine. D'autre part, contraindre l'histoire géologique individuelle des clastes devaient également permettre de déterminer une chronologie relative des évènements de bréchification et d'altération.

10.1.2 Protocole

Deux sections épaisses de la chondrite ont été fournies par le Muséum National d'Histoire Naturelle. Les analyses pétrographiques ont été menées sur des cartes optiques, BSE et élémentaires qui ont permis la distinction des lithologies. La caractérisation des clastes repose sur des observations texturales et chimiques de leurs constituants (TCI, carbonates, sulfures, matrices), ainsi que leurs abondances modales dans chacun des clastes.

La composition isotopique en oxygène de la section a été déterminée à partir de deux aliquots de la chondrite par fluorination laser au CEREGE. Des analyses des isotopes de l'oxygène ont été conduites sur les carbonates des deux sections à l'aide d'une SIMS 1280HR du CRPG. D'autres analyses complémentaires de ce type ont été menées par Lionel G. Vacher sur des carbonates de deux autres sections avec ce même instrument. Ces deux autres sections n'ont pu être étudiées en détail et leur caractérisation pétrographique n'a donc pu être conduite.

10.1.3 Résultats et discussion

10.1.3.a Intensité d'altération des différentes lithologies

Les analyses pétrographiques de Boriskino ont permis l'identification de 6 différentes lithologies réparties identiquement les unes par rapport aux autres dans les deux sections étudiées en détail. Cinq des six lithologies ont les attributs texturaux et minéralogiques caractéristiques des chondrites de type CM2. Cependant, les compositions chimiques des TCI (Intrications de Tochilinite et Cronstedtite) couplées aux abondances modales de leurs constituants ne suffisent pas pour déterminer précisément leur type pétrographique dans l'échelle de [Rubin et al. \(2007\)](#). En revanche, la lithologie centrale se démarque par un état d'altération plus avancé assimilable à un type CM1. En témoigne l'absence de minéraux anhydres, la présence de dolomites comme l'unique type de carbonate et la morphologie aciculaire des sulfures observée jusqu'à présent uniquement dans des clastes CM1 ou CI (*e.g.*, [Zolensky et al. \(1997\)](#); [Lindgren et al. \(2013\)](#)).

10.1.3.b Facteur contrôlant l'altération : Température *vs.* W/R ratio

Les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium suivent une tendance identique à celle décrite dans le chapitre 9, ceci indépendamment de leur lithologie hôte. Retrouver cette tendance dans chacun des clastes implique que les carbonates ont précipité à partir de fluides ayant suivi la même évolution isotopique

et connu des gammes de températures similaires. Deux hypothèses peuvent expliquer une origine des lithologies cohérente avec ces contraintes : (i) à partir d'un même corps-parent où les conditions géochimiques varient peu spatialement (ii) à partir de plusieurs corps-parents aux histoires géologiques différentes mais formés des mêmes phases anhydres et glaces provenant de deux réservoirs isotopiques distincts et homogènes.

D'autre part, retrouver cette tendance dans les carbonates de Boriskino signifie que la méthode de détermination de leurs températures de précipitation du chapitre 9 peut s'appliquer ici. À ceci s'ajoute que les dolomites suivent la même tendance, et qu'en conséquence, la même procédure peut être suivie pour ces minéraux ; ceci à conditions d'adapter l'équation en utilisant le coefficient de fractionnement adéquat : dolomite-eau (Horita, 2014). Ainsi, nous avons pu déterminer des températures de précipitation entre $-13,9 \pm 22,4$ °C (2σ) et $164,2 \pm 18,6$ °C pour les carbonates de calcium et $32,8 \pm 16,1$ °C et $166,5 \pm 47,3$ °C pour les dolomites. Ces résultats ne révèlent aucune distinction en température entre les différentes lithologies. De plus, la formation des carbonates des lithologies CM2 (carbonates de calcium) et des lithologies CM1 (dolomites) dans des gammes de températures similaires suggèrent que les conditions de température ne sont pas le facteur déterminant du degré d'altération.

Pour autant, les rapports *Water/Rock* calculés ne permettent pas non plus d'identifier la quantité de glace initiale comme étant le facteur contrôlant l'intensité de l'altération. En effet, suivant le calcul de Clayton et Mayeda (1999) le W/R ratio de la lithologie CM1 est estimé à 0,75 contre 0,45 pour les CM2 dominant la chondrite. La différence entre les deux lithologies est cohérente avec leur degré d'altération respectif. En revanche, nous ne pouvons affirmer que le faible écart en W/R ratio entre les deux types de lithologies soit suffisant pour attester de leurs différences texturales et minéralogiques. Ainsi, il nous est impossible d'accorder plus d'influence dans la progression du processus d'altération à la température ou à la quantité de glace initiale accrétée. Un facteur non considéré ici est le temps. En effet, il est possible qu'une durée d'exposition de la roche au fluide variable puisse expliquer ces différences texturales et minéralogiques.

10.1.3.c Chronologie relative des événements

Si l'identification du facteur contrôlant le degré d'altération ne peut être affirmée, des observations permettent en revanche de dresser une chronologie relative des événements à l'origine de l'aspect hétéroclite de cette chondrite. En effet, l'étude des contacts entre les lithologies révèlent que les phyllosilicates et TCI formés lors de l'altération ont été foliés pendant la formation du corps final. D'autre part, les distinctions nettes entre les clastes suggèrent que les fluides ne se sont pas propagés d'un claste à l'autre, ce qui aurait enclenché des réactions de dissolution-précipitation rendant les frontières moins discernables. Enfin, plusieurs fractures peuvent être observées traversant différents clastes. Cependant, aucun minéral secondaire n'a été

observé cimentant ces fractures, pas plus que des veines de carbonates dans les cartes élémentaires. Si la formation de ces fractures était survenue avant l'altération sur le corps final, alors elles auraient facilité la circulation des fluides, et des minéraux secondaires y auraient précipité. L'absence de tels minéraux est un fort argument en faveur d'une altération précédant la bréchification.

10.1.4 Historique de l'étude

Boriskino est une météorite tombée il y a plusieurs décennies et disponible en quantité raisonnable (la masse ramassée étant de 1.34 kg). Cependant, malgré sa nature particulière pour une CM, elle demeure une météorite très peu étudiée et mal définie. Dans ce contexte, l'objectif initial consistait en une étude pétrographique détaillée de la chondrite afin de déterminer son type pétrographique suivant la méthodologie de [Rubin et al. \(2007\)](#).

Lorsque l'étude reprit, une session SIMS avait déjà permise de mesurer les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de la seule section alors à ma disposition. La méthode du chapitre 9 étant déjà développée les températures de précipitation des carbonates avaient été calculées et affichaient un lien avec la localisation des carbonates dans la section. En effet, les carbonates avec de hautes températures de précipitation (~ 300 °C) se trouvaient tous dans une région appauvrie en soufre d'après la carte élémentaire de la bande $K\alpha$ de l'élément (Cf. Figure 10.2).

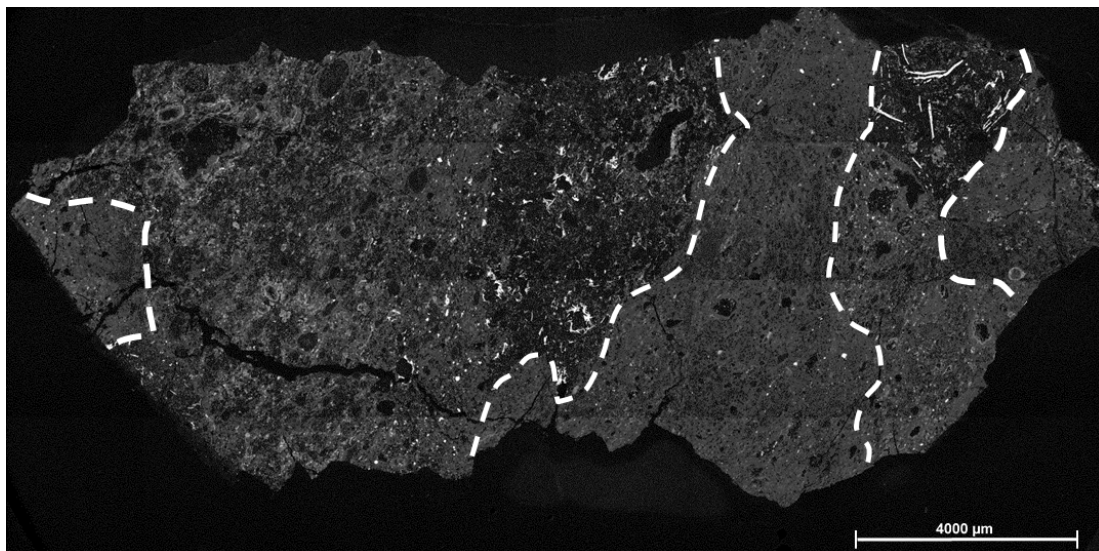


FIGURE 10.2 – Carte X de la bande $K\alpha$ du soufre de la section 3788-2 de Boriskino. Les pointillés délimitent les régions appauvries en soufre.

Cependant, les mesures de la matrice dans ces régions ne révélèrent aucun appauvrissement apparent en soufre relativement aux autres régions, il est probable que seulement les sulfures soient moins abondants. De plus, après vérification, des anomalies dans les compositions isotopiques en oxygène des carbonates ont amené à conclure à un défaut d'un électromultiplicateur survenant à la fin de la session SIMS,

c'est-à-dire lors des mesures sur cette météorite. Ces mesures furent donc écartées par la suite.

Entre temps une nouvelle section m'avait été fournie par le Muséum sur laquelle les mêmes analyses avaient pu être menées. Par la suite, une collaboration avec Lionel G. Vacher (coauteur) a permis d'accéder aux compositions isotopiques en oxygène des carbonates de deux autres sections.

Avant d'en arriver à son état actuel, la réflexion de l'article se concentrait encore sur la description pétrographique de la section mais mettait en évidence la complexité des chondrites de type CM. Soulignant que leur nature bréchique, parfois importante comme ici avec Boriskino, nous impose d'éviter autant que possible de les considérer comme une seule lithologie homogène. L'interprétation des types pétrographiques étant alors à considérer avec précaution. De plus, les analyses sur les TCI mettent en évidence que leur composition chimique ne peut être considérée comme un traceur fiable de l'intensité de l'altération en raison de la complexité structurale du minéral qui ne permet pas la détermination de composition chimique précise globale à partir d'une microsonde électronique.

Finalement, la détermination des températures de précipitation des carbonates et l'étude des contacts entre les lithologies a été favorisée pour les raisons développées précédemment et dans l'article à suivre.

10.1.5 Hypothèses et perspectives

Les hypothèses impliquées dans l'estimation des températures de précipitation des carbonates sont les mêmes que celles exposées dans le chapitre 9.

La détermination des rapports Eau/Roche (W/R) des lithologies CM1 et CM2 dépend également de plusieurs hypothèses. La formule de [Clayton et Mayeda \(1999\)](#) repose sur de nombreux paramètres : (i) la composition isotopique en oxygène du fluide initiale extraite de [Clayton et Mayeda \(1984\)](#) (ii) celle de la roche initiale supposée assimilable à celle des minéraux anhydres mesurée par [Clayton et Mayeda \(1984\)](#) (iii) le pourcentage de roche altérée dans les lithologies, fixé à 1 pour la CM1 et à celui de Mighei pour la CM2, le MAI de Boriskino et de cette chondrite étant proche ([Browning et al., 1996](#)) (iv) et la composition isotopique en oxygène des serpentines ainsi que le fractionnement associé estimés à partir de la CMW et de leur température de formation d'environ 70°C ([Verdier-Paoletti et al., 2017](#)).

Une autre estimation des rapports Eau/Roche a été menée à partir de la formule exposée par [Young et al. \(1999\)](#). Cette méthodologie dépend des compositions isotopiques en oxygène de roche totale finale des lithologies de la chondrite. La lithologie CM1 n'ayant pas été isolée du reste de la section aucune composition isotopique globale n'est disponible. Nous avons donc assimilé sa valeur à celle de la moyenne des compositions isotopiques en oxygène *bulk* des CM1 de [King et al. \(2017\)](#). Cependant, ce calcul donna des résultats incohérents, avec un W/R de 0,23 pour la lithologie CM1 contre 0,30 pour les CM2. Cette formule est très dépendante des

mesures de roche totale. Cependant, dans le cas de Boriskino il est impossible d'estimer indépendamment la composition isotopique en oxygène des lithologies CM1 et CM2. Il est probable que la valeur mesurée et considérée comme étant CM2 soit biaisée par la présence d'une lithologie CM1 dans une fraction non estimable. Ce qui pourrait conduire à ces résultats contre-intuitifs.

Il est intéressant d'observer qu'une fois de plus les carbonates de calcium se répartissent en deux populations isotopiques distinctes, et ce dans chaque lithologie à l'exception d'une (CM1). De nouveau la formation des carbonates semble donc s'être produite lors de deux évènements distincts. D'autre part, la formation des carbonates des deux populations a eu lieu dans des conditions de température comparables.

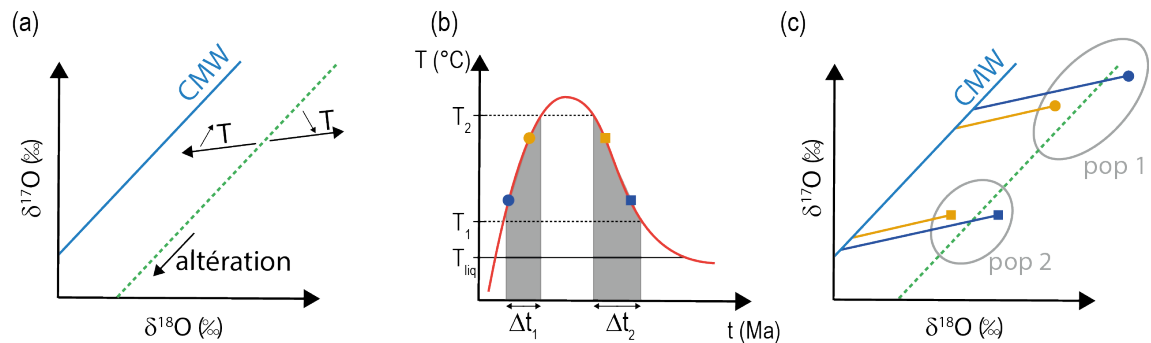


FIGURE 10.3 – (a) Résumé schématique des tendances observables dans les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de Boriskino. La droite verte représente la tendance globale décrite par les carbonates. La progression de l'interaction du fluide avec la roche conduit à la précipitation de carbonates avec des compositions en oxygène de plus en plus légères. La diminution de la température induit des fractionnements plus importants et inversement. (b) Hypothétique histoire thermique dans un astéroïde carboné. Les températures T_1 et T_2 délimitent la gamme des températures de précipitation observées. Δt_1 et Δt_2 sont les périodes de précipitation des carbonates. Les figurés représentent des carbonates précipitant entre les températures T_1 et T_2 aux deux périodes Δt_1 et Δt_2 . T_{liq} indique la température de fusion des glaces. (c) Représentation des compositions isotopiques relatives des carbonates précipitant aux périodes Δt_1 et Δt_2 . Les carbonates se formant aux mêmes températures subissent le même fractionnement isotopique. Leur position le long de la tendance générale dépend du degré d'équilibration entre le fluide et la roche.

L'existence d'une population isotopique plus légère que la première s'explique par une précipitation à partir d'un fluide plus riche en oxygène-16 et qui a donc d'avantage interagi avec la roche. Considérant la formation de ces deux populations de carbonates dans des gammes de températures similaires, cela implique que leur précipitation a eu lieu lors de la hausse puis de la décroissance des températures respectivement (Cf. Figure 10.3-b).

Le fait que la première population s'étale sur des valeurs $\delta^{17,18}\text{O}$ plus grande que la seconde peut être la conséquence d'une évolution isotopique du fluide plus rapide durant le premier évènement de précipitation, ou d'une durée plus courte du second évènement ne permettant pas un suivi de l'évolution du fluide le long d'une plus grande gamme de compositions isotopiques en oxygène.

10.1.6 Place de l'étude dans la globalité de la thèse

Les chondrites CM ont des histoires complexes qui rendent leur caractérisation parfois difficile. Elles sont visiblement le résultat de plusieurs processus intervenant dans des ordres encore incertain et pouvant être liés les uns aux autres. Nous avons ici essayé de contraindre cette histoire et notamment les processus à l'origine de l'altération.

Dans le cas de la chondrite de Boriskino, les observations pétrographiques ont mis en évidence que la bréchification survient après l'altération. L'étude des textures des minéraux et des compositions isotopiques en oxygène des carbonates dans les différents clastes n'ont en revanche pas permis de déterminer l'origine de ces clastes. Cependant, l'utilisation de la méthode développée dans le chapitre 9 suggère que la température n'est pas le facteur déterminant du degré d'altération et qu'un autre paramètre plus influent doit être mis en évidence. La quantité de glace initiale pourrait être ce facteur. Néanmoins, bien que reposant sur de nombreuses hypothèses, les estimations des rapports Eau/Roche des différentes lithologies ne permettent pas de l'affirmer dans cette étude.

Dater les âges des carbonates dans des chondrites de type CM avec différents degrés d'altération permettrait de tester l'hypothèse de la durée du processus. Cette question est développée dans le projet suivant.

10.2 Article : Soumis à MAPS

1 **Testing the genetic relationship between fluid alteration and brecciation in CM chondrites**

2

3 Maximilien J. Verdier-Paoletti¹, Lionel G. Vacher², Yves Marrocchi², Jérôme Gattacceca³,
4 Andrey Gurenko², Corinne Sonzogni³ & Matthieu Gounelle^{1,4}

5

6 ¹IMPMC, MNHN, UPMC, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

7 ²CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre les Nancy, F-54501, France

8 ³CNRS, Aix-Marseille Univ, IRD, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France

9 ⁴Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 bd. Saint-Michel, 75005 Paris,

10

11 *corresponding author: maverdier@mnhn.fr

12

13 **Keywords:** chondrites, aqueous alteration, brecciation, impacts

14

15

16

1 **Abstract**

2 Boriskino is a poorly studied CM chondrite with numerous mm-sized clasts exhibiting sharp
3 boundaries. The texture and minerals within these clasts attest of diverse geological histories
4 with various degrees of aqueous alteration. We conducted a petrographic, chemical and isotopic
5 study on each clast of the breccia in order to investigate the eventual existence of a genetic link
6 between brecciation and aqueous alteration and to determine the controlling parameter of the
7 extent of alteration. Most of the chondrite is dominated by CM2 clasts for which no specific
8 petrographic type could be determined based on the chemical compositions of TCIs and modal
9 abundances of constituents. One region stands out and is identified as a CM1 lithology owing to
10 its lack of anhydrous minerals and the overall abundance of dolomite-like carbonates and acicular
11 iron sulfides within it. The sharp boundaries between the clasts ease their identification. Looking
12 at those contacts we observe that secondary phases as phyllosilicates and TCIs close to the
13 boundaries between clasts exhibit foliation features attesting of the occurrence of brecciation
14 after their formation, and therefore aqueous alteration.

15 We measured the O-isotopic composition of Ca-carbonates and dolomite-like carbonates in each
16 lithology. Our data define a discontinuous trend that is similar to the one in [Verdier-Paoletti
17 et al. (2017)], therefore enabling the retrieving of their precipitation temperatures following their
18 methodology. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ values of those carbonates yield similar ranges of precipitation
19 temperatures independently of their host lithology, with a global range spanning from $-13.9\pm$
20 22.4°C (2σ) to $166.5\pm 47.3^\circ\text{C}$. This precludes temperature to account for the textural and
21 mineralogical differences observed between the CM1 and CM2 lithologies of Boriskino. Instead
22 we suggest that the different initial W/R ratio of 0.75 and 0.45 estimated for the CM1 and CM2
23 clasts respectively can be the dominant factor of the extent of aqueous alteration. Although we

1 cannot certify that the small differences between the two regions can account for the observed
2 textural diversities. Based on these estimations of temperature and W/R ratios, we suggest that
3 those clasts can originate from a single parent-body if the accretion of ice was heterogeneous.
4 This would lead to the existence of multiple micro-environments with specific geochemical
5 conditions accounting for the various extent of aqueous alteration observed.

6 **1- Introduction**

7
8 Mighei-like meteorites (CM) are carbonaceous chondrites of primary importance as they
9 represent 25% of the carbonaceous chondrite falls. Their infrared spectra link them to remnants
10 of the early solar system that are primitive C-complex and C asteroids [Burbine (2014)] that
11 make CM chondrites a valuable source of information to decipher the conditions that prevailed in
12 the early Solar System. CM-like matter also represent a significant fraction of exogenic clasts
13 discovered in other groups of meteorites, thus suggesting that their parent-body(ies) are
14 widespread in the asteroid-belt [Zolensky et al. (1997), Gounelle et al. (2005), Bischoff et al.
15 (2006), Briani et al. (2012)]. According to bulk measurements of solar-wind noble gases and the
16 nature of their matrix, CM chondrites are thought to represent regolith breccia formed at the near
17 surface of asteroids [Greenwood et al. (1993), Bischoff et al. (2006)]. Although CM chondrites
18 are categorized as lightly shocked [Scott et al. (1992)], chondrules, isolated anhydrous minerals,
19 and matrix phyllosilicates often display foliation features consistent with multiple hypervelocity
20 impacts [Rubin (2012), Lindgren et al. (2015), Hanna et al. (2015)]. CMs are thus valuable
21 witnesses of the post-accretion evolution of asteroids and enable regolith gardening to be studied
22 in detail.

1 CM chondrites are characterized by complex assemblages of high-temperature
2 constituents (chondrules, AOAs, Fe-Ni metal beads and rare CAIs) most likely formed in the
3 solar accretion disk and secondary minerals (*e.g.*, oxides, sulfides, phyllosilicates, carbonates)
4 formed during subsequent oxidation events. The latter represent the predominant fraction of the
5 fine-grained material cementing the rock. Those hydrous phases are mostly considered to be the
6 outcomes of multiple aqueous alteration events that occurred in the CM asteroidal parent-
7 body(ies) (*e.g.*[McSween (1979b), Tomeoka & Buseck (1985), Benedix et al. (2003)]). However,
8 some authors suggested that hydration could have taken place on a previous uncompact parent-
9 body [Metzler et al. (1992)], while others claim that a little fraction of the phyllosilicates might
10 have formed in the protoplanetary disk [Ciesla et al. (2003)]. The preaccretionary alteration
11 model is based on the textural relationships between fine-grained rims and chondrules [Metzler
12 et al. (1992), Bischoff et al. (2006)], which were interpreted as evidence of rim accretion onto
13 chondrules during the evolution of the protoplanetary disk. In addition, several observations were
14 also interpreted as supporting the preaccretionary model: (i) the occurrence of disequilibrium
15 mineral assemblages such as unaltered chondrule glasses in direct contact with hydrated rim
16 materials [Metzler et al. (1992)] and (ii) the presence of fine-grained rims with primordial noble
17 gas enrichments [Nakamura et al. (1999)]. However, CM chondrite alteration is quite variable in
18 extent [Browning et al. (1996)], yet their bulk compositions are homogeneous. This suggests that
19 alteration was essentially isochemical [Brearley (2006a)], which is consistent with *in situ*
20 alteration on the parent bodies. This is corroborated by the systematic relationships observed
21 between the degree of alteration of CM chondrites and their O-isotopic composition and noble
22 gas content [Browning et al. (1996), Rubin et al. (2007), Marrocchi et al. (2014)], which appears
23 easier to produce in the parent-body model. Taken together, these observations suggest that
24 parent-body alteration might be dominant. However, it does not preclude preaccretionary

1 alteration to have played a role in generating the alteration features of CM chondrites, although
2 these processes could have been partially erased by late parent-body alteration. Consequently, a
3 fundamental question relies on deciphering the respective role played by these two processes in
4 establishing the final petrographic and isotopic characteristics of CM chondrites.

5 Aqueous alteration has been extensively studied in CM chondrites (e.g., [McSween
6 (1979a), Benedix et al. (2003), Rubin et al. (2007), Lee et al. (2014)]), and oxygen isotopes are
7 considered a powerful tool for constraining the physico-chemical conditions and the timing of
8 secondary phase precipitations. Among secondary phases, meteoritic carbonates represent direct
9 snapshots of the isotopic compositions of alteration fluids and can thus be used to characterize the
10 isotopic evolution of the CM parent-body(ies). Recent studies revealed that the O-isotopic
11 compositions of CM carbonates follow a continuous trend with a slope of ≈ 0.65 that is
12 indistinguishable within errors from the trend defined by both the bulk and matrix phyllosilicates
13 of CM chondrites [Horstmann et al. (2014), Vacher et al. (2016), Verdier-Paoletti et al. (2017)].
14 This implies that: (i) the main process controlling the O-isotopic evolution of CM chondrites at
15 both the bulk and mineral scales relies on isotopic equilibrium between $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid and ^{16}O -
16 rich anhydrous silicates [Clayton & Mayeda (1984), Clayton & Mayeda (1999), Verdier-Paoletti
17 et al. (2017)] and (ii) CM chondrites accreted anhydrous silicates and water ice grains
18 characterized by similar initial O-isotopic compositions. It thus appears that the O-isotopic
19 compositions of carbonates can be used to better understand the physico-chemical parameters
20 that control the varying alteration degrees observed within a given CM chondrite. However, it
21 should be kept in mind that alternative models considering fluid flows have been invoked to
22 explain the variation in the degree of alteration and O-isotopic composition within chondrite
23 groups [Young et al., 1999; Young 2001].

1 Here we report a petrographic, mineralogical and isotopic survey of the heavily brecciated
2 CM chondrite Boriskino (Fig. 1). This chondrite fell in the early afternoon of the 20th of April
3 1930 close to the village of Staroe Boriskino in ex-U.S.S.R. Two stones with a total weight of
4 1.34Kg were collected [Mason (1963)]. Boriskino was first described as a moderately hydrated
5 type II chondrite [Wiik (1956)] before it was considered as a CM chondrite since the
6 establishment of this carbonaceous chondrite group [Wasson (1974)]. However, Boriskino is
7 composed of several lithologies that display textural and mineralogical variations attesting of
8 different geological histories. This makes of Boriskino a valuable object to better understand the
9 variability of secondary processes experienced by CM chondrites and the potential genetic
10 relationship between fluid alteration and brecciation in establishing their petrographic, chemical
11 and isotopic characteristics.

12

13 **2- Material & Methods**

14 Back-Scattered Electron (BSE) images and X-ray elemental distribution maps were
15 acquired at the Muséum National d'Histoire Naturelle in Paris over two sections of Boriskino
16 (3788-1 and 3788-2) embedded in epoxy resin using a TESCAN Vega 2LSU scanning electron
17 microscope (SEM) with a 15kV accelerated electron beam. Samples were coated with a 18-20 nm
18 thick carbon layer to avoid charge effect when exposed to an electron beam. In order to
19 distinguish as many phases as possible, we generated composite elemental maps using imageJ
20 software. Colors for elements were attributed as follow: Fe (red), Mg (green), Al (blue), S
21 (yellow), Ca (magenta). This combination enables distinction of silicates, matrix, chondrules, Fe-
22 Ni metal, sulfides, refractory inclusions and carbonates to be made. Lithologies boundaries were

1 visually determined from reflected-light and BSE observations. Their discriminations were based
2 on the matrix hue, the sharpness of the boundary and the aspect of major opaque constituents.
3 Modal abundances of constituents were determined *via* pointcounting thanks to the software
4 Jmicrovision. Approximately 1000 points were acquired on X-ray composite maps in each
5 lithology of both sections to reach a sufficient binomial confidence interval for our estimations
6 [Van der Plas & Tobi (1965)]. Modal abundances of matrix and chondrules were determined
7 counting approximately 300 points over BSE mosaic which enables a better discrimination of
8 these phases (Table 1).

9 Quantitative analyses were performed using a CAMECA SX-Five electron microprobe
10 (CAMPARIS, Paris, France) at the University of Paris VI. All measurements were conducted
11 under the same accelerating voltage and beam current conditions: 15KeV and 10nA. Beam
12 diameter was set to ~5 μ m for sulfide, metal, carbonate and TCI analyzes while it was defocused
13 to ~10 μ m for the matrix. The following standards were used for sulfides and metal: Diopside for
14 Si, Pyrite for S and Fe, pure Cobalt for Co and NiO for Ni. Typical detection limits were 0.04
15 at% for Si, 0.11 at% for S, 0.18 at% for Fe, 0.17 at% for Co and 0.14 at% for Ni. Each
16 measurement exhibiting a Si concentration above 1 at% was excluded. Analyzes of TCIs,
17 carbonates and matrix were acquired with another series of standards: Albite for Na, Diopside for
18 Mg, Si and Ca, Orthose for Al and K, Apatite for P, Pyrite for S, Cr₂O₃ for Cr, MnTiO₃ for Mn,
19 Fe₂O₃ for Fe, NiO for Ni and SrSi for Sr. Typical detection limit were 0.05 wt% for Na and Mg,
20 0.04 wt% for P and Ca, 0.03wt% for Si, Al, S and K; 0.07 wt% for Cr; 0.08 wt% for Mn; 0.11
21 wt% for Fe and Ni and 0.82 wt% for Sr. Carbonates with SiO or SO₂ contents above 1 wt% were
22 excluded. Similarly to [Pignatelli et al. (2016)], TCIs with S >10 wt% and Si <5 wt% were

1 considered as tochilinite, while compositions with Si >7 wt% and S <5 wt% were regarded as
2 cronstedtite, other were assigned to intermediate.

3 Bulk oxygen isotopic measurements were conducted at the Stable Isotopes Laboratory of
4 CEREGE (Aix-en-Provence, France). 20 mg of Boriskino were ground using an agate mortar.
5 Two aliquots of 2 mg were obtained from the 200-400 μm fraction. To extract oxygen isotopes,
6 Boriskino powders were exposed to 150 mbar of gaseous bromine pentafluoride (BrF_5) to break
7 SiO_2 bounds and irradiated with a 30W CO_2 IR Laser to catalyze the reaction. The emitted gas
8 was purified through three liquid N traps and one heated solid KBr trap before it reached the
9 molecular oxygen trap frozen at liquid nitrogen temperature for 10min. The latter is then heated
10 close to 100°C to release the adsorbed molecules which are conveyed for 5 min to a slush
11 (ethanol + N_{liq}) at $\sim -119^\circ\text{C}$ to enable condensation of NF_3 molecules which might interfere with
12 the measurements of ^{17}O . The molecular trap is then frozen again at liquid nitrogen temperature
13 for 5 min. It is then heated once again to release newly adsorbed O_2 molecules to the dual-inlet
14 massspectrometer DeltaPlus, Thermo-Finnigan. The sample and the reference gas were
15 alternatively measured eight times each. The oxygen isotope results are expressed in ‰ vs. V-
16 SMOW: $\delta^{18}\text{O} = ((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{V-SMOW}} - 1) * 1000$ and $\delta^{17}\text{O} = ((^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{V-SMOW}} - 1) * 1000$. The $\delta^{17,18}\text{O}$ values of the reference gas were fixed through measurement of
17 NBS28 standard ($\delta^{18}\text{O} = 9.60\text{‰}$, Gröning, 2004). $\Delta^{17}\text{O}$ is computed as $\Delta^{17}\text{O} = \ln(1 + \delta^{17}\text{O}) - \lambda \ln(1 + \delta^{18}\text{O})$ with $\lambda = 0.5247$ [Miller (2002)]. The $\delta^{17}\text{O}$ value of the NBS28 standard ($\delta^{17}\text{O} = 5.026\text{‰}$) was computed so as to give $\Delta^{17}\text{O} = 0\text{‰}$. The measurements were corrected on a daily
18 basis using 1.5 mg internal quartz standards. The analytical uncertainties derived from repeated
19 measurement of this internal standard are 0.08‰, 0.12‰, 0.03‰ for $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$,
20 respectively.
21
22
23

1 *In situ* oxygen isotopic measurements were undertaken over two sessions at the CRPG-
2 CNRS Nancy using a Cameca IMS 1280HR following the procedure previously described
3 [Rollion-Bard & Marin-Carbonne (2011)]. We used a Cs⁺ primary ion beam (15 keV, ~ 7nA) and
4 an electron flow parallel to the sample surface to neutralize charge excesses. The ¹⁶O⁻, ¹⁷O⁻ and
5 ¹⁸O⁻ were counted in multi-collection mode using three Faraday cups (FC). Each measurement
6 was corrected for Instrumental Mass Fractionation (IMF) determined by replicate analysis of four
7 terrestrial standards: olivine, quartz, magnetite and calcite. The O-isotopic ratios of Ca-
8 carbonates were normalized to that of the terrestrial calcite standard and are expressed in delta
9 notation: $\delta^{17,18}\text{O} = \ln\left(\frac{\left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{ech}}{\left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{std}}\right) \times 1000$. The 2 σ errors were 0.3-0.6‰ for $\delta^{17}\text{O}$, 0.2-1.1 ‰
10 for $\delta^{18}\text{O}$, and 0.1-0.6 ‰ for $\delta^{17}\text{O}$ ($\delta^{17}\text{O}$ which represents deviation from the TFL, defined as $\Delta^{17}\text{O}$
11 = $\delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$). The error on $\delta^{17}\text{O}$ was calculated by propagating the errors on $\delta^{17}\text{O}$ and
12 $\delta^{18}\text{O}$, and the standard deviation of $\delta^{17}\text{O}$ values of the four terrestrial standards. After the SIMS
13 measurement session, all spots were observed using secondary electron microscopy in order to
14 check if the beam overlapped the matrix or any adjacent silicate. If so, the measurement was
15 rejected.

16

17 **3-Results**

18 The Boriskino CM chondrite is composed of centimeter-sized irregular clasts with well-
19 defined boundaries (Fig. 1). Each clast is characterized by different shade of gray, some of them
20 showing white opaque phase inclusions (Fig. 1). Several centimeter-long fractures can be
21 observed crossing several clasts (Fig. 1).

1 Within three sections, we determined six different lithologies named: A, B, C, D, E and F
2 (Fig. 2 & 3). The F lithology is relatively small (approximately 3 mm in length for 2 mm wide)
3 and will thus not be considered in the rest of the study. Another section is composed of a single
4 lithology (hereafter called G) that is different from other lithologies but was not studied in detail.
5 Lithologies A, B and C are the most abundant and represent 24.3, 28.0 and 29.7 % of the total
6 surface of the two sections studied for modal abundances. All lithologies show significant
7 alteration with complete replacement of the chondrule glassy mesostases by phyllosilicates (Fig.
8 4) and the absence of Fe-Ni metal beads (Table 1). Chondrules of the lithology B are totally
9 pseudomorphosed by phyllosilicates and are surrounded by acicular sulfides (Fig. 4-d). Fine-
10 grained rims (FGR) are systematically observed around chondrules (Fig. 4). Each lithology is
11 composed of two types of matrix: (i) a bright matrix mainly composed of phyllosilicates and (ii) a
12 dark matrix made of brown structures that look alike the pseudomorphosed chondrules. The
13 modal abundance of the dark matrix is higher in all lithologies at the exception of the lithology C
14 where both matrices are present in the same proportion. Both types of matrices have similar
15 chemical compositions and fall in the serpentine field (Fig. 5, Table S1), with the exception of
16 two regions that show compositions close to saponite (Fig. 5a). Phyllosilicates and chondrules
17 located at the boundaries between the different lithologies exhibit foliation features (Fig. 6).
18 Anhydrous silicates in the boundary regions have fractures perpendicular to the foliation plane
19 (Fig. 6c).

20 Iron sulfides are ubiquitous in Boriskino. In lithology B, they display acicular
21 morphology around pseudomorphosed chondrules with length up to 600 μm and chemical
22 composition close to mackinawite ($\text{Fe}_{1.025\pm 0.052}\text{Ni}_{0.012\pm 0.005}$) $_{1.037}\text{S}$ (Fig. 7; Table 2). In other
23 lithologies, sulfides are present as irregular and/or euhedral grains with sizes in the range 30 to

1 200 μm . They show chemical compositions close to troilite ($\text{Fe}_{0.991\pm 0.053}\text{Ni}_{0.082\pm 0.005}\text{Co}_{0.003}$) $_{1.076}\text{S}$
2 (Fig. 7; Table 2). Two troilite with pentlandite exsolutions
3 [$(\text{Fe}_{0.655\pm 0.043}\text{Ni}_{0.586\pm 0.050}\text{Co}_{0.025\pm 0.007})_{1.266}\text{S}$] were observed in the C lithology. (Fig. 7; Table 2).

4 Toichilinite-cronstedtite intergrowths (TCI) were not observed in the lithologies B and C
5 but occur in other lithologies as clumps of several hundred of μm^2 . Although most TCIs occur as
6 irregular anhedral or subhedral grains of 30-40 μm , some of them have euhedral shapes that are
7 characteristics of the pseudomorphism of anhydrous silicates ([Pignatelli et al. (2016)]). In the
8 section 3788-1, 190 EPMA measurements over 40 TCIs dispersed were conducted: 28 (n=142) in
9 lithology A and 12 (n=48) in lithology C, respectively. Following the criteria defined by
10 [Pignatelli et al. (2016)], 145 out of the 190 measurements were considered as cronstedtite, 39
11 were undetermined and only 2 occurrences of toichilinite were observed in the lithology A. The
12 TCIs of the lithology A span a wide range of compositions with FeO/SiO_2 and S/SiO_2 ratios of
13 1.56 ± 1.28 and 0.2 ± 0.3 , respectively. The lithology C shows different results with FeO/SiO_2 and
14 S/SiO_2 ratios of 1.09 ± 0.64 and 0.11 ± 0.13 respectively. 12 TCIs scattered in the 3788-2 section
15 were considered: 1 in A (n=7), 7 in C (n=43) and 5 in E (n=25). 1 measurement in the lithology C
16 yields a composition akin to toichilinite. Approximately half of the remaining measurements have
17 compositions close to cronstedtite (n=38), the other half correspond to mixture between
18 cronstedtite and toichilinite (n=36). FeO/SiO_2 and S/SiO_2 ratios of the different lithologies in this
19 section are significantly different from those estimated 3788-1: FeO/SiO_2 of 3.13 ± 1.23 and
20 S/SiO_2 of 0.41 ± 0.25 in lithology A and FeO/SiO_2 of 2.14 ± 1.03 and S/SiO_2 of 0.34 ± 0.27 in
21 lithology C. TCIs in lithology E yield FeO/SiO_2 and S/SiO_2 ratios of 1.62 ± 0.67 and 0.14 ± 0.16
22 respectively.

1 The bulk oxygen isotope compositions of Boriskino expressed in δ notation are $\delta^{18}\text{O}$ of
2 7.50 and 9.03 ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values of 1.70 and 2.27 ‰. These results fall along the CM trend in a
3 three-isotope plot with $\Delta^{17}\text{O}$ values of -2.20 and -2.43 ‰, respectively (Fig. 8).

4 Carbonates are ubiquitous in Boriskino (Cf Figure 3, Table 1). A total of 25 carbonates
5 were considered in both section 1 and 2, scattered in three lithologies: A (n=5), B (n=14), C
6 (n=6). Most of them are Ca-carbonates of 40-60 μm in length and show almost systematically
7 important fractures. Few subhedral grains partially pseudomorphised by TCIs were observed.
8 However, most Ca-carbonates show anhedral shapes with Fe-Ni sulfides and micropores that
9 corresponds to type 2a calcite [Tyra et al. (2012), Lee et al. (2014)]. EPMA analyses yield Ca
10 contents ranging from 34.2 to 40.1 wt% (Cf Figure 9, Table 3). The remaining fraction of
11 carbonates has dolomite-like compositions with Ca and Mg abundances ranging from 16.6-22.0
12 wt% and 8.5-10.8 wt% respectively. However, all display $\text{Ca/Mg} > 1$ which is more consistent
13 with Mg-rich calcite or proto-dolomite [Morse et al. (2007), Horita (2014)] (Cf Table 3). In both
14 sections, dolomite-like carbonates were systematically observed in B regions with one exception
15 in C. They occur as irregular subhedral polycrystalline grains with length up to 200 μm and are
16 often associated to acicular sulfides. Boriskino Ca-carbonates exhibit $\delta^{18}\text{O}$ values from 14.7 (\pm
17 0.8) to 38.4 (\pm 0.9) ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ from 4.8 (\pm 0.6) to 20.0 (\pm 0.6) ‰ (Fig. 10-a). $\Delta^{17}\text{O}$ values range
18 from -3.5 (\pm 0.4) to 0.0 (\pm 0.3) ‰. Ca-Carbonates of Boriskino present a discontinuous trend with
19 two distinct populations characterized by average O-isotopic compositions of $\delta^{18}\text{O} = 18.8$ (\pm 0.9
20 2s.e.) ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 7.3$ (\pm 0.5) ‰ (n = 16) and $\delta^{18}\text{O} = 34.0$ (\pm 1.4) ‰ and $\delta^{17}\text{O} = 16.9$ (\pm 0.8) ‰
21 (n = 13). Dolomite-like carbonates have the lightest O-isotopic compositions with $\delta^{18}\text{O}$ values
22 spanning from 12.7 (\pm 0.4) to 17.5 (\pm 0.4) ‰ and $\delta^{17}\text{O}$ values from 4.0 (\pm 0.6) to 5.2 (\pm 0.5) ‰.

23

1 **4-Discussion**

2 *4-1 Macro and micro brecciation*

3 Observations at the macroscopic scale of the chondrite Boriskino highlight the brecciated
4 nature of CM chondrites, with clasts having size greater than one centimeter (Fig. 1). This result
5 is important as petrographic studies of chondrites are rarely performed at this scale but rather
6 focus on sub-centimeter sections of chondrites. This can lead to bias in our interpretations, as
7 they sample small volumes of a meteorite and therefore often display a single clast of a breccia.
8 This also demonstrates the difficulty of classifying CM chondrites on the basis of micrometric
9 mineralogical index such as the chemical compositions of TCIs (Rubin et al., 2007), especially
10 considering their chemical zoning (Pignatelli et al., 2016). This suggests that assessing the global
11 history of CM chondrites require observations at the macroscopic scale in addition to classical
12 microscopic characterization. The origin of brecciation features is difficult to interpret but could
13 be the result of the accretion of debris from disruptive collisions between asteroids [Bischoff
14 et al. (2006)]. However, the diversity of clasts constituting this chondrite can either come from (i)
15 the accretion of debris from multiple parent-bodies with different geological histories (*e.g.*,
16 [Zolensky et al. (1996), Lindgren et al. (2013)]), or (ii) of fragments of a single parent-body in
17 which alteration took place in multiple micro-environments with different geochemical
18 conditions (T and/or water/rock ratio) (*e.g.*, [Brearley (2006a), Palmer & Lauretta (2011)]).

19 It has been recently shown that the variations of the O-isotopic compositions of Ca-
20 carbonates in CM chondrites define a continuous trend with of $\delta^{17}\text{O} = 0.66 (\pm 0.05) \times \delta^{18}\text{O} -$
21 $4.7(\pm 1.5) (2\sigma, R^2 = 0.87, \text{MSWD} = 3.3)$ [Verdier-Paoletti et al. (2017)]. This trend is parallel to
22 the one defined by the inferred O-isotopic compositions of water in different CM chondrites (CM

1 water; hereafter CMW) but with a different intercept. The difference in intercept between both
2 trends is directly related to the temperature precipitation of carbonates, which were proposed to
3 be $113 \pm 54^\circ\text{C}$ in average [Verdier-Paoletti et al. (2017)]. All the calcium carbonates hosted in
4 the different lithologies of Boriskino also define a global trend with of $\delta^{17}\text{O} = 0.63 (\pm 1.10^{-3}) \times$
5 $\delta^{18}\text{O} - 4.30(\pm 0.03)$ (2σ , $R^2 = 0.98$, $\text{MSWD} = 1.2$) that is similar within errors to the trend
6 defined by nine different CM chondrites [Verdier-Paoletti et al. (2017)]. This implies that all
7 carbonates precipitated from fluids that followed the same isotopic evolution and experienced the
8 same narrow range of temperatures. These conditions could be achieved within a single parent-
9 body characterized by relatively small spatial variations of the geochemical conditions. However,
10 it cannot be excluded that such O-isotopic characteristics could have been established in different
11 pre-accretionary parent bodies. Yet, this would imply that they accreted anhydrous silicates and
12 water characterized by similar oxygen isotopic compositions; otherwise different relationships in
13 a $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram would be expected.

14

15 4-2 Testing hypotheses: Temperature vs. W/R ratio

16 The complete pseudomorphisation of chondrules by phyllosilicates (Fig. 4-d), and the
17 lack of anhydrous minerals and metal (Table 1) in lithology B point toward a higher degree of
18 alteration than in other clasts. This is consistent with the restricted occurrence of dolomite-like
19 carbonates in lithology B, as dolomites are known to be exclusively present in heavily altered
20 CM chondrites [Lee et al. (2014)]. In addition, the acicular morphology of sulfides has yet only
21 been encountered in CM1 or CI clasts of breccias (*e.g.*, [Zolensky et al. (1996), Lindgren et al.
22 (2013)]) and might therefore constitute a feature of heavily altered carbonaceous chondrites.

1 Taken altogether, these petrographic observations attest for two main types of clasts in Boriskino:
 2 (i) CM 1 clasts like the B lithology and (ii) CM 2 clasts, for which the petrographic type cannot
 3 be determined precisely in this study. If those clasts originated from a single parent-body, a
 4 different thermal history or varying initial abundances of accreted ices might either explain their
 5 apparent difference of alteration degrees.

6 The fact that Boriskino Ca-carbonates define the same trend than other CM chondrites
 7 implies that their precipitation temperatures can be calculated following the same procedure (see
 8 [Verdier-Paoletti et al. (2017)] for further details). This gives a range of precipitation
 9 temperatures for Ca-carbonates from -13.9 ± 22.4 °C to 164.2 ± 18.6 °C with an average
 10 temperature of 60.3 ± 74.0 °C (2σ). In addition, dolomite-like carbonates plot on the same trend.
 11 Consequently the O-isotopic composition of the water from which they precipitated (δ_{water}) can
 12 also be retrieved, allowing the calculation of their precipitation temperatures using the adequate
 13 fractionation factor between dolomite and water ($10^3 \ln \alpha_{\text{water}}^{\text{dolomite}} \approx \delta_{\text{dolomite}} - \delta_{\text{water}} =$
 14 $3.140 (\pm 0.022) \cdot \frac{10^6}{T^2} - 3.14 (\pm 0.11)$ from [Horita (2014)]):

$$T_{\text{dolomite}}(K) = 10^3 \sqrt{\frac{3.140}{(\delta_{\text{dolomite}} - \delta_{\text{water}}) + 3.14}} \quad (4.1)$$

15 It results that dolomite-like carbonates formed under similar conditions than Ca-
 16 carbonates, with temperatures ranging from 32.8 ± 16.1 °C to 166.5 ± 47.3 °C (2σ). As a result,
 17 no clear distinctions in temperature ranges can be drawn between lithologies (Fig. 10-b).
 18 Looking into details, the same range of aqueous alteration temperatures for the CM1 and CM2
 19 lithologies suggests that temperature is not the controlling parameter of the degree of alteration in

1 this case. Instead, a higher W/R ratio in CM1 lithology could be the key parameter at the origin
2 of the textural and mineralogical differences observed relative to CM2 lithologies.

3 We estimated the W/R ratios of CM1 and CM2 lithologies using two different
4 methodologies ([Young et al. (1999)], [Clayton & Mayeda (1999)]). According to the formalism
5 reported by [Young et al. (1999)], the W/R ratio can be calculated with the following equation:

$$\frac{W}{R} = \frac{\delta_r^f - \delta_r^i}{\delta_w^i - \delta_w^f} \quad (4.2)$$

6 Where $\delta_{w,r}^i$ correspond to the initial O-isotopic compositions of the water and rock, and $\delta_{w,r}^f$ to
7 their final compositions. Using the bulk O-isotopic composition of Boriskino (i.e., $\delta^{18}\text{O} = 7.5\text{‰}$)
8 and the O-isotopic composition of anhydrous CM silicates as plausible CM protolith (i.e., $\delta^{18}\text{O} =$
9 -4.2‰ ; Clayton and Mayeda, 1999), we calculate the water/rock ratio thanks to reasonable
10 assumptions. First, we considered the final O-isotopic composition of water to be the lowest
11 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ in each lithology, which were calculated from the Ca-carbonates $\delta^{18}\text{O}$ values by
12 connecting them to the CMW line along a mass-dependent line. This corresponds to $\delta^{18}\text{O}$ value
13 of -8.2 ± 3.1 (2σ) ‰ from Ca-carbonates in CM2 lithologies and -12.9 ± 3.5 (2σ) ‰ from
14 dolomites in the CM1 clast. Secondly, the O-isotopic composition for the final rock of CM2
15 lithology was considered to be the lightest bulk value of Boriskino, as it represents the lowest
16 degree of interaction with a $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid. Lastly, the average of CM1 bulk values was
17 considered as the final rock value for the CM1 lithologies (i.e., $\delta^{18}\text{O} = 5.6 \pm 1.6$ ‰ (2σ)) [King
18 et al. (2017)], because no isolation of those clasts was conducted. However, we excluded the
19 CM1 NWA 10853 as it exhibits a heavy O-isotopic composition which we interpreted as the
20 result of post-alteration thermal metamorphism. Taken together, these parameters give W/R ratios

1 of 0.26 and 0.30 for the CM1 and CM2 lithologies respectively. No error could be estimated on
2 our calculations because of their absence for the δ_w^i and δ_r^i values we extracted from previous
3 studies.

4 Based on a mass balance calculation of the transformation of olivine into serpentine,
5 [Clayton & Mayeda (1999)] were able to estimate W/R ratios of several CM chondrites according
6 to the following equation:

$$\frac{W}{R} = \frac{f(\delta_s^f - \delta_r^i + 2/7\Delta_{sw})}{\delta_w^i + \Delta_{sw} - \delta_s^f} \quad (4.3)$$

7
8 with f being the fraction of altered rock, $\delta_{w,r}^i$ the initial O-isotopic compositions of water and
9 rock, δ_s^f corresponding to the O-isotopic compositions of serpentines and Δ_{sw} to the fractionation
10 factor between serpentines and water ($\delta_s^f - \delta_w^f$). Regarding Boriskino, we assumed that: (i) the
11 initial water and rock O-isotopic compositions were the same as previously described (30.3‰
12 and -4.2‰, respectively), (ii) the proportion of rock altered in the CM2 lithology was the same as
13 that estimated for Mighei, (*i.e.* 0.607%), as Boriskino and Mighei have similar MAI index
14 [Browning et al. (1996)] and (iii) the proportion of altered rock in the CM1 lithology is 1. A last
15 assumption was made on the O-isotopic compositions of serpentines. Their formation being at an
16 average temperature of 70°C [Verdier-Paoletti et al. (2017)], we assumed that they precipitated
17 from the same water as the cc5@1 carbonate in section 3 which precipitated at 71°C (Table 4).
18 Considering a fractionation factor serpentine-water Δ_{sw} of 8‰ at 70°C [Früh-Green et al.
19 (1996)], this yields a $\delta^{18}O_s^f$ of 12.7 ‰. As a result, estimations of the W/R ratios are 0.75 for the

1 CM1 lithology and 0.45 for the CM2 lithologies. For similar reasons as the ones previously
2 exposed, no errors could be estimated here.

3 The counter intuitive values given by the first calculation can be easily explained as they
4 rely on final bulk values of the rock. Consequently, the result depends on the bulk value chosen
5 as for the CM1 and CM2 lithology. However, the various clasts in Boriskino forbid us to assess
6 the dominant lithology in one aliquot. Therefore the bulk CM2 value taken in the calculation
7 might not be representative of the average bulk value of CM2 lithologies. On the other hand, the
8 calculation of [Clayton & Mayeda (1999)] leads to consistent results. However, we cannot
9 estimate if the small difference in W/R between the two types of lithology is sufficient to account
10 for the textural discrepancies we observe. Thus, identifying a controlling parameter of the
11 aqueous alteration extent is not possible here, as alteration appears to be a complex process
12 depending on many parameters still poorly constrained.

13

14 *4-3 Relative chronology of events*

15 It is usual in CM chondrites to observe different extent of aqueous alteration between two
16 clasts with no clear boundaries between them in a single sample, (*e.g.*, the Paris CM chondrite
17 [Marrocchi et al. (2014), Vacher et al. (2017)]). As a result, it is often impossible to assess the
18 relative chronology between brecciation and aqueous alteration. Here, the occurrence of aqueous
19 alteration in the same ranges of temperature independently of the clast considered suggests that
20 the process was concomitant and occurred in similar thermal conditions. Such conditions could
21 be encountered both in primordial parent-body(ies) or in a secondary body formed after
22 brecciation. Yet, in the case of Boriskino, looking at the contacts between the clasts at the

1 macroscopic and microscopic scales can help to unravel the sequence in which those events took
2 place. At both scales, boundaries between clasts are well defined (Fig. 1 & 2). During a post-
3 brecciation alteration event, fluid could have flown across clasts over small distances. Therefore,
4 distinction between clasts would have been blurred by dissolution-precipitation processes, which
5 is not what we observe here. However, it would not necessarily imply a homogenization of the
6 degree of aqueous alteration, as it has been shown that hydration can proceed in
7 microenvironments of a few hundreds of microns [Brearley (2006b), Bland et al. (2009)].

8 In addition, the flattening of phyllosilicates and TCI clumps close to the clasts boundaries
9 (Fig. 6) is a strong argument supporting brecciation occurring after their formation. Besides,
10 several fractures are observed across multiple clasts at the macroscopic scale (Fig. 1) and the
11 microscopic scale (Fig. 2 & 3). These fractures would have favored the circulation of the fluid.
12 However, none of them are cemented with carbonates or other secondary minerals as it usually
13 the case. In addition, no carbonate-filled veins can be distinguished either in the elemental
14 composite maps. The absence of secondary minerals filling millimeter to centimeter-sized
15 fractures in Boriskino is evidence that the fragmentation of the parent-body and agglomeration of
16 debris occurred after aqueous alteration ended. However, it does not preclude the possibility that
17 those cracks are the by-products of the fall of the meteorite upon Earth. Considering that it was
18 recovered quickly after its fall was observed [Mason (1963)], it is possible that the short duration
19 of exposure to Earth climate did not allow for secondary minerals to cement in those cracks.

20

21 **5.Summary**

1 We conducted a petrographic, chemical and isotopic study on the CM breccia of
2 Boriskino. Petrographic observations reveal an important mixing of mm² clasts with various
3 sharp boundaries visible at both the macroscopic and microscopic scales. Textural and
4 mineralogical observations of each lithology are consistent with Boriskino being mainly
5 constituted of CM2 clasts. However, the chemical compositions of TCIs and the modal
6 abundances of constituents in those regions were not sufficient to determine precisely their
7 petrographic type following the procedure of [Rubin et al. (2007)]. Nonetheless, one specific
8 region exhibits a higher extent of alteration, identified as a CM1 degree owing to its lack of
9 anhydrous minerals and the occurrence of dolomite-like carbonates and acicular iron sulfides. In
10 addition, TCIs and matrix phyllosilicates close to the boundaries of these regions exhibit strong
11 foliation features. These deformations of secondary phases in area where stress might have been
12 at the highest during re-accretion strongly suggest that brecciation occurred after aqueous
13 alteration.

14 Our measurements of the O-isotopic compositions of Ca-carbonates and dolomite-like
15 carbonates enable the retrieving of their precipitation temperatures following the procedure
16 described in [Verdier-Paoletti et al. (2017)]. All carbonates, including the ones in the CM1
17 lithology, precipitated in similar temperature ranges between $-14 \pm 22(2\sigma)$ and $167 \pm 47^\circ\text{C}$. As a
18 consequence, no clear distinction could be drawn between CM1 and CM2 lithologies based on
19 precipitation temperatures of carbonates. This suggests that, in the case of Boriskino, temperature
20 might not be the controlling parameter of the extent of aqueous alteration. However, according to
21 our estimations for the CM1 and CM2 lithologies, W/R ratio could be the dominant parameter of
22 the extent of aqueous alteration in CM chondrites. Yet, we could not estimate if their close values
23 of 0.75 and 0.45 for the CM1 and CM2 lithologies respectively can account for the textural and

1 mineralogical differences that we observe. It is possible that a third parameter, likely the duration
2 of exposure of the rock to the fluid, plays a major role in the aqueous alteration extent. The
3 estimation of carbonates ages in the CM1 and CM2 lithologies using the radiochronometer ^{53}Mn -
4 ^{53}Cr would shed light on this hypothesis.

5 Lastly, the origin of clasts remains unclear as our observations do not enable us to assess
6 it. Indeed, our estimated ranges of precipitation temperatures of carbonates can be encounter in
7 both in a single parent-body where geochemical conditions varied spatially or in multiple
8 precursor parent-bodies with specific geological histories. However, if the extent of aqueous
9 alteration is determined by the initial W/R ratio, and if the accretion of ice was heterogeneous,
10 then the various clasts could originate from a single parent-body; else multiple precursors would
11 be required to explain for the apparent diversity of aqueous in Boriskino clasts.

12 **Acknowledgments**

13 We thank the Muséum National d'Histoire Naturelle of Paris for its loan of the four
14 sections of Boriskino studied here: 3788-1/2/3/4. We thank Sylvain Pont and Isabella Pignatelli
15 for their valuable insights on acicular sulfides. This work was funded by l'Agence Nationale de la
16 Recherche through grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). This SAPINS
17 contribution #12.

18

- 1 [Benedix et al. (2003)] Benedix, G., Leshin, L., Farquhar, J., Jackson, T. & Thiemens, M.
2 (2003), 'Carbonates in CM2 chondrites: Constraints on alteration conditions from oxygen
3 isotopic compositions and petrographic observations', *Geochemica et Cosmochemica Acta*
4 **67**(8), 1577–1588.
- 5 [Bischoff et al. (2006)] Bischoff, A., Scott, E., Metzler, K. & Goodrich, C. (2006), 'Nature
6 and origins of meteoritic breccias', *Meteorites and the early solar system II* pp. 679–712.
- 7 [Bland et al. (2009)] Bland, P., Jackson, M., Coker, R., Cohen, B., Webber, J., Lee, M., Duffy,
8 C., Chater, R., Ardakani, M., McPhail, D. et al. (2009), 'Why aqueous alteration in asteroids was
9 isochemical: High porosity high permeability', *Earth and Planetary Science Letters* **287**(3), 559–
10 568.
- 11 [Brearley (2006a)] Brearley, A. (2006a), 'The action of water', *Meteorites and the early solar*
12 *system II* **1**, 584–624.
- 13 [Brearley (2006b)] Brearley, A. (2006b), The role of microchemical environments in the
14 alteration of CM carbonaceous chondrites, in '37th Annual Lunar and Planetary Science
15 Conference', Vol. 37.
- 16 [Briani et al. (2012)] Briani, G., Gounelle, M., Bourot-Denise, M. & Zolensky, M. (2012),
17 'Xenoliths and microxenoliths in H chondrites: Sampling the zodiacal cloud in the asteroid Main
18 Belt', *Meteoritics & Planetary Science* **47**(5), 880–902.
- 19 [Browning et al. (1996)] Browning, L., McSween, J. H. & Zolensky, M. (1996), 'Correlated
20 alteration effects in CM carbonaceous chondrites', *GCA* **60**(14), 2621 – 2633.
- 21 [Burbine (2014)] Burbine, T. (2014), *Asteroids*, Vol. 1, pp. 365–415.
- 22 [Ciesla et al. (2003)] Ciesla, F., Lauretta, D., Cohen, B. & Hood, L. (2003), 'A nebular origin
23 for chondritic fine-grained phyllosilicates', *Science* **299**(5606), 549–552.
- 24 [Clayton & Mayeda (1984)] Clayton, R. & Mayeda, T. (1984), 'The oxygen isotope record in
25 Murchison and other carbonaceous chondrites', *Earth and Planetary Science Letters* **67**(2), 151–
26 161.
- 27 [Clayton & Mayeda (1999)] Clayton, R. & Mayeda, T. (1999), 'Oxygen isotope studies of
28 carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(13), 2089–2104.
- 29 [Früh-Green et al. (1996)] Früh-Green, G., Plas, A. & Dell'Angelo, L. (1996), Mineralogic
30 and stable isotope record of polyphase alteration of upper crustal gabbros of the East Pacific Rise
31 (Hess Deep, Site 894), in 'Proceedings-ocean drilling program scientific results', National
32 science foundation, pp. 235–254.
- 33 [Gounelle et al. (2005)] Gounelle, M., Engrand, C., Alard, O., Bland, P., Zolensky, M.,
34 Russell, S. & Duprat, J. (2005), 'Hydrogen isotopic composition of water from fossil
35 micrometeorites in howardites', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(13), 3431–3443.
- 36 [Greenwood et al. (1993)] Greenwood, R., Hutchison, R. & Jones, C. (1993), 'The structure
37 and evolution of a CM2 regolith: A three-dimensional study of Cold Bokkeveld', *Meteoritics* **28**.

- 1 [Hanna et al. (2015)] Hanna, R. D., Ketcham, R. A., Zolensky, M. & Behr, W. M. (2015),
2 'Impact-induced brittle deformation, porosity loss, and aqueous alteration in the Murchison CM
3 chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **171**, 256–282.
- 4 [Horita (2014)] Horita, J. (2014), 'Oxygen and carbon isotope fractionation in the system
5 dolomite–water–CO₂ to elevated temperatures', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **129**, 111–
6 124.
- 7 [Horstmann et al. (2014)] Horstmann, M., Vollmer, C., Barth, M., Chaussidon, M., Gurenko,
8 A. & Bischoff, A. (2014), Tracking Aqueous Alteration of CM Chondrites—Insights from In
9 Situ Oxygen Isotope Measurements of Calcite, in 'Lunar and Planetary Institute Science
10 Conference Abstracts', Vol. 45, p. 1761.
- 11 [King et al. (2017)] King, A., Schofield, P. & Russell, S. (2017), 'Type 1 aqueous alteration in
12 cm carbonaceous chondrites: Implications for the evolution of water-rich asteroids', *Meteoritics
13 & Planetary Science* .
- 14 [Lee et al. (2014)] Lee, M., Lindgren, P. & Sofe, M. (2014), 'Aragonite, breunnerite, calcite
15 and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: High fidelity recorders of progressive parent
16 body aqueous alteration', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **144**, 126–156.
- 17 [Lindgren et al. (2015)] Lindgren, P., Hanna, R. D., Dobson, K. J., Tomkinson, T. & Lee,
18 M. R. (2015), 'The paradox between low shock-stage and evidence for compaction in CM
19 carbonaceous chondrites explained by multiple low-intensity impacts', *Geochimica et
20 Cosmochimica Acta* **148**, 159–178.
- 21 [Lindgren et al. (2013)] Lindgren, P., Lee, M., Sofe, M. & Zolensky, M. (2013), 'Clasts in
22 the CM2 carbonaceous chondrite Lonewolf Nunataks 94101: evidence for aqueous alteration
23 prior to complex mixing', *Meteoritics & Planetary Science* **48**(6), 1074–1090.
- 24 [Marrocchi et al. (2014)] Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F. & Kearsley,
25 A. (2014), 'The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing', *Meteoritics
26 & Planetary Science* **49**(7), 1232–1249.
- 27 [Mason (1963)] Mason, B. (1963), 'The carbonaceous chondrites', *Space Science Reviews*
28 **1**(4), 621–646.
- 29 [McSween (1979a)] McSween, H. Y. (1979a), 'Alteration in CM carbonaceous chondrites
30 inferred from modal and chemical variations in matrix', *Geochimica et Cosmochimica Acta*
31 **43**(11), 1761–1770.
- 32 [McSween (1979b)] McSween, H. Y. (1979b), 'Are carbonaceous chondrites primitive or
33 processed? A review', *Reviews of Geophysics* **17**(5), 1059–1078.
- 34 [Metzler et al. (1992)] Metzler, K., Bischoff, A. & Stöffler, D. (1992), 'Accretionary dust mantles
35 in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes', *Geochimica et Cosmochimica Acta*
36 **56**(7), 2873–2897.

- 1 [Miller (2002)] Miller, M. F. (2002), 'Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O
2 anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance',
3 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(11), 1881–1889.
- 4 [Morse et al. (2007)] Morse, J., Arvidson, R. & Lüttge, A. (2007), 'Calcium carbonate formation
5 and dissolution', *Chemical reviews* **107**(2), 342–381.
- 6 [Nakamura et al. (1999)] Nakamura, T., Nagao, K., Metzler, K. & Takaoka, N. (1999),
7 'Heterogeneous distribution of solar and cosmogenic noble gases in CM chondrites and
8 implications for the formation of CM parent bodies', *Geochimica et Cosmochimica Acta*
9 **63**(2), 257–273.
- 10 [Palmer & Lauretta (2011)] Palmer, E. & Lauretta, D. (2011), 'Aqueous alteration of kamacite
11 in CM chondrites', *Meteoritics & Planetary Science* **46**(10), 1587–1607.
- 12 [Pignatelli et al. (2016)] Pignatelli, I., Marrocchi, Y., Vacher, L., Delon, R., Gounelle, M.
13 et al. (2016), 'Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites',
14 *Meteoritics & Planetary Science* **51**(4), 785–805.
- 15 [Rollion-Bard & Marin-Carbonne (2011)] Rollion-Bard, C. & Marin-Carbonne, J. (2011),
16 'Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates', *Journal*
17 *of Analytical Atomic Spectrometry* **26**(6), 1285–1289.
- 18 [Rubin (2012)] Rubin, A. (2012), 'Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and
19 CV carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **90**, 181–194.
- 20 [Rubin et al. (2007)] Rubin, A., Trigo-Rodriguez, J., Huber, H. & Wasson, J. (2007),
21 'Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica*
22 *Acta* **71**(9), 2361 – 2382.
- 23 [Scott et al. (1992)] Scott, E. R., Keil, K. & Stöffler, D. (1992), 'Shock metamorphism of
24 carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**(12), 4281–4293.
- 25 [Tomeoka & Buseck (1985)] Tomeoka, K. & Buseck, P. R. (1985), 'Indicators of aqueous
26 alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O
27 and Ni', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(10), 2149–2163.
- 28 [Tyra et al. (2012)] Tyra, M., Farquhar, J., Guan, Y. & Leshin, L. (2012), 'An oxygen isotope
29 dichotomy in CM2 chondritic carbonates-A SIMS approach', *Geochimica et Cosmochimica Acta*
30 **77**, 383–395.
- 31 [Vacher et al. (2016)] Vacher, L., Marrocchi, Y., Verdier-Paoletti, M., Villeneuve, J. & Gounelle,
32 M. (2016), 'Inward Radial Mixing of Interstellar Water Ices in the Solar Protoplanetary Disk',
33 *The Astrophysical journal letters* **827**(1), L1.
- 34 [Vacher et al. (2017)] Vacher, L., Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Verdier-Paoletti, M. & Gounelle,
35 M. (2017), 'Petrographic and C & O isotopic characteristics of the earliest stages of aqueous
36 alteration of CM chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta* .

- 1 [Van der Plas & Tobi (1965)] Van der Plas, L. & Tobi, A. (1965), 'A chart for judging the
2 reliability of point counting results', *American Journal of Science* **263**(1), 87–90.
- 3 [Verdier-Paoletti et al. (2017)] Verdier-Paoletti, M., Marrocchi, Y., Avice, G., Roskosz,
4 M., Gurenko, A. & Gounelle, M. (2017), 'Oxygen isotope constraints on the alteration
5 temperatures of CM chondrites', *Earth and Planetary Science Letters* .
- 6 [Wasson (1974)] Wasson, J. (1974), 'Meteorites : Classification and Properties, 316'.
- 7 [Wiik (1956)] Wiik, H. (1956), 'The chemical composition of some stony meteorites',
8 *Geochimica et Cosmochimica Acta* **9**(5), 279–289.
- 9 [York et al. (2004)] York, D., Evensen, N. M., Martinez, M. L. & De Basabe Delgado, J.
10 (2004), 'Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line',
11 *American Journal of Physics* **72**(3), 367–375.
- 12 [Young et al. (1999)] Young, E., Ash, R., England, P. & Rumble, D. (1999), 'Fluid flow in
13 chondritic parent bodies: Deciphering the compositions of planetesimals', *Science*
14 **286**(5443), 1331–1335.
- 15 [Zolensky et al. (1996)] Zolensky, M., Ivanov, A., Yang, S., Mittlefehldt, D. & Ohsumi, K.
16 (1996), 'The Kaidun meteorite: Mineralogy of an unusual CM1 lithology', *Meteoritics &*
17 *Planetary Science* **31**(4), 484–493.
- 18 [Zolensky et al. (1997)] Zolensky, M., Mittlefehldt, D., Lipschutz, M., Wang, M., Clayton,
19 R., Mayeda, T., Grady, M., Pillinger, C. & David, B. (1997), 'CM chondrites exhibit the
20 complete petrologic range from type 2 to 1', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(23), 5099–
21 5115.
- 22

1 **Figure caption**

2 Fig. 1: Photography of a piece of the Boriskino CM chondrite, courtesy of L.D. Bayle. Diverse
3 lithologies, characterized by different shades of gray, can be distinguished. Ridges were left over
4 the section by the saw-cutting.

5 Fig. 2: BSE images of the sections 1 and 2 of Boriskino. Dashed white lines represent the
6 lithologies boundaries considered in this study. The B lithology is encountered in the middle and
7 upper-right part of both sections.

8 Fig.3: Composite X-ray elemental map of the section 3788-2 of Boriskino. Colors are Fe (Red),
9 Mg (Green), Al (blue), Ca (magenta) and S (yellow) to enable distinction of carbonates, sulfides,
10 CAIs, and silicates.

11 Fig. 4: **(a-c)** Type I chondrules in section 2 from lithology A, E and C respectively. Mesostase is
12 systematically replaced by phyllosilicates (Ph) and Fine-grained rims (FGR) are always present.
13 Pyrrhotite (Py) inclusions in Forsterites (Fo) are abundant. **(d)** Pseudomorphed radial chondrule
14 in lithology B. Anhydrous minerals have been completely pseudomorphed by phyllosilicates and
15 are often circled by acicular sulfides.

16 Fig. 5: Mg, Si, Fe ternary diagrams of matrix analyses in at%. Both diagrams display the
17 serpentine-field delimited by the elemental ratios for stoichiometric Chrysotile, Greenalite and
18 Cronstedtite. **(a)** “Bright matrix” refers to fine-grained material appearing bright in SEM
19 observations due to their higher concentration in iron compared to “Dark Matrix” material which
20 were richer in magnesium and thus be by-products of higher extents of aqueous alteration
21 [McSween (1979a)]. **(b)** Matrix chemical composition depending on the host lithology. No
22 significant chemical distinction can be clearly assessed from one lithology to another.

23 Fig. 6: **(a)** BSE mosaic map of Boriskino 3788-2, white square delimits the magnified region in
24 **(b)**. **(b)** BSE image of a region close to the central lithology. Phyllosilicates and chondrules are
25 flattened in a preferential N-E direction. Boundaries of the close up in **(c)** are figured with a white
26 square. **(c)** Fractures are ubiquitous in the meteorite, especially close to lithology boundaries.
27 Anhydrous minerals in those regions frequently exhibit almost perpendicular fractures to the
28 foliation plane.

29 Fig. 7: Cropped Fe, S, Ni+Co ternary diagrams of sulfides compositions in at% depending on **(a)**
30 their morphologies and **(b)** their host lithology. Exsolutions are systematically Ni-rich and are
31 absent in acicular sulfides at the micron scale.

32 Fig. 8: Bulk O-isotopic composition of Boriskino (yellow diamonds). The Terrestrial
33 Fractionation Line and the Carbonaceous Chondrites Anhydrous Minerals mixing line are
34 represented as the TFL and CCAM lines respectively. CM (open squares) and CO (open circles)
35 data are from [Clayton et al., 1999; Hewins et al. 2014; Gopel et al., 2015].

36 Fig. 9: Cropped Mg, Ca, Fe+Mn ternary diagram of carbonates in sections 1 and 2 in wt%
37 depending on the host lithology. Most carbonates have chemical compositions close to calcite or

1 aragonite. Dolomite-like carbonates are ubiquitous in the B lithology while Ca-carbonates are
2 absent.

3 Fig. 10: (a) Three-isotopes plot of the O-isotopic compositions of Ca-carbonates and dolomite-
4 like carbonates. Error bars are 2σ but can be smaller than the attributed shape. TFL and CCAM
5 are represented by two continuous black lines. The CM water line (CMW) from [Verdier-Paoletti
6 et al. (2017)] is depicted by a continuous blue line. Best X-Y weighted fit following the
7 calculations of [York et al. (2004)] of our measurements is displayed as a green dotted line. (b)
8 Precipitation-temperatures of dolomite-like and Ca-carbonates in their respective lithology in
9 Celsius degrees. U corresponds to carbonates hosted in undetermined lithologies. Average
10 temperature (70.3°C) is figured by a continuous black line and dotted black lines representing 2σ
11 variations ($\pm 93.2^{\circ}\text{C}$).

12

13 **Table captions:**

14 Table 1: Modal abundances in vol% of the constituents in sections 1 and 2 with 2σ errors in
15 brackets. (*) modal abundances acquired over a BSE mosaic map with approximately 300
16 points, as a consequence totals do not equal 100%.

17 Table 2: Representative chemical compositions (at%) of sulfides in sections 1 and 2. Sulfide
18 types were determined following the procedure of [Rubin et al. (2007)] based on Ni/(Ni+Fe)
19 ratio: 0-0.1 = Pyrrhotite, 0.1-0.4 = Intermediate, >0.4 = Pentlandite.

20 Table 3: EPMA analyzes of Boriskino carbonates in wt%. bdl: below detection limit. N.A.: not
21 analyzed

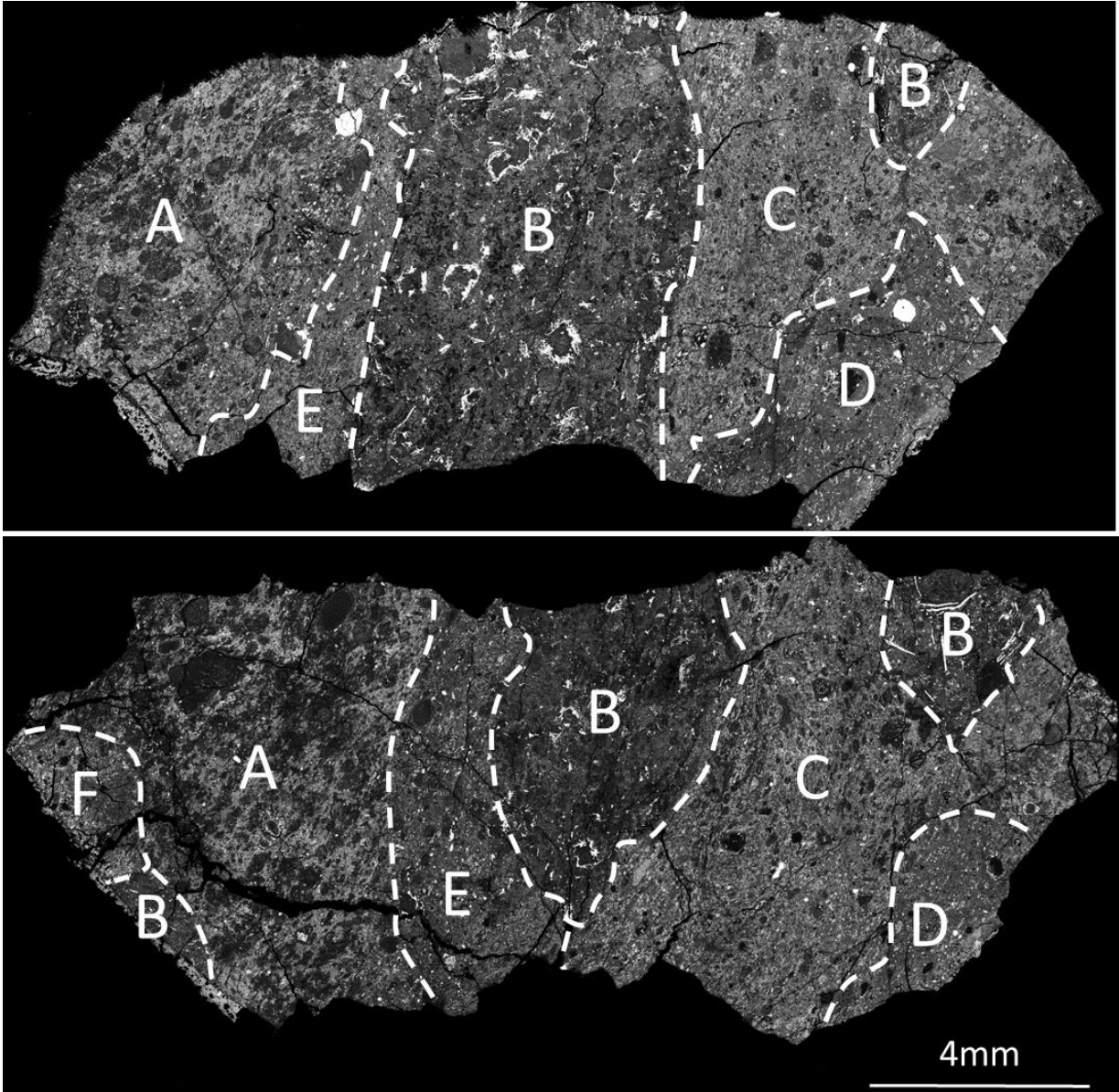
22 Table 4: O-isotopic compositions of Ca-carbonates in Boriskino 3788-1/3/4.

23 Table 5: O-isotopic compositions of dolomite-like carbonates in Boriskino 3788-1.



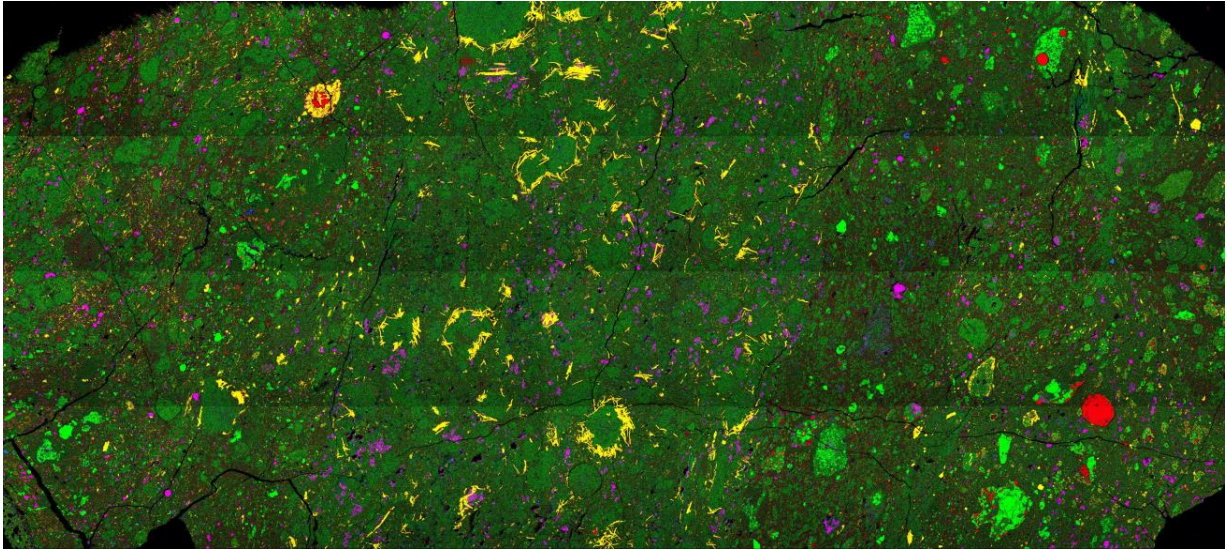
1
2

Figure 1



1
2
3
4

Figure 2

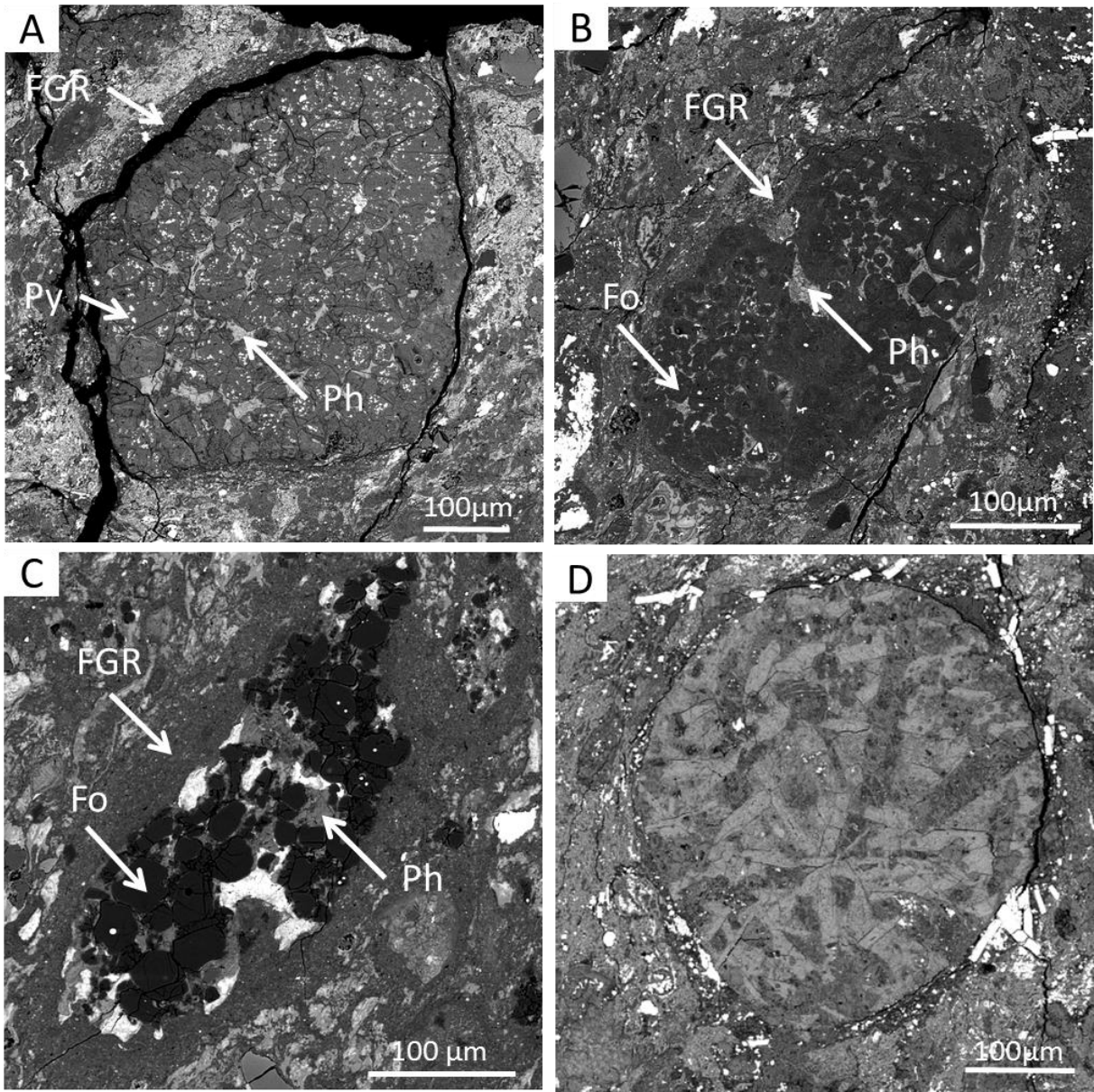


1

2

3

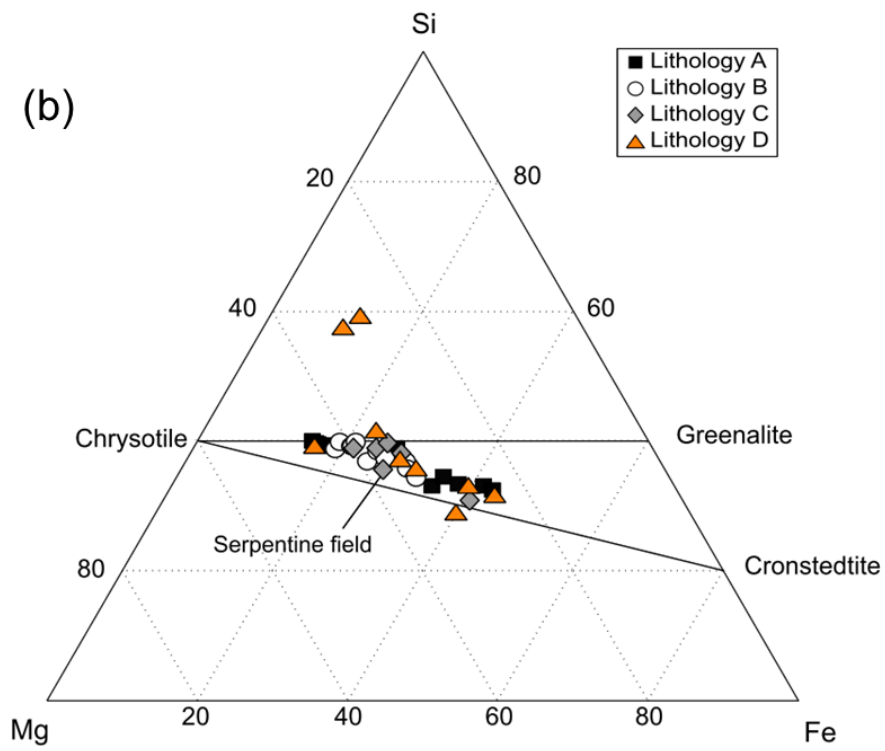
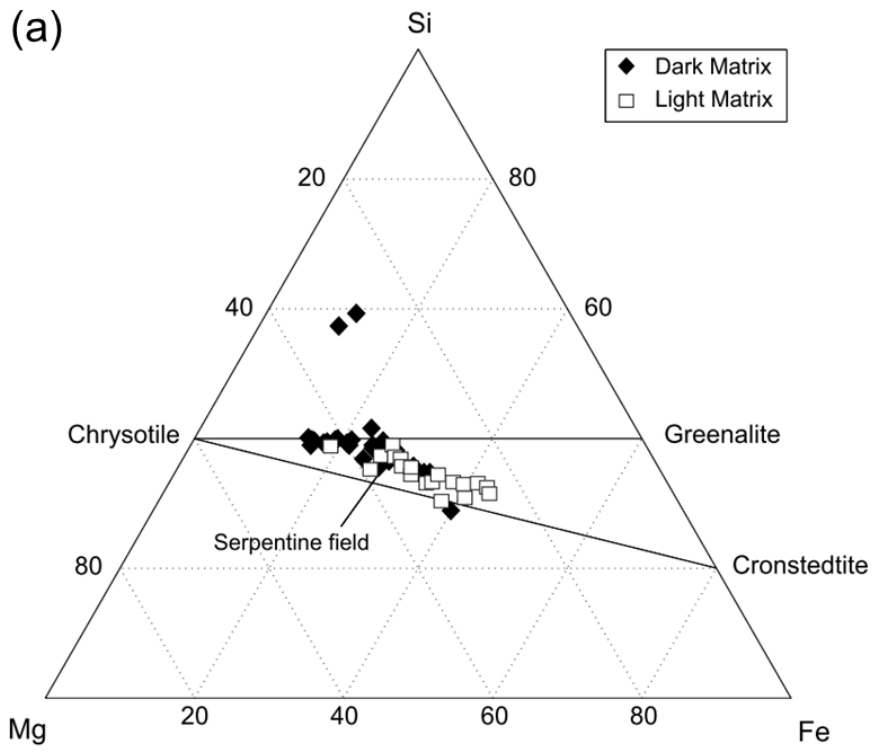
Figure 3



1

2

Figure 4

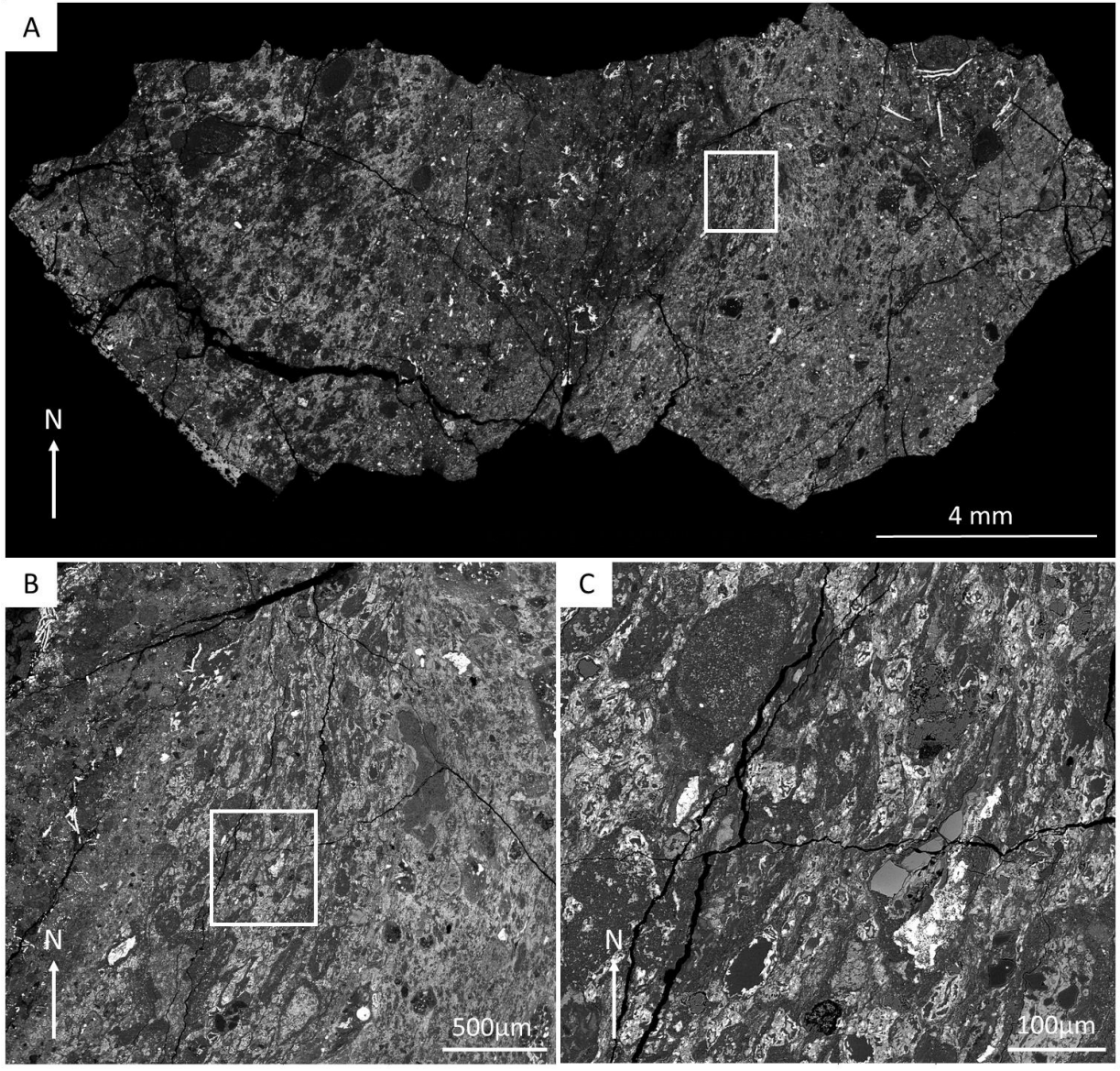


1

2

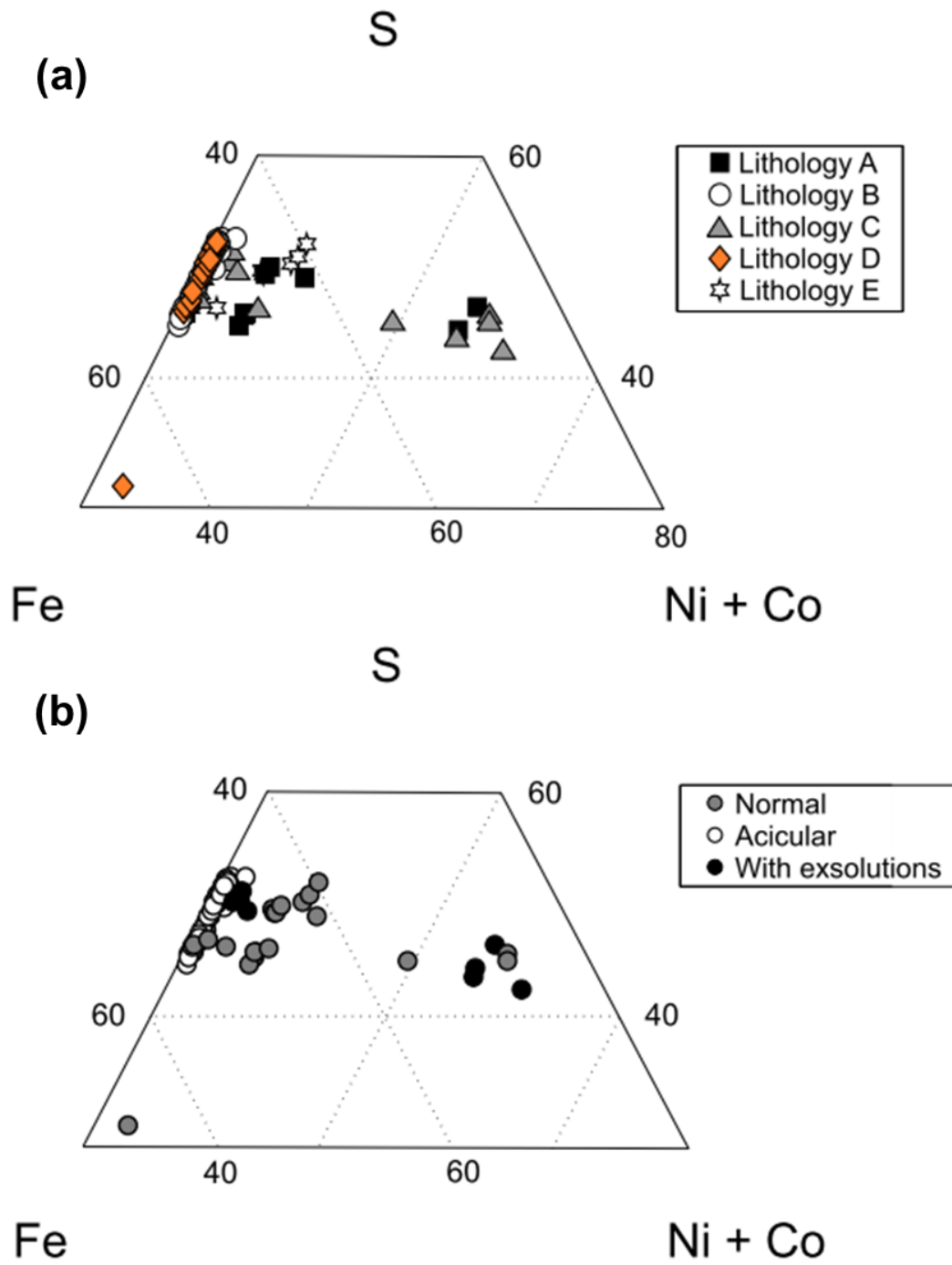
Figure 5

1
2



3
4

Figure 6



1
2

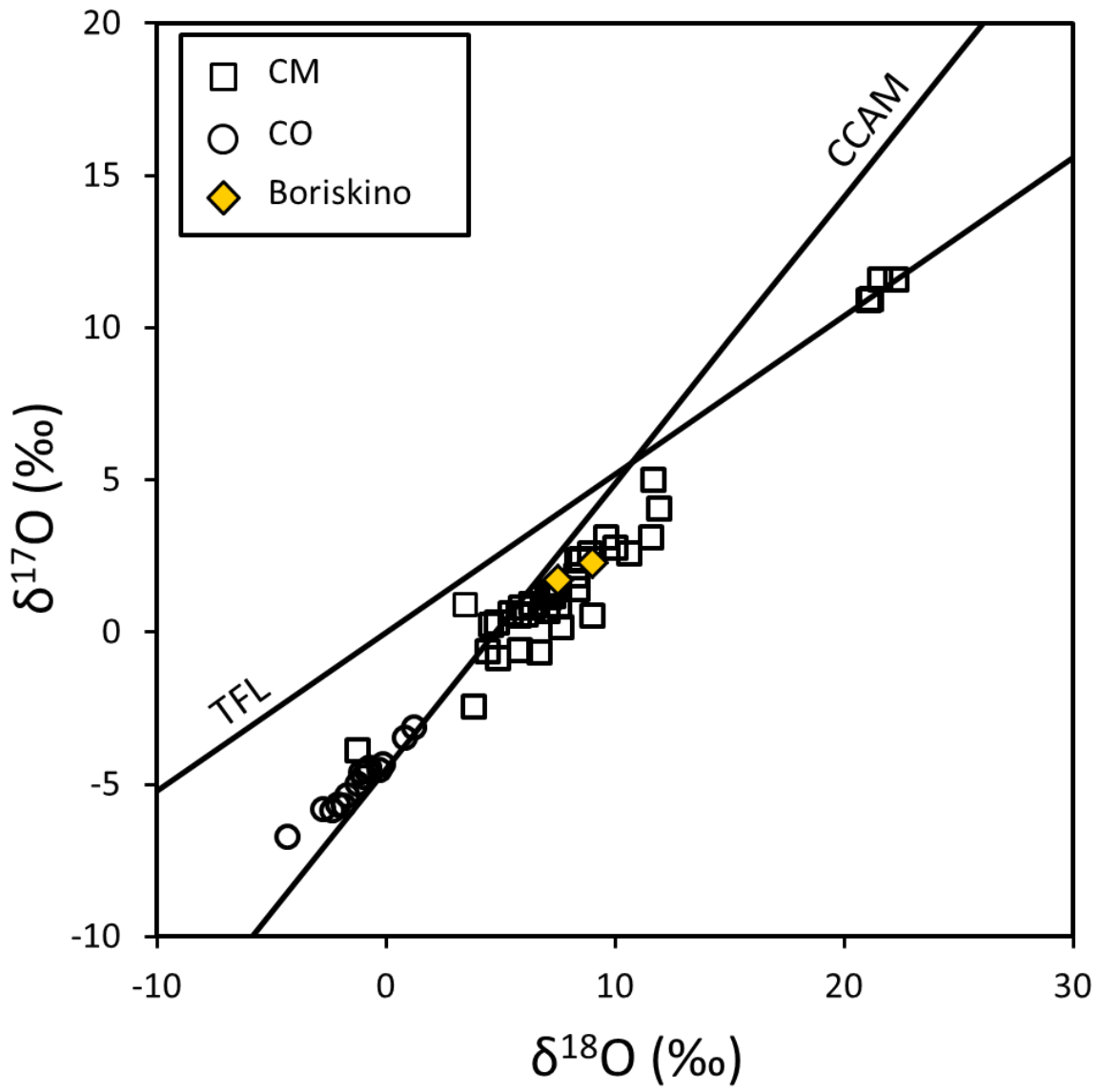
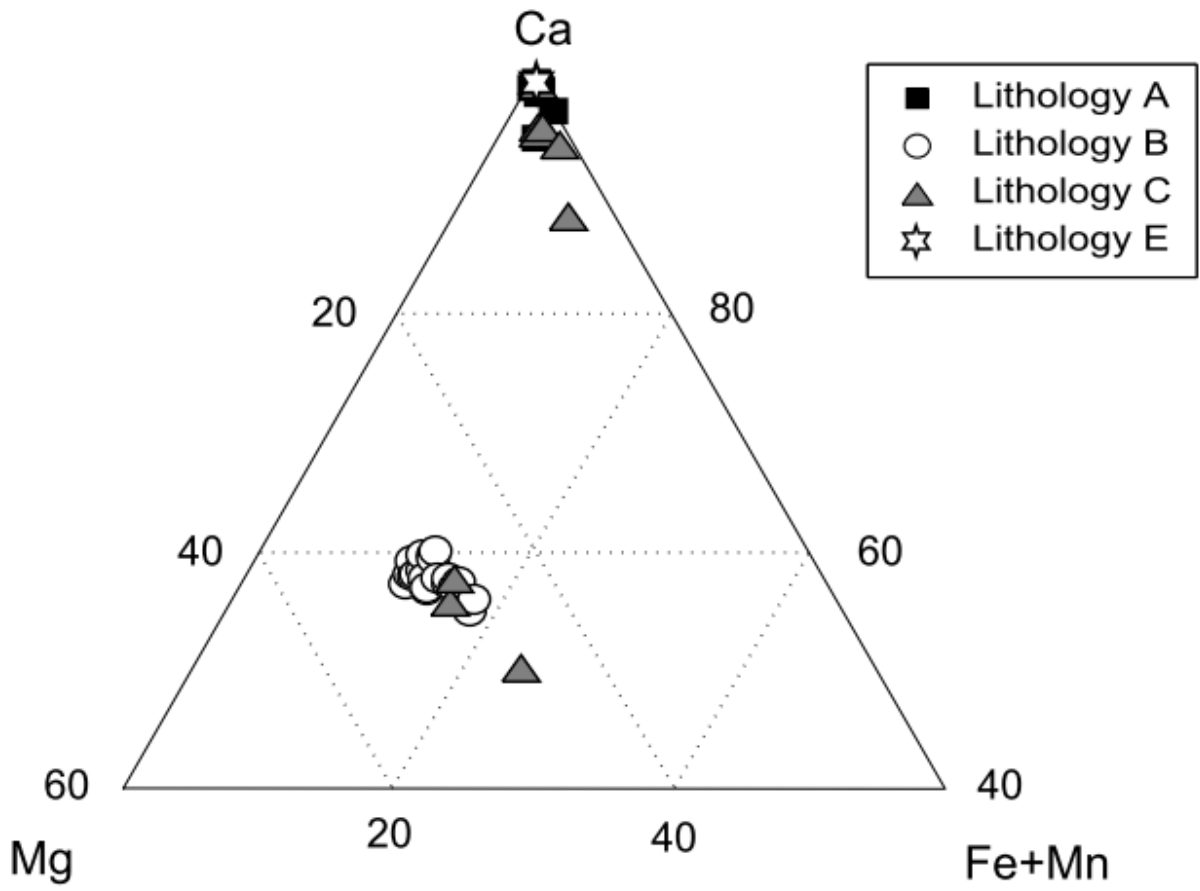


Figure 8

1
2
3
4

1



2
3

Figure 9

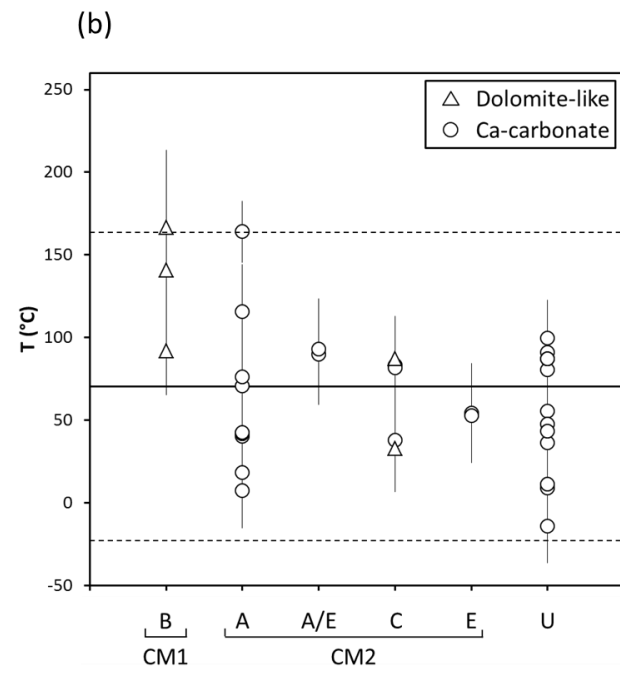
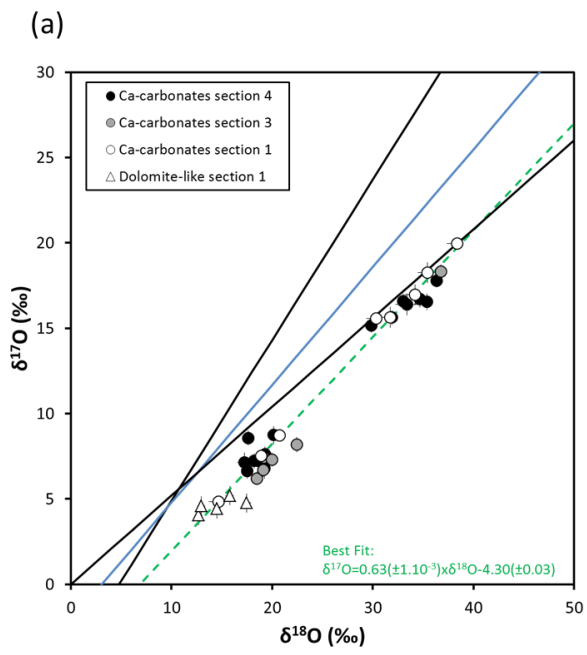


Figure 10

1
2
3

	Lithologie A		Lithologie B		Lithologie C		Lithologie D		Lithologie E	
	section 1	section 2	section 1	section 2	section 1	section 2	section 1	section 2	section 1	section 2
Dark Matrix*	42.1 (5.7)	44.4 (5.7)	43.4 (5.7)	45.3 (5.7)	43.4 (5.7)	44.2 (5.7)	70.0 (2.9)	74.9 (5.0)	47.2 (5.7)	44.9 (5.7)
Light Matrix*	37.2 (5.5)	37.2 (5.5)	25.7 (5.0)	28.3 (5.2)	40.1 (5.6)	43.6 (5.7)	<i>absent</i>	<i>absent</i>	40.3 (5.6)	41.6 (5.6)
Chondrules*	11.2 (3.6)	11.5 (3.7)	10.5 (3.5)	11.3 (3.6)	11.3 (3.6)	7.6 (3.0)	16.5 (2.3)	7.6 (3.0)	5.3 (2.6)	5.3 (2.6)
Carbonates	4.2 (1.3)	6.1 (1.5)	3.9 (1.2)	2.8 (1.0)	10.0 (1.9)	7.1 (1.6)	13.1 (2.1)	7.5 (1.7)	2.5 (1.0)	2.2 (0.9)
CAIs	0.3 (0.3)	<i>absent</i>	0.1 (0.2)	<i>absent</i>	0.9 (0.6)	0.7 (0.5)	0.1 (0.2)	<i>absent</i>	0.3 (0.3)	0.1 (0.2)
Metal	0.1 (0.2)	<i>absent</i>	0.1 (0.2)	<i>absent</i>	0.7 (0.5)	0.2 (0.3)	3.1 (1.1)	0.1 (0.2)	0.5 (0.4)	0.1 (0.2)
Sulfides	7.2 (1.6)	5.0 (1.4)	8.5 (1.8)	9.6 (1.9)	2.5 (1.0)	0.6 (0.5)	3.7 (1.2)	0.7 (0.5)	6.2 (1.5)	7.8 (1.7)
Points	1013	1005	1005	1010	1014	1027	1008	1010	1010	1008
Surface (mm ²)	11.8	33.4	25.0	27.2	15.8	39.5	7.1	6.3	6.5	13.6

Table 1

Sulfide type	Section	Lithology	n	Si	S	Fe	Co	Ni	Total	Ni/(Ni+Fe)
Pyrrhotite	1	A	3	0.1 (0.1)	46.4 (0.46)	52.8 (0.52)	bdl	0.8 (0.1)	100	0.01 (0)
Pyrrhotite	1	B	17	0.2 (0.2)	49.1 (2.6)	50.2 (2.8)	bdl	0.8 (0.4)	100	0.01 (0)
Pyrrhotite	1	C	7	0.4 (0.3)	48.1 (7.1)	47.9 (9.8)	0.7 (1.0)	3.5 (8.7)	100	0.10 (0.05)
Pyrrhotite	1	D	13	0.1 (0.2)	47.8 (1.5)	51.6 (1.5)	bdl	0.6 (0.1)	100	0.01 (0)
Intermediate	1	E								
Intermediate	2	A	6	0.4 (0.3)	47.1 (2.3)	45.8 (3.0)	0.3 (0.2)	6.3 (1.4)	100	0.12 (0.03)
Pyrrhotite	2	B	33	0.2 (0.2)	49.2 (2.3)	50.3 (2.4)	bdl	0.5 (0.1)	100	0.01 (0)
Pentlandite	2	C	1	0.1	44.9	27.1	1.4	26.6	100	0.50
Pyrrhotite	2	C	1	0.7	30.1	66.3	bdl	2.8	100	0.04
Intermediate	2	D	5	bdl	45.5 (0.8)	41.3 (8.0)	0.4 (0.3)	12.8 (8.4)	100	0.24 (0.10)
Pyrrhotite	2	D	2	bdl	46.6 (0.3)	52.5 (1.1)	bdl	1 (0.7)	100	0.02 (0.01)
Pentlandite	2	D	2	0.1 (0.2)	42.9 (0.9)	28.9 (2.5)	1.4 (0.1)	26.7 (3.3)	100	0.48 (0.04)
Pyrrhotite	2	E	3	bdl	51.4 (0.3)	48.3 (0.3)	bdl	0.4 (0.1)	100	0.01 (0)

Table 2

<i>doll0@1</i>	1	<i>B</i>	21.9	9.8	bdl	1.8	2.9	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl
<i>doll0@2</i>	1	<i>B</i>	20.9	9.6	bdl	1.8	2.8	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl
<i>doll6@1</i>	1	<i>C</i>	20.3	9.5	0.1	2.7	2.8	0.2	0.9	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl
<i>doll6@2</i>	1	<i>C</i>	19.8	10.0	bdl	2.7	3.1	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl
<i>doll6@3</i>	1	<i>C</i>	16.6	8.5	1.1	2.5	5.5	1.2	bdl	bdl	bdl	0.3	0.3	0.1	0.2
<i>cc4@1</i>	2	<i>C</i>	38.0	0.6	bdl	bdl	1.2	bdl	0.8	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>cc12@1</i>	1	<i>C</i>	40.1	bdl	bdl	bdl	0.4	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl	0.3	bdl
<i>cc12@2</i>	1	<i>C</i>	39.1	bdl	bdl	bdl	0.4	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl
<i>cc13@1</i>	1	<i>C</i>	34.2	bdl	bdl	0.2	3.2	bdl	0.9	0.2	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl
<i>cc13@2</i>	1	<i>C</i>	36.8	bdl	bdl	bdl	1.9	0.7	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.4	bdl
<i>cc15@1</i>	1	<i>C</i>	35.8	bdl	bdl	bdl	0.9	bdl	0.7	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl
<i>cc15@2</i>	1	<i>C</i>	35.4	bdl	bdl	0.2	0.9	bdl	0.9	bdl	bdl	bdl	1.3	0.3	bdl
<i>cc5@1</i>	1	<i>E</i>	39.6	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl
<i>cc5@2</i>	1	<i>E</i>	39.3	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl
<i>cc3@1</i>	2	<i>F</i>	38.8	bdl	bdl	bdl	1.0	0.4	0.2	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>cc3@2</i>	2	<i>F</i>	40.1	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>doll@1</i>	2	<i>F</i>	20.8	9.9	bdl	2.5	2.2	bdl	0.3	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>doll@2</i>	2	<i>F</i>	21.3	9.5	bdl	2.5	2.2	bdl	bdl	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>doll@3</i>	2	<i>F</i>	22.2	9.5	bdl	2.1	2.5	bdl	bdl	bdl	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

grain/measurement numbers	section number	Lithology	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2σ	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	2σ	$\Delta^{17}\text{O}$	2σ
cc12@1	1	C	34.2	0.8	17.0	0.6	-0.8	0.3
cc13@1	1	C	18.9	0.5	7.5	0.3	-2.3	0.1
cc13@2	1	C	20.7	0.5	8.7	0.3	-2.0	0.1
cc5@1	1	E	35.5	0.8	18.3	0.6	-0.2	0.3
cc5@3	1	E	31.7	0.5	15.6	0.3	-0.9	0.1
cc3@1	1	A/E	30.4	0.8	15.6	0.6	-0.2	0.3
cc4@1	1	A/E	14.7	0.8	4.8	0.6	-2.8	0.3
cc1@1	1	A	38.4	0.9	20.0	0.6	0.0	0.3
cc1@2	3	A	18.5	0.3	6.2	0.4	-3.4	0.3
cc3@1	3	A	19.1	0.4	6.7	0.4	-3.3	0.3
cc5@1	3	A	19.2	0.4	7.4	0.4	-2.6	0.3
cc6@1	3	A	22.5	0.6	8.2	0.4	-3.5	0.4
cc7@1	3	A	20.0	0.4	7.3	0.4	-3.1	0.3
cc10@1	3	A	36.8	0.6	18.3	0.4	-0.8	0.3
cc8@1	4	A	17.2	0.7	7.1	0.6	-1.8	0.5
cc8@2	4	A	17.6	0.2	8.6	0.4	-0.6	0.3
cc9@1	4	A	19.3	0.5	7.6	0.4	-2.4	0.3
cc3@1	4	Undetermined	33.0	0.5	16.6	0.4	-0.6	0.3
cc4@1	4	Undetermined	36.3	0.5	17.8	0.4	-1.1	0.3
cc5@1	4	Undetermined	31.9	0.3	15.6	0.4	-0.9	0.3
cc6@1	4	Undetermined	33.4	1.1	16.4	0.6	-1.0	0.6
cc7@1	4	Undetermined	34.7	0.5	16.7	0.4	-1.3	0.3
cc10@1	4	Undetermined	18.6	0.6	7.2	0.5	-2.4	0.4
cc11@1	4	Undetermined	20.1	0.2	8.8	0.5	-1.7	0.4
cc12@1	4	Undetermined	19.2	0.5	6.8	0.6	-3.2	0.5
cc14@1	4	Undetermined	18.2	0.3	7.2	0.4	-2.2	0.3
cc15@1	4	Undetermined	35.4	0.5	16.6	0.5	-1.8	0.4
cc15@2	4	Undetermined	29.8	0.4	15.2	0.4	-0.4	0.3
cc16@1	4	Undetermined	17.5	0.3	6.6	0.5	-2.5	0.4

Table 4

1

2

grain/measurement numbers	section number	Lithology	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2σ	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	2σ	$\Delta^{17}\text{O}$	2σ
dol9@2	1	B	12.7	0.4	4.0	0.6	-2.5	0.4
dol9@3	1	B	13.0	0.4	4.6	0.6	-2.1	0.4
dol10@1	1	B	14.5	0.4	4.4	0.5	-3.1	0.4
dol16@2	1	C	15.8	0.4	5.2	0.5	-3.0	0.4
dol16@3	1	C	17.5	0.4	4.8	0.6	-4.3	0.4

Table 5

Datation de l'altération hydrothermale

Dans ce chapitre final est présenté le dernier projet de cette thèse portant sur la datation de l'altération hydrothermale *via* le radio-chronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr . Il s'articule autour de trois parties principales : (i) la synthèse de standards de carbonates par piston-cylindre (ii) leur caractérisation pétrographique et chimique, puis (iii) la datation de carbonates dans des chondrites carbonées.

Ce travail n'ayant pas encore donné lieu à une publication, les résultats seront présentés dans leur ensemble et la description suivra la chronologie du développement du projet afin d'apprécier l'évolution de la réflexion.

11.1 Problématique

L'utilisation des radio-isotopes comme chronomètre est fréquente en cosmochimie. Parmi eux, le couple ^{53}Mn - ^{53}Cr est souvent employé pour estimer les périodes d'altération hydrothermale dans les astéroïdes carbonés *via* la datation de la formation des minéraux secondaires tels que les carbonates.

Déterminer précisément les âges des minéraux secondaires permet d'inférer leur formation dans le corps-parent ou dans le disque protoplanétaire. Si l'altération est préférentiellement dans le corps-parent comme le suggèrent les nombreuses observations de la littérature (*e.g.*, [Benedix et al. \(2003\)](#); [Brearley \(2006a\)](#); [Bland et al. \(2009\)](#); [Lee et al. \(2014\)](#)), alors déterminer l'âge de ces minéraux permettrait d'estimer une limite inférieure de la date de formation du-dit corps-parent. De plus, la datation des carbonates permet également de suivre chronologiquement l'évolution isotopique et chimique du fluide à partir duquel ils ont précipité. D'autre part, comme l'ont montré les études présentées précédemment dans cette thèse, les textures des chondrites altérées sont le résultat de plusieurs paramètres intervenant durant le processus, dont plusieurs ont été étudiés précisément. Pour autant, il est toujours difficile actuellement de déterminer si un paramètre unique contrôle les degrés d'altération que nous observons. Déterminer les dates auxquelles l'altération a lieu dans des chondrites de plusieurs types pétrographiques permettrait de tester l'hypothèse de la durée d'exposition de la roche au fluide comme facteur déterminant des textures observées.

Les dolomites des chondrites carbonées affichent des rapports des excès en ^{53}Cr corrélés sur de larges gammes aux rapports Mn/Cr permettant de dresser des isochrones et donc déterminer leur âge de formation. Cependant, l'absence de standards de dolomite pour les calibrations SIMS avec des compositions en Mn et Cr comparables à celles des météorites conduisent à des biais non quantifiables induits par les effets de matrice. Des standards de verres et de minéraux de références telles que l'olivine de San Carlos ont été employés comme standards de substitution pour limiter ces biais. Cependant, ces méthodes mènent à des facteurs correctifs RSF dont on ignore l'exactitude et dont l'erreur peut mener à des sous-estimations et surestimations des âges plus grandes que les périodes de demie-vies de l' ^{26}Al considéré comme la principale source de chaleur à l'origine de l'altération ($T_{1/2} = 0.7 \text{ Ma}$) (Cf Table 11.1). De plus, les différents laboratoires n'employant pas systématiquement les mêmes systèmes de standards et les mêmes instruments, les données ne sont souvent pas comparables entre elles.

σ_{RSF_r}	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
$\frac{1}{\lambda_{53\text{Mn}}} \times \ln(1 + \sigma_{RSF_r}) \text{ (Ma)}$	0.51	0.95	1.40	1.80	2.17	2.51
$\frac{1}{\lambda_{53\text{Mn}}} \times \ln(1 - \sigma_{RSF_r}) \text{ (Ma)}$	0.56	1.19	1.91	2.73	3.71	4.90

TABLEAU 11.1 – Erreur sur l'estimation de l'âge en Ma en fonction de l'erreur relative sur le facteur correctif RSF (σ_{RSF_r})

La nécessité d'un standard ou d'un jeu de standards adéquats s'impose donc pour déterminer précisément les âges de formation des carbonates et indirectement les périodes d'occurrence du processus d'altération. Des tentatives de synthèse de tels standards ont déjà eu lieu (Sugiura et al., 2010). Cependant, la formation de dolomite est très compliquée du fait de la cinétique de formation du minéral en milieu naturel et aucune tentative n'est à ce jour parvenue à la formation d'une dolomite dopée en Mn et Cr.

11.2 Démarche

L'objectif principal de ce projet consistait en la synthèse d'au moins un standard de carbonate adéquat, c'est-à-dire avec des teneurs en Mn et Cr dans les mêmes ordres de grandeurs que celles observées dans les carbonates météoritiques. Afin de limiter les biais que peut induire la structure cristalline lors des processus de pulvérisation et d'ionisation, il était nécessaire d'obtenir les mêmes minéraux que ceux analysés. Les objets de ces études étant principalement des dolomites, nous avons donc focalisé notre attention sur la synthèse de ce type de minéral.

Pour ce faire, notre approche s'est éloignée des procédures précédentes de synthèse par précipitation. Les synthèses ont été menées en collaboration avec Julien Siebert de l'IPGP à haute pression et haute température à l'aide d'un piston-cylindre.

Le matériau initial consistait en un mélange de constituants naturels ou synthétiques sous forme de poudre et de liquide décrits dans la Partie II. Le protocole adopté durant ces synthèses évolua au fur et à mesure des avancements que je détaillerai dans la section suivante.

Les minéraux synthétisés ont ensuite été caractérisés pétrographiquement et chimiquement. Leur texture ainsi que la taille des grains ont été étudiés par MEB au service des collections du Muséum. Une caractérisation à plus petite échelle à l'aide d'un MEB-FEG à l'IPGP a parfois été nécessaire pour la caractérisation de phases nanométriques. Ces premières observations ont permis de sélectionner les échantillons les plus intéressants pour les sessions nanoSIMS, *i.e.* ceux présentant les textures les plus homogènes et/ou les grains les plus gros. La composition chimique des éléments majeurs a ensuite été déterminée par microsonde électronique CAMECA SX-Five au service CAMPARIS (Jussieu), les abondances en Ca et Mg étant nécessaires pour le traitement des mesures LA-ICP-MS menées à l'IPGP et donnant accès aux concentrations en éléments mineurs et traces, principalement le Mn et le Cr, nécessaires pour déterminer le facteur correctif RSF de l'effet de matrice.

Avant d'être employés comme standards, les échantillons répondant aux critères imposés étaient étudiés lors de sessions nanoSIMS dédiées. Ces sessions permettant l'étude des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ dans différentes régions de l'échantillon et en conséquence des variations du facteur correctif RSF.

11.3 Synthèses des carbonates

11.3.1 Dolomites

11.3.1.a Trempes

Initialement, le protocole de synthèse de dolomites consistait à exposer le matériau encapsulé à des conditions de pression et température dans le champ de son liquidus. Ceci afin d'assurer une diffusion rapide des éléments pour permettre l'homogénéisation de la composition chimique du minéral. La trempe qui s'ensuivait devait permettre de figer cette composition et ainsi éviter une remobilisation des éléments lors du refroidissement lent de l'échantillon.

Cependant, la première expérience conduisit à la formation d'un minéral très hétérogène en éléments majeurs en raison de textures dendritiques concentrant localement le Ca et le Mg (Cf Figure 11.1). Ces textures sont le résultat d'une instabilité du front de cristallisation, elles ont été attribuées à un déséquilibre chimique entre le Ca et le Mg lors du refroidissement. Les concentrations non stœchiométrique de la dolomite naturelle d'Inyo servant de matériau initial à cette synthèse ont été considérées comme la cause de ce déséquilibre. Afin d'y pallier, nous avons réitérer l'expérience en substituant cette dolomite à celle d'Eugui ayant un rapport Ca/Mg

proche de 1 mais l'expérience a conduit à la formation d'un minéral aux textures identiques. Ces minéraux étant très hétérogènes chimiquement nous les avons écartés du reste de l'étude.

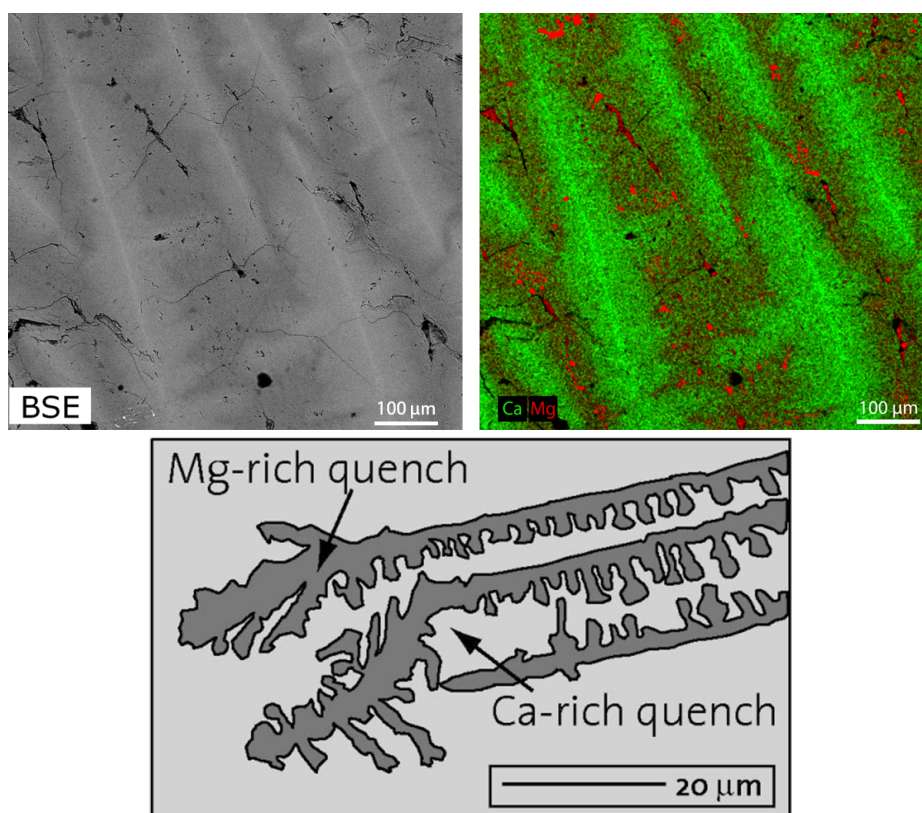


FIGURE 11.1 – (**gauche**) Photographie BSE des textures dendritiques de la capsule n°1 de synthèse de dolomite. Les contrastes sont le résultats des variations de concentrations en éléments majeurs Ca et Mg. (**droite**) carte élémentaire Ca (vert) et Mg (rouge) de la même région. (**bas**) schéma de textures dendritiques observées lors de synthèses de dolomites dans des expériences hautes pressions et hautes températures. Schéma extrait de [Buob \(2003\)](#).

11.3.1.b Subsolidus : première approche

Nous avons utilisé le même mélange initial que lors de la seconde tentative en trempe. La fonte partielle du matériau lors de l'expérience a conduit à la formation de dendrites dans une fraction de la capsule (Cf Figure 11.2) ; le reste de la capsule étant occupé par des cristaux automorphes d'environ 50 μm de long et aux joints apparents. Ces cristaux ont une composition dolomitique relativement homogène, avec des concentrations en Ca et Mg de 20.4 ± 3.0 (2σ) wt% et 12.5 ± 0.7 wt% respectivement.

Cependant, des cristaux avec des compositions très enrichies en Al, Mg et Cr ont été observés dans certains de ces grains, principalement dans les régions dendritiques juxtaposées aux grains (Cf Figure 11.2-B et C). Leur présence pouvant biaiser les estimations des rapports Mn/Cr la capsule n'a pas été retenue.

11.3. SYNTHÈSES DES CARBONATES

Les teneurs importantes en Cr de ces grains laissent supposer que ces fortes concentrations pourraient être le facteur déclenchant de la formation de ces cristaux. Afin d'éviter leur cristallisation, nous avons retenté une synthèse en subsolidus à partir d'un mélange moins concentré en Cr. Cependant, la totalité du minéral de la capsule n°4 obtenu présentait des textures dendritiques ainsi que des grains enrichis en Al, Mg et Cr similaires aux précédents.

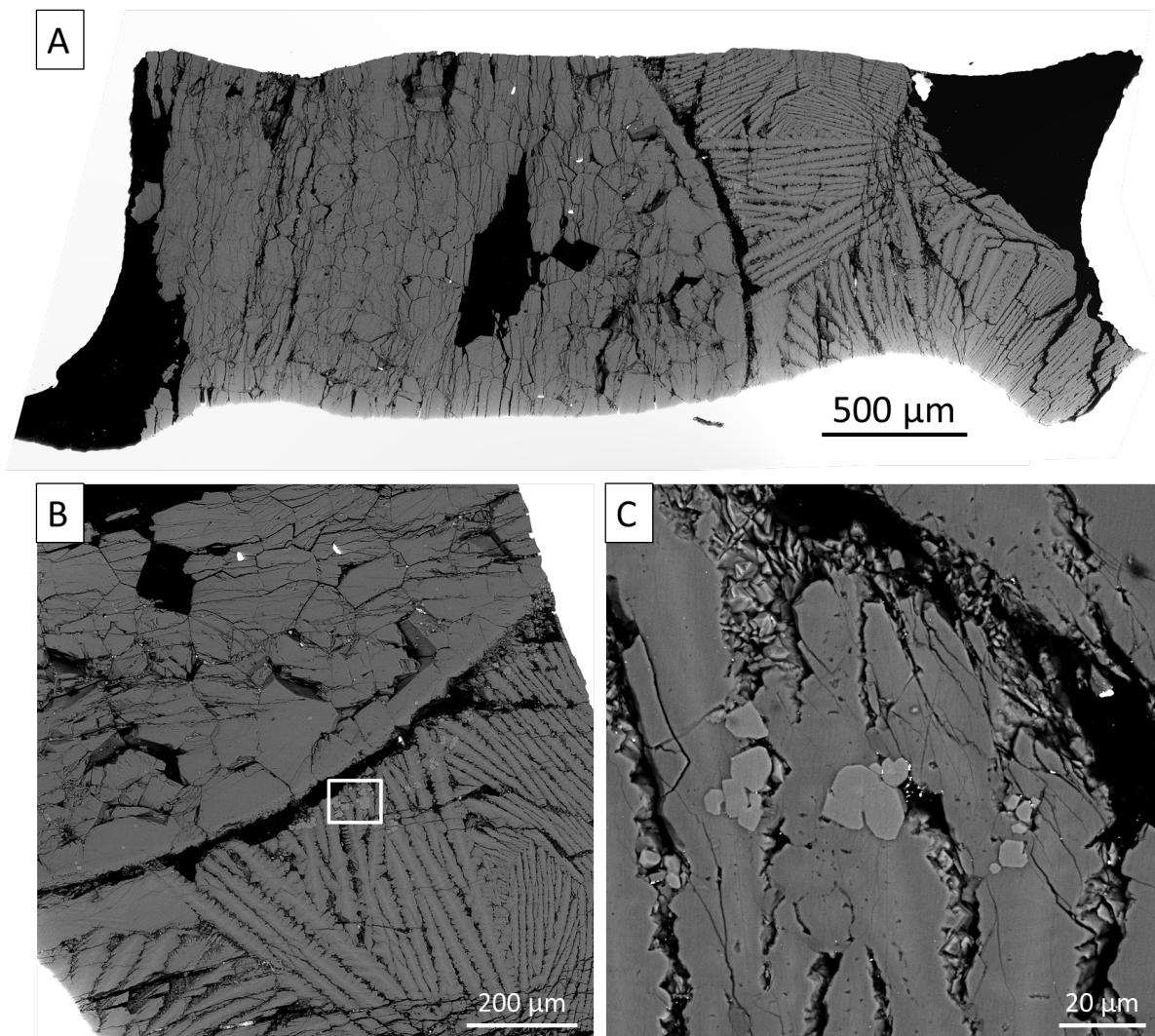


FIGURE 11.2 – (A) Carte BSE de la dolomite obtenue lors de la synthèse n°3. (B) Image BSE de la région limitrophe entre les textures dendritiques et les grains automorphes. (C) Grossissement de la région dans le cadre blanc dans l'image en B. Les cristaux de teintes plus claires présentent des compositions très enrichies en Cr, Mg et Al relativement au reste de la capsule n°3.

11.3.1.c Subsolidus : tester l'influence de la température

À l'issue de ces premières tentatives un nouveau protocole a été mis en place afin d'optimiser le suivi de l'influence des paramètres sur les textures et les compositions chimiques obtenues. Ainsi, toutes les synthèses suivantes ont été conduites dans des conditions de subsolidus.

L'incorporation de Mn et Cr dans la composition de la dolomite ayant probablement modifiée la température de liquidus, nous voulions déterminer la température idéale pour obtenir une surface homogène maximale. Pour ce faire, nous avons conduit plusieurs expériences à des températures proches de l'eutectique : 1150°C, 1100°C, 1050°C et 1000°C.

À 1150°C la capsule était dominée par une texture dendritique. Les sections suivantes présentèrent progressivement des textures de moins en moins dominées par des dendrites (Cf figure 11.3), jusqu'à une absence totale à 1000°C.

Les concentrations en éléments majeurs de ces dernières dolomites sont homogènes et comparables entre elles ainsi qu'avec la dolomite d'Eugui servant de matériau initial (Cf Table 11.2). Aucun minéral avec de fortes concentrations en Al, Mg et Cr n'a été observé dans ces sections, permettant ainsi de supposer une distribution homogène du Mn et Cr.

Dolomite	Ca (wt%)	Mg (wt%)	nombre de mesures
Eugui	21.6 (0.3)	12.9 (0.1)	5
Capsule n°6 ¹	21.7 (0.7)	12.9 (0.5)	10
Capsule n°7	22.1 (1.4)	12.9 (1.2)	9
Capsule n°8	22.4 (0.3)	13.2 (0.2)	16

TABLEAU 11.2 – Composition chimique en élément majeurs de la dolomite naturelle d'Eugui et des synthèses d'intérêts. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux erreurs 2σ .

Les analyses LA-ICP-MS et nanoSIMS ont mis en évidence une importante variabilité en Cr dans la capsule n°6. Des grains riches en Al, Mg et Cr inclus en subsurface dans les grains automorphes du minéral peuvent être à l'origine de cette hétérogénéité. En conséquence, cette capsule a été écartée du reste des recherches. Parmi les capsules restantes, la capsule n°8 a ses plus gros grains avoisinant les 30 μm en longueur. Ces dimensions ne permettaient pas de conduire des analyses LA-ICP-MS nécessitant une taille de faisceau entre 40 et 50 μm en raison des concentrations du Cr de l'ordre du ppm non détectables en-deçà de ce diamètre, et la capsule a donc été écartée. Tandis que la capsule n°7 présentent des grains atteignant jusqu'à 80 μm de long pour 50 μm de large qui ont permis plusieurs analyses LA-ICP-MS pour déterminer leurs concentrations en Mn et Cr.

1. Seuls les cristaux automorphes ont été considérés dans cette section

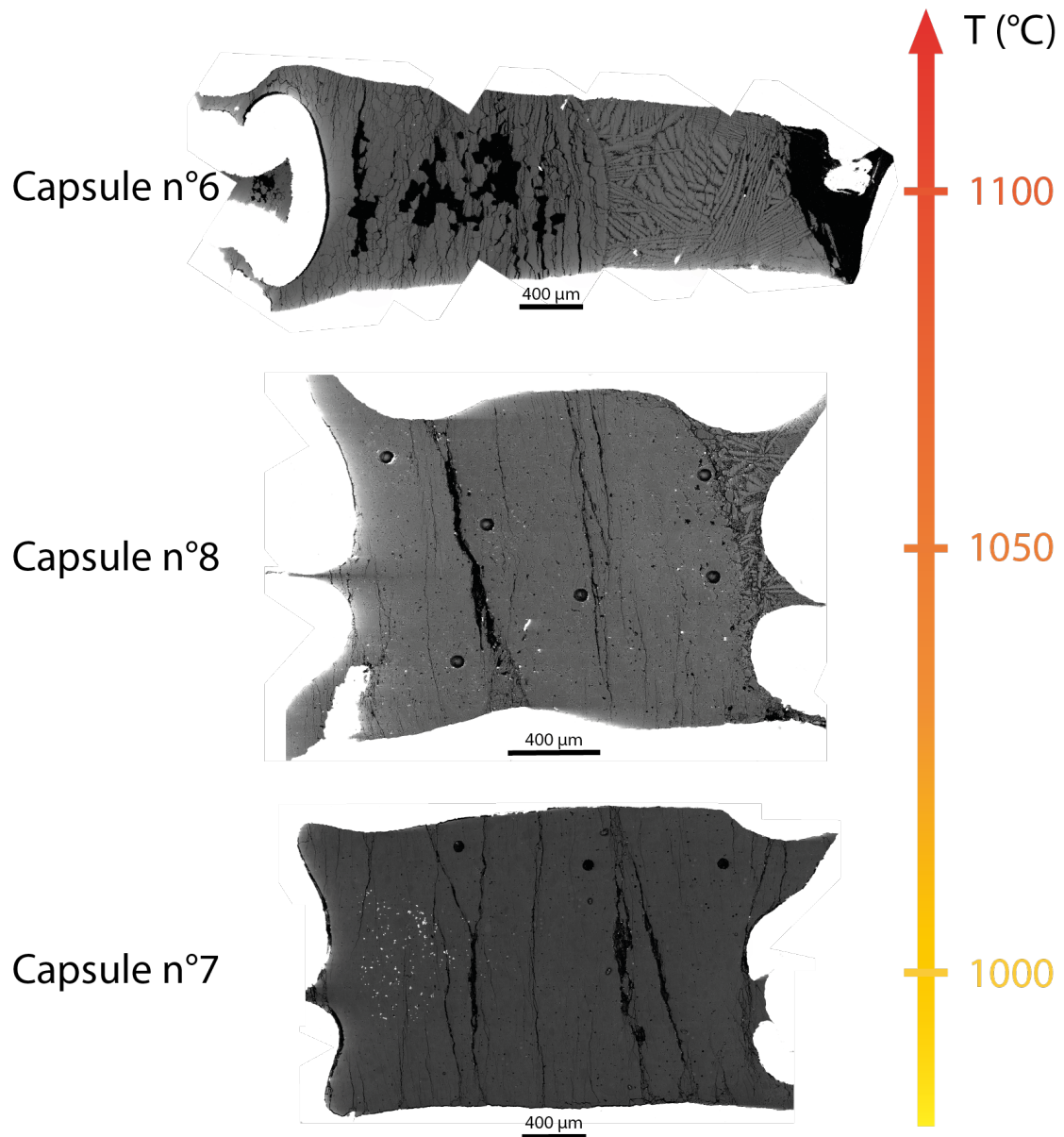


FIGURE 11.3 – Cartes BSE des dolomites obtenues en subsolidus en fonction de la température maximale de l'expérimentation. Les régions d'analyses LA-ICP-MS peuvent être aperçues sur les capsules 7 et 8. La durée d'exposition aux conditions de température et de pression maximale a été maintenue à 5 jours pour chaque capsule.

CHAPITRE 11. DATATION DE L'ALTÉRATION

Cependant, les concentrations en Mn et Cr mesurées dans les grains sont systématiquement en deçà valeurs attendues (Cf Table 11.3).

Grains	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Mn/Cr
Eugui	2442 (<i>664</i>)	720 (<i>198</i>)	-	-
D7-1	1080 (35.8)	9625 (174)	8 (1)	1173 (<i>174</i>)
D7-2	4163 (83)	3163 (64)	3 (1)	1096 (<i>64</i>)
D7-3	3160 (51)	1114 (20)	3 (1)	341 (<i>20</i>)
D7-4	3425 (67)	3998 (174)	3 (1)	1249 (<i>174</i>)
D7-5	3563 (74)	9203 (147)	8 (1)	1126 (<i>147</i>)
D7-6	2502 (53)	3548 (87)	9 (1)	415 (<i>87</i>)
D7-7	420 (16)	7608 (284)	17 (1)	449 (<i>284</i>)
D7-8	2283 (83)	5133 (275)	12 (1)	447 (<i>275</i>)
D7-9	3520 (120)	3670 (440)	4 (1)	859 (<i>210</i>)
D7-11	1564 (59)	4080 (380)	6 (1)	703 (<i>380</i>)
variabilité	51 %	55 %	60 %	65 %

TABLEAU 11.3 – Mesures LA-ICP-MS des éléments traces dans les grains d'intérêts de la dolomite n°7. Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs 2s.e., celles en italiques sont les erreurs 2σ .

Des cartographies X révèlent que le Mn n'est pas inclus dans la maille des grains et se concentre dans les joints de grains (Cf Figure 11.5). Cette exclusion du Manganèse explique aisément les faibles concentrations dans les grains.

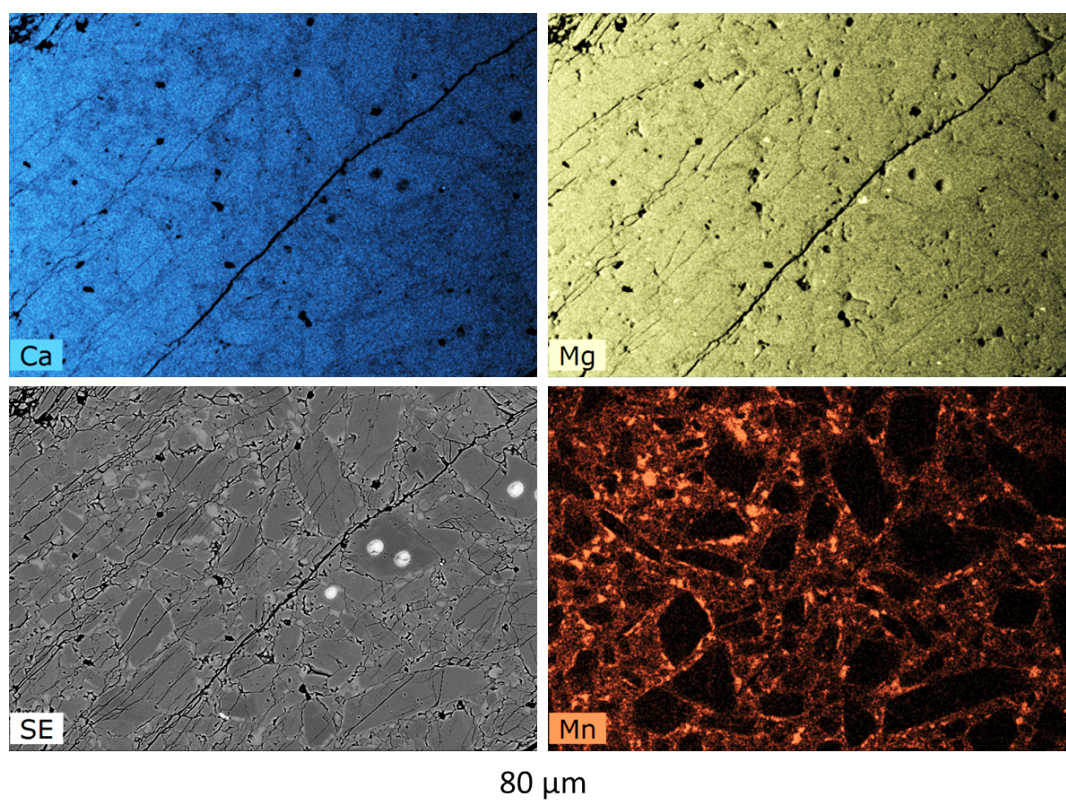


FIGURE 11.4 – Cartes BSE et élémentaires du Ca (bleu), Mg (jaune) et Mn (orange) dans une région de la dolomite n°7.

11.3. SYNTHÈSES DES CARBONATES

L'origine de cette exclusion est probablement le résultat d'une compétition pour occuper les sites du Mg entre le Mn et le Fe ou l'Al naturellement présents dans la dolomite d'Eugui. En effet, des observations à l'aide d'un MEB-FEG à l'IPGP des dolomites 7 et 8 ont permis d'observer des exsolutions d'oxydes de fer dans la plupart des grains de plus de $30\mu\text{m}$ de longueur. Cet élément est présent en quantité non négligeable dans la dolomite d'Eugui (Cf Table 11.3) et occupe les sites susceptibles d'être occupés par le Mn.

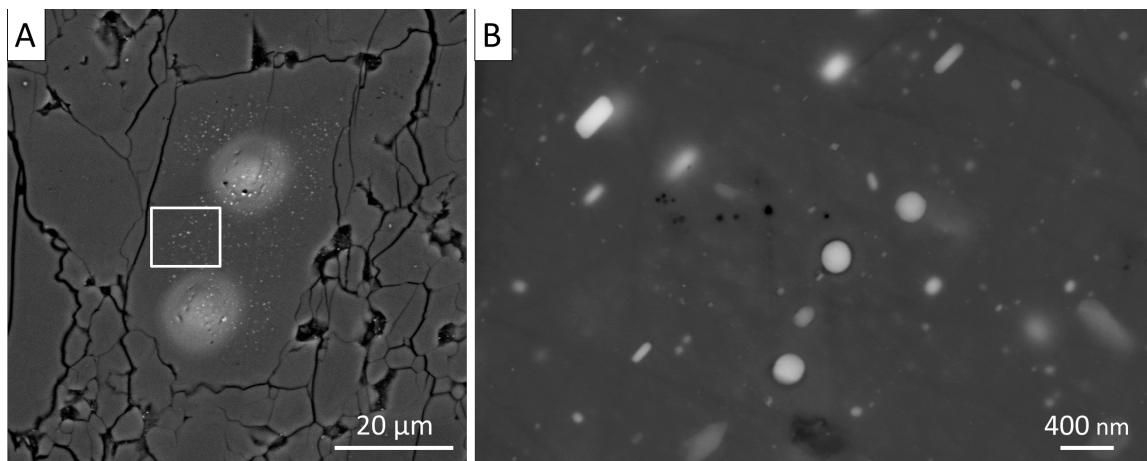


FIGURE 11.5 – (A) Image BSE d'un grain de la dolomite n°7. Des exsolutions d'oxydes de fer se concentrent au coeur du grain. Les régions claires du grain correspondent aux impacts nanoSIMS. (B) Grossissement de la même région.

Cependant, les mesures LA-ICP-MS ne révèlent aucune anticorrélation robuste entre les concentrations de Mn et celles de Fe et Al (Cf Figure 11.6).

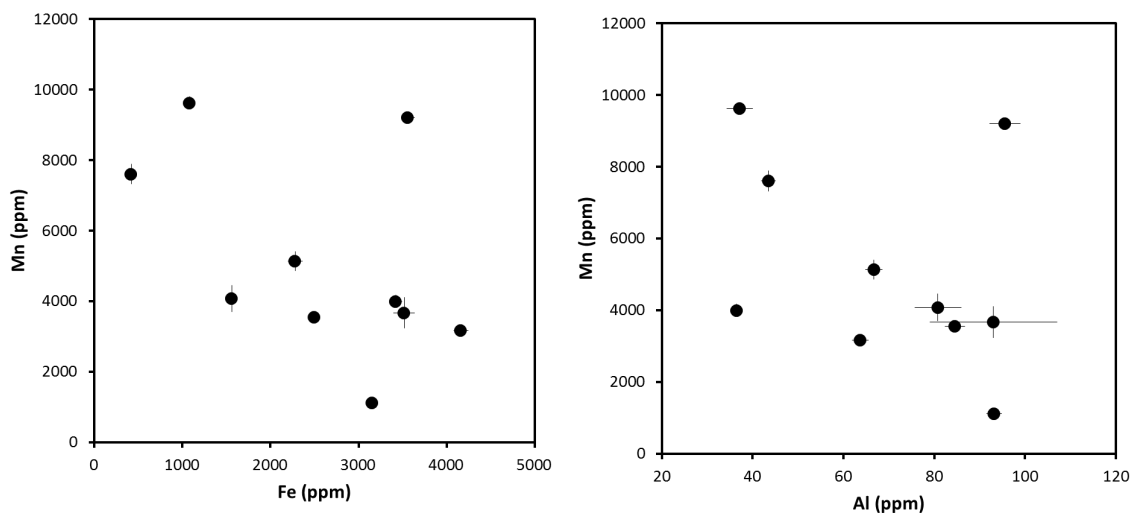


FIGURE 11.6 – Concentration en Mn des grains étudiés de la dolomite n°7 en fonction des concentrations en Fe et Al correspondantes. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs 2s.e.

Pour autant, des enrichissements en Mn de plusieurs milliers de ppm en moyenne des grains de dolomite ont eu lieu (Cf Table 11.3). En revanche les concentrations

en Cr de ces grains sont très éloignées des 200 ppm attendus. Il est important de déterminer dans quelle phase et dans quelle région des capsules cet élément se retrouve concentré. Il est possible que des minéraux riches en Al, Mg et Cr se soient de nouveau formés. Cependant les taux de comptage en Cr des analyses nanoSIMS que je détaillerai dans la section suivante n'ont pas suivi d'importantes variations qui pourraient attester de la présence de tels minéraux.

11.3.1.d Subsolidus : tester l'influence de la chimie du mélange

Si les concentrations en Mn en-deçà de celles attendues sont le résultat d'une compétition pour les sites du Mg entre le Mn et le Fe, alors une synthèse à partir d'un mélange de composants dans lesquels le fer est absent devrait permettre un enrichissement plus important en Mn. Comme détaillé en Partie II, la dolomite naturelle d'Eugui a été substituée dans les capsules n°9 et 10 par un mélange de poudres de CaCO_3 et MgCO_3 synthétiques dans des proportions dolomitiques. Les concentrations en Al et Fe de ces constituants sont presque nulles et devaient permettre d'inclure le Mn plus facilement dans la maille de la dolomite lors de sa synthèse. Ces synthèses ont eu lieu à une période très proche de notre dernière session SIMS. Pour des raisons de temps, nous avons donc suivi un protocole piston-cylindre différent plus court, mais ayant conduit aux résultats attendus dans une autre étude ([Ono et Mibe, 2015](#)).

Les deux minéraux synthétisés selon ce protocole présentent de nombreuses phases riches en Mg et d'autres riches en Mn et Fe réparties presque uniformément dans les capsules n°9 et 10 (Cf Figure 11.7), rendant le minéral inadapté à une utilisation en tant que standard. Les cartes C et D de la figure 11.7 mettent en évidence une séparation du Ca et du Mg indiquant une diffusion inefficace. Il est probable que les différents minéraux observés ne soient que les constituants initiaux répartis aléatoirement dans la capsule.

Reconduire ces expériences à partir des mêmes mélanges dans des conditions similaires à celle de la capsule n°7 pourrait assurer une diffusion plus efficace en raison de la plus haute pression et de la durée prolongée de l'expérience.

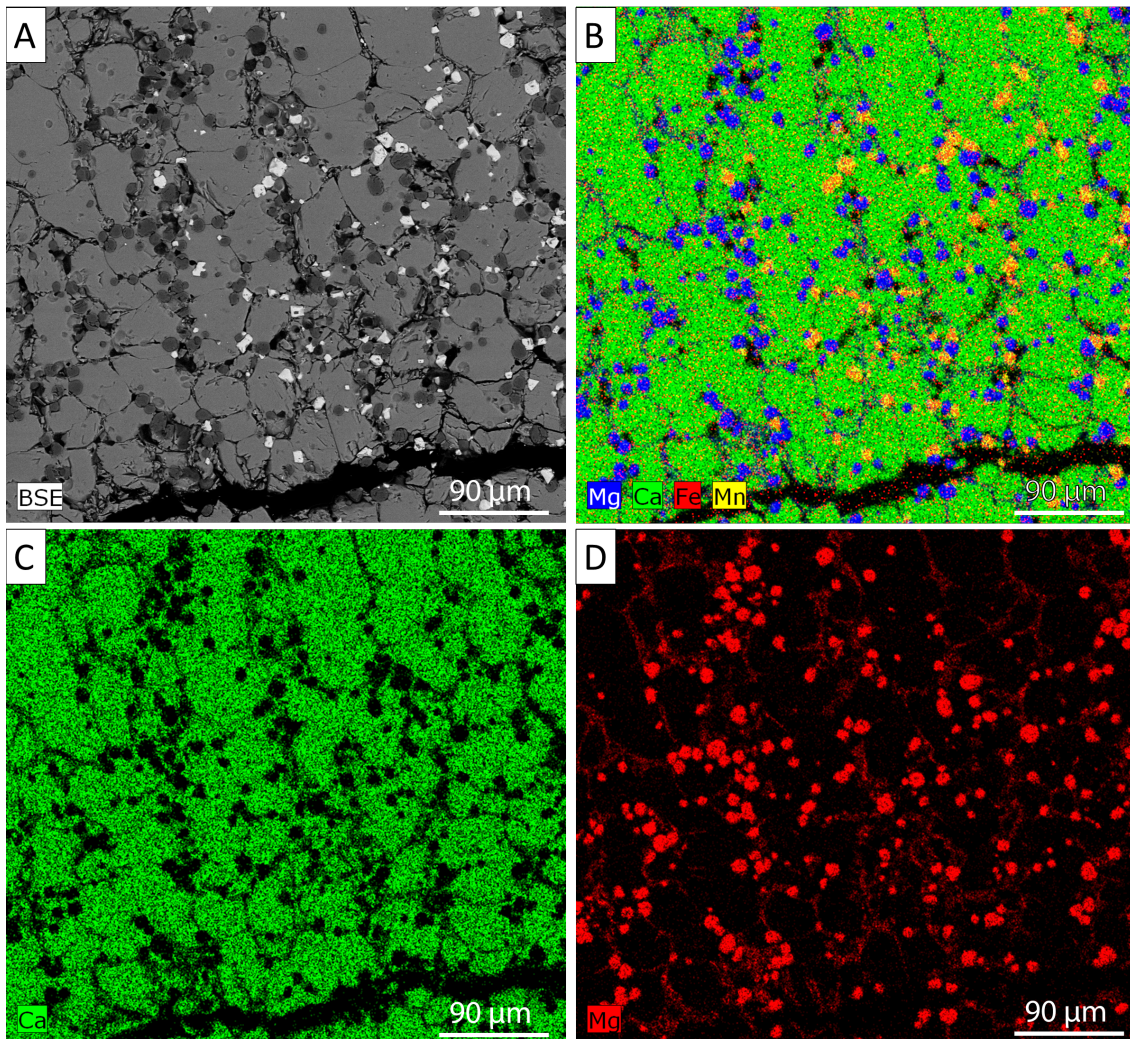


FIGURE 11.7 – (A) Carte BSE de la dolomite de la capsule n°9. (B-D) Carte élémentaires de la même région. De nombreux minéraux riches en Mg et d'autres riches en Mn et Fe peuvent être observés répartis dans la totalité du minéral.

11.3.2 Calcites

Parallèlement aux synthèses de dolomites, nous avons conduit des synthèses de standards de carbonates de calcium dopés en Mn et Cr dans les mêmes proportions que les dolomites. Ces standards devaient permettre la correction de l'effet de matrice des mesures sur les calcites météoritiques.

Aucune dendrite n'a été observée malgré des conditions d'expérimentation en trempé dans notre première synthèse (Cf Figure 11.17). Le minéral a une composition similaire à un carbonate de calcium avec une teneur en Ca moyenne de $42,3 \pm 2,8$ wt% (2σ).

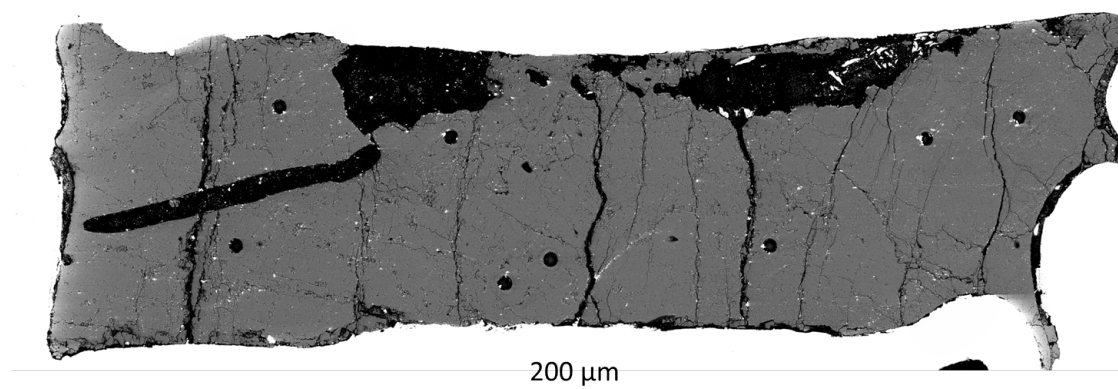


FIGURE 11.8 – Carte BSE de la capsule de carbonate de calcium n°1. Aucune structure dendritique n'est observable. Les régions ablatées par le laser de l'ICP-MS se distinguent par des zones noires circulaires d'environ $50 \mu\text{m}$ de diamètre.

Manganèse et chrome sont répartis de manière homogène à travers la totalité de l'échantillon avec des concentrations moyennes de 462 ± 62 ppm (2σ) et 6 ± 1 ppm respectivement. Le fer est présent en de faibles proportions avec une composition moyenne de 93 ± 4 ppm. En revanche l'aluminium a des concentrations proches de celles du Mn avec une composition moyenne de 398 ± 38 ppm. L'origine de cet élément dans le minéral reste indéterminée, les composants synthétiques ayant des teneurs en Al inférieures à 1 ppm.

Une nouvelle fois, le Mn et le Cr sont présents dans des proportions inférieures à celles attendues mais aucun minéral concentré en Cr et Al n'a été observé. La faible dispersion en Cr mesurée par LA-ICP-MS à travers la capsule permet de supposer qu'ils sont absents du minéral.

Afin de déterminer une loi empirique permettant d'interpoler la valeur vraie des rapports Mn/Cr des objets étudiés en fonction de leur rapport $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$, nous avons effectué des synthèses de carbonates de calcium à partir de mélanges ayant des rapports Mn/Cr s'étalant sur deux ordres de grandeurs (entre 80 et 900).

Les capsules n°2 et 3 présentaient des inclusions de platine réparties homogènement dans le minéral. Il est probable que des fragments de la capsule de Pt enveloppant le minéral aient été arrachés et incrustés dans le minéral lors du polissage (on parle de "beurrage"). Cependant, les capsules n°4, 5 et 6 présentent également des

inclusions riches en Pt mais leurs morphologies sphériques et tubulaires suggèrent qu'elles ont été exsolvées lors du refroidissement (Cf Figure 11.9).

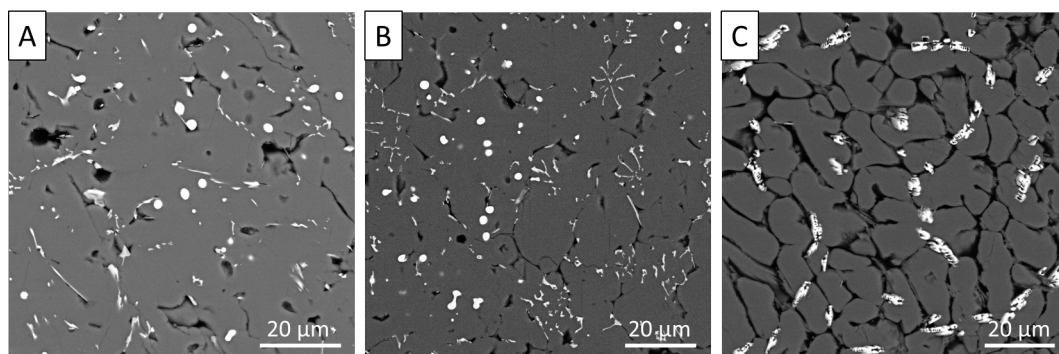


FIGURE 11.9 – Cartes BSE de régions des capsules de carbonates de calcium n°4 (A), 5 (B) et 6 (C).

L'apparition systématique de ces exsolutions poussent à reconsidérer l'interprétation du beurrage des capsules n°2 et 3. Leur répartition homogène dans la totalité des capsules ainsi que leurs formes sphériques ou oblongues sont plus cohérentes avec des exsolutions.

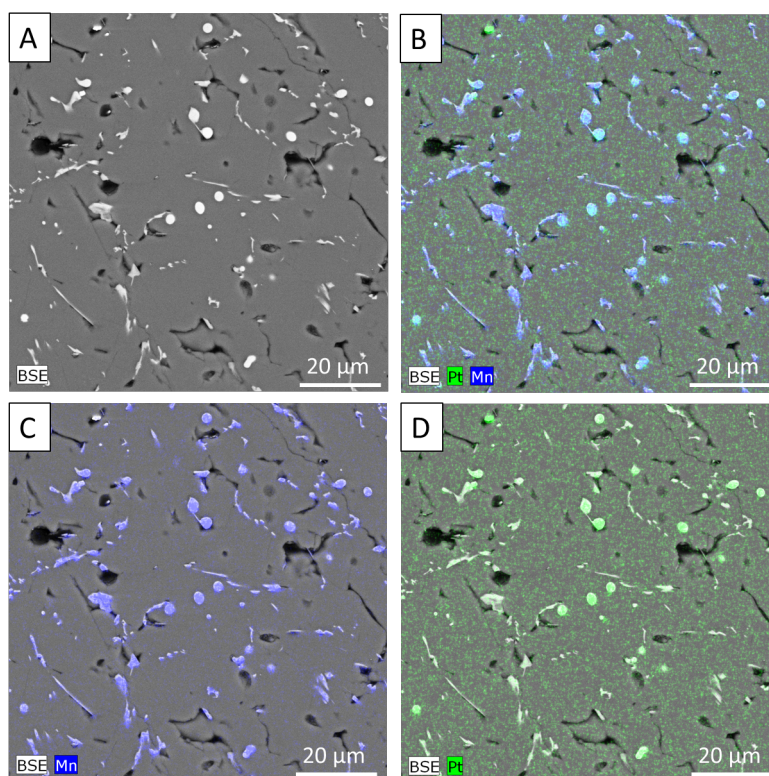


FIGURE 11.10 – (A) Cartes BSE et (B-D) élémentaires Mn (bleu) et Pt (vert) d'une région de la capsule de carbonate de calcium n°4.

Les cartes élémentaires révèlent que ces inclusions sont également riches en Mn (Cf Figure 11.10) tandis que le carbonate en semble dépourvu. Cette association Mn et Pt mise en évidence par ces cartes ne peut être un biais observationnel induit par

un recouvrement de bandes α proches pour le Mn (K- α : 5,989 et L- α : 0,636) et le Pt (K- α : 66,820 et L- α : 9,441). Cependant, aucune explication n'a été trouvée expliquant leur apparition dans les dernières synthèses de carbonates de calcium. Il est possible que les concentrations élevées en Mn des mélanges aient pu déclencher la formation de ces exsolutions.

11.4 Effet de matrice

Les études nanoSIMS et SIMS sur les carbonate synthétisés par piston-cylindre avaient pour objectif de contraindre l'évolution des rapports Mn/Cr dans ces minéraux et s'assurer de leur homogénéité. Ceci afin d'identifier ceux aptes à être utilisés comme standards.

11.4.1 Dolomite n°6

La première session nanoSIMS nous a permis d'étudier les capsules n°6, 7 et 8. Ces analyses ont mis en évidence une variation sur plusieurs ordres de grandeur du rapport $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ dans la capsule n°6, *i.e.* de $3,3 \times 10^2$ à $3,7 \times 10^4$. L'hétérogénéité de ce rapport se retrouve dans toute la section, mais également dans les grains (Cf Figure 11.11). Le facteur correctif RSF évoluant selon le rapport $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$, l'utilisation de cette capsule en tant que standard induirait d'importantes sous-estimations ou surestimations des âges des carbonates, et nous avons donc exclu cette capsule.

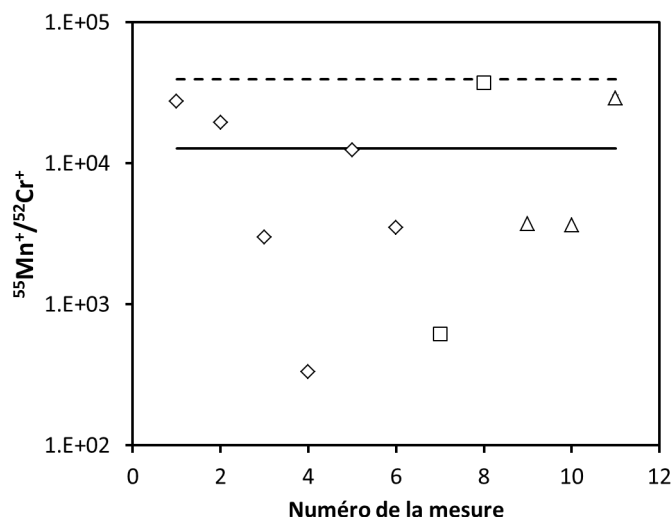


FIGURE 11.11 – Rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés dans la dolomite n°6. Chaque type de figuré représente un grain. La moyenne est indiquée par une barre noire pleine tandis que l'intervalle 2σ est représenté par une droite en pointillés. La limite inférieure de l'intervalle étant négative du fait de la trop grande variabilité il n'est pas représenté. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs 2σ mais ne sont pas toujours visibles en raison de la taille du figuré.

11.4.2 Influence des éléments mineurs

La dispersion des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ dans les dolomites n°7 et 8 est comparable et est inférieure à celle de la dolomite n°6 (Cf Figure 11.12). La vérification ultérieure au MEB des impacts nanoSIMS sur les régions ciblées a mis en évidence la présence d'inclusions d'oxydes de fer dans certains grains. L'exclusion des impacts sur ces inclusions réduit significativement la dispersion des rapports mesurés (Cf Figure 11.12). En conséquence, les rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ de la dolomite n°7 présentent une dispersion plus faible que ceux de la dolomite n°8. Néanmoins un tel tri n'exclut pas l'éventualité d'un biais sur les mesures restantes par l'ablation totale de telles inclusions. Cependant, il est peu probable qu'un grain ne présentant aucun oxyde de fer en surface en contiennent abondamment en subsurface qui seraient donc ablatés durant la pulvérisation.

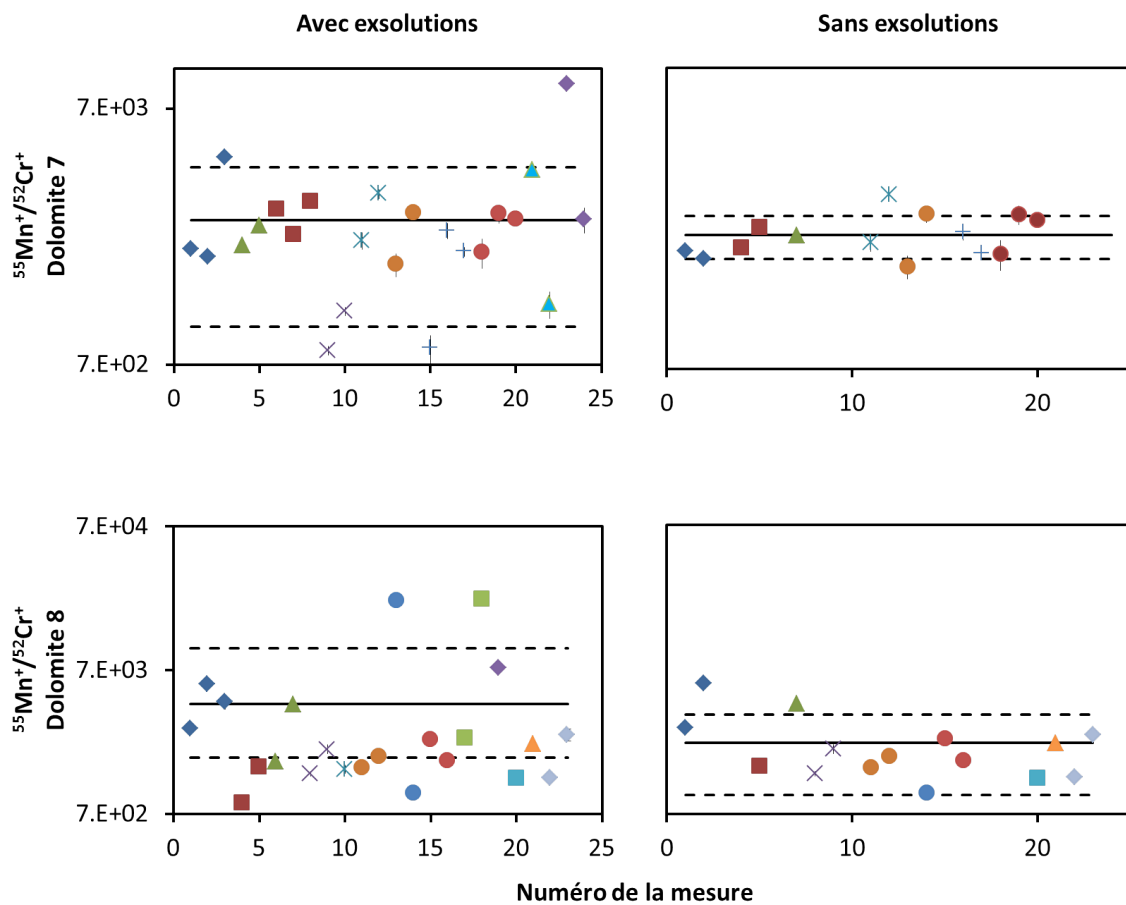


FIGURE 11.12 – Rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés dans les dolomite n°7 et 8 avant et après avoir ôtées les impacts sur les inclusions d'oxyde de fer. Chaque type de figuré représente un grain. La moyenne est indiquée par une barre noire pleine tandis que l'intervalle 2σ est figuré par des droites en pointillés. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs 2σ mais ne sont pas toujours visibles en raison de la taille du figuré.

D'autre part, il est intéressant d'observer que les rapports des deux capsules semblent s'approcher d'une même valeur moyenne, avec des rapports moyens de

CHAPITRE 11. DATATION DE L'ALTÉRATION

$2,28 \times 10^3 \pm 0,43 \times 10^3$ et $2,17 \times 10^3 \pm 1,23 \times 10^3$ pour les dolomite n°7 et 8 respectivement. Cette convergence est cohérente avec une synthèse à partir d'un même mélange.

La plus forte variabilité des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ induite par les inclusions d'oxyde de fer a soulevé la question de l'influence des concentrations des éléments mineurs sur l'effet de matrice. Cette hypothèse pourrait expliquer la plus forte variation dans la dolomite n°8, éventuellement induite par des gammes plus grandes de concentrations en Mn et Fe. N'ayant pas pu mesurer les teneurs en ces éléments par LA-ICP-MS dans la capsule n°8 en raison de la taille de ses grains, nous avons étudié cette influence de la composition chimique sur l'effet de matrice sur la capsule n°7 (Cf Figure 11.13).

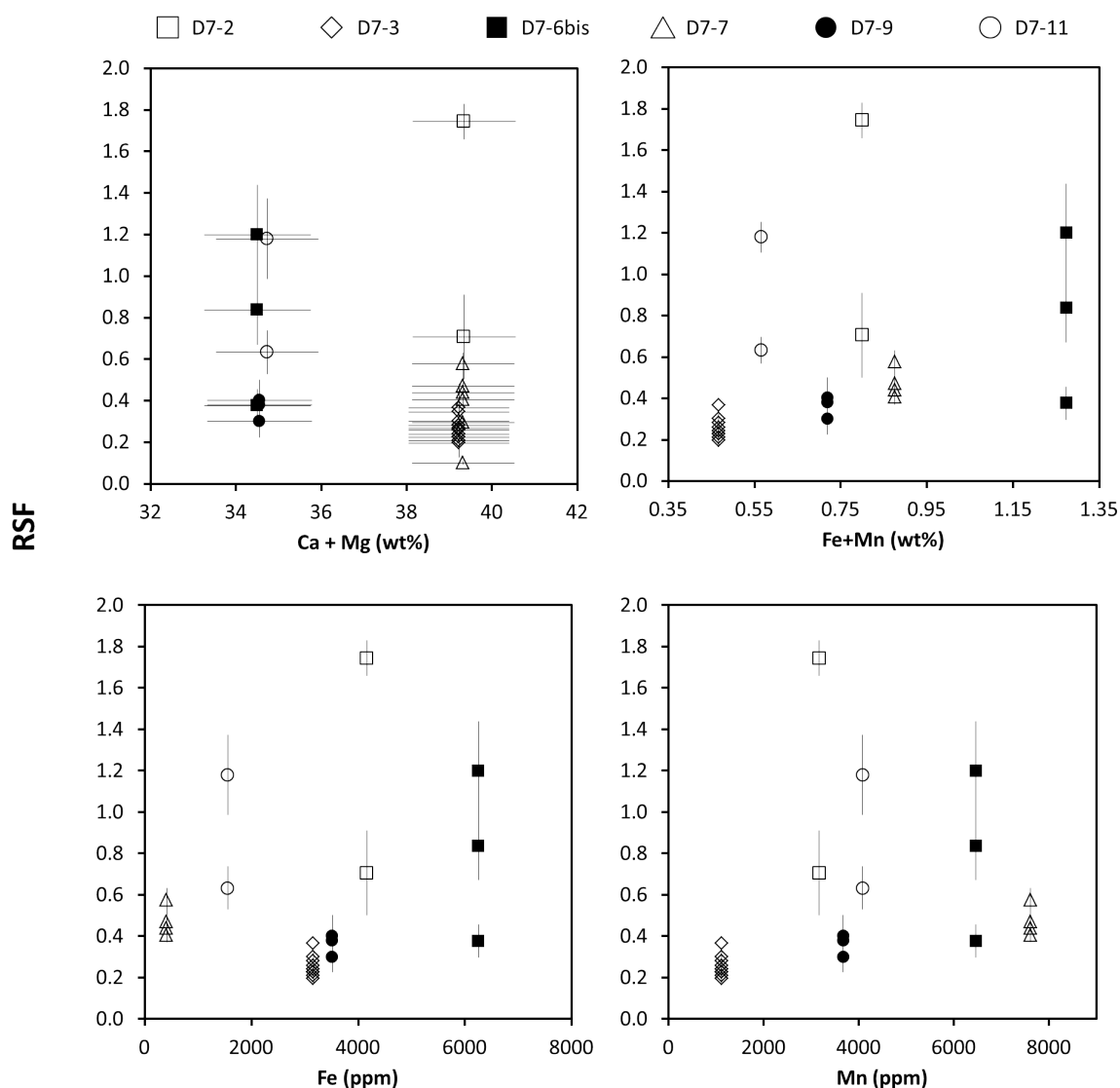


FIGURE 11.13 – Evolution de la RSF dans la dolomite n°7 en fonction des teneurs en Fe, Mn, Ca et Mg dans les grains d'intérêts. La teneur en Ca est fixée à 22 wt% d'après les analyses en microsonde électronique, ceci afin de calibrer les calculs des analyses LA-ICP-MS.

Il apparait que les éléments majeurs influencent peu l'effet de matrice, contrairement à ce qui a pu être observé dans d'autres études (Rollion-Bard et Marin-Carbone, 2011; Steele et al., 2017). Cependant, la gamme très réduite de teneurs en Ca et Mg dans nos échantillons ne permet peut-être pas d'observer une corrélation. On ne peut donc exclure l'influence de ces éléments seulement sur ces données.

En revanche, une faible corrélation entre la RSF et les teneurs en Fe et Mn se distingue. Un phénomène similaire a été observée dans des verres et minéraux riches en ces constituants (Eiler et al., 1997). Si cette dépendance de l'effet de matrice au Fe et Mn dans ces gammes de concentrations se confirme, cela impliquerait qu'il ne serait pas judicieux de se limiter à un standard avec une concentration caractéristique. Afin de contraindre l'effet de matrice des carbonates dans le cas du système ^{53}Mn - ^{53}Cr il est nécessaire de développer une série de standards de carbonates de structure cristalline identique à ceux étudiés et avec des rapports Mn/Cr variables. Ceci afin d'établir une loi permettant d'interpoler leurs vrais rapports Mn/Cr en fonction des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés. Idéalement, une autre série devrait être développée avec des teneurs en Fe variables afin de déterminer si l'influence de cet élément est négligeable.

À l'échelle des grains, certains présentent d'importantes variations de la RSF relativement à d'autres. Un des moins variables est le grain D7-3 qui a été le plus étudié de cette étude en raison de ses dimensions importantes permettant d'y effectuer un nombre plus important de mesures (Cf Figure 11.14). Douze mesures ont été conduites dans ce grain au cours de 5 sessions nanoSIMS. Le facteur correctif RSF moyen qui en ressort est de $0,27 \pm 0,05$ (σ), soit une variabilité d'environ 20%.

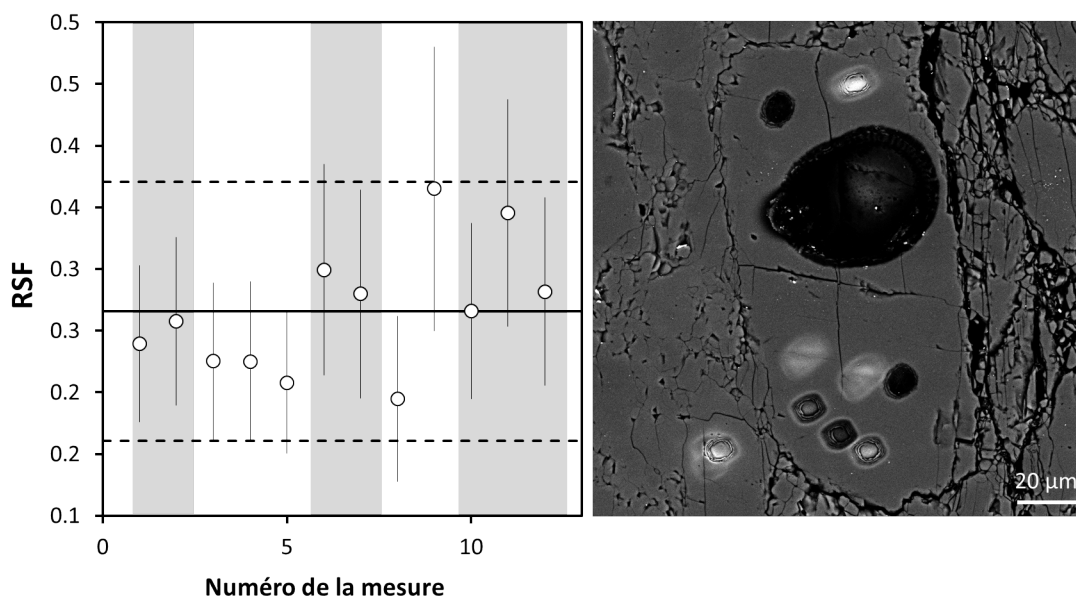


FIGURE 11.14 – (gauche) RSF calculée dans le grain D7-3. Les alternances de bandes blanches et grises permettent de distinguer les différentes sessions de mesures. Les erreurs sont 2σ . (droite) Image BSE du grain D7-3. La zone d'ablation produite par le Laser de l'ICP-MS ainsi que plusieurs zones d'impacts nanoSIMS peuvent être observées. Le grain est dépourvu d'exsolution d'oxyde de fer.

Une partie de la variabilité provient d'un fractionnement instrumental au cours des différentes sessions comme en témoigne les mesures effectuées sur le standard NBS 610 (Cf Figure 11.15). Ainsi il est difficile d'attribuer les variations observées dans le grain D7-3 préférentiellement à des variations chimiques ou à un fractionnement instrumental.

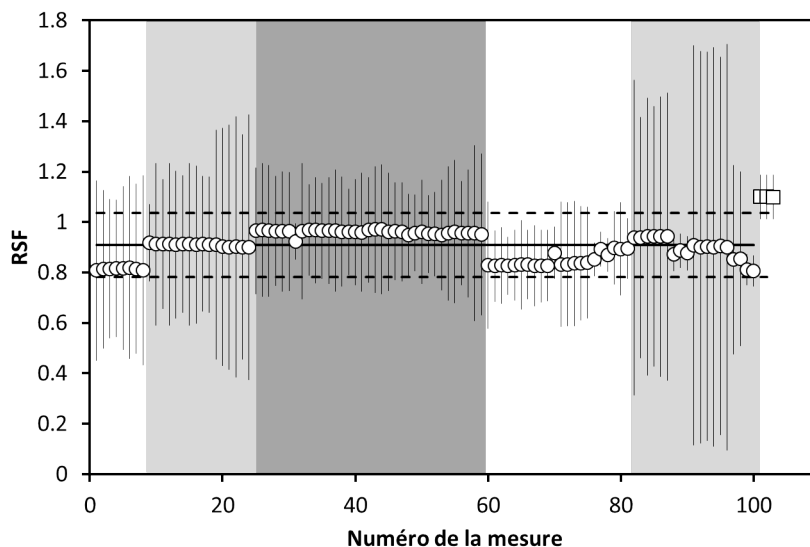


FIGURE 11.15 – RSF du standard NBS 610 au cours des différentes sessions représentées par des tranches blanches et grises. La tranche gris foncé représente une modification des conditions d'analyses lors de la session gris clair associée. Les figures ronds correspondent aux mesures sur nanoSIMS et les carrés aux mesures sur SIMS 1280HR.

Cependant, les valeurs respectives des RSF moyennes rapportées relativement à celle de la première session nanoSIMS pour le grain D7-3 et le standard NBS 610 indiquent des évolutions différentes (Cf Figure 11.16). Ceci implique que la contribution majeure de la variabilité des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesurés dans ce grain ne peut être induite par la machine mais plutôt à une hétérogénéité chimique.

Les conditions du faisceau primaire et secondaire ont été variées au cours de différentes sessions afin d'assurer un courant primaire entre 1 et 3 nA. Les configurations des fentes, des diaphragmes et des lentilles n'ont eu aucune influence sur les rapports Mn/Cr mesurés. En revanche il semblerait qu'une différence notable puisse être induite par l'instrument sur lequel les mesures sont effectués. En effet, les valeurs nanoSIMS et SIMS 1280HR du facteur RSF de NBS 610 sont significativement différentes.

Cependant, une telle différence n'est pas observée dans le cas de notre standard de calcite (Cf Figure 11.17). Le facteur RSF de ce minéral a une valeur moyenne de $0,74 \pm 0,24$ (2σ), correspondant à une variabilité d'environ 16 % comparable aux 13% de variabilité de teneur en Mn rapportés par les analyses LA-ICP-MS. Les rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ dans ce minéral demeure donc plus reproductibles que dans un grain de la dolomite n°7.

Malgré cette variabilité, la faible variation spatiale des teneurs en Mn et Cr font

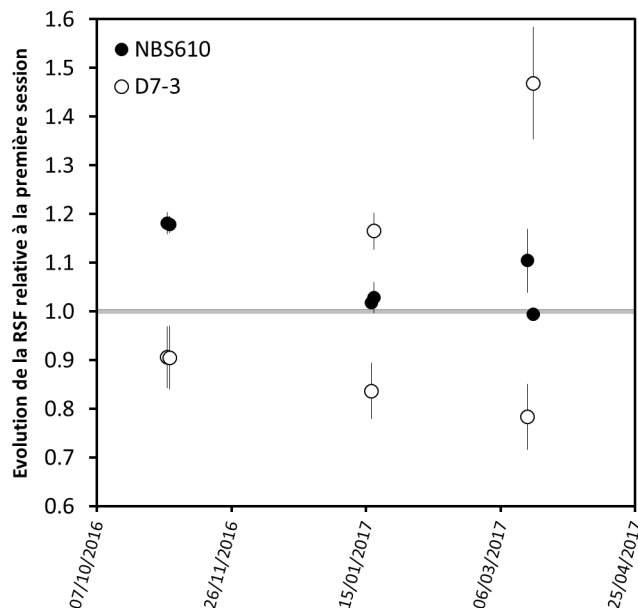


FIGURE 11.16 – Evolution de la RSF dans le grain D7-3 de la dolomite n°7 et du standard NBS 610 relativement à la première session nanoSIMS. La barre grise représente la 1ère session. Les erreurs correspondent aux erreurs 2σ .

du carbonate de calcium le minéral le plus adapté de notre série à une utilisation en tant que standard.

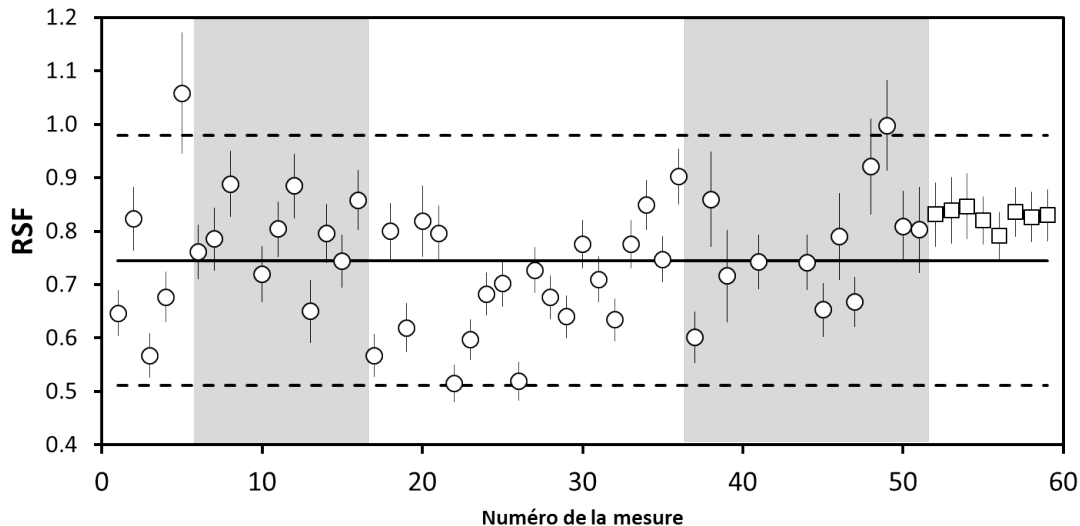


FIGURE 11.17 – RSF du standard de carbonate de calcium n°1 au cours des différentes sessions distinguées par des tranches blanches et grises. Les figurés ronds correspondent aux mesures sur nanoSIMS et les carrés aux mesures sur SIMS 1280HR.

11.4.3 Comparaisons aux études précédentes

En 2010, l'équipe de [Sugiura et al. \(2010\)](#) est parvenue à synthétiser une calcite dopée en Mn et Cr par précipitation sur substrat. Cependant, avec des concentra-

tions en Cr et Mn variant de 0,08 à 0,11 wt% et 0,08 et 0,12 wt% respectivement du centre du grain vers les bordures, le standard ne remplit pas le critère nécessaire d'homogénéité.

En revanche, le facteur RSF de la calcite de Sugiura s'éloigne de celui de notre carbonate de calcium avec une valeur moyenne de $1,27 \pm 0,08$ en analyse raster plus proche de celles rencontrées dans certains grains de la dolomite n°7.

Récemment, [Steele et al. \(2017\)](#) ont étudiés l'effet de matrice en modifiant la concentration en Cr de différents types de carbonates par implantation. Cette étude a mis en évidence un lien entre la composition chimique en éléments majeurs et l'effet de matrice mesurés, permettant ainsi de déduire une loi empirique afin de déterminer le facteur RSF.

Cependant, la plupart de nos mesures ne s'inscrivent pas dans cette tendance (Cf Figure 11.18). Les grains dans notre dolomite n°7 ont des compositions chimiques qui se distinguent de la dolomite de cette étude (Cf. Table 11.4). Cependant, son facteur RSF est comparable à celui de plusieurs de nos grains ; bien que ceux pour lesquels le facteur RSF est estimé avec le plus de précision s'éloignent considérablement de celle de l'équipe de Steele avec des valeurs proches de 0,3 contre 0,7.

La calcite dopée par l'équipe de Steele et notre carbonate de calcium synthétique ont des compositions en Ca et Mg identiques. En revanche leurs RSF diffèrent avec des valeurs de $1,16 \pm 0,20$ (2s.e.) et $0,76 \pm 0,03$ pour celle de Steele et la notre respectivement. Cette différence pourrait s'expliquer simplement par des teneurs en Mn et Cr différentes entre les deux minéraux. Cependant, la forte variabilité du facteur RSF dans nos grains de dolomite indépendamment des teneurs en Fe et Mg (Cf Figure 11.18 - gauche) suggère que ce paramètre ne pourrait suffire à lui seul pour expliquer ces variations. Un autre facteur pouvant influencer l'ionisation et la pulvérisation pourrait être l'agencement cristallin. Cependant, cela n'expliquerait pas la divergence de la tendance générale des RSF calculés pour notre carbonate de calcium dont des analyses ultérieures de cathodoluminescence ont mis en évidence qu'il s'agissait de calcite.

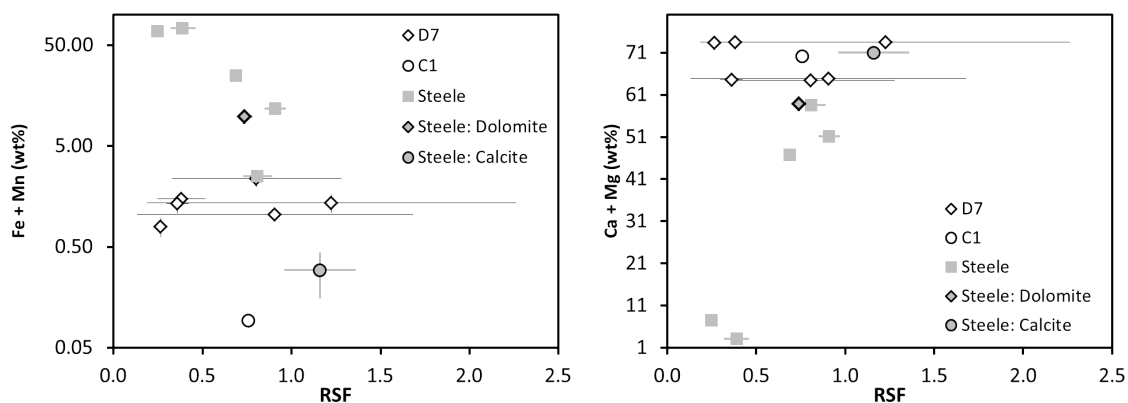


FIGURE 11.18 – Comparaison des RSF mesurées dans les carbonates dans cette étude et dans celle de [Steele et al. \(2017\)](#) en fonction de leur composition chimique.

Ainsi, les standards synthétisés dans notre étude ne permettent pas de satisfaire

les besoins actuelles pour les études du système ^{53}Mn - ^{53}Cr dans les carbonates des météorites. L'effet de matrice est encore mal contraint, et estimer les erreurs qu'il induit sur l'estimation des dates de précipitation en fonction du standard employé n'est pas possible.

Une piste pointe vers les teneurs en constituants majeurs comme un facteur influent de l'effet de matrice (Eiler et al., 1997; Rollion-Bard et Marin-Carbone, 2011; Steele et al., 2017). Cependant, il est encore trop tôt pour savoir si l'influence des constituants mineurs et de la structure cristalline est négligeable.

Les minéraux synthétisés ne permettent pas de vérifier l'influence de la structure cristalline sur l'effet de matrice. Tester l'influence de ce facteur est possible par la synthèse de calcite et d'aragonite dopée dans proportions identiques en Mn et Cr. La différence de structure entre ces deux polymorphes (rhomboédrique pour la calcite et orthorhombique pour l'aragonite) influençant les mesures isotopiques en oxygène et carbone, il est probable que cela soit le cas également dans le cas du système ^{53}Mn - ^{53}Cr (Rollion-Bard et al., 2007).

Néanmoins, notre étude met en évidence que la synthèse d'un standard homogène n'est pas suffisante pour déterminer efficacement le facteur correctif RSF adapté à chaque carbonate. Pour ce faire il est nécessaire de développer une série de standards avec la même structure cristalline que l'objet et des rapports Mn/Cr couvrant le spectre observé dans les carbonates des météorites. Pour ce faire il est nécessaire de s'affranchir des constituants pouvant se substituer au Mn dans la maille de la dolomite lors de nos synthèses. Il est donc impératif de parvenir à synthétiser des dolomites à partir des mélanges synthétique. Pour cela nous reconduirons les expériences dans les conditions similaires à celle de la synthèse de la capsule n°7 afin d'assurer une diffusion des éléments.

Aucune explication n'a encore été trouvée quant aux exolutions observées dans les synthèses de carbonate de calcium, mais également quant à leurs absences dans la première capsule. Il se pourrait que les teneurs plus importantes en Mn aient déclenché leur formation.

D'autre part, les faibles teneurs en Mn dans les grains de dolomite trouvent leur explication en l'occupation des sites par le Fe. En revanche, les concentrations en Mn et Cr bien inférieures à celles prévues dans la capsule n°1 de carbonate de calcium ne s'expliquent pas de la même manière. Ceci du fait de la répartition relativement homogène du Mn et Cr dans la totalité de la capsule. Aucun excès local en ces constituants n'a été observé. De plus cela ne peut s'expliquer par le déroulement de la synthèse en système ouvert, permettant ainsi l'échappement des éléments. En effet, si la capsule avait été endommagée lors du processus, une interaction avec le MgO l'encadrant aurait eu lieu et des intrusions de ce constituants auraient été observées.

	Mesurée			Pourcentage relatif de cations wt%										
	RSF	2s.e.	Ca	2s.e.	Mg	2s.e.	Mn	2s.e.	Fe	2s.e.	Ca + Mg	2 σ	Fe + Mn	2 σ
<i>Steele et al. (2017)</i>														
Ankérite	0,69	0,03	36,37	0,46	10,37	0,88	1,37	0,46	23,4	1,19	46,74	1,0	24,78	1,3
Calcite	1,16	0,2	70,81	0,14	0,29	0,04	0,10	0,05	0,2	0,13	71,10	0,1	0,30	0,1
Dolomite	0,74	0,04	39,16	0,29	19,65	0,21	0,53	0,10	9,3	0,34	58,81	0,4	9,79	0,4
Magnésite	0,81	0,08	1,21	0,58	57,34	0,60	0,19	0,07	2,3	0,28	58,55	0,8	2,52	0,3
Olivine	0,91	0,06	0,09	0,04	51,11	0,16	0,16	0,02	11,6	0,19	51,20	0,2	11,76	0,2
Rhodochrosite	0,25	0,02	5,96	0,91	1,57	0,08	66,93	0,99	2,1	0,15	7,54	0,9	68,98	1,0
Sidérite	0,39	0,07	0,44	0,21	2,75	0,30	4,52	0,31	69,2	0,44	3,19	0,4	73,69	0,5
<i>Dolomite n°7</i>														
D7-2	1,23	1,04	41,13	0,36	32,42	0,36	0,59	0,17	0,78	0,22	73,55	0,51	1,37	0,28
D7-3	0,27	0,03	41,13	0,36	32,20	0,36	0,21	0,06	0,59	0,16	73,33	0,51	0,80	0,17
D7-6bis	0,80	0,48	41,13	0,36	23,37	0,36	1,21	0,28	1,17	0,27	64,50	0,51	2,38	0,40
D7-7	0,38	0,13	41,13	0,36	32,39	0,36	1,42	0,13	0,08	0,01	73,52	0,51	1,50	0,13
D7-9	0,36	0,06	41,13	0,36	23,46	0,36	0,69	0,20	0,66	0,19	64,59	0,51	1,34	0,27
D7-11	0,91	0,77	41,13	0,36	23,80	0,36	0,76	0,15	0,29	0,06	64,93	0,51	1,06	0,16
<i>Ca-Carb n°1</i>	0,76	0,03	70,13	0,32	0,04	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	70,17	0,32	0,09	0,01

TABLEAU 11.4 – Tableau récapitulatif présentant les RSF calculés *via* les mesures des rapports $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ et les compositions chimiques en éléments d'intérêts relativement au total de cations dans les carbonates de l'étude de [Steele et al. \(2017\)](#) et dans notre dolomite n°7 et notre carbonate de calcium n°1.

11.5 Datation relative

Au fur et à mesure du développement des synthèses de carbonates des mesures des excès en ^{53}Cr dans les carbonates de chondrites de type CM ont également été conduites. L'objectif consistait à étudier ces excès dans des carbonates pour lesquels nous avons obtenus les compositions isotopiques en oxygène. Coupler ces données nous permettaient de suivre temporellement l'évolution isotopique en oxygène du fluide avec la progression de l'altération.

Ceci permettait également d'étudier les conséquences du choix du standard quant à la correction des rapports élémentaires. Pour chaque session nous avons donc déterminé la RSF sur le verre NBS 610, notre carbonate de calcium n°1 et des grains caractérisés chimiquement de la dolomite n°7.

11.5.1 Corrections des biais sur les rapports isotopiques

Aux biais induits par l'effet de matrice s'ajoutent ceux induits lors de l'estimation des rapports isotopiques par SIMS dans les échantillons. En effet, lors d'analyse SIMS, l'intensité du faisceau primaire peut varier au cours du temps. En monocollection il est donc important de veiller à corriger cette déviation. Pour ce faire, il est courant d'interpoler le nombre de coups d'un isotope à la date d'acquisition du nombre de coups d'un autre isotope. Cette opération se répète au cours de plusieurs cycles définissant une mesure. A l'issue de cette succession de cycles le rapport final est généralement défini comme étant la moyenne des rapports de tous les cycles des nombres de coups des isotopes x et y :

$$r_1 = \overline{\left(\frac{x}{y}\right)} \quad (11.1)$$

Cependant, si le nombre de coups est si bas qu'aucun coup n'est détecté pour un isotope lors d'un cycle, cette méthode de calcul est inadaptée car elle peut résulter en un biais positif et donc à une fausse isochrone. Il est alors courant de considérer que le rapport des moyennes des coups de tous les cycles est équivalent à la moyenne des rapports (Cf Équation 11.2), ce qui n'est pas le cas.

$$r_2 = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \quad (11.2)$$

Forts de ce constat, [Ogliore et al. \(2011\)](#) ont mis en évidence que le biais induit par l'équation 11.1 ne décroît pas avec un nombre croissant de cycles (ce qui n'est pas le cas pour l'équation 11.2), mais également que le biais induit par la méthode de calcul de l'équation 11.2 est moindre que celui suivant la formule 11.1. Les auteurs proposent également un troisième estimateur du rapport isotopique avec un biais réduit et très efficace pour des mesures avec un petit nombre de cycles n. Ce rapport de Beale est défini ainsi :

$$r_3 = r_2 \frac{\left(1 + \frac{\text{cov}(x, y)}{n\bar{xy}}\right)}{\left(1 + \frac{\text{var}(x)}{n\bar{x}^2}\right)} \quad (11.3)$$

Cependant, ces estimateurs aux biais réduits n'excluent pas l'estimation des rapports par l'équation 11.1, il est néanmoins nécessaire de s'assurer que le biais qu'il induit est suffisamment inférieur à l'erreur sur la mesure. Dans le cas contraire, on préférera le rapport des moyennes des nombres de coups sur tous les cycles (Équation 11.2).

Pour des mesures de hautes précisions, il est possible que le biais induit par l'estimateur r_2 demeure trop grand. L'estimateur de Beale est alors recommandé.

Cependant, [Coath et al. \(2013\)](#) ont récemment mis en évidence que l'estimateur de Beale proposé par [Ogliore et al. \(2011\)](#) occulte toute variation interne pouvant être digne d'intérêt lors de l'analyse en réduisant les cycles mesurés à une seule valeur finale de rapport. Les auteurs ont donc développé un quatrième estimateur des rapports isotopiques reposant sur le comportement Poissonien du processus d'ionisation des isotopes lors des analyses SIMS. Cet estimateur est considéré comme "quasiement non-biaisé" :

$$r_4 = r_2 \frac{(x - \mu_{x0})}{y + 1} \cdot M(1, y + 2, \mu_{y0}) \quad (11.4)$$

Où μ_{x0} et μ_{y0} sont les bruits sur les nombres de coups des isotopes x et y respectivement à chaque cycle et M est la fonction hypergéométrique confluyente de Kummer :

$$M(a, b, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k k!} z^k \quad (11.5)$$

Avec

$$a(k) = \begin{cases} 1, & \text{pour } k = 0 \\ a(a+1)(a+2) \dots (a+k-1), & \text{pour } k = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (11.6)$$

Les excès en ^{53}Cr étant généralement très faibles, il peut être préférable de favoriser systématiquement un des estimateurs les moins biaisés. Cependant, afin de pouvoir visualiser ces biais nous avons lors de la dernière session systématiquement calculés les rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ selon les quatre estimateurs. Les méthodologies de Coath et Ogliore n'ont pu être appliquées aux premières mesures sur les carbonates de la dolomite QUE 93005 en raison d'un problème d'extraction des données.

11.5.2 Datation des carbonates de chondrites de type CM et CI

11.5.2.a Chondrites de type CM

La chondrite de type CM QUE 93005 contient des dolomites souvent associées à des carbonates de calcium. Une session nanoSIMS en Novembre 2016, partiellement dédiée à l'étude des synthèses des carbonates, a permis de tenter une datation relative de ces dolomites.

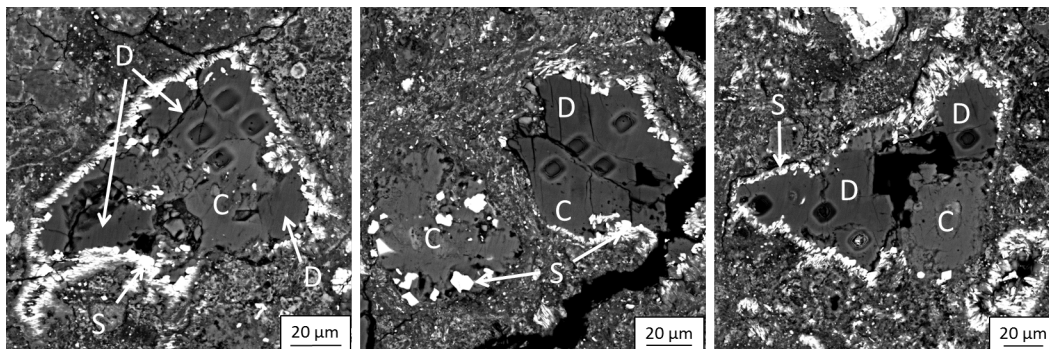


FIGURE 11.19 – Exemple de dolomites (D) associées à des calcites (C) de la chondrite de QUE 93005 étudiées par nanoSIMS.

Les rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ ont été calculés comme le rapport des moyennes sur la totalité des cycles (Equation 11.2). L'effet de matrice a été corrigé par le facteur RSF mesuré sur le grain D7-3 de la dolomite n°7, de notre Ca-carbonate n°1 et du verre NBS 610 afin d'en mesurer les effets sur l'estimation de l'âge.

Cependant, les dolomites étant pour la plupart associées à des carbonates de calcium, leur surface est peu étendue et restreint le nombre d'analyses. En conséquence, il a été difficile d'établir des isochrones dans ces objets, et celles que nous avons pu mettre en évidence ont une précision limitée par la faible abondance de mesures (Cf figure 11.20). D'autre part, en raison d'incidents impliquant la source, les pompes ainsi que le logiciel d'exploitation de la nanoSIMS, peu de grains ont pu être étudiés dans le temps alloué.

Parmi les rares grains étudiés, seuls deux présentent des excès en ^{53}Cr corrélés à des rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ couvrant plusieurs ordres de grandeur permettant donc d'établir une isochrone. En fonction du choix du standard pour la correction de l'effet de matrice, les rapports initiaux $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Mn}$ mesurés s'étalent de $7,89 \times 10^{-6} \pm 4,20 \times 10^{-7}$ à $2,713 \times 10^{-5} \pm 6,40 \times 10^{-7}$ pour le grain n°25 et de $8,09 \times 10^{-6} \pm 4,62 \times 10^{-7}$ à $2,841 \times 10^{-5} \pm 5,7 \times 10^{-7}$ pour le grain n°34 (Cf Figure 11.20).

À l'exception de la valeur de $7,89 \times 10^{-6} \pm 4,20 \times 10^{-7}$ estimée dans le grain n°25 en corrigeant l'effet de matrice avec le grain D7-3 de notre dolomite synthétique, les rapports initiaux $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Mn}$ sont significativement différents de celui estimé par de Leuw et al. (2009) dans cette même météorite de $4,10 \times 10^{-6} \pm 1,20 \times 10^{-6}$.

Cependant, nos valeurs ainsi que celles de l'équipe de [De Leuw et al. \(2009\)](#) sont à considérer avec précaution. En effet, nos résultats sur nos standards synthétiques suggérant que l'effet de matrice induit par les compositions en éléments majeurs et mineurs ne sont pas négligeables, il est probable que nos standards, ainsi que l'olivine de San Carlos employée par Simone de Leuw, aient des compositions chimiques trop divergentes des dolomites étudiées dans les météorites pour être adéquat. Il est donc impossible d'estimer l'erreur induite ici par l'effet de matrice ainsi que notre correction.

La MSWD ainsi que la p-value associée au test du Chi-2 peuvent cependant être de bons indicateurs du standard le plus adapté. Une MSWD très supérieure à 1 ainsi qu'une p-value très inférieure à la valeur choisie pour l'erreur de première espèce (ici considérée à 0,05 soit 5%), indiquent une dispersion bien plus importante que celle prédite par le modèle statistique adapté à nos données.

Ainsi, dans notre cas, il semblerait que le modèle le plus adapté soit toujours celui reposant sur les données corrigées de l'effet de matrice par notre standard de dolomite (Cf Figure 11.20). Cependant, la puissance du test est ici très limitée par le faible nombre de données, et cette interprétation est une nouvelle fois à considérer avec précaution.

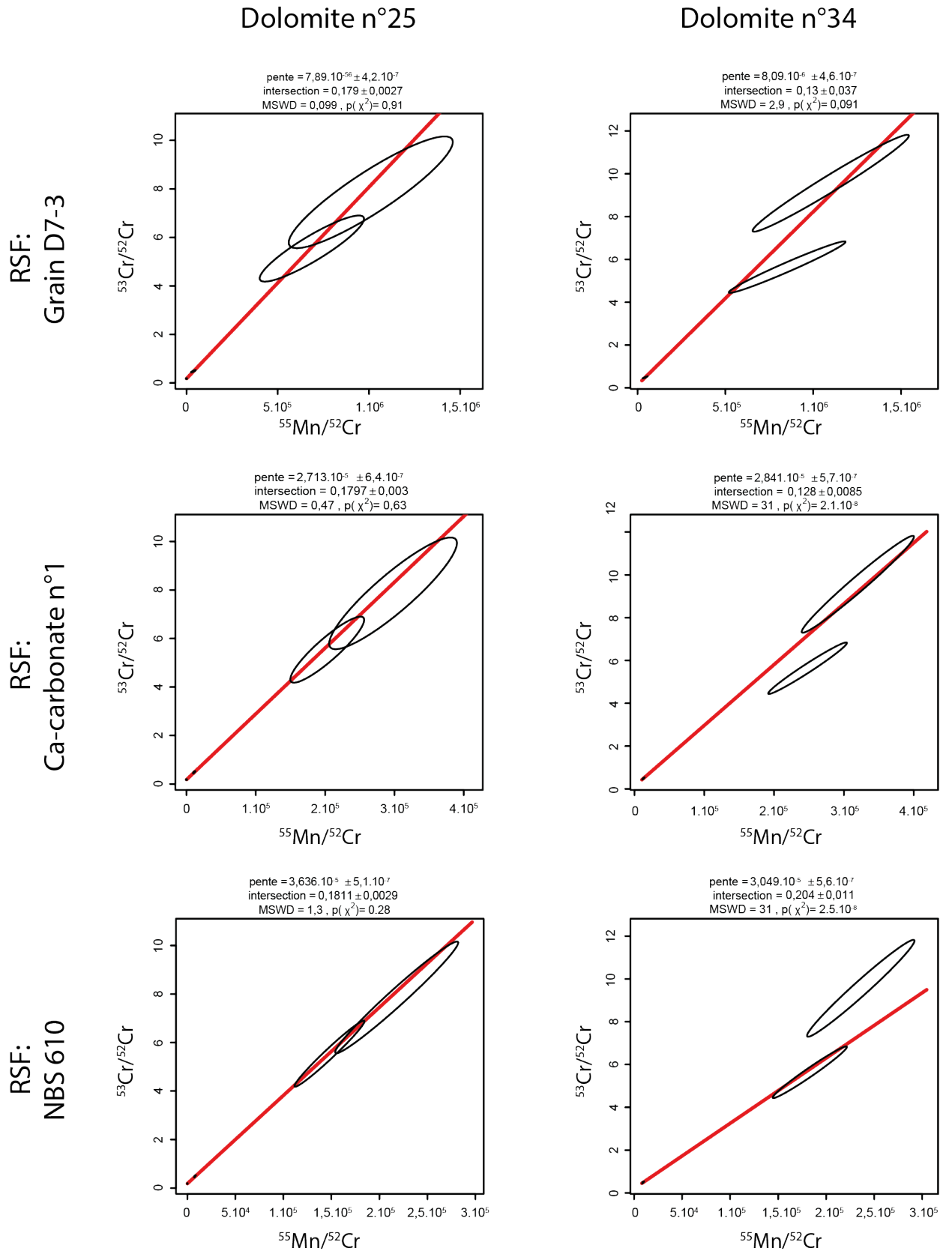


FIGURE 11.20 – Isochrones des dolomites n°25 et 34 en fonction du standard utilisé pour corriger l'effet de matrice.

Une dernière session nanoSIMS de deux semaines en Mars 2017 devait permettre de mener le projet à terme en menant des analyses sur des carbonates de calcium et des dolomites de nos 9 CM étudiées dans notre premier projet. Cependant, d'importants soucis techniques ont empêché le bon déroulement cette session et seulement 3 jours ont pu être exploités sur les 15 disponibles. De plus, des soucis de dégazage intempestif des sections malgré une isolation sous vide d'un mois nous a contraint à extraire chaque section de la chambre d'analyse au bout d'une heure de mesure systématiquement. Afin de récupérer ce temps, nous avons décidé de consacrer une session SIMS d'une semaine à ce projet en Juillet 2017.

En amont de cette session, la teneur relative en Mn des carbonates de calcium de nos chondrites CM avait été déterminée par cathodoluminescence. L'intensité du signal mesuré dépend de la concentration en Mn dans l'objet ciblé. Cependant le résultat est qualitatif, l'émission dans les carbonates commencent à quelques centaines de ppm de Mn mais l'intensité du signal dépendant de plusieurs paramètres (agement cristallin, grossissement, concentration en élément majeurs, etc.) il est impossible de déterminer quantitativement la concentration en Mn. Ainsi, nous avons seulement pu classer les carbonates de calcium du plus riche en Mn au plus pauvre, sans en connaître la teneur et donc sans savoir si elle sera suffisante pour permettre l'estimation d'un rapport élémentaire $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ lors de la session SIMS. D'autre part, la position du pics spectraux en cathodoluminescence dépendant également de la structure cristalline, nous avons pu mettre en évidence que la totalité des carbonates de calcium étudié avait une structure et une composition assimilable à des calcites.

Nous avons donc cherché à mesurer les excès de ^{53}Cr dans la calcite avec le spectre de cathodoluminescence correspondant au plus grand enrichissement en Mn relativement aux autres. Cependant, aucun signal ne pu être mesuré sur EM malgré les différentes configurations de l'instrument que nous avons essayé. Nous avons donc par la suite écarté les calcites pour nous focaliser sur les dolomites.

Cependant, nous ne sommes pas parvenu à repérer nos dolomites dans la section de Boriskino en raison de l'optique de la SIMS 1280HR et de la texture particulière de leur lithologie hôte. Ceux de QUE 93005 étant trop petits pour la géométrie du faisceau primaire de la SIMS dans nos conditions d'analyse nous n'avions plus de chondrite CM contenant des dolomites. Nous avons donc focalisé notre attention sur une section de la CI d'Ivuna et des carbonates isolés de fragments de la CI Orgueil.

Les impacts du faisceau primaire de la SIMS couvrant une région plus large que ceux de de la nanoSIMS (environ 15-25 μm de long contre 5-10 μm de côté pour la nanoSIMS), nous n'avons pas pu systématiquement utiliser les mêmes grains de la dolomite 7 pour corriger les mesures de l'effet de matrice. Afin de conserver une cohérence, je comparerai les données corrigées du facteur RSF mesuré sur notre standard de carbonate de calcium, ceci en raison de sa reproductibilité au cours des jours de mesures. Cependant, afin de mettre en évidence l'intérêt de développer des standards adaptés j'exposerai également les résultats obtenus en corrigeant l'effet de matrice avec l'un et autre standard.

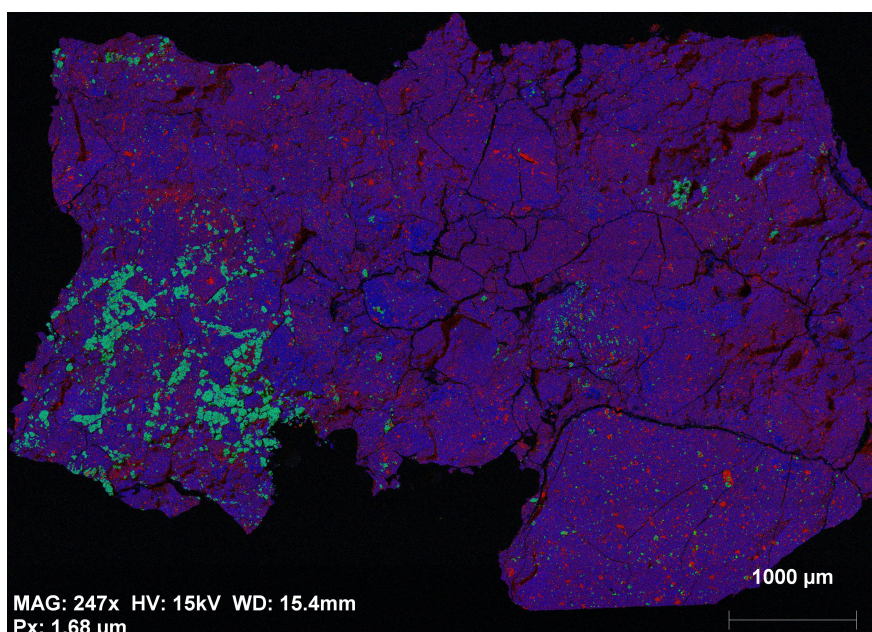


FIGURE 11.21 – Carte élémentaire de la section étudiée d’Ivuna. Mg (bleu), Fe (rouge), Ca (vert). La région inférieure gauche présente d’abondants carbonates tous identifiés comme étant des dolomites par des analyses EDS.

11.5.2.b Chondrites de type CI

Les analyses dans les dolomites de la CI d’Ivuna ne présentent pas des excès en ^{53}Cr et une gamme de rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ suffisamment importants pour établir une isochrone permettant de déterminer un âge relatif de formation (Cf Figure 11.22).

Les différents grains de carbonates d’Orgueil en revanche présentent des corrélations entre leur rapports élémentaires $^{53}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ et leurs rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$. Ces corrélations étant similaires entre les grains, nous avons décidé de les regrouper en supposant leur formation contemporaines les uns des autres dans des gammes de temps trop courtes pour être résolues par le radio-chronomètre $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$.

Les résultats sont résumés dans la table 11.5. Le facteur le plus influent demeure le standard choisi pour la correction de l’effet de matrice. La composition chimique variable des grains de la dolomite n°7 conduit à une dispersion importante des rapports $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ initiaux : de $5,25 \times 10^6$ à $6,11 \times 10^6$ contre $4,00 \times 10^6$ à $4,35 \times 10^6$ pour le carbonate de calcium selon la méthode d’estimation des rapports isotopiques. Cette variabilité engendre des biais sur les âges de plusieurs Ma pour la dolomite contre quelques centaines de milliers d’années pour notre second standard (Cf Table 11.5).

Cependant, la méthode employée pour estimer les rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ induit également une variabilité. Néanmoins, à l’exception de l’estimation de Beale de [Ogliore et al. \(2011\)](#), cette variabilité demeure négligeable relativement à celle engendrée sur le facteur correctif RSF en fonction du choix du standard (Cf Figure 11.24).

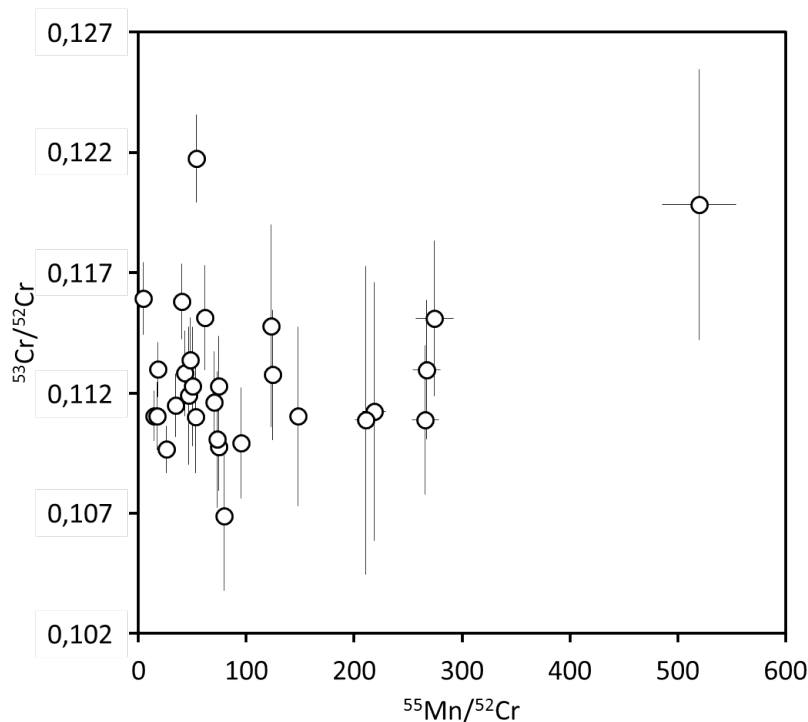


FIGURE 11.22 – Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ contre les rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ mesurés dans les dolomites de la section d'Ivuna. L'effet de matrice est ici corrigé à partir du standard de calcite synthétique. Les rapports isotopiques sont estimés selon le protocole de [Coath et al. \(2013\)](#). Les barres d'erreurs sont 2σ .

Néanmoins les abondances relatives en ^{53}Mn déterminées ici s'éloignent significativement de celles déterminées par [Endress et al. \(1996\)](#) dans Orgueil et Ivuna comprises entre $1,42 \cdot 10^{-6} \pm 0,16 \cdot 10^{-6}$ (σ) et $1,99 \cdot 10^{-6} \pm 0,16 \cdot 10^{-6}$, et ce indépendamment de la méthode d'estimations des rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ et du standard utilisé pour corriger de l'effet de matrice. En revanche, nos résultats sont comparables à ceux de [Hoppe et al. \(2007\)](#) où les isochrones donnent des abondances relatives en ^{53}Mn initiales entre $3,37 \cdot 10^{-6} \pm 0,32 \cdot 10^{-6}$ (σ) et $4,66 \cdot 10^{-6} \pm 0,47 \cdot 10^{-6}$.

Cependant, une nouvelle fois la comparaison des résultats d'études différentes est rendue complexe par l'utilisation de standards et d'instruments différents.

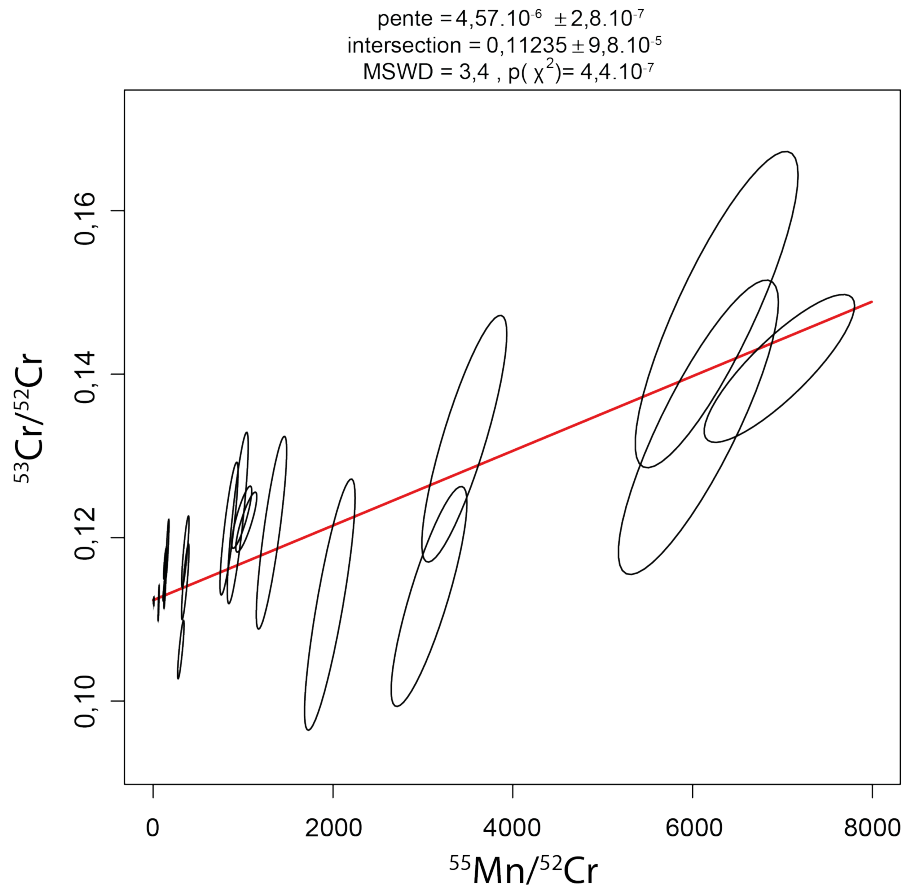


FIGURE 11.23 – Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ en fonction des rapports élémentaires $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ mesurés dans les dolomites de la section d'Orgueil. La droite en rouge représente l'isochrone calculée. Les rapports élémentaires sont corrigés de l'effet de matrice par le facteur RSF mesuré sur notre standard interne de carbonate de calcium dopé. Les rapports isotopiques sont estimés selon le protocole de [Coath et al. \(2013\)](#).

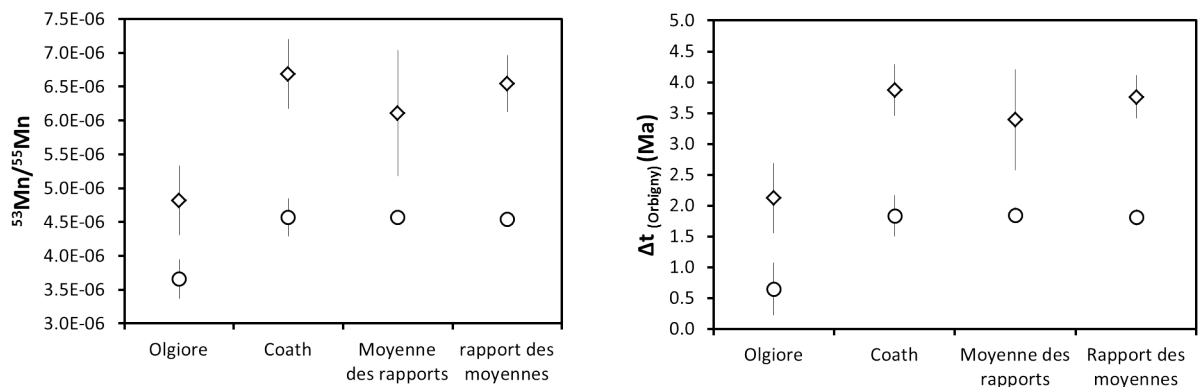


FIGURE 11.24 – Comparaison des mesures des rapports initiaux $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ et des âges associés en fonction de la méthode de correction des rapports isotopiques et du standard employé pour corriger l'effet de matrice (losange = dolomite; rond = carbonate de calcium). Barres d'erreurs σ .

Technique	Standards RSF	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ($\times 10^{-6}$)	σ	$\Delta t_{\text{d'Orbigny}}$ (Ma)	σ
Ogliore et al. (2011)	Ca-Carbonate	$3,66.10^{-6}$	$2,90.10^{-7}$	6,52	0,43
	Dolomite 7	$4,82.10^{-6}$	$5,10.10^{-7}$	2,12	0,57
Coath et al. (2013)	Ca-Carbonate	$4,57.10^{-6}$	$2,80.10^{-7}$	1,84	0,33
	Dolomite 7	$6,69.10^{-6}$	$5,10.10^{-7}$	3,88	0,43
Moyenne des rapports	Ca-Carbonate	$4,58.10^{-6}$	$9,10.10^{-8}$	1,85	0,13
	Dolomite 7	$6,11.10^{-6}$	$9,30.10^{-7}$	3,39	0,82
Rapports des moyennes	Ca-Carbonate	$4,55.10^{-6}$	$9,20.10^{-8}$	1,81	0,13
	Dolomite 7	$6,55.10^{-6}$	$4,20.10^{-7}$	3,76	0,35

TABLEAU 11.5 – Tableau récapitulatif des rapports initiaux $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ et des âges déterminés pour la formation des carbonates d'Orgueil en fonction de la méthode d'estimations des rapports isotopiques employée et du standard choisi pour corriger de l'effet de matrice. Les âges sont estimés relativement à l'angrite d'Orbigny (McKibbin et al., 2013).

11.5.3 Isochrones ou mélange

Les excès des isotopes ^{53}Cr dans les carbonates sont interprétés comme le résultat de la décroissance radioactive du ^{53}Mn dans un système clos. Cependant, un mélange entre un réservoir isotopique riche en ^{53}Cr et un réservoir appauvri pourrait mener à des corrélations similaires à celles interprétrées ici comme étant des isochrones. Ceci invaliderait l'utilisation des excès en ^{53}Cr comme radio-chronomètre de l'altération hydrothermale (Hoppe et al., 2007).

Un mélange entre deux réservoirs isotopiques conduirait à des corrélations entre les rapports $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ et le quotient $1/^{52}\text{Cr}^+$. De telles corrélations sont observées dans plusieurs dolomites d'Orgueil mesurées ici (Cf Figure 11.25). De plus, l'isochrone déterminée sur les carbonates d'Orgueil ne passent pas par l'origine contrairement à ce qui serait attendu pour des excès en ^{53}Cr dus à la décroissance radioactive du ^{53}Mn . Des corrélations similaires sont observées également dans les deux dolomites étudiées de QUE 93005.

Cependant, à l'exception du carbonate n°11 peu de mesures sont disponibles dans chaque grain. En conséquence, la robustesse des corrélations est discutable et ne permet pas de trancher quant à l'origine des excès mesurés.

11.5. DATATION RELATIVE

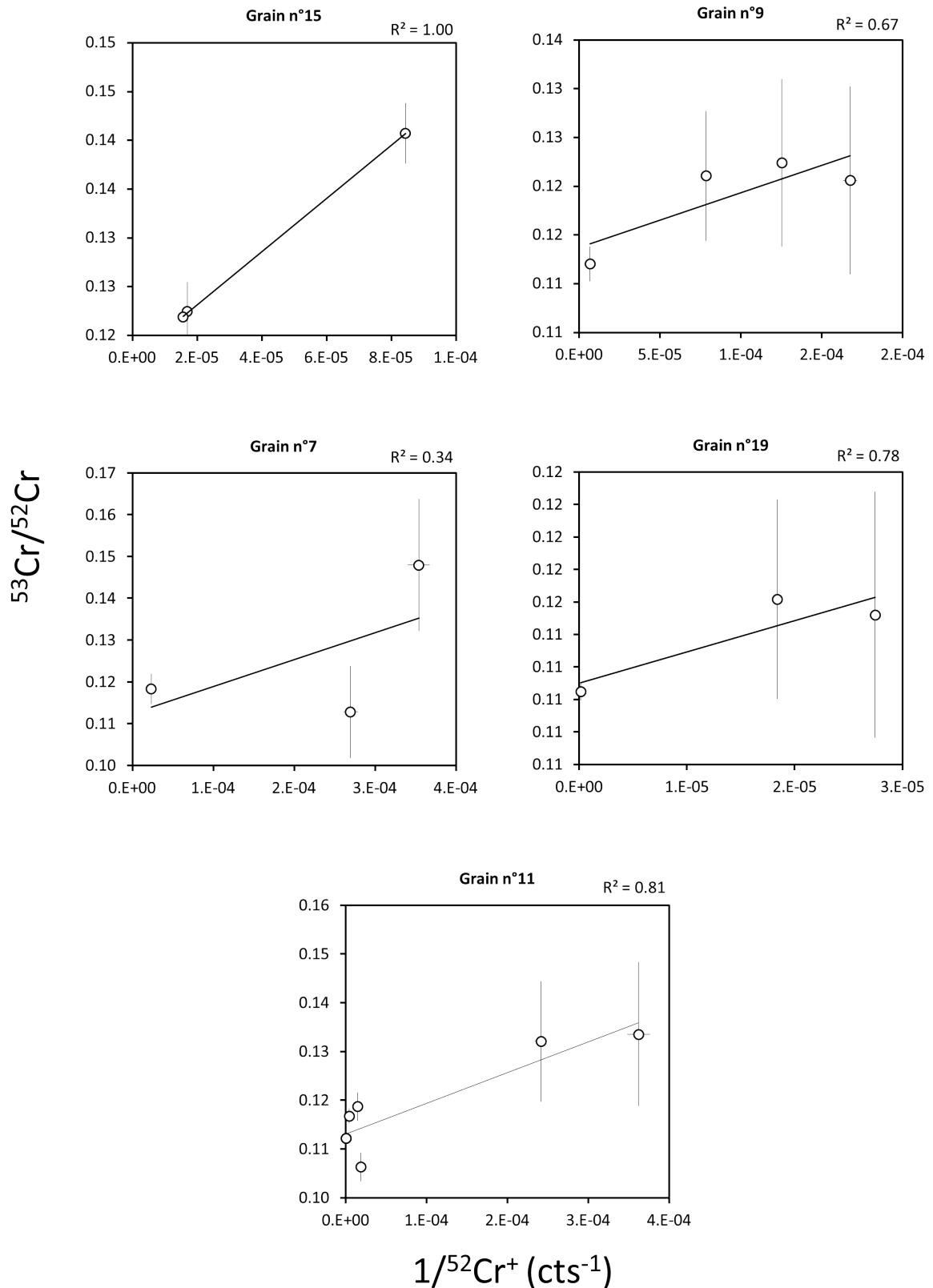


FIGURE 11.25 – Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ vs. $1/^{52}\text{Cr}^+$ dans les dolomites d'Orgueil. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs 2σ .

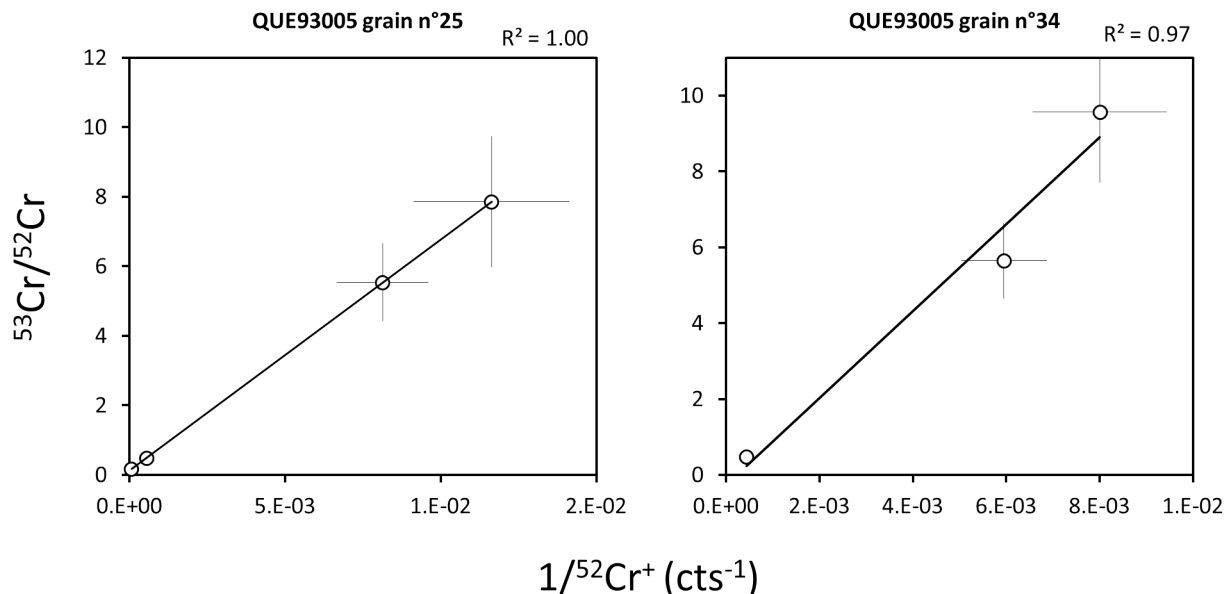


FIGURE 11.26 – Rapports isotopiques $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ vs. $1/^{52}\text{Cr}^+$ dans les dolomites de la CM QUE 93005. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs 2σ .

11.6 Conclusions

La datation des carbonates dans les chondrites carbonées via le radiochronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr repose encore actuellement sur d'importantes hypothèses et des biais non quantifiés.

Le développement d'un standard adapté n'est pas abouti. Néanmoins, nos tentatives apportent des éclaircissements quant aux paramètres régissant l'effet de matrice. Ainsi, un standard de même structure avec une composition chimique particulière ne suffira pas. Il est nécessaire de produire une gamme de standards à la structure cristalline identique à celle des objets d'intérêt mais présentant des rapports Mn/Cr suffisamment variable pour permettre d'interpoler le facteur RSF adapté en fonction du rapport $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ mesuré et éventuellement établir une loi empirique. Cependant, les dolomites météoritiques peuvent également être riches en fer et il serait donc nécessaire de prendre en compte son influence sur l'effet de matrice. La récente étude de [Tissandier et Rollion-Bard \(2017\)](#) mettant en évidence une corrélation dans des verres entre l'effet de matrice et l'électronégativité des constituants est une piste intéressante à développer dans le cas des carbonates.

D'autres tentatives de synthèses devraient être menées : (i) à partir d'un mélange de constituants synthétiques dans des proportions dolomitiques mais dans les conditions de synthèses de la dolomite n°7 (ii) des synthèses en trempes successives jusqu'à atteindre un mélange homogène, *i.e.* effectuée une première synthèse en trempe puis après broyage la soumettre de nouveau au processus de trempe. Dans cette dernière la structure cristalline du minéral serait abandonnée au profit d'un verre à la composition chimique homogène.

Cependant, la plupart des dolomites dans les CM ayant des rapports Ca/Mg supérieurs à 1, il est probable qu'il s'agisse de proto-dolomites comme nous le suggérons dans le chapitre 10. Ces proto-minéraux sont des calcites très enrichies en Mg mais qui n'ont pas encore acquis l'agencement cristallin d'une dolomite. De ce fait, si l'influence de la structure cristalline est non négligeable sur l'effet de matrice, un standard de dolomite ne sera pas plus adapté qu'un verre. Produire des proto-dolomite à partir d'une calcite en système aqueux est possible (e.g., [Horita \(2014\)](#)). Cependant, les doper en Mn sera compliqué en raison l'inhibition de l'incorporation de cet élément par l'assimilation préférentielle de Mg.

Enfin, les corrélations récurrentes dans notre études et dans des études d'autres équipes (e.g., [Hoppe et al. \(2007\)](#); [Petitat et al. \(2011\)](#); [Jilly et al. \(2014\)](#)) soulèvent d'importants soupçons quant à la possibilité d'un mélange lors du processus d'altération entre un réservoir riche en ^{53}Cr et un réservoir presque dépourvu en cet élément. D'autre part, les carbonates étant sensibles aux conditions chimiques de leur environnement, l'acidification du fluide conduirait à leur dissolution et éventuellement à une reprecipitation dans des conditions plus favorables. Ce scénario résulterait en des abondances en ^{53}Cr corrélées à celles en ^{52}Cr dans les carbonates de seconde génération et ne permettrait donc pas de datation. Ainsi, si les dolomites se forment en fin d'altération, ce qui serait cohérent avec les schémas de formation présentés par [Morse et al. \(2007\)](#); [Horita \(2014\)](#), l'interprétation de leurs abondances en ces isotopes relativement à leur concentration en Mn comme des isochrones seraient à reconsidérer.

Conclusions

La nature primitive des chondrites carbonées de type CM a été altérée par la circulation de fluides dans leurs corps-parents astéroïdaux. L'interaction entre le fluide et la roche a mené à la dissolution de phases minérales primaires et à la formation de phases secondaires, empêchant ainsi d'accéder aux informations primordiales que ces objets ont pu contenir sur les conditions physique et chimique initiales du disque protoplanétaire.

Ces minéraux secondaires sont des traceurs de l'évolution du processus d'altération. L'étude de leurs compositions chimique, isotopique ainsi que de leurs caractéristiques minéralogiques permet de contraindre leurs conditions de formation, et ainsi, celles dans lesquelles le processus d'altération s'est déroulé. La compréhension de ce processus dans les astéroïdes est essentielle pour espérer contraindre l'occurrence des premiers processus géologiques dans le disque protoplanétaire, mais également comprendre les processus dynamiques qui ont pu intervenir dans l'homogénéisation de ce dernier. Leur influence sur la matière organique des corps carbonés ainsi que l'évolution et l'origine de l'eau dans ces corps potentiellement à l'origine de la vie sur Terre ne font que justifier la nécessité de contraindre au mieux ces processus.

La formation des carbonates par précipitation directe depuis le fluide et la lente diffusion des atomes d'oxygène dans leur maille font d'eux des instantanés de la composition chimique et isotopique du fluide. Dans l'optique d'étudier les conditions géochimiques dans lesquelles l'altération a lieu dans les astéroïdes carbonés, nous avons donc développé trois projets complémentaires gravitant autour des chondrites de type CM et de leurs carbonates.

Le premier de ces projets abordait la question des températures auxquelles se sont déroulés les processus d'altération par des circulations de fluides. Pour ce faire, nous avons mesuré les compositions isotopiques en oxygène de carbonates de calcium dans neuf CM échantillonnant presque la totalité du spectre d'altération (de complètement altérée à presque parfaitement préservée). Nos résultats mettent en évidence l'existence d'un continuum dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{17}\text{O}$ appelé BMC pour *Bulk-Matrix-Carbonates* qui est presque parfaitement parallèle à celui défini par les compositions isotopiques en oxygène de l'eau dans les CM. Utilisant ces deux tendances, nous avons pu estimer des températures de précipitation des carbonates entre -50 et environ 300°C ; une gamme bien plus étendue que la plus grande estimée à l'heure actuelle de 0 à 130°C (Alexander et al., 2015). Leur température moyenne de formation de $113 \pm 54^\circ\text{C}$ (2σ) est supérieure à celle d'environ 70°C que nous avons estimé pour les phyllosilicates de la matrice. Cela suggère une précipitation postérieure de ces minéraux à celle des carbonates, ce qui est cohérent avec les nombreuses pseudomorphisations que nous observons des carbonates par des phyllosilicates. De plus nos résultats révèlent que (i) plus de la moitié des

carbonates mesurés dans cette étude ont précipité à des températures supérieures à 100°C et (ii) leurs températures moyennes de précipitation sont corrélées au degré d'altération de la météorite hôte, ce qui est cohérent avec un événement d'altération plus long dans les chondrites les plus hydratées.

L'étude de la CM de Boriskino nous a permis d'approfondir notre étude des conditions géochimiques de l'altération, notamment l'importance de la température, mais également le lien entre ce processus et celui de formation des brèches. Les nombreux clastes qui constituent cette chondrite sont séparés par des frontières distinguables à l'œil et ont des textures et minéraux attestant de différents degrés d'altération. Les études pétrographique et minéralogique de chacun des clastes nous ont permis de mettre en évidence que la chondrite était majoritairement constituée de clastes de type CM2 mais qu'une lithologie récurrente était identique à des clastes CM1 observés dans la chondrite de Kaïdun (Zolensky et al., 1997). Les gammes de températures de précipitation des carbonates similaires estimées dans ces deux types de lithologies impliquent que ces clastes ont une histoire thermique commune mais que la température n'est pas le facteur contrôlant le degré d'altération. Leurs rapports Eau/Roche initiaux respectifs (0.75 pour les CM1 contre 0.45 pour les CM2) sont plus cohérents avec un contrôle du degré d'intensité de l'altération par la quantité de glace initialement accrétée. L'étude de ces paramètres ne permet pas d'affirmer une origine depuis un ou plusieurs corps-parents pour ces différents clastes. Cependant, les déformations des minéraux secondaires proches des régions limitrophes des lithologies ne peuvent s'expliquer que par une accrétion des débris postérieure à leur formation et exclu donc un lien génétique entre la bréchification et l'altération dans la chondrite de Boriskino.

Notre dernier objectif devait nous permettre de tester l'influence de la durée d'exposition au fluide sur le degré d'altération. Pour cela, nous voulions estimer l'âge des carbonates dans des CM de différents types pétrographiques *via* le radiochronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr . La datation de carbonates pour lesquels la composition isotopique en oxygène avait été mesurée nous aurait également permis de suivre l'évolution isotopique temporelle du fluide. Cependant, ces analyses nécessitent des standards de dolomites et calcites dopés en Mn et Cr non disponibles à l'heure actuelle pour corriger les effets de matrice. Nous avons donc développé une méthode de synthèse de ces standards à haute pression et haute température grâce à un système piston-cylindre. Les minéraux obtenus présentent des hétérogénéités trop importantes en Mn et Cr qui risquent d'induire des biais non quantifiables sur l'estimation des âges. Néanmoins, l'étude de ces minéraux suggèrent une influence des teneurs en éléments mineurs sur l'effet de matrice et ouvre donc une piste pour la détermination d'une loi empirique. De plus, cette étude met en évidence l'importance de développer un jeu de standards de dolomites avec des rapports Mn/Cr variables afin de déterminer la loi la plus adaptée à la correction des effets de matrice en fonction des teneurs en Mn et Cr des objets étudiés.

Cette thèse a permis d'approcher le processus d'altération sous différents aspects. Nous avons pu mettre en évidence que la température d'altération pouvait avoir lieu dans des gammes de températures bien plus grandes que celles estimées jusqu'à présent. De plus, nos résultats suggèrent une histoire thermique commune

à toute les CM qui pourrait s'expliquer par un processus d'altération sur un seul corps-parent. L'étude de la chondrite de Boriskino met en avant l'importance de considérer les chondrites de type CM non pas comme des objets homogènes mais comme des objets hétérogènes aux histoires complexes. Elle a également permis de reléguer l'importance de la température dans l'efficacité du processus d'altération et suggère une influence plus forte de la quantité de fluide disponible. Dans le cas de Boriskino, le processus de bréchification ne semble pas avoir déclenché d'évènements d'altération, et il est possible que cela soit un cas général. Notre dernier travail confirme l'importance de synthétiser un panel de standards de dolomites avec des rapports Mn/Cr variables sans quoi les estimations des âges de formation peuvent être biaisés de plusieurs millions d'années. À l'heure actuelle, l'utilisation de standards différents et inadaptés aux objets d'étude ainsi que notre incompréhension du facteur dominant de l'effet de matrice induisent des biais non quantifiés dans l'estimation des dates des évènements d'altération dans les chondrites carbonées qui biaisent nos interprétations de l'histoire du Système Solaire.

Des questions restent sans réponses. L'histoire thermique des chondrites reste inconnue. Les températures estimées *via* les carbonates ne la décrivent pas complètement et nous ne pouvons contraindre l'importance des processus d'impact sur elle. De plus nous négligeons l'influence des concentrations en divers solutés dans le fluide, mais les températures de précipitation négatives suggèrent que le solidus de l'eau a été abaissé. Enfin, le système ^{53}Mn - ^{53}Cr est-il réellement un radio-chronomètre, ou les corrélations entre les excès en ^{53}Cr et les rapports $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ sont elles le résultat d'un mélange? Comment expliquer les faibles rapports $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ et l'absence d'excès ^{53}Cr dans les calcites alors que le Mn est préférentiellement inclus dans ces minéraux et que son incorporation est inhibée par le Mg lors de la formation des dolomites? Peut-il être le résultat d'une injection tardive ou la plupart des calcites ont elles été formées tardivement?

Bibliographie

- Alexander, C.M.O'D. ; Howard, K.T. ; Bowden, R., and Fogel, M.L. The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123 :244–260, 2013. (Cit  en pages 20 et 21.)
- Alexander, C.M.O'D. ; Bowden, R. ; Fogel, M.L., and Howard, K.T. Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4) :810–833, 2015. (Cit  en pages 22, 23 et 185.)
- Alexander, C.M.O'D. ; Nittler, L.R. ; Davidson, J., and Ciesla, F.J. Measuring the level of interstellar inheritance in the solar protoplanetary disk. *Meteoritics & Planetary Science*, 2017. (Cit  en page 37.)
- Andr , P. ; Di Francesco, J. ; Ward-Thompson, D. ; Inutsuka, S.-I. ; Pudritz, R. E., and Pineda, J. E. From Filamentary Networks to Dense Cores in Molecular Clouds : Toward a New Paradigm for Star Formation. *Protostars and Planets VI*, pages 27–51, 2014. (Cit  en page 4.)
- Baker, L. ; Franchi, I.A. ; Wright, I.P., and Pillinger, C.T. The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake : Its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(7) : 977–985, 2002. (Cit  en pages 23 et 83.)
- Benedix, G.K. ; Leshin, L.A. ; Farquhar, J. ; Jackson, T., and Thiemens, M.H. Carbonates in CM2 chondrites : Constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8) :1577–1588, 2003. (Cit  en pages 23, 28 et 149.)
- Bischoff, A. ; Scott, E.R.D. ; Metzler, K., and Goodrich, C.A. Nature and origins of meteoritic breccias. *Meteorites and the early solar system II*, pages 679–712, 2006. (Cit  en pages 14, 15 et 97.)
- Bitsch, B. ; Lambrechts, M., and Johansen, A. The growth of planets by pebble accretion in evolving protoplanetary discs. *Astronomy & Astrophysics*, 582 :A112, 2015. (Cit  en page 6.)
- Bizzarro, M. ; Baker, J. A ; Haack, H., and Lundgaard, K.L. Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from ^{26}Al - ^{26}Mg chronometry. *The Astrophysical Journal Letters*, 632(1) :L41, 2005. (Cit  en page 9.)
- Bland, P.A. ; Cressey, G., and Menzies, O.N. Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and M ssbauer spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(1) :3–16, 2004. (Cit  en page 22.)

- Bland, P.A. ; Jackson, M.D. ; Coker, R.F. ; Cohen, B.A. ; Webber, J.B.W. ; Lee, M.R. ; Duffy, C.M. ; Chater, R.J. ; Ardakani, M.G. ; McPhail, D.S., and others, . Why aqueous alteration in asteroids was isochemical : High porosity \neq high permeability. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3) :559–568, 2009. (Cit  en pages 23, 86, 98 et 149.)
- Boehnke, P. and Harrison, T.M. Illusory late heavy bombardments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(39) :10802–10806, 2016. (Cit  en page 7.)
- Boss, A.P. and Ciesla, F.J. *The solar nebula*, pages 37–53. 2014. (Cit  en page 4.)
- Bottke, Jr W.F. ; Vokrouhlick , D. ; Rubincam, D.P., and Nesvorn , D. The Yarkovsky and YORP effects : Implications for asteroid dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34 :157–191, 2006. (Cit  en page 9.)
- Bottke, W.F. and Norman, M.D. The Late Heavy Bombardment. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, (0), 2017. (Cit  en page 7.)
- Bourot-Denise, M. ; Zanda, B. ; Marrocchi, Y. ; Greenwood, R.C. ; Pont, S. ; Hewins, R.H. ; Franchi, I.A., and Cornen, G. Paris : The slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs. 2010. (Cit  en page 16.)
- Brearely, A.J. The action of water. *Meteorites and the early solar system II*, 1 : 584–624, 2006a. (Cit  en pages 86 et 149.)
- Brearely, A.J. The role of microchemical environments in the alteration of CM carbonaceous chondrites. In *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, volume 37, 2006b. (Cit  en pages 23, 86 et 98.)
- Britt, D.T. and Consolmagno, G.J.S.J. Stony meteorite porosities and densities : A review of the data through 2001. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(8) : 1161–1180, 2003. (Cit  en page 22.)
- Browning, L.B. ; McSween, Jr H.Y., and Zolensky, M.E. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14) :2621 – 2633, 1996. (Cit  en pages 16, 19, 21, 22 et 102.)
- Buob, Alessandra. *The system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$: experiments and thermodynamic modeling of the trigonal and orthorhombic solid solutions at high pressure and temperature*. PhD thesis, 2003. (Cit  en page 152.)
- Burbine, T.H. *Asteroids*, volume 1, pages 365–415. 2014. (Cit  en pages xvii et 8.)
- Chesley, S.R. ; Ostro, S.J. ; Vokrouhlick , D. ;  apek, D. ; Giorgini, J.D. ; Nolan, M.C. ; Margot, J. ; Hine, A.A. ; Benner, L.A.M., and Chamberlin, A.B. Direct detection of the Yarkovsky effect by radar ranging to asteroid 6489 Golevka. *Science*, 302(5651) :1739–1742, 2003. (Cit  en page 9.)

- Chokai, J. ; Zolensky, M. ; Le, L. ; Nakamura, K. ; Mikouchi, T. ; Monkawa, A. ; Koi-zumi, E., and Miyamoto, M. Aqueous alteration mineralogy in CM carbonaceous chondrites. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 35, 2004. (Cité en page 48.)
- Ciesla, F.J. ; Lauretta, D.S. ; Cohen, B.A., and Hood, L.L. A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science*, 299(5606) :549–552, 2003. (Cité en page 22.)
- Clayton, R.N. Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 21(1) :115–149, 1993. (Cité en page 38.)
- Clayton, R.N. Solar System : Self-shielding in the solar nebula. *Nature*, 415(6874) : 860–861, 2002. (Cité en page 39.)
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2) :151–161, 1984. (Cité en pages 23, 28, 36, 39, 81, 83 et 102.)
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13) :2089–2104, 1999. (Cité en pages 38, 39, 40, 83, 100 et 102.)
- Clayton, R.N. ; Grossman, L., and Mayeda, T.K. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, 182(4111) :485–488, 1973. (Cité en page 38.)
- Coath, C.D. ; Steele, R.C.J., and Lunnon, W.F. Statistical bias in isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(1) :52–58, 2013. (Cité en pages 69, 172, 178, 179 et 180.)
- Consolmagno, S.J. ; Britt, D.T., and others, . The density and porosity of meteorites from the Vatican collection. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(6) :1231–1241, 1998. (Cité en page 22.)
- Corrigan, C.M. ; Zolensky, M.E. ; Dahl, J. ; Long, M. ; Weir, J. ; Sapp, C., and Burkett, P.J. The porosity and permeability of chondritic meteorites and interplanetary dust particles. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(4) :509–515, 1997. (Cité en page 23.)
- Cuzzi, J.N. ; Hogan, R.C., and Shariff, K. Toward planetesimals : Dense chondrule clumps in the protoplanetary nebula. *The Astrophysical Journal*, 687(2) :1432, 2008. (Cité en page 6.)
- Cuzzi, J.N. ; Hogan, R.C., and Bottke, W.F. Towards initial mass functions for asteroids and Kuiper Belt Objects. *Icarus*, 208(2) :518–538, 2010. (Cité en page 6.)
- Darque-Ceretti, E. ; Migeon, H., and Aucouturier, M. Émission ionique secondaire SIMS : Principes et appareillages. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 12(P2618) :P2618–1, 1998. (Cité en pages 53, 54 et 56.)

- Davis, A.M. and McKeegan, K.D. *Short-lived radionuclides and early solar system chronology*, pages 361–395. 2014. (Cité en page 41.)
- Davison, T.M.; Collins, G.S., and Ciesla, F.J. Numerical modelling of heating in porous planetesimal collisions. *Icarus*, 208(1) :468–481, 2010. (Cité en page 16.)
- Davison, T.M.; Ciesla, F.J., and Collins, G.S. Post-impact thermal evolution of porous planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95 :252–269, 2012. (Cité en page 16.)
- de Leuw, S.; Rubin, A.E.; Schmitt, A.K., and Wasson, J.T. ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of carbonates in CM chondrites : Implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24) :7433–7442, 2009. (Cité en pages 24, 173 et 174.)
- Deloule, E.; France-Lanord, C., and Albarede, F. D/H analysis of minerals by ion probe. *Geochem Soc Spec Publ*, 3 :53–62, 1991. (Cité en page 63.)
- DeMeo, F.E. and Carry, B. Solar system evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature*, 505(7485) :629–634, 2014. (Cité en pages 7, 8, 9 et 15.)
- Doyle, P.M.; Jogo, K.; Nagashima, K.; Huss, G.R., and Krot, A.N. Mn–Cr relative sensitivity factor in ferromagnesian olivines defined for SIMS measurements with a Cameca ims-1280 ion microprobe : Implications for dating secondary fayalite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174 :102–121, 2016. (Cité en page 24.)
- Eckstein, W. Sputtering yields Sputtering by Particle Bombardment : Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies ed R Behrisch and W Eckstein, 2007. (Cité en page 53.)
- Eiler, J.M.; Graham, C., and Valley, J.W. SIMS analysis of oxygen isotopes : matrix effects in complex minerals and glasses. *Chemical Geology*, 138(3) :221–244, 1997. (Cité en pages 63, 165 et 169.)
- Endress, M.; Zinner, E., and Bischoff, A. Early aqueous activity on primitive meteorite parent bodies. *Nature*, 379(6567) :701–703, 1996. (Cité en pages 24 et 178.)
- Farver, J.R. Oxygen self-diffusion in calcite : dependence on temperature and water fugacity. *Earth and Planetary Science Letters*, 121(3-4) :575–587, 1994. (Cité en pages 28 et 82.)
- Fujiya, W.; Sugiura, N.; Hotta, H.; Ichimura, K., and Sano, Y. Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates. *Nature communications*, 3 :627, 2012. (Cité en page 24.)
- Garvie, L.A.J.; Knauth, L.P., and Morris, M.A. Sedimentary laminations in the Isheyevo (CH/CBb) carbonaceous chondrite formed by gentle impact-plume sweep-up. *Icarus*, 292 :36–47, 2017. (Cité en page 14.)

- Gilmour, I. Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites. 2005. (Cité en page 16.)
- Gomes, R. ; Levison, H. F. ; Tsiganis, K., and Morbidelli, A. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435 :466–469, May 2005. (Cité en page 7.)
- Gounelle, M. The asteroid–comet continuum : In search of lost primitivity. *Elements*, 7(1) :29–34, 2011. (Cité en page 15.)
- Gounelle, M. ; Spurný, P., and Bland, P.A. The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(1) :135–150, 2006. (Cité en page 15.)
- Gounelle, M. ; Meibom, A. ; Hennebelle, P., and Inutsuka, S. Supernova propagation and cloud enrichment : A new model for the origin of ^{60}Fe in the early solar system. *The Astrophysical Journal Letters*, 694(1) :L1, 2009. (Cité en page 41.)
- Greenwood, R.C. ; Franchi, I.A. ; Kearsley, A.T., and Alard, O. The relationship between CK and CV chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(5) :1684–1705, 2010. (Cité en page 15.)
- Guo, W. and Eiler, J.M. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22) :5565–5575, 2007. (Cité en page 83.)
- Haack, H. ; Michelsen, R. ; Stober, G. ; Keuer, D. ; Singer, W., and Williams, I. CM Chondrites from Comets ? – New Constraints from the Orbit of the Maribo CM Chondrite Fall. *LPI Contributions*, 1639 :9100, November 2011. (Cité en page 15.)
- Hewins, R.H. ; Bourot-Denise, M. ; Zanda, B. ; Leroux, H. ; Barrat, J. ; Humayun, M. ; Göpel, C. ; Greenwood, R.C. ; Franchi, I.A. ; Pont, S., and others, . The paris meteorite, the least altered cm chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124 :190–222, 2014. (Cité en page 16.)
- Hohenberg, C.M. ; Pravdivtseva, O., and Meshik, A. Reexamination of anomalous I-Xe ages : Orgueil and Murchison magnetites and Allegan feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24) :4257–4262, 2000. (Cité en page 24.)
- Hoppe, P. ; MacDougall, D., and Lugmair, G.W. High spatial resolution ion microprobe measurements refine chronology of carbonate formation in Orgueil. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(7-8) :1309–1320, 2007. (Cité en pages 178, 180 et 183.)
- Horita, J. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water– CO_2 to elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129 :111–124, 2014. (Cité en pages 18, 30, 100 et 183.)

- Howard, K.T. ; Alexander, CM O'D ; Schrader, D.L., and Dyl, K.A. Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction : PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149 :206–222, 2014. (Cité en pages 16, 20 et 21.)
- Jilly, C.E. ; Huss, G.R., and Nagashima, K. Mn-Cr dating of secondary carbonates in CR chondrites. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 44, page 2474, 2013. (Cité en page 24.)
- Jilly, C.E. ; Huss, G.R. ; Krot, A.N. ; Nagashima, K. ; Yin, Q., and Sugiura, N. ^{53}Mn - ^{53}Cr dating of aqueously formed carbonates in the CM2 lithology of the Sutter's Mill carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(11) :2104–2117, 2014. (Cité en pages 24, 31 et 183.)
- Jogo, K. ; Nakamura, T. ; Ito, M. ; Wakita, S. ; Zolotov, M. Y., and Messenger, S.R. Mn-Cr ages and formation conditions of fayalite in CV3 carbonaceous chondrites : Constraints on the accretion ages of chondritic asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199 :58–74, 2017. (Cité en page 24.)
- Johansen, A. ; Klahr, H., and Henning, T. High-resolution simulations of planetesimal formation in turbulent protoplanetary discs. *Astronomy & Astrophysics*, 529 :A62, 2011. (Cité en page 6.)
- Kallemeyn, G.W. ; Rubin, A.E., and Wasson, J.T. The compositional classification of chondrites : V. The Karoonda (CK) group of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3) :881–892, 1991. (Cité en page 13.)
- Kemper, F. ; Vriend, W. J., and Tielens, A. G. G. M. The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium. *Astrophysical Journal*, 609 :826–837, July 2004. (Cité en page 3.)
- King, A.J. ; Schofield, P.F., and Russell, S.S. Thermal Alteration of CI and CM Chondrites : Mineralogical Changes and Metamorphic Temperatures. *LPI Contributions*, 1856 :5212, 2015. (Cité en page 16.)
- King, A.J. ; Schofield, P.F., and Russell, S.S. Type 1 aqueous alteration in cm carbonaceous chondrites : Implications for the evolution of water-rich asteroids. *Meteoritics & Planetary Science*, 2017. (Cité en pages 40 et 102.)
- Kvenvolden, K. ; Lawless, J. ; Perring, K. ; Peterson, E. ; Flores, J. ; Ponnampertuma, C. ; Kaplan, I., and Moore, C. Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. 1970. (Cité en page 15.)
- Lada, C.J. Stellar multiplicity and the initial mass function : most stars are single. *The Astrophysical Journal Letters*, 640(1) :L63, 2006. (Cité en page 5.)
- Le Guillou, C. ; Dohmen, R. ; Rogalla, D. ; Müller, T. ; Vollmer, C., and Becker, H. New experimental approach to study aqueous alteration of amorphous silicates at low reaction rates. *Chemical Geology*, 412 :179–192, 2015. (Cité en page 13.)

- Lee, M.R. ; Lindgren, P. ; Sofe, M.R. ; Alexander, C.M.O'D., and Wang, J. Extended chronologies of aqueous alteration in the CM2 carbonaceous chondrites : Evidence from carbonates in Queen Alexandra Range 93005. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92 :148–169, 2012. (Cité en page 30.)
- Lee, M.R. ; Sofe, M.R. ; Lindgren, P. ; Starkey, N.A., and Franchi, I.A. The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121 :452–466, 2013. (Cité en pages 17 et 29.)
- Lee, M.R. ; Lindgren, P., and Sofe, M.R. Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites : High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144 :126–156, 2014. (Cité en pages 22, 27, 28, 29, 30 et 149.)
- Lee, M.R. ; Lindgren, P. ; King, A.J. ; Greenwood, R.C. ; Franchi, I.A., and Sparkes, R. Elephant Moraine 96029, a very mildly aqueously altered and heated CM carbonaceous chondrite : implications for the drivers of parent body processing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 187 :237–259, 2016. (Cité en page 16.)
- Leroux, H. ; Cuvillier, P. ; Zanda, B., and Hewins, R.H. GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170 :247–265, 2015. (Cité en page 13.)
- Levison, Harold F ; Kretke, Katherine A ; Walsh, Kevin J, and Bottke, William F. Growing the terrestrial planets from the gradual accumulation of submeter-sized objects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(46) :14180–14185, 2015. (Cité en page 6.)
- Lewis, R.S. and Anders, E. Condensation time of the solar nebula from extinct ^{129}I in primitive meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 72(1) : 268–273, 1975. (Cité en page 24.)
- Lindgren, P. ; Lee, M.R. ; Sofe, M.R., and Zolensky, M.E. Clasts in the CM2 carbonaceous chondrite Lonewolf Nunataks 94101 : evidence for aqueous alteration prior to complex mixing. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(6) :1074–1090, 2013. (Cité en page 99.)
- Lodders, K. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *Astrophysical Journal*, 591 :1220–1247, July 2003. (Cité en page 17.)
- Lodders, K. and Osborne, R. Perspectives on the comet-asteroid-meteorite link. *Space Science Reviews*, 90(1-2) :289–297, 1999. (Cité en page 15.)
- Marrocchi, Y. ; Gounelle, M. ; Blanchard, I. ; Caste, F., and Kearsley, A.T. The Paris CM chondrite : Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(7) :1232–1249, 2014. (Cité en page 16.)

- Martins, Z. Organic chemistry of carbonaceous meteorites. *Elements*, 7(1) :35–40, 2011. (Cité en page 16.)
- Mason, Brian. The carbonaceous chondrites. *Space Science Reviews*, 1(4) :621–646, 1963. (Cité en page 98.)
- McKeegan, K.D. ; Kallio, A.P.A. ; Heber, V.S. ; Jarzebinski, G. ; Mao, P.H. ; Coath, C.D. ; Kunihiro, T. ; Wiens, R.C. ; Nordholt, J.E. ; Moses, R.W., and others, . The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. *Science*, 332(6037) :1528–1532, 2011. (Cité en page 38.)
- McKibbin, S.J. ; Ireland, T.R. ; Amelin, Y. ; Holden, P., and Sugiura, N. A re-evaluation of the Mn–Cr systematics of olivine from the angrite meteorite D’Orbigny using Secondary Ion Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123 :181–194, 2013. (Cité en page 180.)
- Metzler, K. ; Bischoff, A., and Stöfler, D. Accretionary dust mantles in CM chondrites : Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7) :2873–2897, 1992. (Cité en pages 22 et 97.)
- Metzler, Knut. Formation of accretionary dust mantles in the solar nebula : Evidence from preirradiated olivines in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(8) :1307–1319, 2004. (Cité en page 97.)
- Mittlefehldt, D. W. *Achondrites*, pages 235–266. 2014. (Cité en page 12.)
- Morbidelli, A. and Raymond, S.N. Challenges in planet formation. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 121(10) :1962–1980, 2016. (Cité en page 6.)
- Morbidelli, A. ; Levison, H. F. ; Tsiganis, K., and Gomes, R. Chaotic capture of Jupiter’s Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, 435 :462–465, May 2005. (Cité en page 7.)
- Morse, J.W. ; Wang, Q., and Tsio, M.Y. Influences of temperature and Mg :Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology*, 25(1) :85–87, 1997. (Cité en pages 18 et 29.)
- Morse, J.W. ; Arvidson, R.S., and Lüttge, A. Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical reviews*, 107(2) :342–381, 2007. (Cité en pages 18, 29, 30 et 183.)
- Nakamura, T. Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 100(6) :260–272, 2005. (Cité en page 16.)
- Nakamura, T. Yamato 793321 CM chondrite : Dehydrated regolith material of a hydrous asteroid. *Earth and Planetary Science Letters*, 242(1) :26–38, 2006. (Cité en page 16.)

- Niemeyer, S. and Zaikowski, A. I-Xe age and trapped Xe components of the Murray (C-2) chondrite. *Earth and Planetary Science Letters*, 48(2) :335–347, 1980. (Cité en page 24.)
- Ogliore, R.C.; Huss, G.R., and Nagashima, K. Ratio estimation in SIMS analysis. *Nuclear instruments and methods in physics research section B : beam interactions with materials and atoms*, 269(17) :1910–1918, 2011. (Cité en pages 69, 171, 172, 177 et 180.)
- Ono, S. and Mibe, K. Influence of pressure and temperature on the electrical conductivity of dolomite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(9) :773–779, 2015. (Cité en pages 77 et 158.)
- Ormel, C.W. and Klahr, H.H. The effect of gas drag on the growth of protoplanets- Analytical expressions for the accretion of small bodies in laminar disks. *Astronomy & Astrophysics*, 520 :A43, 2010. (Cité en page 6.)
- Palguta, J.; Schubert, G., and Travis, B.J. Fluid flow and chemical alteration in carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 296 (3) :235–243, 2010. (Cité en page 22.)
- Palmer, E.E. and Lauretta, D.S. Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(10) :1587–1607, 2011. (Cité en page 23.)
- Petit, M.; Marrocchi, Y.; McKeegan, K.D.; Mostefaoui, S.; Meibom, A.; Zolensky, M.E., and Gounelle, M. ^{53}Mn - ^{53}Cr ages of Kaidun carbonates. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(2) :275–283, 2011. (Cité en pages 24 et 183.)
- Pignatelli, I.; Marrocchi, Y.; Vacher, L.; Delon, R.; Gounelle, M., and others, . Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(4) :785–805, 2016. (Cité en pages 18, 20 et 48.)
- Putnis, A. and Austrheim, H. Fluid-induced processes : metasomatism and metamorphism. *Geofluids*, 10(1-2) :254–269, 2010. (Cité en page 18.)
- Putnis, A. and Putnis, C.V. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5) :1783–1786, 2007. (Cité en page 18.)
- Reipurth, B. Disintegrating multiple systems in early stellar evolution. *The Astronomical Journal*, 120(6) :3177, 2000. (Cité en page 5.)
- Riciputi, L.R.; McSween, H.Y.; Johnson, C.A., and Prinz, M. Minor and trace element concentrations in carbonates of carbonaceous chondrites, and implications for the compositions of coexisting fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (4) :1343–1351, 1994. (Cité en pages 28 et 86.)

- Rollion-Bard, C. and Marin-Carbonne, J. Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(6) :1285–1289, 2011. (Cité en pages 25, 62, 63, 165 et 169.)
- Rollion-Bard, C. ; Mangin, D., and Champenois, M.I. Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(1) :39–50, 2007. (Cité en page 169.)
- Ros, K. and Johansen, A. Ice condensation as a planet formation mechanism. *Astronomy & Astrophysics*, 552 :A137, 2013. (Cité en page 6.)
- Rubin, A.E. ; Trigo-Rodriguez, J.M. ; Huber, H., and Wasson, J.T. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9) :2361 – 2382, 2007. (Cité en pages 16, 20, 21, 22, 98, 99 et 101.)
- Ruiz-Agudo, E. ; Putnis, C.V., and Putnis, A. Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383 :132–146, 2014. (Cité en page 18.)
- Scherstén, A. ; Elliott, T. ; Hawkesworth, C. ; Russell, S., and Masarik, J. Hf–W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3) :530–542, 2006. (Cité en page 9.)
- Schrader, D.L. and Davidson, J. CM and CO chondrites : A common parent body or asteroidal neighbors? Insights from chondrule silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017. (Cité en page 15.)
- Scott, E. R. D. and Krot, A. N. *Chondrites and Their Components*, pages 65–137. 2014. (Cité en pages 13 et 14.)
- Steele, R.C.J. ; Heber, V.S., and McKeegan, K.D. Matrix effects on the relative sensitivity factors for manganese and chromium during ion microprobe analysis of carbonate : Implications for early Solar System chronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 201 :245–259, 2017. (Cité en pages x, 25, 63, 165, 168, 169 et 170.)
- Sugiura, N. ; Brar, N.S. ; Strangway, D.W., and Matsui, T. Degassing of meteorite parent bodies. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 89(S02), 1984. (Cité en page 23.)
- Sugiura, N. ; Ichimura, K. ; Fujiya, W., and Takahata, N. Mn/Cr relative sensitivity factors for synthetic calcium carbonate measured with a NanoSIMS ion microprobe. *Geochemical Journal*, 44(3) :e11–e16, 2010. (Cité en pages 25, 150 et 167.)
- Suito, K. ; Namba, J. ; Horikawa, T. ; Taniguchi, Y. ; Sakurai, N. ; Kobayashi, M. ; Onodera, A. ; Shimomura, O., and Kikegawa, T. Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 86(9) :997–1002, 2001. (Cité en pages 77 et 78.)

- Thiemens, M.H. History and applications of mass-independent isotope effects. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34 :217–262, 2006. (Cité en pages 38 et 39.)
- Tholen, D.J. Asteroid taxonomy from cluster analysis of photometry. 1984. (Cité en page 8.)
- Tissandier, L.t and Rollion-Bard, C. Influence of glass composition on secondary ion mass spectrometry instrumental mass fractionation for Si and Ca isotopic analyses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31(4) :351–361, 2017. (Cité en page 182.)
- Tonui, E. ; Zolensky, M. ; Hiroi, T. ; Nakamura, T. ; Lipschutz, M.E. ; Wang, M., and Okudaira, K. Petrographic, chemical and spectroscopic evidence for thermal metamorphism in carbonaceous chondrites I : CI and CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126 :284–306, 2014. (Cité en page 16.)
- Tsiganis, K. ; Gomes, R. ; Morbidelli, A., and Levison, H. F. Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, 435 :459–461, May 2005. (Cité en page 7.)
- Tyra, M.A. ; Farquhar, J. ; Guan, Y., and Leshin, L.A. An oxygen isotope dichotomy in CM2 chondritic carbonates-A SIMS approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77 :383–395, 2012. (Cité en pages 17 et 30.)
- Urey, H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 562–581, 1947. (Cité en page 35.)
- Vacher, L.G. ; Marrocchi, Y. ; Verdier-Paoletti, M.J. ; Villeneuve, J., and Gounelle, M. Inward Radial Mixing of Interstellar Water Ices in the Solar Protoplanetary Disk. *The Astrophysical Journal Letters*, 827(1) :L1, 2016. (Cité en pages 17 et 83.)
- Vacher, L.G. ; Marrocchi, Y. ; Villeneuve, J. ; Verdier-Paoletti, M.J., and Gounelle, M. Petrographic and C & O isotopic characteristics of the earliest stages of aqueous alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017. (Cité en pages 29 et 30.)
- Van Schmus, WR and Wood, John A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5) :747–765, 1967. (Cité en pages 19, 20 et 21.)
- Verdier-Paoletti, M.J. ; Marrocchi, Y. ; Avice, G. ; Roskosz, M. ; Gurenko, A., and Gounelle, M. Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017. (Cité en pages 17 et 102.)
- Walsh, K. J. ; Morbidelli, A. ; Raymond, S. N. ; O’Brien, D. P., and Mandell, A. M. Populating the asteroid belt from two parent source regions due to the migration

- of giant planets - "The Grand Tack". *Meteoritics & Planetary Science*, 47 :1941–1947, December 2012. (Cité en page 7.)
- Wang, H. ; Bell, R.C. ; Iedema, M.J. ; Tsekouras, A. A, and Cowin, J.P. Sticky ice grains aid planet formation : Unusual properties of cryogenic water ice. *The Astrophysical Journal*, 620(2) :1027, 2005. (Cité en page 6.)
- Warren, P.H. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the earth and mars : A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 311(1) :93–100, 2011. (Cité en page 13.)
- Wasson, J.T. Meteorites : Classification and Properties, 316, 1974. (Cité en pages 13 et 98.)
- Wooden, D.H. ; Charnley, S.B., and Ehrenfreund, P. Composition and evolution of interstellar clouds. *Comets II*, pages 33–66, 2004. (Cité en page 3.)
- Young, E.D. ; Ash, R.D. ; England, P., and Rumble, D. Fluid flow in chondritic parent bodies : Deciphering the compositions of planetesimals. *Science*, 286(5443) : 1331–1335, 1999. (Cité en pages 22 et 102.)
- Young, E.D. ; Zhang, K.K., and Schubert, G. Conditions for pore water convection within carbonaceous chondrite parent bodies—implications for planetesimal size and heat production. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3) :249–259, 2003. (Cité en page 22.)
- Yurimoto, H. and Kuramoto, K. Molecular cloud origin for the oxygen isotope heterogeneity in the solar system. *Science*, 305(5691) :1763–1766, 2004. (Cité en page 39.)
- Zolensky, M.E. ; Ivanov, A.V. ; Yang, S.V. ; Mittlefehldt, D.W., and Ohsumi, K. The Kaidun meteorite : Mineralogy of an unusual CM1 lithology. *Meteoritics & Planetary Science*, 31(4) :484–493, 1996. (Cité en page 14.)
- Zolensky, M.E. ; Mittlefehldt, D.W. ; Lipschutz, M.E. ; Wang, M. ; Clayton, R.N. ; Mayeda, T.K. ; Grady, M.M. ; Pillinger, C., and David, B. CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23) :5099–5115, 1997. (Cité en pages 16, 99 et 186.)

Résumé :

La formation des planètes a laissé derrière elle des matériaux dont la nature primordiale a été préservée. Ces astéroïdes primitifs de la ceinture principale sont aujourd'hui échantillonnés par la diversité de météorites chondritiques dans nos collections qui nous permettent d'étudier les premiers instants du Système Solaire. Cependant, beaucoup d'entre elles présentent des traces d'altération hydrothermale qui ont modifié leur minéralogie, et ainsi occulté ces informations primordiales. Ce processus de modification de la roche *via* l'interaction avec un fluide a été grandement étudié au cours des dernières décennies, notamment dans les chondrites carbonées de type CM, dont la minéralogie témoigne de plusieurs épisodes d'altération dans différents degrés d'intensité. Comprendre l'évolution de l'eau ainsi que l'influence de ce processus sur la matière organique dans ces astéroïdes est essentiel du fait de leur éventuelle contribution à l'origine de la vie sur Terre. Afin de mieux contraindre les conditions géochimique et chronologique dans lesquelles est survenu ce processus, les travaux de cette thèse ont été focalisés sur les chondrites de type CM et les phases secondaires qu'ils contiennent. Des mesures *in situ* des isotopes de l'oxygène dans les carbonates des CM nous ont permis de développer une méthode d'estimation de leurs températures de précipitation. Nos résultats indiquent une gamme de températures bien plus étendue que celles estimées auparavant, s'étalant de -50 à environ 300 °C avec une température moyenne de $113 \pm 54^\circ\text{C}$ (2σ). Afin d'approfondir notre étude des conditions géochimiques de l'altération nous avons conduit une étude détaillée de la chondrite de Boriskino. La texture atypique de cette chondrite, due à ses nombreux clastes aux frontières nettes et aux degrés d'altération variables, nous a permis d'explorer l'hypothèse d'un lien entre les processus à l'origine de la formation des brèches et l'altération hydrothermale. L'utilisation de notre nouvelle méthode sur les carbonates de cette chondrite a mis en évidence un rôle secondaire de la température dans l'intensité du processus d'altération. De plus, nos travaux suggèrent que les épisodes d'altération sont antérieurs à la formation du corps-parent final et que la quantité de glace initialement accrétée peut être le facteur dominant de l'efficacité du processus d'altération. Néanmoins cette hypothèse ne prend pas en compte l'influence que peut avoir la durée d'exposition de la roche au fluide. Afin de tester cette dernière hypothèse, notre dernier projet devait permettre d'estimer l'âge des carbonates dans des CM présentant différents degrés d'altération. La datation de ces objets repose sur la décroissance radioactive du radioisotope ^{53}Mn en ^{53}Cr . Cependant, l'absence de standards de carbonates adéquats pour ces mesures nous a conduit dans un premier temps à les synthétiser. Pour ce faire nous avons abordé le problème en nous éloignant des méthodes traditionnelles de précipitation de carbonates sur substrat ayant conduit à des minéraux très hétérogènes, et nous avons effectué nos synthèses à haute pression et haute température grâce à une presse piston-cylindre.

Mots clés : Altération hydrothermale, chondrites carbonées, CM, astéroïdes, carbonates, isotopes, oxygène, standard, brèche, Boriskino.

Abstract :

Chondrites are leftover solids from the evolution of the solar protoplanetary disk that enable for its primordial conditions to be studied. However, many chondrites have seen their mineralogy modified by the circulation of fluids during hydrothermal alteration events, thereby blurring the primordial informations retained in it. CM carbonaceous chondrites have been extensively studied, mainly because of the various episodes and extent of hydrothermal alteration they exhibit. The understanding of the evolution of water and the influence of alteration on organic matter in those asteroids is essential as they might be the source of life on Earth. In order to better understand the geochemical conditions and the chronology of this process in carbonaceous asteroids, we focused this project on CM chondrites and the secondary phases they contain. We developed a methodology to estimate the precipitation temperatures of carbonates in CM chondrites relying only on *in situ* measurements of their O-isotopic composition. Our results yield precipitation temperatures in a larger range than what has previously been estimated, *i.e.* from -50 to approximately 300°C with an average temperature of $113 \pm 54^\circ\text{C}$ (2σ). To further our study of the geochemical conditions of hydrothermal alteration we extensively studied the CM of Boriskino. The peculiar texture of this meteorite, due to its numerous clasts with sharp boundaries and their various degrees of aqueous alteration, enable to investigate the recurrent question of a genetic link between brecciation and aqueous alteration. Using the same methodology as in our first project we concluded that temperatures in which the process took place could not account for the various extent of aqueous alteration that we observe. In addition, Our work suggest that aqueous alteration in this chondrite was discontinuous and preceded brecciation and that instead the initial quantity of accreted ice could be the controlling parameter of aqueous alteration. However, this study neglect the contribution of the duration of exposure of the rock to the fluid to the extent of aqueous alteration. Therefore, our last project was to determine the age of carbonates in several CM chondrites of various degrees of aqueous alteration. The datation of these minerals in chondrites relies on the radiochronometer ^{53}Mn - ^{53}Cr . However, the lack of a suitable carbonate standard for these SIMS analyses pushed us to synthesize carbonates with the adequate crystallinity and chemical composition first. To do so, we experimented at high pressure and high temperature using a piston-cylinder apparatus.

Keywords : Hydrothermal alteration, carbonaceous chondrites, CM, asteroids, carbonates, isotopes, oxygen, standard, breccia, Boriskino.
