

École doctorale n°104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et l'Environnement

- THÈSE DE DOCTORAT -

Étude de l'accrétion des premiers solides de notre système solaire par microscopie électronique avancée

Présenté par

Pierre-Marie ZANETTA

Thèse préparée et soutenue publiquement le 27/09/2019

Pour obtenir le grade de :

Docteur en Chimie des matériaux

Présenté devant la commission d'examen composée de :

Madame	Violaine Sautter	Présidente
Monsieur	Bertrand Devouard	Rapporteur
Monsieur	Guy Libourel	Rapporteur
Madame	Lydie Bonal	Examinatrice
Madame	Cecile Engrand	Examinatrice
Monsieur	Hugues Leroux	Directeur de thèse
Madame	Brigitte Zanda	Co-directrice de thèse
Monsieur	Corentin Le Guillou	Co-encadrant de thèse
Monsieur	Adrian. J. Brearley	Invité

Unité Matériaux et Transformations (UMET)

- UMR 8207 Université Lille 59000 Lille -

À mes frères et sœur,

“

It is interesting to point out that until now the matrix of chondrites was only an uninteresting component of meteorites. We limited data to a global value of the chemistry of this assemblage and compared it to other matrices. Today it seems that this component contains the most valuable information on the primordial conditions of the protoplanetary disk and that it is the key to many questions still unresolved.

”

Roger H. Hewins 2016

Remerciement

Par où commencer ? Avant toute chose, je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury pour avoir accepté de lire ce travail de thèse. Merci à **Bertrand Devouard**, peut-être que ce manuscrit lui rappellera l'exposition « météorites » que l'on a faite ensemble. Merci à **Guy Libourel**, qui m'avait demandé d'être tenu au courant des avancés de mon travail, quelle meilleure façon pour moi de le faire que de lui demander d'être le rapporteur de ce travail ? Et merci à **Violaine Sautter**, **Cecile Engrand** et **Lydie Bonal** pour l'intérêt porté à mon travail. Merci aussi à **Adrian Brearley** d'avoir accepté l'invitation à ma soutenance.

Merci infiniment à mes encadrants de thèse **Hugues Leroux**, **Brigitte Zanda** et **Corentin Le Guillou**. Là je vais m'attarder un petit peu, car ce ne sont pas de simples encadrants. Lors d'une thèse, on change, mais aux côtés de Hugues, on ne fait que grandir. T'avoir pour directeur est une expérience exceptionnelle, j'ai vraiment apprécié travailler et discuter avec toi, tu m'as guidé dans mon travail tout en me laissant m'épanouir et en me faisant une confiance presque aveugle sur certains points tout en dirigeant d'une vision éclairée le projet que nous avons. Brigitte, je ne sais pas comment te montrer encore plus ma gratitude et mon amitié, tu es plus que ma directrice et tu le sais. Tu as été là depuis le début, et je te remercie de m'avoir mis le pied à l'étrier en me prenant en stage de M2 et en me « confiant à Hugues ». Corentin, merci infiniment pour la rigueur et l'attention que tu as mises dans cette thèse, merci également pour les moments qu'on a partagés à l'extérieur. Pour ton premier encadrement de thèse, tu as été au top ! Je ne suis pas sûr que d'autres jeunes chercheurs puissent faire aussi bien. Je remercie également **Roger Hewins** qui, pour moi, est aussi l'un des encadrants de cette thèse et que j'estime beaucoup. Merci enfin à **Eric Lewin** qui m'as lancé dans le monde de la programmation !

Merci à **Alexandre Mussi**, **Mathieu Guerrain**, et **Daniel Palaez Ruiz**. J'ai adoré enseigner à vos côtés et merci de m'avoir fait autant confiance. J'en profite pour remercier mes étudiants de l'IUT qui ont honnêtement bien travaillé.

Merci aux collègues de l'UMET. Sans vous, ce laboratoire ne serait pas aussi plaisant. Pour cela, merci aux personnes de mon équipe **Damien Jacob** (merci de m'avoir fait découvrir les amis de la SFμ), **Jannick Ingrin**, **Sebastien Merkel**, **Nadège Hilairet**, **Francisco De La Peña**, **Julien Chantel**, **Adeline Marin** et **Isabelle Samain**. J'en profite pour remercier aussi **Corinne Henry**. Et merci au reste des collègues des autres équipes. Un merci tout particulier pour **Ahmed Addad**, **Maya Marinova**, **Séverine Béllayer** et **Jean-François Dhenin**. Quand on fait une thèse de microscopie et qu'on est aussi bien encadré, ça ne peut être que du bonheur. Merci également à **David Troadec** pour les superbes préparations de lame FIB.

Partons maintenant à l'exploration des doctorants de l'UMET avec qui j'ai partagé ma vie pendant ces trois années. Tout d'abord, un très grand merci à **Christopher Langrand** et **Audrey Vanmarcke** qui m'ont accueilli dans le bureau 210 et m'ont fait découvrir les plaisirs de Lille (et des fléchettes) alors que je venais de débarquer. Merci aux autres membres du bureau **Maroua Louatti**, **Adelina David**, **Estelle Ledoux**, **Shanshan Xu** et mon **Etienne Callarec** qui n'est pas resté dans ce bureau assez longtemps à mon goût. Merci à **Jeff**, **Tommaso** et **Konstantinos** arrivés trop tardivement, mais avec qui j'ai passé de supers moments et qui m'ont soutenu pendant ces derniers mois de dur labeur. Pour terminer avec le C6, merci à **Missipssa**, **Aurélien**, **Florine** et toute la bande des polymères, vous êtes les plus fous ! Merci également aux métallurgistes, **Romain**, **Gabi**, **Julie**, **Max**, et **Marco**. Les gars merci pour les futsals !

Merci à mes amis du C7, **Adi, Morgane, Élodie, Charlotte, Roro** et **Tatenda**. Vous êtes exceptionnels, j'ai été très heureux de vous rencontrer et que vous ayez fait partie de ma vie. Merci bien entendu aux autres membres du C7 pour les tables à rallonge qu'on a faites ensemble.

Merci à tous mes amis et collègues du Muséum, **Sylvain** et **Sylvain, Laurent**, et surtout merci à **Maximilien, Vassilissa, Dan, Lisa, JC, Amaury** et **Pierre**, je sais que mes incursions là-bas étaient trop peu nombreuses, mais elles étaient à chaque fois mémorables.

Bien évidemment, merci à mes amis de longue date, merci à **Romain** mon p'tit Bro d'eau et mes amis d'enfance **Guillaume, Axel, Étienne** et **Mahoni**. Merci à mes amis d'Orsay, ma **Cassou, Maxence**, et **Manon**. Heureusement qu'on ne s'est jamais perdus de vue, vous êtes si importants.

Merci à **Luce** ma copine qui m'a supporté pendant ces derniers mois et j'en profite pour remercier tous mes amis de l'escrime qui m'ont permis de m'évader et de me défouler après les longues heures au laboratoire. Un grand merci à mes deux maîtres d'armes **Florent** et **Marc**.

Merci à ma famille, vous êtes les personnes les plus importantes de ma vie. Mes frères et sœur **Alexandre, Karine** et **Jean-Sébastien** m'ont toujours permis de ne rien lâcher, car je savais qu'ils seraient là pour moi. Merci à **mes parents** de m'avoir donné le goût de la curiosité et de m'avoir fait tel que je suis.

Pour terminer, merci aux associations qui m'ont embarqué dans le monde fantastique de la diffusion scientifique. Merci à tous les p'tits cueilleurs **Sylvain, Mathilde, Greg** (oui, fait pas semblant t'en fais partie) **Luc, Antoine** et **Brigitte** (oui, je te remets là Brigitte, mais tu le mérites carrément). Et merci à **Universciel** et **Astrojeunes** pour ces semaines de folies à Fleurance. Un big up à la team rallye du Gers (**Marina** (ma petite dorade), **Momo, Lucile** et **MichMich**) et macumba à vous.

À tous, merci infiniment.



Les chondrites primitives sont les témoins de l'accrétion des astéroïdes. Elles sont constituées de composants de haute température (principalement des chondres de taille $\sim 50 \mu\text{m}$ -1 mm) et d'une matrice fine interstitielle, riche en éléments volatils, tels que l'eau et la matière organique. Les couronnes à grains fins se situent à l'interface entre les chondres et la matrice et sont porteuses d'informations essentielles sur l'accrétion et la formation des astéroïdes. Pourtant, les études réalisées jusqu'ici n'ont pas permis de révéler l'origine des différences entre couronnes et matrice. Ceci est lié d'une part à la faible taille de grain et à l'hétérogénéité de ces assemblages qui les rendent difficiles à analyser, et d'autre part aux processus corps parents (altération aqueuse, métamorphisme) qui les ont modifiés par la suite. Cette thèse a donc pour objectif de (1) développer une méthodologie analytique quantitative pour l'étude des assemblages hétérogènes submicrométriques basée sur la microscopie électronique et couplée à des procédures de traitement de données hyperspectrales ; (2) réaliser une étude comparative des couronnes à grains fins et de la matrice adjacente dans les météorites les plus primitives (faible altération/métamorphisme ; Paris, Semarkona, DOM 08006 et QUE 99177); (3) proposer un scénario de formation pour les couronnes des chondres et apporter des nouvelles contraintes sur les premières étapes de l'accrétion des solides dans le disque proto-planétaire. La comparaison multi-échelle matrice/couronnes et l'utilisation des abondances modales des phases, de leurs morphologies et de leurs compositions chimiques nous ont permis de contraindre la nature des précurseurs accrétés dans les chondrites et de remonter aux processus secondaires les ayant modifiés. Nous montrons que la poussière silicatée du disque se situant dans l'environnement proche de la région de formation des chondres a été thermiquement modifiée et compactée à la surface des chondres avant d'être incorporée avec le reste de la matrice pour former les premiers astéroïdes. Nous en concluons que cette étape est à l'origine des différences entre couronnes et matrice. Ces résultats pourraient permettre de faire le lien entre les observations pétrographiques et les modèles astrophysiques de l'accrétion des premiers astéroïdes.

Primitive chondrites are the witness of the accretion of the first asteroids. They are composed of coarse-grained high-temperature components (mainly chondrules with a typical size of $\sim 50 \mu\text{m}$ -1 mm) and of fine interstitial matrix, rich in volatile elements such as water and organic matter. The fine-grained rims (FGRs) at the interface of these two components contain essential information on the accretion and the formation of the first asteroids. However, to date, the origin of the differences between FGRs and matrix has not been explained. This is due, on the one hand, to the small grain size ($< 3 \mu\text{m}$) and the heterogeneity of these assemblages which make them difficult to analyze, and, on the other hand, to the parent bodies processes (aqueous alteration/metamorphism) which modified them and obscured their original specificities. This limits our understanding of their origin and formation environment. The objective of this thesis work is therefore to (1) develop a new quantitative methodology for the study of submicrometric heterogeneous assemblages based on coupled electron microscopies and hyperspectral data processing; (2) carry out a comparative study of FGRs and their adjacent matrix in the most primitive meteorites (weak alteration/metamorphism; Paris, Semarkona, DOM 08006 and QUE 99177); (3) propose a formation scenario for FGRs and evaluate it with respect to existing accretion scenarios. The multi-scale matrix/FGR comparison, using phase modal abundances, morphologies and chemical compositions allowed us to effectively constrain the nature of the precursors and the early stages of dust accretion on chondrules as well as to identify specific secondary processes that affected them. We show in the different chondrites that the silicate dust from the disk in the environment of the chondrule formation region was thermally modified and compacted onto the surfaces of chondrules before being incorporated with the rest of the matrix to form the first asteroids. We conclude that this early process caused primary differences between FGRs and matrix. Our results allow to discuss the petrographic observations with respect to the astrophysical model of dust accretion.

Table des matières

Remerciement.....	7
Résumé/Abstract	11
Introduction	19
Chapitre 1 Contexte de l'étude	23
1.1. Le système solaire primitif	24
1.1.1. Formation du disque protoplanétaire.....	24
1.1.2. Les premiers solides	25
1.1.3. La distribution des solides dans le disque	26
1.1.4. L'accrétion des premiers solides	28
1.2. Les météorites.....	29
1.2.1. Les deux grandes familles de météorites.....	29
1.2.2. Les micro-météorites.....	31
1.2.3. Les composants des chondrites.....	31
1.3. Les transformations secondaires sur le corps parent.....	34
1.3.1. Le métamorphisme thermique.....	34
1.3.2. Le modèle d'altération corps parent.....	35
1.3.3. L'altération aqueuse.....	36
1.4. La chimie et la minéralogie de la fraction fine des chondrites.....	40
1.4.1. Un assemblage complexe	40
1.4.2. Une composition solaire ?	45
1.4.3. Le fractionnement chondre/matrice.....	45
1.5. Les couronnes à grains fins et leurs implications sur l'accrétion des chondrites	47
1.5.1. L'interface chondre/couronne/matrice	48
1.5.2. Les scénarios de formations	48
1.6. Les limitations analytiques.....	50
1.6.1. Une hétérogénéité multiéchelle	50
1.6.2. La représentativité spatiale	51
1.6.3. Le cas des couronnes à grains fins.....	52
Problématique.....	53
Démarche scientifique	57
Le développement d'une nouvelle méthode d'analyse.....	57

L'application de la méthodologie aux couronnes à grains fins dans les chondrites les plus préservées	57
La généralisation des processus aux différents groupes	58
Le choix des échantillons	58
Chapitre 2 La microscopie avancée et les techniques complémentaires	63
2.1. Principe de base de la microscopie électronique.....	64
2.1.1. L'optique électronique du MEB.....	65
2.1.2. L'imagerie électronique au MEB	66
2.2. La micro-analyse par rayon X	67
2.2.1. Les différents rayonnements.....	68
2.2.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie en dispersion d'énergie de rayon X (EDX).....	69
2.2.3. La microsonde électronique (EPMA) et la spectroscopie en dispersion de longueur d'onde	71
2.2.4. La micro-analyse quantitative	72
2.3. Le microscope électronique à transmission (MET).....	76
2.3.1. Principe du microscope électronique en transmission	76
2.3.2. L'imagerie	77
2.3.3. La nanoanalyse par rayon X.....	78
2.4. Les outils de traitements de données	82
2.4.2. Matlab et le module XmapTools	82
2.4.3. Python et le module Hyperspy	83
2.5. Les techniques complémentaires utilisées	84
2.5.1. La sonde ionique.....	84
2.5.2. La microscopie infrarouge en réflexion.....	85
Chapitre 3 Une nouvelle méthodologie pour l'analyse des assemblages à grains fins.....	89
3.1. Introduction du chapitre	90
3.2. Étude préliminaire : Le choix des paramètres d'acquisitions.....	92
3.2.1. Les nouvelles sources FEG et les détecteurs SDD	92
3.2.2. Le volume d'interaction et le choix de la tension d'accélération.....	92
3.2.3. Le couplage avec la microsonde.....	93
3.2.4. Le nombre de coups et le temps d'analyse	94
3.3. Résumé de l'article	95
3.4. Article publié dans Chemical Geology.....	96

3.5. Travaux complémentaires : les applications de cette méthodologie	133
3.5.1. Les abondances de phases et l'altération	133
3.5.2. L'analyse phase à phase : le cas des silicates anhydres	134
3.6. Conclusion du chapitre	137
Chapitre 4 L'étude des couronnes à grains fins dans la météorite de Paris.....	139
4.1. Introduction du chapitre	140
4.2. Résumé de l'article	141
4.3. Article à soumettre dans GCA.....	143
Abstract	143
4.3.1. Introduction.....	145
4.3.2. Analytical methods.....	146
4.3.3. Results	148
4.3.4. Discussion	161
4.3.5. Conclusion	167
Supplementary materials	168
4.4. Analyses complémentaires : Les analyses statistiques de répartition de grains	177
4.4.1. La forme des silicates anhydres.....	177
4.4.2. La composition des silicates anhydres	180
4.4.3. Conclusion sur l'étude des silicates anhydres	181
4.5. Les collaborations débutées avec le CRPG et l'IAS.....	182
4.5.1. Les mesures en microscopie infrarouge.....	182
4.5.2. Les signatures isotopiques des différents constituants	184
4.6. Conclusion du chapitre	187
Chapitre 5 L'étude des couronnes à grains fins dans les autres groupes de chondrites (les chondrites C3.0)	189
5.1. Introduction du chapitre	190
5.2. Thermal processing of the dust in the solar nebula to form fine-grained rims in C3.0 samples	191
5.2.1. Context	191
5.2.2. Samples and Method.....	192
5.2.3. Results	195
5.2.4. Discussion	212
5.2.5. Conclusion	218
5.3. Conclusion du chapitre	219

Conclusion et perspectives	221
Conclusion générale.....	222
Un nouvel outil d'analyse de la pétrographie des échantillons	222
Les couronnes à grains fins dans les chondrites carbonées préservées	223
Perspectives	225
Suites directes à donner à ce travail	225
Élargissement des thématiques de recherches.....	227
Bibliographie.....	231
Annexes	257
Code implémenter dans Hyperspy pour la modélisation du fond continu	257
Projets de diffusion scientifique.....	265
Annexe du chapitre 5	267

Les météorites constituent un réservoir d'informations pantagruélique sur la formation et l'évolution de notre système solaire. Certaines météorites proviennent de Mars, de la Lune où d'autres corps massifs et différenciés, mais la majorité ont pour origine des petits astéroïdes de la ceinture principale. Cette classe de météorites constitue les *chondrites*, qui sont des roches non différenciées. Ces astéroïdes se sont formés par l'accrétion de la poussière présente dans le disque. Les chondrites ont préservé de nombreuses informations sur le disque de gaz et de poussières à l'origine de notre système solaire. Cette thèse est consacrée à l'étude de chondrites primitives, qui sont des roches parmi les plus anciennes de notre système solaire et qui n'ont que peu évolué sur leurs corps parents d'origine.

Les chondrites primitives sont constituées de plusieurs composants d'origine et de nature variées. Certains de ces composants se sont formés à haute température. Il s'agit des chondres et des inclusions réfractaires. Les chondres, composants majeurs des chondrites, sont de petites sphérules silicatées issues du refroidissement d'un liquide magmatique. Ils ont une taille allant de plusieurs dizaines de micromètres à un millimètre et sont relativement faciles à analyser avec les techniques de caractérisation conventionnelles. La fraction à grains fins des chondrites, la matrice qui lie les composants de haute température entre eux, est riche en éléments volatils et en composés organiques primitifs. Cette caractéristique nous laisse à penser que ce matériau inter-chondres n'a pas connu d'épisode thermique intense depuis sa formation. Il a donc préservé des informations essentielles sur les caractéristiques des premiers solides présents dans le disque protoplanétaire, avant l'épisode d'accrétion. En revanche, sa granulométrie est beaucoup plus faible que celle des composants de haute température. Les grains qui le constituent sont majoritairement de taille submicrométrique. Cet assemblage est poreux, composé de grains d'origine variée et non équilibrés chimiquement entre eux. Ces caractéristiques font de la fraction fine des chondrites un matériau difficile à analyser, avec pour conséquence une connaissance encore trop parcellaire cet assemblage complexe.

À l'interface entre les chondres et la matrice, une couronne entoure fréquemment les chondres. Ces couronnes présentent de nombreuses similarités avec la matrice en termes de taille de grains, de composition chimique moyenne et de minéralogie. Elles sont d'un intérêt tout particulier de par leur localisation d'interface. La matrice et les chondres se sont formés dans des environnements physico-chimiques bien distincts, et néanmoins associés *a posteriori* pour former les roches que l'on observe aujourd'hui. L'accrétion de ces deux composants reste très mal contrainte. Il est possible que les couronnes à grains fins aient préservé des informations à propos de cet événement primordial.

Bien que les chondrites primitives soient décrites comme provenant d'astéroïdes n'ayant que peu évolué depuis leur formation, elles ont tout de même été soumises à des modifications. Ces transformations, hydrothermales ou métamorphiques, ont conduit à la transformation des phases minéralogiques primaires au profit de phases secondaires. Ces processus ayant modifié les caractéristiques primordiales des chondrites en complexifient la compréhension.

La pétrographie et la chimie de ces assemblages minéralogiques sont des témoins potentiels des processus physico-chimiques du disque protoplanétaire. Comprendre les conditions dans lesquelles se sont formées les phases minéralogiques présentes dans la matrice et les couronnes des chondres doit permettre de retracer les événements s'étant produits dans le disque, ainsi que les premières étapes de

transformation sur les astéroïdes. Dans le cas de l'étude de chondrites primitives, issues de corps parents peu transformés depuis l'épisode d'accrétion, la matière à grains fins porte la signature de processus pré-accrétionnels encore largement débattus aujourd'hui.

Cette thèse s'inscrit dans cet effort de caractérisation des assemblages submicrométriques qui constituent les couronnes à grains fins et la matrice afin de mieux contraindre l'accrétion des premiers astéroïdes. Ce n'est qu'en proposant des outils analytiques variés (chimique, isotopique, minéralogique et textural) applicables à cette échelle de mesure que nous serons à même d'apporter les informations « manquantes » à la compréhension de la roche globale. Pour contribuer à cet effort, nous avons développé une nouvelle méthodologie de minéralogie quantitative, basée sur les performances accrues de la nouvelle génération de microscopes électroniques et adaptée à l'étude de ces assemblages. Cette nouvelle approche nous a permis de mieux contraindre les processus à l'origine des textures observées dans la fraction fine des chondrites primitives. Cette thèse aboutit à la proposition d'un scénario de formation des couronnes à grains fins et à des contraintes sur les environnements dans lesquels leurs caractéristiques ont pu être acquises.

Le chapitre 1 est consacré au contexte de cette étude. Il donnera les grandes lignes de ce que l'on sait aujourd'hui de la formation et de l'évolution de la matière dans le système solaire primitif. Il détaillera également la classification des chondrites et les processus de modification des phases minéralogiques constituant la matrice et les couronnes à grains fins. Il se terminera par la présentation de quelques questions encore ouvertes sur l'origine et la formation des chondrites et des problématiques spécifiques à cette thèse.

Le chapitre 2 détaillera les outils analytiques utilisés durant ce travail (microscopie électronique avancée). Il sera également l'occasion de présenter les traitements analytiques nécessaires à une quantification plus précise des assemblages minéralogiques complexes.

Le chapitre 3 est dédié à la description de la méthodologie développée pour caractériser ces assemblages submicrométriques à l'échelle du MEB. Les paramètres utilisés et les procédures de traitement de données seront présentés. L'application de cette méthodologie à trois chondrites carbonées de groupes distincts nous permettra de tester les paramètres quantitatifs que cette méthodologie est à même d'offrir.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des couronnes à grains fins et de la matrice adjacente dans la chondrite carbonée de Paris. Pour cette étude, nous avons appliqué la méthodologie développée dans le chapitre 3 et l'avons complétée par une étude poussée au microscope électronique à transmission (MET).

Enfin, dans le chapitre 5, nous présenterons une étude de couronnes à grains fins dans des chondrites appartenant à d'autres groupes (CO, CR et LL). Les chondrites sélectionnées pour cette étude sont toutes de type 3.0, c'est à dire qu'elles figurent parmi les moins altérées de nos collections. Leur étude nous a permis de proposer un scénario décrivant l'accrétion des couronnes à grains fins et leur évolution sur le corps parent.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

« J'ai entendu parlé de ce météore qui a heurté la terre quelque part au Mexique et qui a fait ce gros cratère (...), qui a provoqué cette chaleur et qui a fait un tas de poussière de diamant, qui a changé le climat et qui a provoqué leur mort [les dinosaures] à cause du froid »

(Tim - Jurassic Park (1993))

1.1. Le système solaire primitif

L'étude des origines de notre système solaire constitue une discipline fondamentale et en constante évolution des sciences contemporaines. Ce que nous savons aujourd'hui repose sur des observations d'autres systèmes stellaires en formation, mais aussi sur l'étude d'objets internes à notre système tel que les planètes, les astéroïdes et les météorites. Ces objets ont enregistré les nombreux processus qui ont façonné la matière condensée que nous connaissons actuellement. Certains scénarios et modèles proposés pour la formation de ces objets peuvent sembler sortir de films de science-fiction, mais ils s'appuient pourtant sur de nombreuses contraintes qu'il n'est pas si simple de satisfaire. Les mouvements orbitaux, la composition des planètes et de leurs atmosphères, la composition des astéroïdes et des comètes, leurs densités, les fractionnements isotopiques ..., sont autant de contraintes qui nous permettent de retracer l'histoire de notre système solaire.

1.1.1. Formation du disque protoplanétaire

Le système solaire s'est formé dans une région dense de notre galaxie, appelée nuage moléculaire (Figure 1.1). C'est dans le milieu interstellaire, à la suite d'instabilités gravitationnelles, que des nuages de ce type sont formés. Ils peuvent atteindre des tailles variant de quelques masses solaires jusqu'à 10^6 masses solaires (Larson, 2003; McKee and Ostriker, 2007). Ils sont principalement formés d'hydrogène et d'hélium, mais contiennent aussi des grains de poussières silicatées et des molécules organiques issues de la condensation de H, C, N, O et S. Savoir si ces poussières perdureront telles quelles (sans subir de processus intenses) dans le système après son effondrement est encore sujet à débat, mais ils viendront dans tous les cas alimenter la matière de nos planètes et de nos astéroïdes.



Figure 1.1 : Les grands nuages de la nébuleuse Carina que la densité importante de matière rend opaque dans certains domaines de longueur d'onde, révélant la prédominance de grains submicrométriques. Crédit : Image Hubble: NASA, ESA, N. Smith (University of California, Berkeley), and The Hubble Heritage Team (STScI/AURA); Credit for CTIO Image: N. Smith (University of California, Berkeley) and NOAO/AURA/NSF

Il arrive que les gradients de pression et les forces gravitationnelles de ces nuages ne s'équilibrent plus, suite à une diminution d'un champ magnétique interne ou bien à une perturbation externe comme le souffle d'une supernova ayant eu lieu à proximité. Cette perturbation provoque alors l'effondrement local du nuage moléculaire et conduit à une région encore plus concentrée en matière que l'on appelle cœur dense. L'observation de nombreuses étoiles jeunes encore en train de se contracter a permis d'identifier ces cœurs denses comme étant des sites de formation stellaire. En effet, sous l'effet de la contraction du gaz, la pression et la température au centre de l'instabilité vont augmenter drastiquement pour former une ou plusieurs protoétoiles. Quand la protoétoile atteint une température suffisante, alors les réactions thermonucléaires se déclenchent. L'énergie générée par ce processus permet de stopper la contraction de la matière par pression radiative.

Durant l'effondrement du nuage, par conservation de l'énergie cinétique, le nuage se met en rotation (Boss and Ciesla, 2014). Cette force centrifuge entraîne alors la formation d'un disque de poussière et de gaz autour de l'étoile jeune. La majorité de la masse est alors contenue dans l'étoile (>99%), et la masse restante permet la formation des astéroïdes et des planètes.

Le disque protoplanétaire a une épaisseur qui varie en fonction de la distance au soleil et est symétrique par rapport à un plan médian. Plus on est proche de l'étoile, plus l'échelle de hauteur H du disque est petite. De façon similaire, la densité du disque évolue en fonction de la distance, mais aussi de la hauteur. Plus on est loin dans le disque, plus la densité diminue, et plus on se rapproche du plan médian, plus la sédimentation est grande, permettant des interactions très dynamiques entre le gaz et les poussières.

1.1.2. Les premiers solides

L'observation spectroscopique d'autres systèmes stellaires en formation (Figure 1.2) et de l'environnement des nuages moléculaires denses, mais aussi l'analyse des échantillons primitifs de notre système solaire nous permettent de dresser un portrait du matériel initial distribué dans le disque.

Les observations spectroscopiques nous révèlent que, bien que la phase gaz soit majoritaire (principalement H et He sous forme atomique ou moléculaire), de nombreuses poussières ($< 1\mu\text{m}$) de silicates amorphes et des grains de matière organique sont présentes dans le nuage moléculaire avant son effondrement (Sandford et al., 1991; Jäger et al., 1994; Jäger et al., 1998; Tielens et al., 1998). La faible température du nuage ($< 50^\circ\text{K}$) a permis la condensation de nombreuses molécules à la surface de ces grains silicatés. Ces manteaux de glace facilitent les réactions de surface et favorisent la complexification des molécules (H_2 , H_2O , CO , CH_3OH , etc.) (Brown and Charnley, 1990; Sandford et al., 1991; Ehrenfreund and Charnley, 2000). Lors de l'effondrement du nuage, l'élévation de température dans la partie interne du disque provoque la sublimation de ces manteaux de glace, ce qui génère des gaz qui n'existaient pas dans le nuage initial. Néanmoins, une partie de ce matériel pourrait avoir été préservée dans les parties plus externes et plus froides du disque. Cette hypothèse repose sur l'étude des comètes notamment. Ces petits corps glacés présentant des orbites à longue période ont probablement été formés dans les zones externes du disque, et ont évolué dans un environnement froid depuis. Leur analyse spectroscopique révèle la présence de silicates associés avec de la glace (H_2O , CO , CO_2 , etc.), mais aussi la présence de nombreux composés organiques plus ou moins complexes, similaires à ceux observés dans les nuages denses (Ehrenfreund and Charnley 2000; Bockelée-Morvan et al. 2002; Nuth III and Johnson 2006).

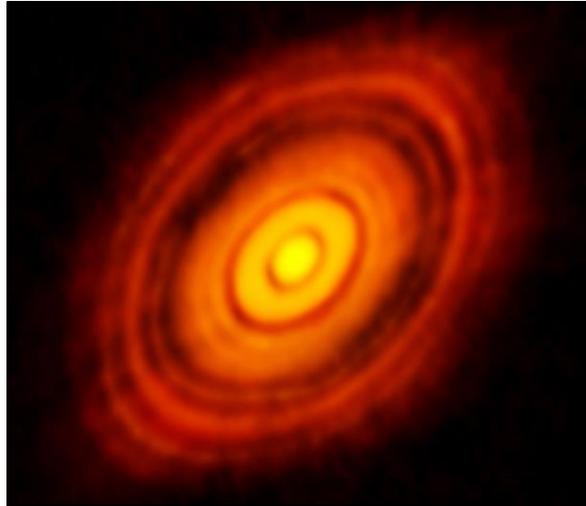


Figure 1.2 : Disque protoplanétaire en rotation autour de l'étoile HL Tau. Crédit : ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array).

Les CP-IDPs (pour chondritic porous interplanetary dust particles) sont composées de petits grains ($<0.5 \mu\text{m}$) de silicates amorphes qui englobent des nano-grains de sulfures de fer et de métal Fe,Ni appelés GEMS (glass embedded metal and sulfides), de matières organiques, d'olivine, de pyroxène, de pyrrhotite et d'autres phases minoritaires (Bradley, 1994; Keller and Messenger, 2009; Keller and Messenger, 2011). Elles sont aussi enrichies en grains présolaires qui ont été injectés dans le disque lors de l'effondrement du nuage moléculaire. Ces grains sont très sensibles à l'altération et aux transformations secondaires. Ces CP-IDPs, et en particulier les GEMS qui les constituent, ne semblent donc pas avoir été affectées par des processus secondaires intenses. Ces caractéristiques font que ces objets sont souvent rattachés au « matériel initial » de notre système solaire. Néanmoins, la relation entre le matériel présent dans le nuage avant son effondrement et la matière qui a subsisté dans le disque n'est pas évidente. Certains auteurs proposent notamment que les GEMS soit le produit d'une transformation dans le disque. Dans ce scénario, ils seraient en réalité issus d'une condensation hors équilibre depuis un gaz qui pourrait être en relation avec la formation des chondres (Keller and Messenger, 2011). Enfin, les CP-IDPs constituent un groupe spécifique d>IDPs qui présentent des similarités avec les grains cométaires. Mais l'association IDPs/corps parent est elle aussi débattue. Certains auteurs proposent notamment que les IDPs échantillonneraient en réalité différent type de corps parents (i.e. astéroïdes et comètes) provenant de distances variables (1 à >5 U.A) (Vernazza et al., 2015).

La nature précise du matériau de « départ » des solides de notre système solaire, provenant du nuage moléculaire, n'est donc pas facile à établir. Ne connaissant pas la nature du précurseur, les échantillons dénommés primitifs ne reflètent qu'un classement relatif des échantillons que nous avons aujourd'hui dans nos collections.

1.1.3. La distribution des solides dans le disque

Les IDPs anhydres contiennent un assemblage de composants en déséquilibre chimique, ce qui pose un problème en termes d'environnements de formation. Une proportion non négligeable de phases issues d'épisodes de haute température est retrouvée dans ces IDPs. C'est le cas des silicates cristallins. Dans le milieu interstellaire, ces silicates sont assez rares et les abondances retrouvées dans les IDPs ne correspondent pas aux observations spectroscopiques. Une interprétation possible est que ces silicates se

sont formés à haute température dans le disque interne et redistribués ensuite dans les régions externes (Krot et al., 2005a; Nuth III and Johnson, 2006). Ceci illustre que l'identification d'un « matériel de départ » pour le disque primordial dépend de la distance au soleil et du temps « zéro » utilisé pour décrire les premiers instants du disque. Les figures présentées jusqu'alors font état d'un disque primordial homogène dans l'espace et figé à un instant « t ». En réalité, le disque présente de nombreux environnements différents qui sont autant de lieux de transformation de la matière (cf. Figure 1.3). L'étude des IDPs suggère donc que des échanges de matière entre ces différents environnements ont pu avoir lieu très tôt dans le disque, permettant ainsi la coexistence de grains cristallins formés à haute température et de matériel amorphe.

Cette répartition radiale, bien que simpliste (puisque dynamiquement figée), nous indique déjà que des condensats de silicates et de métaux peuvent être retrouvés dans le disque interne. Cependant, la glace n'a pu exister que dans la partie externe du système solaire. Les modèles de disques permettent de donner des contraintes sur les températures et les distances au soleil (Ciesla and Cuzzi, 2006; Morbidelli et al., 2016). Ainsi, aux premiers instants du disque (avant qu'il ne refroidisse), pour des distances inférieures à 0.1 unité astronomique (UA), la température avoisine les 1500 K, et seuls les éléments les plus réfractaires (Ca, Al) sont stables. Dans l'intervalle 0.1-5 UA, on retrouve les silicates cristallins constitués de Fe, Mg, Si, O (ex. olivine) et le métal Fe-Ni. Au-delà de 5 UA, la température chute sous les 150 K, ce qui correspond au champ de stabilité des glaces H₂O, NH₃, CO₂, CH₄.

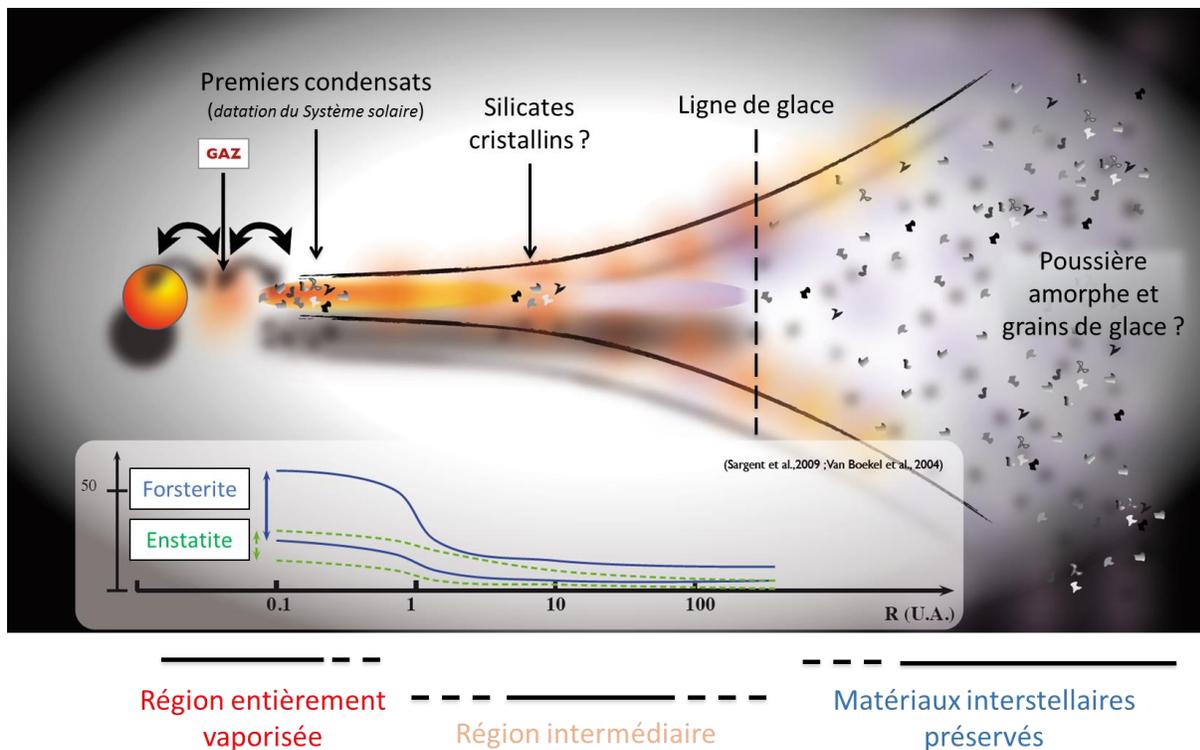


Figure 1.3 : Schéma représentant les environnements thermiques du disque comparé aux observations spectrales du télescope du MIDI (Van Boekel et al., 2004; Sargent et al., 2009).

1.1.4. L'accrétion des premiers solides

Le gaz et la poussière en rotation autour de l'étoile jeune sont associés de façon très dynamique. La présence de turbulences, le découplage gaz/particules (le gaz étant soumis à des forces de pression) et la dérive différentielle des particules de tailles variables vers le soleil occasionnent des collisions entre ces particules. Lors de ces collisions, les faibles vitesses relatives et la fixation des particules par forces électrostatiques (Van der Waals), interactions chimiques et collage mécanique permettent l'accrétion de corps millimétriques à centimétriques (Chokshi et al., 1993; Dominik and Tielens, 1997). Au-delà de cette taille, les phénomènes d'accrétions sont encore aujourd'hui assez mal contraints. La gravité n'est pas encore suffisante (corps trop peu massifs) pour prendre le relais. Des scénarios de sédimentation dans le plan médian ou encore de concentration de matière par turbulence locale (Cuzzi et al., 2001) ou par onde de choc (Desch and Connolly Jr, 2002) ont été invoqués pour expliquer la poursuite de la croissance. Malgré ces incertitudes sur le processus nécessaire à la formation de plus gros corps, nous savons cependant que cette barrière du mètre a été franchie, permettant l'accrétion des premiers astéroïdes.

Une fois cette limite du mètre franchie, deux évolutions sont décrites pour poursuivre la croissance des objets : (1) dans les régions internes, avant la ligne des glaces, par focalisation gravitationnelle¹, les astéroïdes peuvent continuer de croître, nettoyant ainsi peu à peu leur orbite en accrétant les poussières qui s'y trouvent. Il s'agit d'une phase d'emballlement puisque les plus gros corps vont croître au détriment des plus petits. Ces embryons planétaires ont pu être détruits à la suite de chocs, certaines orbites stables ont permis la croissance de corps plus massifs (Johansen et al., 2015a). Ces phénomènes pourraient être à l'origine des planètes telluriques que nous connaissons aujourd'hui. (2) Au-delà de la ligne des glaces, la formation de cœurs très massifs permet l'accrétion d'atmosphères épaisses (ceci du à l'abondance de volatiles) et la formation des planètes géantes.

Malgré la formation de ces corps de taille imposante (les simulations numériques prédisent des tailles de 100 à 1000 km (Johansen et al., 2015a; Johansen et al., 2015b), beaucoup d'entre eux n'ont jamais dépassé la taille kilométrique et ont continuellement été fragmentés et ré-accrétés. Ces corps à l'origine des astéroïdes et des comètes se sont peu à peu stabilisés sur des orbites stables. La ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter se trouve sur l'une de ces orbites stables et constitue l'un des réservoirs principaux de météorites. Les astéroïdes n'ont ensuite connu que de très faibles transformations au cours du temps et ont permis de préserver des indices des étapes de leur formation. Certains objets dérivent de leur orbite initiale sous l'effet de la pression radiative solaire (effet Yarkovsky) et peuvent alors se positionner dans des zones de résonance orbitale avec Jupiter (Lacunes de Kirkwood). La perturbation gravitationnelle résultante peut provoquer l'éjection et la fragmentation du corps (Chesley et al., 2003). Cette déstabilisation orbitale peut aussi être causée par un choc entre deux astéroïdes ou due à des effets de marées trop importants. Une fois déstabilisée, la probabilité pour croiser l'orbite de la Terre est assez faible. Malgré tout, il arrive qu'un fragment d'astéroïde appelé météoroïde entre dans l'atmosphère terrestre pour devenir un météore. Cette dénomination représente le phénomène lumineux provoqué par la friction avec le gaz atmosphérique lors de sa chute rapide vers la surface. Si la friction dans l'atmosphère ne volatilise pas l'ensemble du matériel, alors une roche pourra être retrouvée au sol (Borovička and Kalenda, 2003). Ces roches sont appelées météorites et ce sont les témoins d'un monde passé...

¹ Tout corps est caractérisé par une section efficace de capture géométrique. Pour prendre en compte l'effet de gravité et la conservation des énergies mécaniques et cinétiques, cette section efficace doit être augmentée d'un facteur F_g , appelé facteur de focalisation gravitationnelle. Pour qu'il y ait capture la vitesse relative des deux corps doit être inférieure à une vitesse d'échappement critique.

1.2. Les météorites

1.2.1. Les deux grandes familles de météorites

L'étude systématique des météorites depuis la découverte de leur intérêt scientifique est d'abord passée par leur classification (Figure 1.4) (Weisberg et al., 2006; Krot et al., 2014). Les météorites étaient regroupées au départ en fonction de leur ressemblance, leur poids ou encore leur couleur, mais la progression des techniques analytiques a ensuite permis une classification plus rigoureuse. La découverte et l'amélioration des techniques de mesures (notamment chimiques et isotopiques) ont permis de distinguer plusieurs groupes de météorites (Clayton et al., 1973; Jarosewich, 1990; Clayton et al., 1991; Clayton and Mayeda, 1996; Clayton and Mayeda, 1999; Jarosewich, 2006; Warren, 2011). Il est également possible maintenant, à partir de leurs propriétés spectrales, de faire le lien entre certaines de ces météorites et les familles d'astéroïdes.

Tous ces groupes sont repartis entre deux grandes familles : les météorites provenant de corps parents (planètes ou astéroïdes massifs) différenciés et les météorites provenant de petits astéroïdes ou de comètes nommées les chondrites, qui sont des objets chimiquement non différenciés.

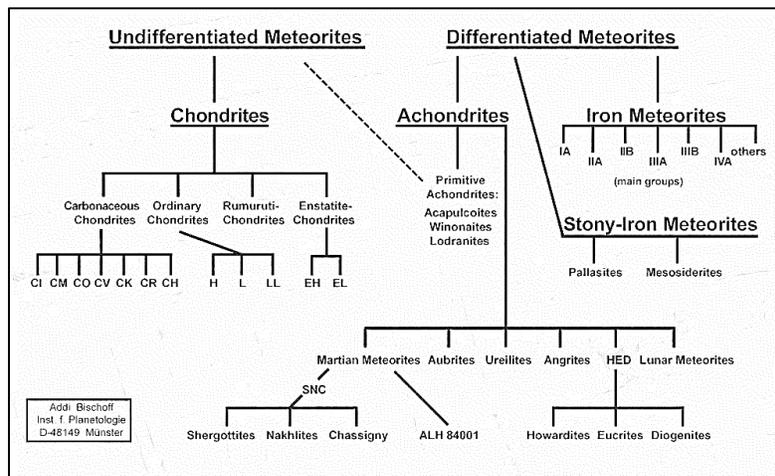


Figure 1.4 : classification des principaux groupes de météorites. La principale distinction se situe entre les météorites différenciées et non différenciées. Crédit : Adi Bischoff, (Bischoff, 2001).

1.2.1.1. Les météorites différenciées

Les météorites différenciées proviennent de corps de grande taille ou s'étant accru suffisamment tôt (<5 Ma après la formation des CAI (Horan et al., 1998)) pour pouvoir emmagasiner assez de chaleur et entamer un processus de différenciation (McCoy et al., 2006). Ce processus est initié suite à la fusion partielle ou totale du corps rocheux et engendre la ségrégation des éléments chimiques. Cette ségrégation est dépendante de la densité des liquides dans lesquels ces éléments s'assimilent. Les liquides issus de la fusion des métaux sont denses et migrent vers le centre, tandis que les liquides moins denses contenant les éléments, lithophiles, migrent vers les enveloppes superficielles. La source de chaleur peut résulter d'impacts, mais la source majeure de chaleur est la désintégration radioactive à courte période de certains éléments (^{26}Al , ^{60}Fe , etc.).

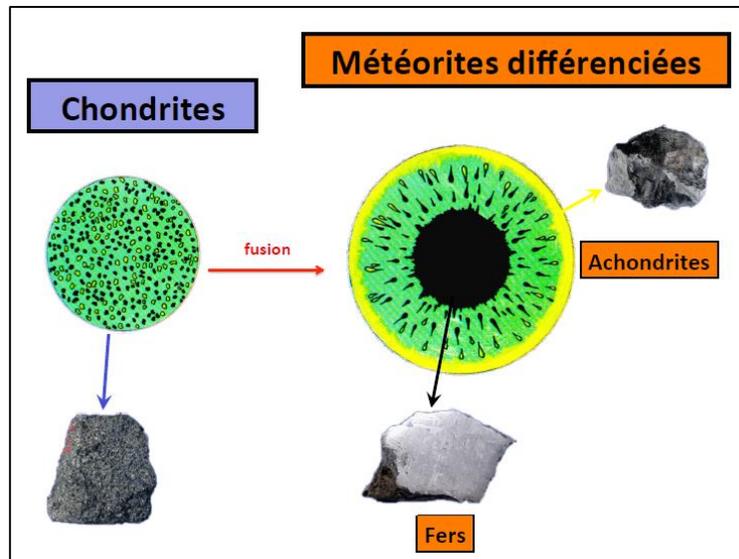


Figure 1.5 : schéma montrant la distinction entre les chondrites et les météorites différenciées. La partie gauche de la figure illustre une météorite n'ayant pas été modifiée textuellement et chimiquement, tandis que la partie droite illustre la migration de liquide de densité et d'affinité chimique différente dans un corps massif. Crédit : *Les cahiers du Règne Minéral*, 2013, 3.

Ces météorites différenciées présentent donc la particularité d'avoir été profondément modifiées textuellement, chimiquement et isotopiquement (Figure 1.5). Certaines d'entre elles proviennent de la Lune, de Mars, ou encore d'astéroïdes massifs comme le suggèrent les météorites de types HED (Howardites, Eucrites et Diogenites). Elles nous renseignent sur de nombreux aspects de l'évolution de notre système solaire (distribution des éléments chimiques dans le disque, histoires des planètes et de certains satellites, etc.), mais elles ont perdu la signature des premiers instants du système solaire. Dans ce manuscrit nous nous focaliserons essentiellement sur les chondrites peu transformées, car celles-ci n'ont pas connu d'épisode de différenciation et portent encore les marques des premières étapes de la formation de notre système solaire.

1.2.1.2. Les chondrites

Les chondrites sont issues de petits corps (astéroïdes) orbitant dans la ceinture principale de notre système solaire. Ces astéroïdes sont le matériel résiduel de l'accrétion planétaire, et n'ont pas été incorporés aux planètes. Ils sont restés suffisamment petits et/ou se sont formés suffisamment tard pour ne pas connaître d'épisode de différenciation. Les chondrites sont subdivisées en 4 clans, les chondrites ordinaires, les chondrites carbonées, les chondrites à enstatite, et un groupe minoritaire appelé les chondrites de Rumuruti. Les premières représentent près de 90 % des météorites retrouvées sur Terre (Krot et al., 2014). On les distingue des chondrites carbonées d'après leur abondance en certains composants, mais surtout d'après la teneur en carbone de certaines roches du clan. Les chondrites carbonées peuvent contenir jusqu'à 6% de carbone. Ces météorites non différenciées nous donnent un aperçu de ce qu'était la matière solide du disque protoplanétaire.

1.2.2. Les micro-météorites

Le flux de matière extraterrestre arrivant sur Terre est dominé par les micrométéorites (2000 fois plus que les météorites (Engrand and Maurette, 1998)). Elles sont distribuées selon des tailles entre 50 et 500 μm . Ces micrométéorites sont collectées dans les sédiments marins (par extraction magnétique) ou dans les régions polaires du globe (par fusion de neige). Ces dernières sont appelées micrométéorites antarctiques (AMMs). Lors de leur entrée atmosphérique, la friction avec l'atmosphère peut modifier (texture, minéralogie, compositions chimiques) les AMMs. On distingue alors les micrométéorites non fondues, les partiellement fondues et les complètement fondues (Genge et al., 2008). Celles qui nous permettent de travailler sur les processus du système solaire primitif sont les non-fondues. Elles sont distribuées en quatre classes : les micrométéorites à grains fins poreuses, à grains fins compactes, les cristallines, les ultracarbonées (UCAMM - UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites). Leurs origines extra-terrestres ont été validées par de nombreux arguments (composition isotopique, coquille de magnétite, présence de fer métallique et une composition quasiment chondritique (Olinger et al., 1990; Engrand and Maurette, 1998; Toppani et al., 2001; Toppani and Libourel, 2003)). Si les AMMs sont reliées aux chondrites, elles représentent néanmoins des populations d'objets différents. On considère notamment que les UCAMMs seraient des fragments de comètes (Dobrica, 2010; Dobrica et al., 2012).

Ces micrométéorites sont donc des objets importants à étudier. Si nous n'avons pas étudié de micrométéorites dans la présente thèse, les méthodes que nous avons développées devraient permettre de mieux caractériser ces objets à grain très fin. Par ailleurs, deux des échantillons sur lesquels nous avons travaillé (DOM 08006 et QUE 99177), proviennent de collectes en Antarctique. Plus précisément, ces météorites ont été récoltées lors du programme de recherche de météorites ANSMET (US Antarctic Search for Meteorites program). Ces météorites nous montrent l'importance de tels programmes de recherche, qui permettent d'accéder à des objets uniques, sources d'informations précieuses.

1.2.3. Les composants des chondrites

Les chondrites sont constituées de phases qui témoignent de conditions de température et de fugacité d'oxygène assez variées (Figure 1.6). Les composants de haute température comprennent les chondres, les inclusions réfractaires et les grains de métal. Les composants de basse température sont présents dans la matrice, qui forme un liant entre les chondres. Constituée de grains de taille inférieure à une dizaine de microns, la matrice est riche en éléments volatils, en composés organiques et en grains présolaires. Ces caractéristiques indiquent que la matrice n'a pas connu d'événements thermiques intenses.

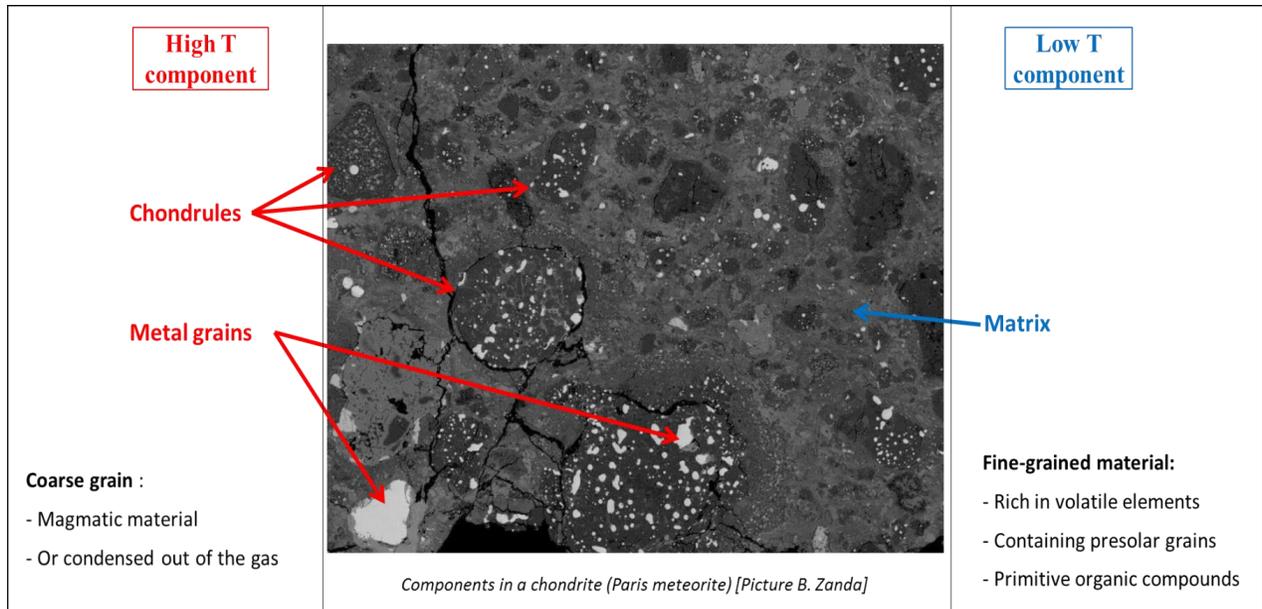


Figure 1.6 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) de la météorite de Paris. Les différents composants sont indiqués. À gauche les composants de haute température qui forment les plus gros grains sont indiqués par des flèches rouges. À droite, la matrice à grains fins.

Les différents groupes de chondrites sont formés par l'agglomération de ces différents composants selon des proportions variables (Tableau 1.1). Cette abondance variable produira des environnements chimiques très distincts lors de transformations secondaires de ces 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 1.1 : Abondance des différents composants en fonction du groupe de chondrite. D'après (Scott and Krot, 2014).

1.2.3.1. Les composants de haute température

Les chondres sont des objets de forme sphérique issus de la cristallisation d'un liquide. Ils sont principalement constitués de silicates (olivine et pyroxènes), de verre (la mésostase), de métal et/ou de sulfures. La mésostase est interstitielle aux phénocristaux et peut être vitreuse, partiellement dévitrifiée, ou entièrement recristallisée. Les chondres arborent des textures magmatiques variables qui dépendent des vitesses de refroidissement (1-1000 K/h) (Hewins et al., 2005). On reconnaît deux types principaux de chondres : les chondres de type I sont pauvres en éléments modérément volatils (S) et en

FeO, mais contiennent du fer sous forme métallique : on parle de chondres réduits ; les chondres de type II sont riches en éléments modérément volatils et en FeO (« oxydés ») et contiennent plus de sulfure de fer. Malgré les nombreuses études réalisées sur les chondres dans les différentes classes de météorites, il n'y a pas de scénario faisant réellement consensus concernant leur formation (Russell et al., 2018). Deux grandes catégories de modèles existent : les scénarii planétaires (formation suite aux impacts entre protoplanètes) (Urey and Craig, 1953; Sanders and Taylor, 2005; Libourel et al., 2006) et les scénarii nébulaires (événements thermiques intenses qui permettent la fusion de condensats, suivis de la recristallisation en apesanteur) (Kita et al., 2000; Ciesla and Hood, 2002).

Les grains de métal sont souvent associés aux chondres, mais ils sont aussi parfois isolés dans la matrice et représentent alors un composant indépendant, probablement issu du processus de formation des chondres, comme l'atteste leur contenu en Si, P et Cr dissous ou sous forme d'inclusions (Zanda et al., 1994). Ces grains composés de taénite et de kamacite sont généralement de taille inférieure aux chondres (10-50 micromètres), mais peuvent parfois être relativement imposants (100-150 μm).

Les inclusions réfractaires sont des objets de forme souvent irrégulière condensés à plus haute température que les silicates ferromagnésiens des chondres. On distingue les CAI (Calcium-aluminium-rich Inclusions) et les AOA (agrégats amiboïdes à olivine). Les CAI sont constituées principalement d'oxydes et/ou de silicates d'aluminium, calcium et titane. Les AOA sont dominés par de la forstérite, mais peuvent aussi contenir des pyroxènes. Les calculs thermodynamiques montrent que ces inclusions pourraient se former par condensation du gaz nébulaire (Grossman and Clark Jr, 1973). Les plus anciennes sont datées à 4,568 Ga par la méthode Pb-Pb (Bouvier and Wadhwa, 2010) et elles sont utilisées comme référence pour dater la formation du système solaire.

1.2.3.2. La matrice et les couronnes à grains fins

Tous ces composants de haute température sont empaquetés dans un matériau à grains fins (<10 μm) appelé matrice. De la matière organique, des silicates anhydres, des grains de métal et des sulfures sont présents en inclusions dans une masse continue de silicates amorphes et de phyllosilicates. (Buseck and Hua, 1993; Zolensky et al., 1993; Rubin, 1997; Scott and Krot, 2003; Brearley, 2006). La teneur élevée en éléments volatils (eau et matière organique notamment) dans la matrice indique qu'elle n'a pas subi d'épisode de haute température.

Des couronnes à grains fins sont souvent présentes autour des chondres. Elles contiennent des grains inférieurs à 5 μm (plus fins que la matrice) et se distinguent par des textures (compaction, aspect) souvent bien distinctes. Proches de la matrice en termes de minéralogie, leurs caractéristiques sont décrites en détail dans la section 1.5.

1.3. Les transformations secondaires sur le corps parent

Après l'accrétion des corps parents, la matière a continué à se transformer, ceci de façon différentielle selon les conditions locales de ces corps parents. Afin de classer au mieux les différents objets, ceux-ci sont accompagnés d'une lettre représentant leur groupe chimique (i.e. CI, CM, CR, CO, CV, CB, CK). Chaque lettre représente une chondrite particulière du groupe qui lui est représentative (I : Ivuna, M : Mighei, R : Renazzo ; O : Ornans ; V : Vigarano ; B : Bencubbin and K : Karoonda). À ces groupes chimiques est associé un indice allant de 1 à 6. Cette échelle numérique permet de quantifier la nature et l'intensité des transformations « corps parent » (Figure 1.7).

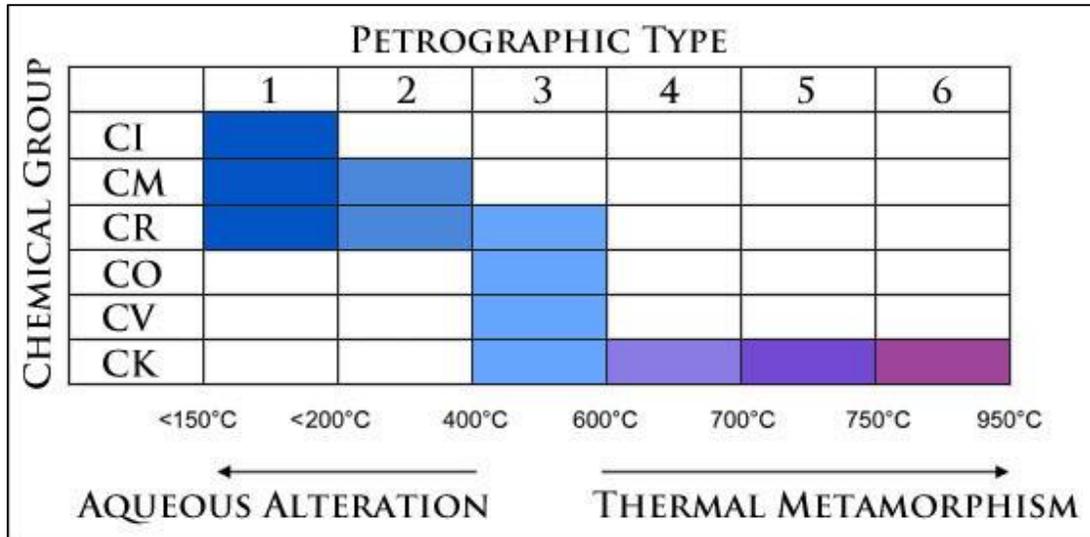


Figure 1.7 : Table représentant le type pétrographique des groupes de chondrites et les températures approximatives des modifications secondaires associées. Adapté de (Sephton, 2002).

Le type pétrographique est principalement basé sur une échelle de température. Dans le modèle astéroïdal le plus adopté, la source principale de la chaleur est la désintégration de l'aluminium 26 (Norris et al., 1983). Ce radionucléide², dont la radioactivité est aujourd'hui éteinte, se désintègre en Magnésium 26 avec un temps de demi-vie de $7,16 \cdot 10^5$ ans. Sa courte période de vie pourrait indiquer que celui-ci aurait été injecté dans notre système solaire peu après sa formation par l'explosion d'une ou plusieurs supernovæ proches (Gounelle and Meibom, 2008). Ce couple Al-Mg est par ailleurs utilisé comme chronomètre pour dater la formation de certains solides. Cet enrichissement en radionucléides permet l'échauffement des corps parents des chondrites sur des périodes allant jusqu'à quelques millions d'années. Cet échauffement va activer différentes réactions de modification de la matière.

1.3.1. Le métamorphisme thermique

De nombreuses chondrites montrent les traces d'un métamorphisme thermique. Cette transformation à l'état solide de la roche, sous l'effet de la température, entraîne l'équilibrage chimique et minéralogique, ainsi qu'une maturation texturale. Les météorites ayant subi un métamorphisme thermique sont indexées de 3 (faible) à 6 (avancé) avec des sous-index (3.0, 3.1, 3.2, etc.). Dans les chondrites les plus métamorphisées de type 6, il est difficile de distinguer matrice et chondres. Dans le

² Le Fer 60 a été lui aussi invoqué comme une source de chaleur radioactive possible. Son temps de demi-vie étant plus grand ($T=2.5$ Ma), il pourrait expliquer des temps d'altération ou de métamorphisme plus conséquents.

cadre de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'aux chondrites ayant un index le plus proche possible de 3 afin de minimiser les transformations induites.

1.3.2. Le modèle d'altération corps parent

Toutes les chondrites montrent les traces d'une altération aqueuse même minimale (Le Guillou et al., 2015). Le modèle d'altération astéroïdale est le plus admis aujourd'hui. Il est construit comme suit : si l'astéroïde est accrété suffisamment tôt et s'il est suffisamment massif, sa teneur en radionucléides permettra le chauffage interne de l'astéroïde. L'augmentation de température provoque la fonte des grains de glace et par conséquent l'altération des phases primaires. L'intérêt de ce modèle est qu'il semble s'appliquer pour la plupart des groupes de chondrites carbonés observés et offre une grande diversité d'histoires thermiques :

- Plus la quantité de glace accrétée est importante, plus la montée en température de l'astéroïde sera faible (<200 °C pour les CM par exemple). La température de l'astéroïde sera limitée par l'eau qui jouera le rôle de tampon. À l'inverse, si le volume de glace accrété est faible, la chaleur dégagée par la désintégration radioactive peut amener à des températures bien plus élevées (jusqu'à 900 -1000 °C).
- La quantité de radionucléides va jouer aussi un rôle quant à la température atteinte par l'astéroïde. Plus celui-ci est massif, plus les températures au cœur de l'objet seront élevées.
- Enfin, les modèles thermiques des astéroïdes ont aussi montré qu'il existait un gradient de température en fonction de la profondeur dans l'astéroïde (Monnereau et al., 2013) rajoutant un degré de complexité à la localisation de la provenance de la météorite.

Ces trois facteurs ; rapport eau/roche, taille de l'objet, et profondeur vont contrôler les températures de ces corps parents. En revanche, il est assez difficile de dire lequel de ces trois facteurs a été le facteur dominant dans la modification de la roche.

Bien que ce scénario semble fonctionner dans de nombreux cas, il ne permet pas d'exclure d'autres mécanismes de chauffe au sein des astéroïdes. Nous savons que le système solaire primitif était alors très dynamique impliquant une forte probabilité d'impacts entre les petits corps. Lors d'impacts (Figure 1.8) entre ces corps, de fortes vitesses relatives pourraient amener les astéroïdes jusqu'à la fusion, comme en témoignent les veines de chocs, voire à la volatilisation de la roche (Vacher et al., 2018).

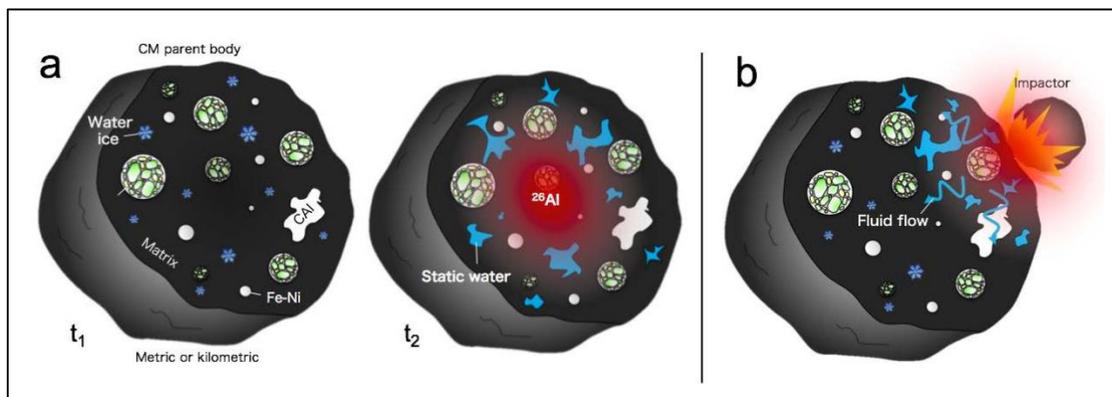


Figure 1.8 : Schéma représentant différentes sources de chaleur pouvant transformer les astéroïdes primitifs. a) Fonte des grains de glace suite à la désintégration de l'Al²⁶. b) Impact entre deux corps. Crédit : Lionel Vacher (Vacher, 2018).

1.3.3. L'altération aqueuse

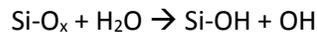
L'altération hydrothermale est la modification chimique, minéralogique et isotopique d'une roche lors de l'interaction avec l'eau, sous forme liquide ou gazeuse. Ce processus conduit à la disparition de certaines phases minérales (les phases primaires) au profit de l'apparition d'autres phases plus stables dans ces conditions physico-chimiques (les phases secondaires). L'accrétion des grains de glace associés à la poussière du disque constitue un réservoir d'eau qui est distribué dans l'ensemble de l'astéroïde. La matrice est porteuse des éléments volatils et donc plus généralement de l'eau, et l'intensité de l'altération aqueuse est corrélée à l'abondance de matrice.

1.3.3.1. Les principales réactions

Le moteur des réactions d'altération est le retour à l'équilibre thermodynamique d'un système contenant des phases initialement hors équilibre. La nature des phases néoformées à partir d'un assemblage primaire est contrôlée par de nombreux paramètres (la composition du système, le pH, la température, la pression, etc.). Le grand nombre de paramètres contrôlant l'altération en fait un processus difficile à contraindre.

D'un point de vue mécanistique, l'altération aqueuse des phases primaires (silicates anhydres, grains de métal, sulfures, etc.) dans les météorites se manifeste selon un grand nombre de réactions à l'échelle moléculaire. Parmi elles, l'hydrolyse est le processus majeur contrôlant l'altération des silicates.

- **L'hydrolyse** : Le pouvoir de dissociation de l'eau qui est capable de former des ions OH⁻ (hydroxydes) et des protons H⁺ favorise la rupture des liaisons Si-O pour former des groupements Si-OH.



Cette rupture des tétraèdres formant les silicates va déstabiliser la structure cristalline et favoriser la mise en solution de certains ions. A noter que cette réaction d'hydrolyse n'est pas restreinte aux silicates, mais est aussi un processus majeur pour l'altération des sulfures par exemple (formation d'acide sulfurique H₂SO₄).

- **La mise en solution des ions** : Les protons du fait de leur faible rayon ionique vont facilement diffuser de l'extérieur vers l'intérieur de la structure cristalline. Dans le cas du pyroxène (MgSiO₃), les ions H⁺ de l'eau prennent la place des ions Mg²⁺ du pyroxène par substitution. Ces ions Mg²⁺ jouent un rôle dans le maintien en cohésion des tétraèdres (formant les pyroxènes) et donc dans le maintien de la structure cristalline dans son ensemble. Lors de l'altération, la structure minérale n'est plus maintenue, car le rayon des protons est trop faible.

Bien que l'hydrolyse soit un processus majeur de l'altération dans les chondrites, d'autres réactions à l'échelle moléculaire jouent un rôle important dans l'altération des phases primaires.

L'oxydation : Ce processus permet le passage de l'état ferreux à l'état ferrique. Le fer initialement réduit dans les météorites va s'oxyder en présence du fluide. Dans la fayalite par exemple ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$). **L'hydratation** : Ce processus consiste en la formation de groupements hydroxydes (OH) dans des minéraux initialement anhydres. Cette réaction est la conséquence de l'hydrolyse et produit une augmentation de volume de la structure cristalline. Cette réaction est à l'origine de nombreuses espèces hydratées comme les phyllosilicates, les hydroxydes de fer ou la tochilinite.

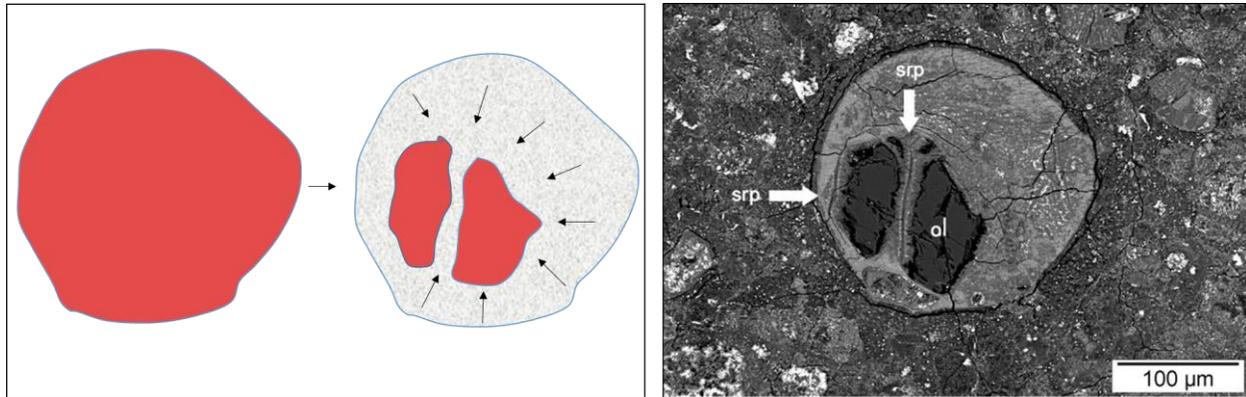


Figure 1.9 : Figure extraite de (Velbel et al., 2015) montrant le remplacement pseudomorphique par une réaction de dissolution-précipitation à l'interface chondre de type I / matrice. Le cristal est peu à peu remplacé par de la serpentine.

Une fois en solution, ces éléments peuvent être alors transportés et redistribués. Ce mécanisme peut modifier localement les compositions chimiques locales. Néanmoins, la précipitation peut aussi avoir lieu à l'interface entre le fluide et le minéral. On parle alors de dissolution-précipitation « à l'interface » (Figure 1.9).

Ces réactions sont couplées les unes aux autres, peuvent entraîner la dissolution des minéraux primaires et donc la mise en solution des cations. Lorsque le fluide est saturé, c'est-à-dire lorsqu'il contient plus d'ions qu'il ne peut en contenir dans des conditions de pression et de température données, de nouvelles espèces minérales précipitent. La précipitation peut aussi se produire lorsqu'un changement brutal d'environnement advient (température, pression, PH etc.). Les tétraèdres sont déchaussés les uns des autres. La majeure partie de ces tétraèdres va re-précipiter avec d'autres éléments dans une autre structure, différente de celle du pyroxène. La majorité du temps, une structure en feuillets (phyllosilicates) se forme, mais de nombreuses autres espèces peuvent aboutir par hydrolyse de minéraux silicatés.

L'efficacité de la dissolution et le transport des éléments sont contrôlés par de nombreux facteurs externes (température, pression, pH, fO_2 , etc.), mais aussi par la nature des phases minérales. Les silicates amorphes réagissent par exemple plus vite que les silicates cristallins de même composition (Le Guillou et al., 2015). Ces différents paramètres vont contrôler la nature des phases secondaires néoformées (Figure 1.10). L'étude de ces phases secondaires nous permet donc de retracer les conditions et l'environnement dans lesquels s'est faite l'altération. Néanmoins, la diversité des paramètres, des compositions chimiques, des perméabilités et des modèles d'altérations rend cet exercice difficile à réaliser dans les chondrites.

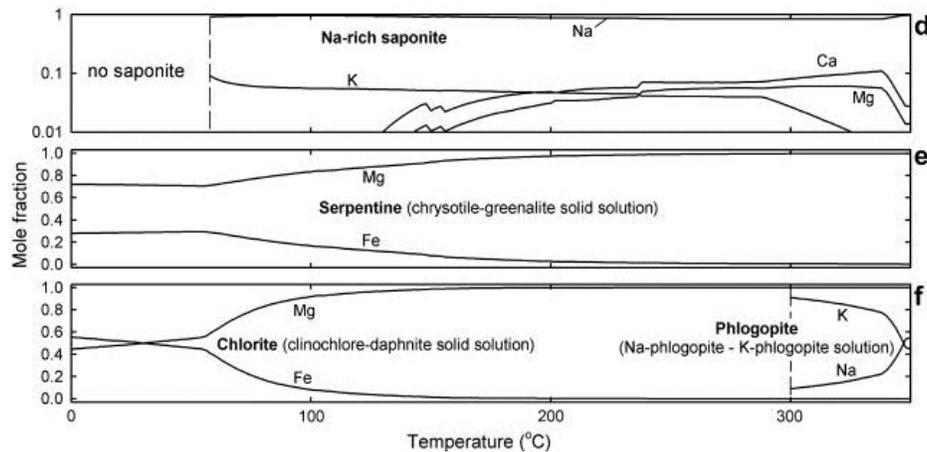


Figure 1.10 : Figure extraite de (Zolotov, 2012) montrant l'effet de la température sur les domaines de stabilité des phases secondaires pouvant être produites à partir d'un fluide en équilibre avec un analogue d'une chondrite CI.

1.3.3.2. Dans quel environnement a lieu l'altération aqueuse ?

Identifier où l'altération aqueuse a lieu est complexe (Brearley, 2006). Le scénario de l'altération aqueuse astéroïdale est aujourd'hui le scénario généralement admis. Néanmoins d'autres modèles existent. Trois scénarios d'altération ont été proposés :

(1) L'hydratation de minéraux anhydres en présence de vapeur d'eau dans la nébuleuse (Cyr et al., 1998; Ciesla et al., 2003). L'altération nébulaire est supportée par des modèles astrophysiques et des observations pétrographiques (Lee and Greenwood, 1994; Lauretta et al., 2000; Howard et al., 2011). Ces modèles astrophysiques tendent à montrer qu'à certaines distances dans le disque, ou dans certaines conditions (ondes de choc), la pression de vapeur d'eau pourrait être suffisante pour altérer dans un temps très court (de l'ordre de quelques jours), et à relativement faible température (~300 K) des silicates et former des phyllosilicates. De façon similaire (Howard et al., 2011) proposent que les ratios cronstedtite/Mg-serpentine mesurés par DRX dans certaines chondrites ne sont pas compatibles avec une altération strictement sur le corps parent. Ils proposent, en accord avec l'étude de Ciesla et al. (2003), l'hypothèse selon laquelle une partie de la cronstedtite mesurée est d'origine nébulaire et incorporée dans la matrice au moment de la formation du corps parent des chondrites.

(2) Une altération astéroïdale sur des corps parents primitifs, qui auraient été ensuite détruits puis mélangés alors avec des matériaux non altérés pour former un second corps parent (Metzler et al., 1992). L'altération pré-accrétionnelle est majoritairement supportée par les relations entre les couronnes à grains fins et les chondres dans les météorites de type CM (Metzler et al., 1992). Par exemple, la présence de fractures avec des surfaces fraîches dans des olivines de chondres en contact direct avec le matériel riche en phases hydratés des couronnes à grains fins (i.e. phyllosilicates) témoignent pour ces auteurs d'une altération (du matériel fin) nébulaire et surtout d'une altération corps parent suffisamment mineure pour ne pas altérer la fracture formée antérieurement à la formation du corps parent. D'autres auteurs ont aussi proposé que la coexistence de matériel très peu altéré (pyroxènes à bords nets et grains de métal non oxydés) avec des phases hydratées (tochilinite, phyllosilicates, etc.) pourrait être expliquée par une altération nébulaire (Lauretta et al., 2000). Il y a donc de nombreux arguments texturaux en faveur d'une altération nébulaire, néanmoins la majorité de ces raisonnements sont basés sur des suppositions et ne permettent pas une vérification robuste de ces scénarii ou une estimation des paramètres d'altérations.

(3) l'altération sur le corps parent (présenté ci-avant e.g., [Kerridge and Bunch, 1979](#); [McSween Jr, 1979](#)). L'altération sur le corps parent est supportée par de nombreuses observations et de nombreux modèles. Un des meilleurs arguments est probablement le fait que les veines de carbonates et de sulfates recourent à la fois la matrice et les chondres dans de nombreuses chondrites ([Krot et al., 1998a](#); [Krot et al., 1998b](#)). Ceci implique que ces deux composants étaient déjà assemblés sur le corps parent lorsque l'altération s'est produite.

Même si l'altération astéroïdale semble la plus robuste, nous verrons qu'il n'est pas exclu que l'altération ait lieu à chaque étape. Cette diversité de scénarios reflète aussi les difficultés rencontrées pour expliquer l'hétérogénéité spatiale de l'altération. En effet, si les premiers scénarios d'altérations proposaient de grandes circulations d'eau liquide dans les astéroïdes ([Grimm and McSween Jr, 1989](#); [Young et al., 1999](#)), les observations pétrographiques des phases secondaires tendent plutôt vers l'hypothèse d'une altération localisée dans des micro-environnements chimiques spécifiques ([Chizmadia and Brearley, 2008](#); [Leroux et al., 2015](#)). Nous verrons dans ce manuscrit de nombreux cas où des zones très préservées côtoient des unités très altérées à quelques microns d'intervalles.

1.3.3.3. Les conditions d'altération

La diversité des assemblages minéralogiques rencontrés au sein d'un même groupe de chondrites (les CMs notamment) montre que les conditions physico-chimiques de l'altération sont variées. Les nombreux paramètres contrôlant l'altération rendent difficile la détermination exacte des conditions physico-chimiques. La température, la fugacité d'oxygène (fO_2), le pH, le rapport eau/roche, la composition chimique des phases primaires influent sur les produits et les cinétiques de réactions. Cependant, l'étude croisée de la pétrographie, des isotopes, des compositions chimiques, couplée aux travaux expérimentaux et aux modèles thermodynamiques nous permet d'exclure certaines gammes de paramètres. Pour les chondrites CM, de nombreuses études ont montré que les conditions d'altérations devaient être relativement alcalines ($pH > 6-10/12$), avec des rapports eau/roche assez variables (> 0.3) et des fO_2 faibles pour expliquer la présence de tochilinite et une température plus faible que dans les autres chondrites ([DuFresne and Anders, 1962](#); [Zolensky et al., 1989](#); [Clayton and Mayeda, 1996](#)). À l'inverse, les autres chondrites carbonées (dont les conditions d'altération ont été moins étudiées) semblent montrer des températures légèrement plus élevées ([Zolensky et al., 1993](#); [Krot et al., 1998b](#)). Dans les chondrites CR, la présence de magnétites et de saponite pourrait être cohérente avec des fO_2 plus élevées et des rapports eau/roche plus importants. Les températures d'altérations proposées dans ces chondrites sont aux alentours de 50- 80 °C ([Jilly-Rehak et al., 2018](#)). Enfin, les chondrites CV pourraient avoir expérimenté des températures d'altérations encore plus élevées (>200 °C). Malgré tout, ces paramètres sont donnés à titre indicatif et ne représentent en aucun cas un groupe entier de chondrites. La diversité minéralogique dans les chondrites CM par exemple est l'une des plus importantes avec des conditions d'altérations extrêmement variées au sein d'un même groupe.

1.3.3.4. La durée de l'altération

Les études réalisées sur certains couples isotopiques tels que Mn/Cr dans les carbonates des chondrites CI et CM montrent que l'altération se produirait sur des périodes de quelques millions d'années ($5 - 12 \pm \sim 2$ Ma), ce qui serait cohérent avec les modèles d'altération astéroïdaux ([Lugmair and Shukolyukov, 2001](#); [Krot et al., 2005b](#)). Néanmoins, ces mesures sont sujettes à débat, leurs barres d'erreurs sont importantes et ne signifient pas que l'eau était présente sous forme liquide durant toute cette période. Les études réalisées sur les carbonates précipités dans les chondrites CM indiquent que

l'altération aurait pu être épisodique (Brearley and Hutcheon, 2002). Un modèle alternatif serait que l'altération ait pu être continue dans un corps parent, mais que les impacts ponctuels aient pu générer des pics de températures et des circulations de fluides expliquant les différentes générations de carbonates (Wilson et al., 1999; Vacher et al., 2018).

1.4. La chimie et la minéralogie de la fraction fine des chondrites

1.4.1. Un assemblage complexe

La matrice est un assemblage de phases non équilibrées en contact les unes avec les autres. Cet enchevêtrement et la faible granulométrie des constituants rendent l'étude de la matrice difficile ainsi que les comparaisons groupe à groupe. Différentes duretés, porosités, chimies et abondances minéralogiques sont observées dans les différents types de chondrites (Brearley, 2006). Le Tableau 1.2 recense l'ensemble des phases rencontrées dans la matrice des chondrites.

CI Chondrites	CM Chondrites	CR Chondrites	CV Chondrites	CO Chondrites	Ordinary Chondrites
Silicates Fe-Mg serpentines Saponite (smectite)	Silicates Fe-Mg serpentines cronstedtite	Silicates Fe-Mg serpentines saponite	Silicates Fe-Mg serpentine saponite <i>amphibole</i> <i>biopyribole</i> <i>talc</i> <i>margarite</i> <i>clintonite</i> <i>muscovite</i> <i>Na phlogopite</i> <i>montmorillonite</i> <i>chlorite</i>	Silicates Fe-Mg serpentine <i>chlorite</i>	Silicates smectite
Carbonates calcite dolomite breunnerite <i>siderite</i>	<i>chlorite</i> <i>saponite</i> <i>vermiculite</i> Tochilinite tochilinite	Carbonates <i>calcite</i> Oxides magnetite	<i>fayalite</i> hedenbergite diopside wollastonite andradite <i>grossular</i> <i>monticellite</i> kirschteinite nepheline sodalite		Carbonates <i>calcite</i> Oxides <i>maghemite</i>
Sulfates gypsum epsomite <i>bloedite</i> <i>Ni bloedite</i>	Carbonates calcite dolomite <i>aragonite</i>	Sulfides pyrrhotite pentlandite			Sulfides pyrrhotite pentlandite
Sulfides pyrrhotite pentlandite <i>cubanite</i>	Sulfates <i>gypsum</i> <i>hemihydrate</i> <i>anhydrite</i> thenardite				Halides <i>halite</i>
Oxides magnetite ferrihydrite	Oxides <i>magnetite</i>		Carbonates <i>calcite</i>		
Native elements <i>sulfur</i>	Hydroxides <i>brucite</i> Sulfides pyrrhotite pentlandite		Sulfides pyrrhotite pentlandite		
	Halides <i>halite</i> <i>sylvite</i>		Oxides magnetite ferrihydrite		

Tableau 1.2 : Table récapitulative des phases observées dans la matrice des différents groupes de chondrite. Les chondrites CM présentent des degrés d'altération divers et les chondrites CV, qui ont été chauffées, présentent le plus de richesse minéralogique (Brearley, 2006).

1.4.1.1. Les silicates anhydres

Plusieurs types de silicates anhydres sont présents dans des proportions variables. Les phases majoritaires sont les olivines et les pyroxènes. Les gros grains supérieurs à cinq microns ont généralement une forme irrégulière et sont interprétés comme étant issus de la fragmentation des chondres (Nelson and Rubin, 2002; J I Simon et al., 2018). On trouve aussi des grains de silicates anhydres inframicrométriques. Leurs compositions chimiques sont variables, mais les pôles magnésiens sont les plus abondants (Leroux

et al., 2015). Certains pyroxènes aux bords plus arrondis et présentant des défauts plans peuvent être assez fréquents et ont été interprétés comme étant les produits de condensation d'un gaz de haute température dans la nébuleuse (Bradley et al., 1983). Enfin, certaines études ont montré que des fayalites inframicrométriques présentes dans la matrice des chondrites pouvaient être issues de la précipitation secondaire d'un fluide lors d'une altération aqueuse sur le corps parent (Rasmussen et al., 1998; Krot et al., 2004; Dobrica et al., 2018).

1.4.1.2. Les grains de métal

Tout comme dans les chondres, des grains de métal sont retrouvés dans la matrice des chondrites les plus préservées. Ces grains de métal sont des indicateurs d'un faible degré d'altération. Sensibles à l'altération aqueuse, ils seront fréquemment utilisés au cours de cette thèse afin d'identifier les zones les moins altérées des différentes matrices étudiées.

1.4.1.3. Les sulfures et les oxydes

La troilite, la pyrrhotite et la pentlandite sont les sulfures majoritairement présents. Les deux premiers sont des sulfures de fer tandis que le troisième est un sulfure de fer et de nickel. Leur taille couvre une large gamme allant d'une dizaine de nanomètres (ils sont alors enchevêtrés avec des silicates amorphes), à des grains massifs d'une centaine de microns. Les oxydes de fer, moins abondants que les sulfures, sont aussi présents à toutes les échelles. Ils forment parfois des couronnes d'altération autour de grains de métal, et se trouvent aussi sous forme de grains sub-micrométriques isolés dans la matrice.

Ces deux phases sont de bons indicateurs du degré d'altération, les sulfures d'une centaine de nanomètres et de géométrie sphérique indiquent que le soufre n'a pas été redistribué suite au passage d'un fluide (Figure 1.11). Lorsque l'altération progresse, ces nanosulfures sont mobilisés et précipitent sous forme de grains plus larges. Puisque ces grains sont nanométriques, une altération locale, même faible, pourrait suffire à les mobiliser et permettrait de distinguer une matrice très faiblement altérée d'une matrice plus affectée. Si cet indicateur est potentiellement très sensible pour détecter un faible degré d'altération, il n'a pour le moment jamais été étudié statistiquement.

Les oxydes ne peuvent se former sans la présence de fluide, car les pressions d'oxygène sont très faibles sur les corps parents dénués d'atmosphère (environnements anoxiques). Seule la présence d'un fluide aqueux permet l'oxydation du fer initialement présent dans la matrice des chondrites

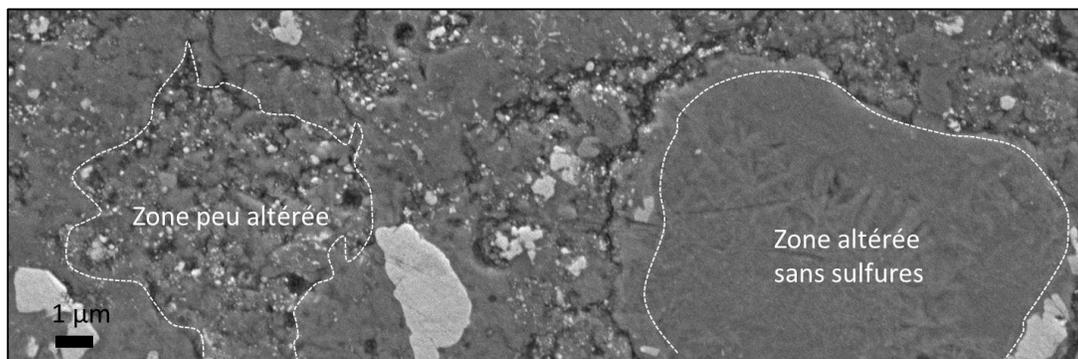


Figure 1.11 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) d'une zone de matrice présentant à quelques microns d'écart une zone homogène sombre sans nanosulfures montrant une texture de feuilletés « entrecroisés » et zone plus fraîche avec de nombreux nanosulfures et une plus grande porosité. Image issue de la météorite NWA12563

1.4.1.4. Les carbonates et les sulfates

Les carbonates et les sulfates sont des phases caractéristiques de l'altération. Souvent associées, ces phases sont moins abondantes que les silicates. Les carbonates apparaissent le plus souvent sous la forme de calcite (CaCO_3) et de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) tandis que les sulfates précipitent sous la forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de sulfate de sodium tel que la bloedite ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les carbonates sont abondamment étudiés (Lee et al., 2014), car ils sont porteurs de nombreuses informations concernant les processus d'altération (température de précipitation, datation de l'altération, composition isotopique du fluide, etc.). Leur forte solubilité peut conduire à des épisodes de dissolution et de re-précipitation successifs. Ces phases précipitent sous forme de veines dans les porosités ouvertes. Lorsqu'il s'agit de porosité locale, les carbonates précipitent majoritairement au cœur tandis que les sulfates (qui précipitent tardivement) sont retrouvés en bordure (Figure 1.12).

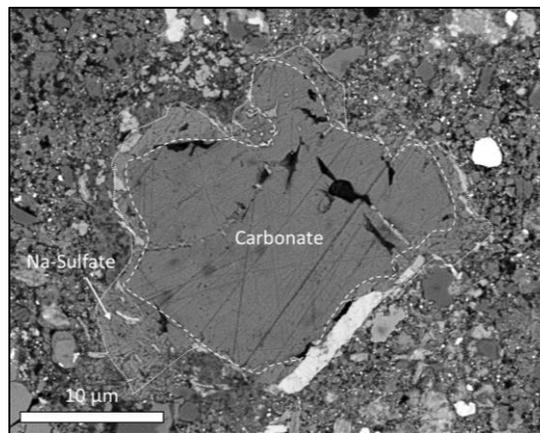


Figure 1.12 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) d'un carbonate précipité dans la matrice de Paris. Les sulfates ayant précipité en dernier sont retrouvés sur le pourtour du minéral. Ce grain est aussi associé à des sulfures.

1.4.1.5. Les phyllosilicates et les silicates amorphes

Il s'agit des phases les plus étudiées dans ce manuscrit. Les silicates amorphes et les phyllosilicates sont les composants majoritaires de la matrice. Ils représentent plus de la moitié du matériel fin des matrices et constituent le liant qui cimente les autres phases. Il est la plupart du temps impossible de différencier les silicates amorphes des phyllosilicates à l'échelle du MEB (contrairement au MET).

Les phyllosilicates sont des minéraux dits en « feuillets », car ils sont constitués de la superposition de plusieurs couches de tétraèdres et d'octaèdres formés nominalement de silicium et d'oxygène. Dans ce manuscrit, trois groupes principaux seront mentionnés, à savoir :

- Le groupe des smectites (TOT), qui sont formés d'une couche d'octaèdres pris entre deux couches de tétraèdres et dont l'espèce la plus fréquente dans les météorites est la saponite.
- Le groupe des serpentines (TO), qui sont formées par la superposition d'une couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres. En fonction des compositions, elles seront rattachées soit au pôle de la chrysolite, soit au pôle de la cronstedtite.
- Le groupe des chlorites (TOT:O), où le feuillet est formé de trois couches TOT et d'une autre couche O isolée.

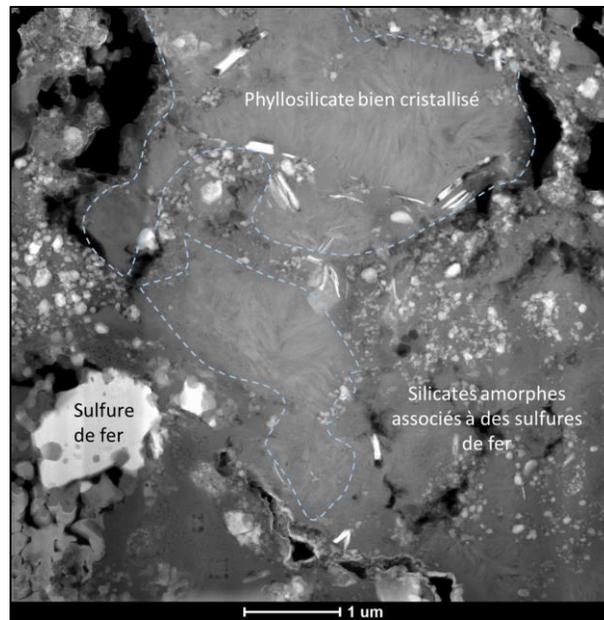


Figure 1.13 : Image de microscopie en transmission (HAADF) de la matrice de la chondrite NWA 12563. Des phyllosilicates bien cristallisés sont juxtaposés à des silicates amorphes plus poreux et associés à des nano-sulfures.

Ces phyllosilicates sont des espèces chimiques complexes. Ils existent sous forme de solutions solides où l'atome Si^{4+} peut être substitué par Al, Mg et Fe. Les couches interfoliaires peuvent elles aussi contenir de nombreux ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.) ou de l'eau. Les pôles purs sont rarement présents. Les phyllosilicates sont des produits d'altération qui précipitent suite à la dissolution d'autres minéraux. Une forte abondance de phyllosilicates, ainsi qu'un degré de cristallinité élevé, sont des indicateurs de degré d'altération plus avancée. (Figure 1.13).

Les silicates amorphes ne présentent qu'un degré d'ordre très faible, voire inexistant, et leur composition chimique est très variable. Leur mécanisme de formation est aujourd'hui encore débattu. Il a été suggéré qu'ils pourraient représenter la poussière « primordiale » du disque hérité du nuage moléculaire (Davoisne et al., 2006; Chizmadia and Brearley, 2008; Keller et al., 2009; Le Guillou et al., 2015). Ils pourraient également s'être formés depuis la condensation d'un gaz de haute température qui pourrait être associé à la formation des chondres (Brearley, 1993; Nuth III et al., 2005; Wasson, 2008). Enfin, une dernière hypothèse proposée est qu'il pourrait s'agir du produit d'altération d'un précurseur cristallin (McSween Jr and Richardson, 1977; McSween Jr, 1979; Tomeoka and Buseck, 1985; Scott et al., 1988; Zolensky et al., 1989). Dans ce manuscrit, nous ne concluons pas sur leur mécanisme de formation, mais nous considérerons que le silicate amorphe est un précurseur probable à l'accrétion des chondrites. En effet, de nombreuses études ont montré que les silicates amorphes, lorsqu'ils sont exposés à un fluide aqueux se transforment rapidement en phyllosilicates (Brearley, 2006; Zolotov, 2012; Le Guillou et al., 2015; Pignatelli et al., 2017) (Figure 1.13). L'abondance de silicates amorphes est considérée comme un indicateur d'un très faible degré d'altération de la matrice. Cependant, le rapport $\text{Fe}^{3+} / \sum \text{Fe}$ des silicates amorphes est élevé (60-80 %), et ils sont également hydratés (Le Guillou et al., 2015). Cette hydratation et ce degré d'oxydation pourraient être interprétés comme résultant de l'altération aqueuse sur le corps parent. Il faut donc garder à l'esprit que même si les silicates amorphes ne sont présents que dans les régions les moins altérées, ils ne témoignent pas pour autant de l'absence totale d'altération (Le Guillou and Brearley, 2014).

1.4.1.6. Les autres constituants des matrices : la matière organique et les grains présolaires.

Les chondrites carbonées peuvent contenir jusqu'à quelques pourcents de carbone. Ce carbone s'exprime principalement sous forme de particules infra-micrométriques de matière organique. Celle-ci est couramment associée aux argiles ou aux silicates amorphes. L'étude de cette matière organique a longtemps été réalisée sur le résidu organique obtenu après dissolution de l'échantillon. Cependant depuis quelques années, grâce à la microscopie électronique à transmission et à d'autres méthodes à haute résolution telle que la Nano-SIMS³ il est possible d'observer l'association de cette matière organique avec les phases environnantes (Remusat et al., 2010; Le Guillou et al., 2011). Les composés organiques identifiés montrent là aussi une diversité importante (acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, etc.), témoignant peut-être de la différence de leur origine, ou bien des mécanismes de leur formation et de leur évolution lors des différents processus secondaires (Pizzarello et al., 2006). En effet, la matière organique est elle aussi sensible aux processus hydrothermaux et au métamorphisme (Herd et al., 2011; Alexander et al., 2014). Avec l'augmentation de la température, l'organisation structurale des macromolécules organiques est modifiée. Les longues chaînes carbonées (aliphatiques) peu résistantes sont cassées ou cyclisées (aromatiques) donnant des rapports CH₂/CH₃ plus faibles. En revanche, les effets de l'altération aqueuse sur la matière organique sont relativement peu connus (Le Guillou et al., 2011).

Les grains présolaires se distinguent clairement par leur composition isotopique. Ils comprennent une variété de minéraux de haute température tels que les nanodiamants, les carbures de silicium (SiC), le graphite, le carbure de titane, mais aussi des oxydes et des silicates (Zinner, 2003). Leurs tailles varient entre la dizaine de nanomètres et peuvent aller jusqu'à quelques microns. L'étude en laboratoire de ces grains présolaires est axée principalement sur l'obtention d'informations sur les possibles sources stellaires, leur évolution, ou encore les propriétés physiques liées à leurs environnements de formation (Zinner, 2003). D'autres études ont également suggéré que la sensibilité des silicates présolaires à l'altération aqueuse ou au métamorphisme pourrait en faire des indicateurs sensibles aux processus corps parents (Huss et al., 2003). En effet, la comparaison des abondances de silicates présolaires et leur composition élémentaire peuvent fournir des informations sur le degré de primitivité de la météorite. Une région riche en grains présolaires sera ainsi interprétée comme ayant échappé à des transformations trop avancées pour préserver leur abondance initiale. Il est à noter que cette échelle ne peut être employée que dans une étude comparative puisque la concentration initiale de grains présolaires est inconnue. Bien que la matière organique et les grains présolaires ne soient pas au centre de ce travail, ils apportent des contraintes précieuses pour la détermination des conditions physiques de certains processus et seront utilisés plusieurs fois à titre de comparaison dans ce manuscrit.

³ Nano-SIMS = Nano Secondary Ion Mass spectrometry. Cet instrument permet notamment d'obtenir des images de la variation de composition (élémentaire et isotopique) de la surface d'un échantillon par abrasion ionique à l'échelle nanométrique.

1.4.2. Une composition solaire ?

Malgré la diversité des composants présents et leur abondance variable, les chondrites présentent des compositions élémentaires d'ensemble proches de la composition de la photosphère⁴ solaire (Lodders and Palme, 2009). Les chondrites CI sont les météorites les plus altérées (type 1) et ont la particularité d'avoir la composition (analysée par voie humide⁵) la plus proche de la photosphère solaire. L'altération a dû se produire dans un système chimique fermé pour préserver les abondances élémentaires. La chondrite d'Orgueil (Figure 1.14) correspond parfaitement aux abondances solaires, aux éléments volatils près. Afin de comparer les compositions des matrices des autres groupes, leur composition est usuellement normalisée à celle des CI. On parle alors de composition enrichie ou appauvrie par rapport à la valeur chondritique. Dans les autres chondrites, malgré une composition proche solaire, des fractionnements sont à noter. Savoir si ce fractionnement est lié à la formation des composants où uniquement aux processus secondaires corps parent est encore sujet à débat.

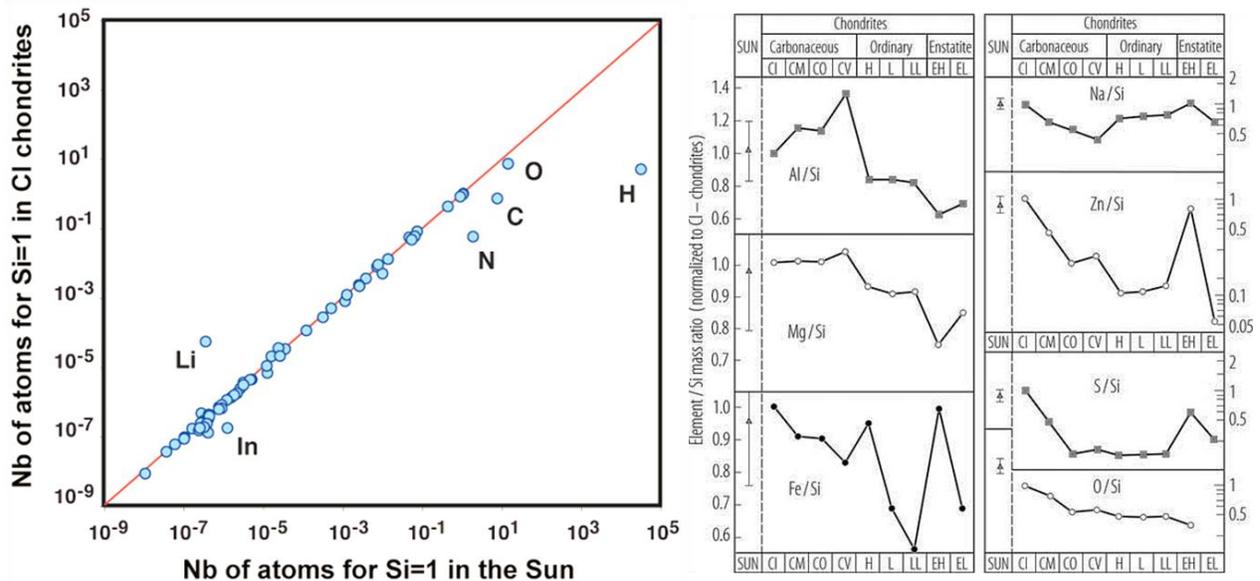


Figure 1.14 : À gauche, comparaison de la composition chimique d'Orgueil mesurée en chimie par voie humide à la composition de la photosphère solaire. Ces deux objets ont la même composition aux éléments volatils près. À droite, Fractionnement chimique observé pour les différents groupes de chondrites en comparaison de la composition chondritique. Crédit : Les cahiers du Règne Minéral, 2013, 3. Et (Lodders and Palme, 2009).

1.4.3. Le fractionnement chondre/matrice

L'existence d'une relation de « complémentarité » entre la fraction de haute température (les chondres) et la matrice a été proposée au début des années 1980 par Wood (Wood, 1985) et reprise depuis par divers auteurs, notamment par (Hezel and Palme, 2010). Ces auteurs ont montré que dans les chondrites CV, CR, CO et CM le rapport Mg/Si des chondres et de la matrice sont différents et complémentaires : les chondres ont un rapport supérieur aux CI (de composition solaire) tandis que la

⁴ La photosphère est la couche de gaz qui constitue la surface visible des étoiles. C'est le rayonnement issu de cette surface qui est analysé pour obtenir la composition du soleil et par conséquent de la nébuleuse canonique.

⁵ La chimie par voie humide ou chimie analytique permet l'analyse de l'échantillon globale en solution. La précision de cette méthode « directe » est bien supérieure à ce qui peut être obtenu par microsonde électronique.

matrice à un rapport Mg/Si inférieur aux CI (Figure 1.15). Les compositions en roche totale des échantillons de chondrites carbonés (CC) donnent alors toujours un rapport Mg/Si solaire par association de ces deux composants. Toujours selon ces auteurs, cette apparente complémentarité indiquerait que les chondres et la matrice seraient issus d'un même réservoir chimique. Un même matériel de composition moyenne solaire aurait été fractionné (sous l'effet de la température) en chondres (enrichis en Mg) et en matrice (appauvrie en Mg). Ce modèle donne des contraintes importantes sur la formation des chondrites carbonés. Néanmoins, d'autres études (Zanda et al., 2018) suggèrent que la matrice des chondrites carbonés aurait en réalité, au moment où elle est accrétée, un rapport Mg/Si chondritique (solaire) et qu'il n'y aurait donc pas eu de fractionnement. La matrice pourrait donc être issue d'un réservoir différent de celui des chondres. En revanche, le rapport Mg/Si aurait pu être modifié localement par l'altération sur le corps parent.

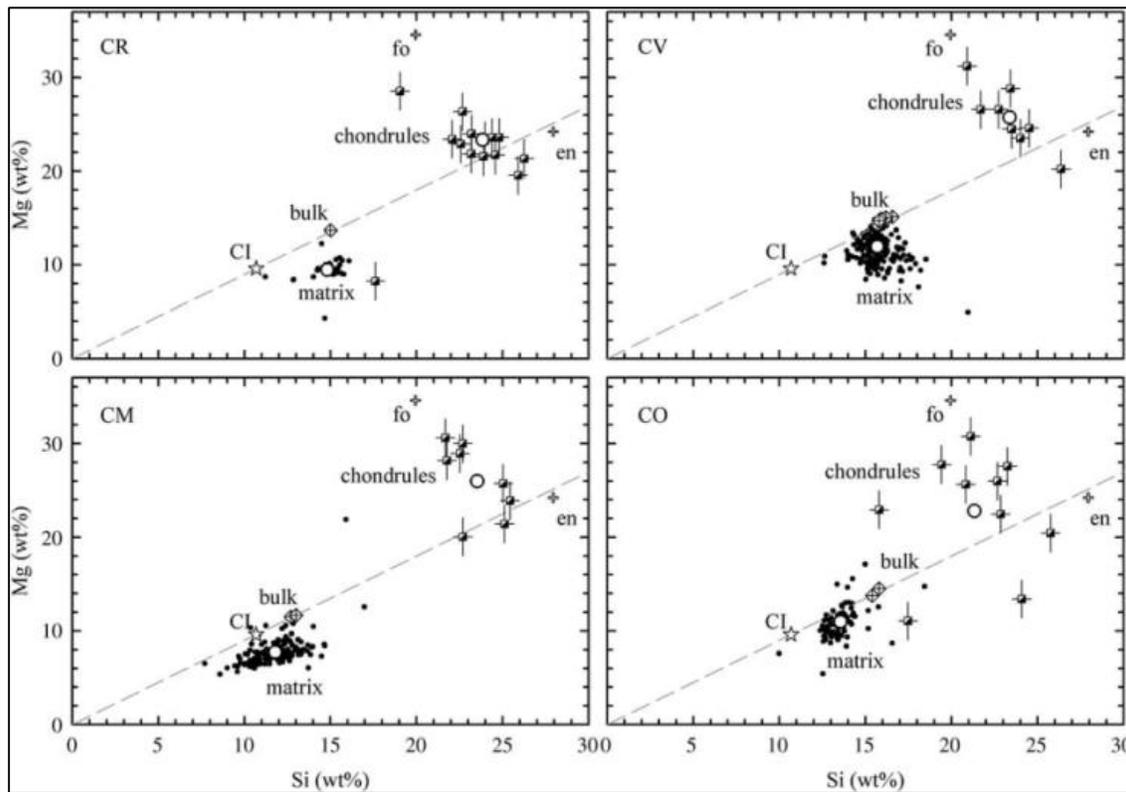
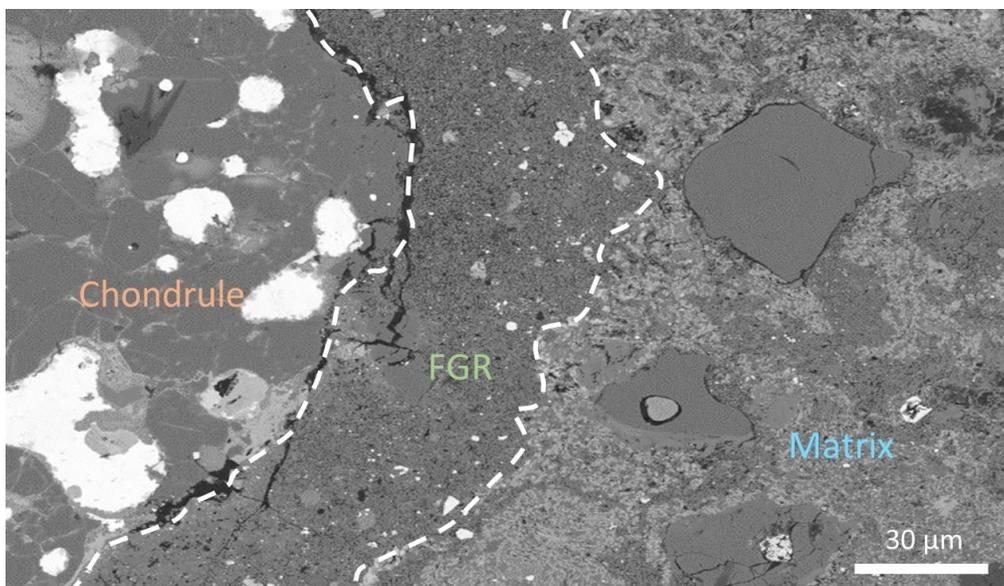


Figure 1.15 : Figure extraite de (Hezel and Palme, 2010). Les rapports Mg/Si de la matrice des chondrites sont inférieurs au rapport solaire, tandis que ceux des chondres sont supérieurs. La roche totale donne un rapport solaire.

1.5. Les couronnes à grains fins et leurs implications sur l'accrétion des chondrites

Dans les chondrites, les chondres et les inclusions réfractaires sont enrobés dans une matrice à grains fins. Cependant, ces composants de hautes températures ne sont pas toujours en contact direct avec la matrice. Ils sont fréquemment entourés par des couronnes à grains fins qui marquent une interface entre ces deux composants (Figure 1.16). Tout comme la matrice, elles sont constituées d'un assemblage hétérogène de silicates amorphes et de phyllosilicates entourant des grains de sulfures, de métal et des composés organiques. Bien qu'elles soient considérées comme de la « matrice » en raison de leurs similarités, les couronnes à grains fins se caractérisent par une granulométrie plus fine, l'absence de fragments de chondres larges et anguleux et un degré de compaction différent. De ces caractéristiques résulte une différence d'aspect (i.e. entre couronnes et matrice) qui permet de les distinguer assez aisément en imagerie BSE. Nous parlerons de « textures différentes » pour renvoyer à ces caractéristiques.



Paris meteorite

Figure 1.16 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) du contact d'un chondre avec la matrice dans la météorite de Paris. Les deux composants sont séparés par une couronne à grains fins (FGR).

Un autre type de couronne est parfois présente à l'interface chondre/matrice, ce sont les couronnes ignées. Elles présentent des textures très distinctes avec des tailles de grains plus importantes (<40µm). Les grains cristallins sont plus abondants ce qui indiquerait des températures plus élevées (Rubin and Wasson, 1987). Les compositions des silicates anhydres dans ces couronnes ignées semblent être liées à celle du chondre adjacent. Les chondres de type I sont associés à des couronnes présentant des grains qui sont pauvres en FeO, tandis que les grains dans les chondres de type II sont riches en FeO (Krot and Wasson, 1995). Un des scénarios proposés pour la formation de ces couronnes ignées serait que les chondres aient accrété une poussière similaire à celles des couronnes à grains fins, mais aient été réchauffés, parfois jusqu'à la fusion, plus tard par un deuxième événement thermique (Krot and Wasson, 1995; Rubin, 1996). La possibilité que ces deux types de couronnes aient des liens génétiques n'est donc pas exclue.

1.5.1. L'interface chondre/couronne/matrice

Chondres et matrice⁶ ne peuvent pas avoir été formés dans des conditions similaires. Autrement dit, pour obtenir des conditions si différentes il est généralement admis que chondres et matrice se soient formés dans des environnements spatialement distincts. Des mélanges à plus ou moins grande échelle sont donc nécessaires à l'accrétion ces deux composants pour former les premiers astéroïdes.

Les couronnes à grains fins, localisées à l'interface entre la fraction de haute température et de la matrice, pourraient porter des informations sur les interactions s'étant produites lors de cette accrétion. Toutefois, les études passées montrent que les couronnes à grains fins et la matrice sont très similaires chimiquement et minéralogiquement (Zolensky et al., 1993; Zega and Buseck, 2003). Celles-ci n'auraient alors enregistré aucune information spécifique liée à cet épisode d'accrétion. Pourtant les textures des matrices et couronnes sont différentes. Un mécanisme a donc dû les différencier, mais il est possible que leur faible taille de grains et les modifications secondaires qui complexifient l'ensemble des informations des chondrites aient empêché d'identifier la différence fine qu'il pouvait exister entre ces deux entités.

1.5.2. Les scénarios de formations

Afin d'expliquer des différences texturales claires tout en préservant des compositions et des minéralogies similaires, plusieurs scénarios de formation ont été proposés. Trois grands types de scénarios ont pour le moment été proposés pour la formation des couronnes à grains fins.

- Metzler et al., (1992) furent les premiers à proposer un mécanisme d'accrétion où les chondres auraient aggloméré de la poussière fine du disque protoplanétaire sur leur surface, d'où le nom de « couronnes accrétionelles » (Figure 1.17). Ces chondres « auréolés » pourraient alors s'accréter aux autres chondres voisins pour former des « premières roches » (primary rocks) avant d'être fragmentés pour se mélanger à nouveau à la poussière du disque (qui formera la matrice) et former le corps parent de la chondrite. Ce premier scénario propose donc que couronnes et matrice soient toutes deux formées de la poussière du disque. Cependant, la formation des « roches primaires » implique une évolution⁷ sur un premier corps parent de cette poussière avant d'être agglomérée à la matrice ayant subi elle aussi une évolution indépendante.
- D'autres études suggèrent que ces couronnes à grains fins seraient issues de l'altération sur le corps parent des chondres (Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Takayama and Tomeoka, 2012; Tomeoka and Ohnishi, 2014). Ces études montrent que le matériel constituant la couronne serait similaire à ce qui est retrouvé dans des cavités du chondre qui se formerait par dissolution progressive. Les phases hydratées retrouvées dans les couronnes ainsi que leurs faibles porosités appuient cette hypothèse puisqu'ils sont interprétés comme étant liées à la croissance de phases secondaires ayant précipité localement (Figure 1.17).
- Le troisième scénario invoque la possibilité d'avoir deux environnements chimiques distincts pour la matrice et les couronnes (Hanowski and Brearley, 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008; Leitner et al., 2016). Ces environnements peuvent être liés à la présence de phases

⁶ À noter que puisque les chondres sont les composants réfractaires les plus abondants dans les chondrites primitives nous parlerons toujours du contact chondre/matrice. Cependant les couronnes à grains fins sont observées autour des grains de métal et des CAI et présentent à priori les mêmes caractéristiques.

⁷ Cette évolution peut impliquer une modification hydrothermale ou alors uniquement une compaction mécanique sans modification chimique.

similaires, mais en abondance différente, des chimies légèrement différentes, etc. Cette variabilité locale pourrait alors, lors de l'altération sur le corps parent, impliquer des chemins d'altération différents et former les textures observées. Cette hypothèse implique que le matériel originel constituant les deux composants (i.e. matrice et couronnes) devait déjà présenter des propriétés bien distinctes et donc proviendrait à *minima* de deux réservoirs. Dans leur hypothèse, une accréation nébulaire pour la formation des couronnes n'est pas exclue.

D'autres scénarios alternatifs pour expliquer la compaction de poussière autour du chondre ont été proposés comme l'attachement/compaction dans un régolithe (Sears et al., 1993) ou la compaction des couronnes par impact successif de chondres auréolés dans la nébuleuse (Bland et al., 2011).

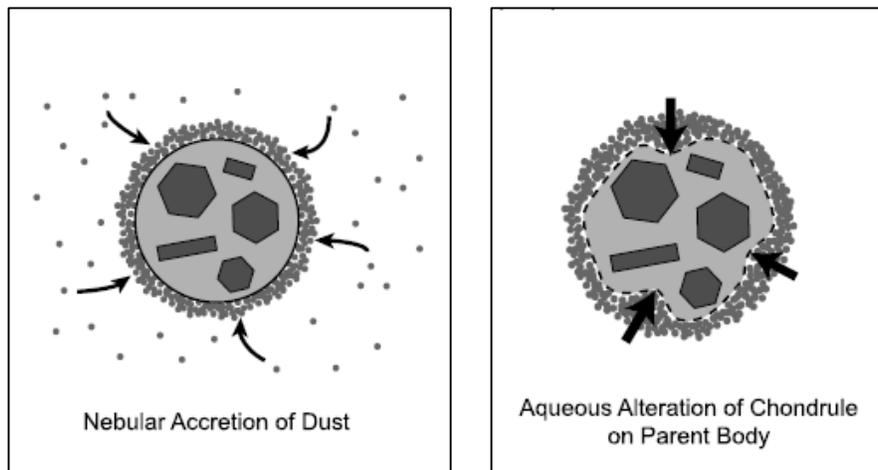


Figure 1.17 : Schéma représentant deux scénarios proposés pour la formation des couronnes à grains fins. À gauche l'accréation nébulaire sur la surface du chondre. À droite l'altération du chondre dont la couronne serait le produit secondaire. Crédit : (Hanna and Ketcham, 2018).

1.6. Les limitations analytiques

1.6.1. Une hétérogénéité multiéchelle

Les chondres et les CAIs sont inclus dans une matrice dont la taille de grain moyenne est infra-micrométrique mais qui contient aussi des olivines et pyroxènes, des sulfures et des oxydes dont la distribution en taille s'étend du nanomètre à la dizaine de microns. Cette hétérogénéité de taille de grains pose un problème analytique. Il est très difficile de séparer matrice et chondres pour accéder à leur composition élémentaire en chimie par voie humide. Le recours à des méthodes de quantification *in situ*⁸ telle que la microsonde électronique (EPMA⁹) ou la spectrométrie de masse par abrasion ionique (SIMS) est alors nécessaire. Ces techniques permettent des mesures quantitatives de la composition chimique (ou isotopique) avec de bonnes précisions des mesures. La microsonde électronique qui présente la taille de sonde la plus petite (1.5 – 5 µm de profondeur dans le cas d'un faisceau focalisé) est la technique la plus communément utilisée. Malgré tout, cette taille de sonde est supérieure à la taille des particules retrouvées dans les matrices. Les mesures de compositions représentent un mélange de grains de compositions, de cristallinités et de densités variées, ce qui induit des incertitudes importantes (Zolensky et al., 1993). Les mesures obtenues sur ce type de mélange sont alors bien moins fiables (Lifshin and Gauvin, 2001). Les corrections appliquées sont basées sur des standards monocristallins de compositions et de densités proches de l'échantillon analysé. Les mesures réalisées dans les matrices ne sont donc pas optimums, ce qui peut générer des biais systématiques.

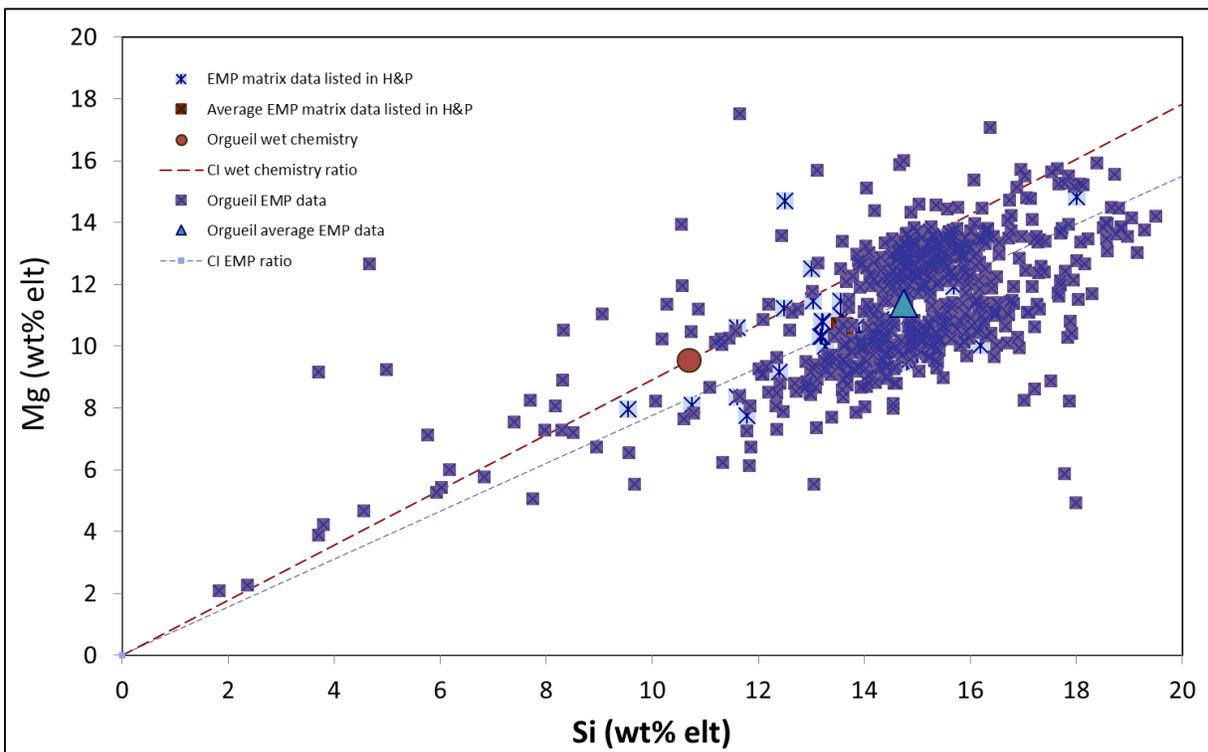


Figure 1.18 : Valeurs obtenues pour la météorite d'Orgueil à la microsonde. La valeur moyenne est indiquée par un triangle bleu. Celle-ci est comparée à la valeur chondritique en rouge (Zanda et al., 2018).

⁸ Sans broyer la roche ; à partir de la roche naturelle

⁹ EPMA: Electron probe micro-analysis

Zanda et al., (2018) ont réalisé 615 points d'analyse dans la matrice de la météorite d'Orgueil par microsonde électronique (Figure 1.18) afin de vérifier si les rapports Mg/Si obtenues à la microsonde n'était pas biaisé. La composition moyenne obtenue à partir de cet échantillonnage important ne donne pas la valeur chondritique obtenue par voie humide. Cette simple comparaison permet de mettre en évidence que cet instrument seul n'est pas optimisé pour l'étude du mélange à grains fins que constitue la matrice. Or, savoir s'il existe ou non une forme de complémentarité entre la fraction de haute température et la matrice repose sur de faibles variations de compositions. Le problème est que ces variations sont en grande partie masquées par des problèmes analytiques.

1.6.2. La représentativité spatiale

Pour obtenir les compositions et comprendre l'assemblage des phases à l'échelle nanométrique l'instrument le plus fréquemment utilisé est le microscope électronique en transmission (MET ou TEM¹⁰ en anglais) (Brearley, 1993; Greshake, 1997; Laretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008; Leroux et al., 2015). Cependant, les contraintes imposées par la préparation de l'échantillon et l'échelle d'observation ne permettent pas d'échantillonner des volumes de matrice importants. La taille typique d'un échantillon préparé par la technique FIB¹¹ est de 20 microns par 8 microns pour 100 nanomètres d'épaisseur (Figure 1.19). Ceci pose la question de la représentativité au regard de la météorite dans son ensemble. Des échantillons extraits à quelques microns d'intervalles peuvent être différents d'un point de vue textural, chimique et minéralogique.

La question de la représentativité de la matrice est complexe, certaines phases (les sulfures notamment) sont majoritairement représentées à des échelles inférieures à 500 nm. Dans un échantillon FIB, des milliers de grains peuvent donc être analysés. Néanmoins, les autres phases (silicates anhydres, sulfures plus larges) ne seront pas forcément bien représentées. Pour répondre à cette question, il faut considérer la matrice comme un assemblage de phase. À partir de quel volume de matrice retrouve-t-on les mêmes abondances de phases et les mêmes compositions ? Nous verrons dans le chapitre 3 qu'une surface de 250 μm^2 est parfois insuffisante pour obtenir des résultats homogènes. En dessous de ce volume, les variations deviennent importantes. Le prélèvement FIB et l'analyse MET demande donc au préalable un effort de caractérisation de l'échantillon pour aller choisir une zone d'analyse qui répond à une question bien précise.

Il apparaît alors que la taille caractéristique des phases de la matrice des chondrites se trouve à une interface entre l'échelle indiquée pour la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission et qu'aucune technique ne vienne réellement combler ce gap. À noter que même une cartographie microsonde, si celle-ci était suffisamment résolue pour quantifier les grains les plus fins de la matrice, ne serait pas suffisante. Le nombre important de pixels résultant de cette résolution spatiale demanderait des jours voir des semaines de mesures pour échantillonner un volume de matrice représentatif.

¹⁰ Pour Transmission electron microscopy

¹¹ Cette technique d'amincissement est appelée FIB pour « focus ion beam »

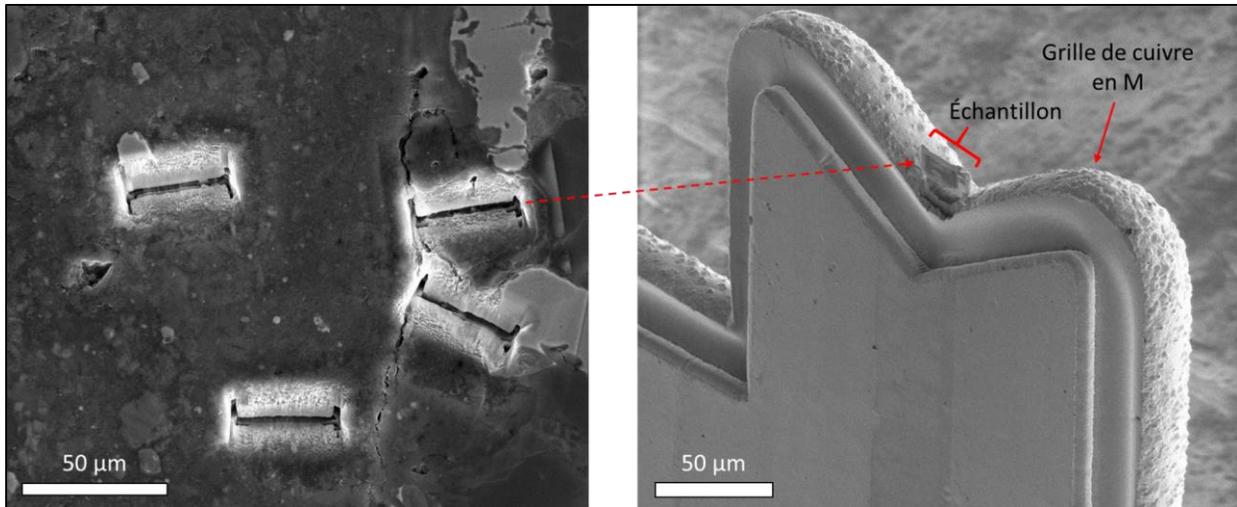


Figure 1.19 : Figure représentant le faible volume prélevé pour la préparation d'un échantillon MET. La technique employée dans ce cas est la préparation FIB.

1.6.3. Le cas des couronnes à grains fins

Les couronnes à grains fins ont un volume plus faible et l'analyse d'un volume représentatif d'une seule couronne demande un temps plus limité. Cependant les couronnes à grains fins, comme leur nom l'indique, sont constituées d'un enchevêtrement de grains encore plus petits que ceux de la matrice. Plusieurs auteurs ont travaillé sur leur structure et leur composition à l'échelle MET (Brearley, 1993; Zolensky et al., 1993; Laretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008), mais la quantification à l'échelle MEB des propriétés de compaction, de variabilité de minéralogie ou de composition chimique est limitée. Leurs caractéristiques d'un point de vue global sont donc encore aujourd'hui assez mal connues.

Problématique

Comme le montre cette première partie « contexte », l'étude des chondrites les plus préservées est une source d'information irremplaçable concernant la formation et de l'évolution de la matière du disque protoplanétaire. Mais, malgré des avancées majeures, de nombreuses questions persistent. Comment se sont formés les chondres ? À quelle température ? En combien de temps ont-ils refroidi ? Quelle est la nature de la poussière primitive du disque ? Comment les premiers astéroïdes se sont-ils accrétés ? Sous quelle forme l'eau a été accrétée ? D'où provient-elle ? Quelles modifications secondaires les chondrites ont-elles connues ? Quels ont été les régimes temps-température de ces modifications secondaires ? Toutes ces questions nous permettraient de mieux contraindre la formation des premiers corps à l'origine des planètes de notre système solaire. Dans cette thèse nous nous sommes focalisés sur une thématique précise, à savoir la formation des couronnes à grains fins dans les chondrites les plus préservées. Afin de correctement contraindre ce processus, plusieurs de ces questions ont dû être abordées et discutées à partir de nos propres observations (altération, température, accrétion, etc.) et de nos propres outils analytiques (la microscopie électronique et la programmation de procédures de traitements de données). Nous exposerons les problématiques propres à cette thèse dans les prochains paragraphes.

Les chondrites se forment par l'agglomération de constituants d'origine et de nature variées dans un disque de gaz et de poussières. Les chondres et les inclusions réfractaires formés à haute température sont enrobés dans une matrice à grains fins. Cette matrice, riche en éléments volatils et en composés organiques primitifs, ne semble pas avoir connu d'évènements thermiques intenses depuis sa formation. Bien que l'origine des chondres et des autres composants de haute température soit aujourd'hui encore débattue, ceux-ci ont été abondamment étudiés, car ils présentent des tailles relativement importantes (supérieures à quelques microns) qui permettent des analyses précises. À l'inverse, la matrice et les couronnes à grains fins autour de certains chondres, qui représentent probablement la poussière fine et primordiale du disque protoplanétaire, n'ont, pour le moment, que peu été étudiées. La difficulté de l'étude de ce matériel réside principalement à la faible granulométrie et à la forte hétérogénéité de ces assemblages qui complexifient et parfois biaisent leur analyse par des méthodes conventionnelles.

La matrice des chondrites est composée d'un enchevêtrement de grains fins majoritairement sub-micrométriques. Ces grains sont hétérogènes en termes de composition chimique, de minéralogie, de densité et de taille de grains. Ils sont donc extrêmement riches en informations, mais d'une grande complexité, car les assemblages ne sont pas équilibrés et semblent être composés de l'accumulation de phases d'origines diverses. Par exemple les précurseurs des phases hydratées dans la matrice sont hérités du milieu interplanétaire, puis transformés à divers degrés dans le disque protosolaire et au sein des astéroïdes. La matrice fine des chondrites a donc certainement échantillonné des régions assez vastes du système solaire primitif, ce qui ajoute à la complexité de ces roches, mais offre également l'opportunité d'étudier des grains de différentes origines au sein d'un même objet. Malgré la richesse de cette fraction fine, la chimie et la pétrographie de ces assemblages n'ont été que peu étudiées et sont limitées à des quantifications globales par microsonde, ou ponctuelles par microscopie électronique en transmission.

Les composants de haute température (chondres et inclusions réfractaires) ne sont pas toujours en contact direct avec le ciment interstitiel. Ils sont fréquemment entourés par des couronnes à grains fins qui définissent une délimitation claire entre ces deux composants. Ces couronnes se caractérisent par une granulométrie comparable à celle de la matrice, l'absence de fragments de chondres larges et anguleux et

un degré de compaction différent de celui de la matrice. Bien que les couronnes à grains fins présentent des différences texturales claires en comparaison de la matrice, elles restent relativement similaires en termes de composition chimique et de minéralogie (Zolensky et al., 1993). À cause de ces similarités, de la faible granulométrie et de l'altération secondaire, l'origine des couronnes à grains fins est encore sujette à débat. Deux grands types de scénarios ont pour le moment été proposés. Dans les chondrites carbonées, (Metzler et al., 1992) furent les premiers à proposer un mécanisme où les chondres auraient pu agglomérer de la poussière fine du disque protoplanétaire sur leur surface dans un environnement nébulaire. D'autres études tendent cependant à montrer que ces couronnes seraient issues de l'altération in situ des chondres (Sears et al., 1993) sur les corps parents des chondrites. Plus récemment, l'étude des couronnes à grains fins dans certaines chondrites peu altérées montre des différences plus nettes avec la matrice à l'échelle MET et propose des alternatives à ces scénarii parfois insuffisants pour expliquer la diversité des caractéristiques observées dans les différentes chondrites (Chizmadia and Brearley, 2008).

L'analyse chimique et minéralogique de la matrice et des couronnes à grains fins dans les chondrites est donc limitée et des efforts sont nécessaires pour caractériser plus précisément ces composants chondritiques. Aujourd'hui, les nouvelles générations de microscopes électroniques et de leurs détecteurs, le développement de méthodes d'analyse multi-spectrale (de la Peña et al., 2019) et l'augmentation des capacités de stockage offrent de nouvelles opportunités quant à la caractérisation des assemblages sub-micrométriques. La possibilité d'obtenir des analyses chimiques quantitatives plus résolues et à plus grande échelle est aujourd'hui envisageable. Celles-ci demandent néanmoins des développements méthodologiques afin d'être correctement exploitées. Ces nouveaux dispositifs ouvrent sur une nouvelle problématique ; si nous disposions d'une nouvelle méthode d'analyse quantitative pour ces assemblages, serions-nous à même de les caractériser plus efficacement ? De nouveaux paramètres quantitatifs nous permettraient-ils de suivre les processus ayant modifié la matière dans les chondrites, même à de faibles degrés ?

Les couronnes à grains fins à l'interface entre chondres et matrice semblent être un composant de choix pour l'étude de l'accrétion des chondrites. Leurs similarités avec la matrice indiquent qu'elles partagent vraisemblablement des liens de parenté avec ce composant. Puisque ces similarités persistent encore aujourd'hui, cela semble aussi indiquer que les couronnes n'ont pas enregistré de transformation majeure lors de l'accrétion, notamment lors du contact avec les chondres. Il est donc possible que de nombreuses caractéristiques liées à la formation de ces couronnes n'aient pour l'instant pas été mises quantitativement en évidence, faute de méthodes d'analyses suffisamment résolues spatialement pour tracer cette faible différence entre matrices et couronnes à grains fins. De ce constat découle une seconde problématique ; pourquoi ces deux composants apparaissent-ils assez clairement différents par simple imagerie BSE par MEB alors que leurs compositions chimiques moyennes, leur granulométrie et les phases qui les constituent sont proches ? La formation de ces couronnes s'est-elle opérée dans un environnement encore chaud, peu de temps après la formation des chondres ? Ou bien les différences avec la matrice ont-elles pour origine une évolution différentielle sur le corps parent ? Il apparaît essentiel d'identifier clairement les différences minéralogiques entre couronnes et matrice afin de caractériser le processus physico-chimique à l'origine des différences. Parallèlement, le paramètre de l'altération aqueuse semble lui aussi avoir son rôle dans cette problématique. En effet, si le mécanisme ayant différencié matrice et couronnes est lié à un processus primaire (comme celui de l'accrétion), la modification de l'échantillon par des processus secondaires pourrait complexifier leur étude. Les chondrites les plus 'primitives' (de type 3.0 ou proche de cet indice) n'ont subi que peu de modifications sur leurs corps parents, que cela soit lié

à un métamorphisme thermique ou à de l'altération aqueuse. Leur étude devrait permettre de faire ressortir des différences plus contrastées entre matrice et couronnes. Il est aussi possible qu'elles contiennent des informations sur les processus ayant affecté la matière dans le disque protoplanétaire avant l'accrétion des planétésimaux. De façon similaire, le développement d'une méthodologie pour l'étude des phases submicrométriques nous permettrait probablement d'identifier des différences plus nettes en travaillant sur la comparaison de ces deux assemblages.

Il existe une diversité considérable au sein des chondrites, que cela soit en termes d'abondances des composants, de taille de chondres, de pétrographie, de texture ou de signature isotopiques (Krot et al., 2014). Malgré leurs différences, les chondrites partagent de nombreuses similitudes qui laissent entrevoir des processus communs. Les couronnes à grains fins sont retrouvées dans la majorité des chondrites et ne font donc pas exception. Leurs caractéristiques ne varient que peu selon les groupes de chondrites. Il convient donc de se poser la question : les couronnes à grains fins dérivent-elles d'un mécanisme commun de formation indépendant des groupes de chondrites ? De façon similaire, les couronnes ignées bien que présentant des caractéristiques différentes (taille des grains cristallins plus large) sont elles aussi retrouvées dans la majorité des chondrites. Une dernière question est donc adressée : Existe-il un lien entre les couronnes ignées et les couronnes à grains fins ?

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les relations entre les constituants des chondrites peu transformées présentant des assemblages minéralogiques submicrométriques. Il s'agira tout particulièrement d'apporter des informations sur les premières étapes des transformations minéralogiques se déroulant dans le disque protoplanétaire alors que la matière est encore finement divisée et/ou sur les corps parents des chondrites, de mieux contraindre la nature des précurseurs à l'accrétion des chondrites et de confronter les scénarii d'accrétion. Pour cela, nous avons développé une nouvelle méthodologie de minéralogie quantitative que nous avons appliquée à la comparaison de ces deux assemblages aujourd'hui encore mal contraints ; la matrice et les couronnes à grains fins des chondrites peu transformées.

Afin de répondre à notre problématique générale nous avons adopté une démarche qui comporte trois axes : le développement d'une nouvelle méthode d'analyse des assemblages sub-micrométriques, l'application de cette méthode aux échantillons les plus primitifs et la généralisation à d'autres groupes de chondrites. Chacun des trois chapitres suivants sera consacré à l'un de ces axes. Cette démarche scientifique a permis *in fine* de proposer un scénario global pour la formation des couronnes à grains fins dans la matrice des chondrites carbonées.

Le développement d'une nouvelle méthode d'analyse

Dans la partie « contexte » de ce manuscrit, nous avons montré qu'une des limitations pour l'analyse des matrices et des couronnes à grains fins était qu'aucune méthode existante n'avait réellement la résolution nécessaire pour analyser précisément la chimie et la minéralogie de ces assemblages submicrométriques tout en prenant en compte leur hétérogénéité.

Les évolutions technologiques de la microscopie (source FEG, détecteur SDD), mais aussi des logiciels d'acquisition, permettent aujourd'hui d'atteindre une meilleure résolution sur des zones plus larges et donc de répondre aux problématiques de taille de grains et d'hétérogénéité spatiale formulées dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Cependant, le volume des données résultantes nécessite de lourds traitements de déconvolution, de classification et d'affichage visuel ciblé afin d'obtenir des paramètres quantitatifs de ces assemblages micrométriques.

Notre premier objectif a donc été la mise en place d'une méthodologie qui serait suffisamment résolue pour analyser grain à grain les phases qui constituent la matrice, mais sur des surfaces suffisamment grandes pour échantillonner correctement la matrice. Cette méthodologie couplée à des procédures de traitements de données doit donner à la fois la possibilité de quantifier précisément la chimie de la matrice des chondrites, mais aussi proposer des outils de minéralogie quantitative. Pour cela nous avons exploré les possibilités de résolution du MEB en ajustant les différents paramètres d'acquisition. Nous avons aussi développé des procédures simples et accessibles à tous, de traitements de données (Matlab, python, Hyperspy). Les abondances des phases, la chimie de chaque grain, les tailles des grains, la forme des grains sont autant de paramètres qui nous permettraient de mieux contraindre les processus primordiaux et/ou de transformations auxquels ont été exposées les météorites.

L'application de la méthodologie aux couronnes à grains fins dans les chondrites les plus préservées

Si cette méthode d'analyse est dimensionnée pour faire face aux problématiques liées à l'étude de la matrice, elle est d'autant plus indiquée pour la comparaison entre la matrice et les couronnes à grains fins entourant les chondres. En effet il semblerait que la différence entre ces deux composants soit suffisamment faible pour ne pas avoir été mise en évidence par des études de plus faible résolution (MEB et EPMA) alors que certaines études réalisées au MET sur des échantillons peu altérés ont révélé des propriétés bien distinctes pour ces deux composants ([Chizmadia and Brearley, 2008](#)). Une méthode d'analyse à l'interface entre ces deux échelles doit pouvoir faire émerger des différences liées aux processus de formation de l'un ou l'autre de ces deux composants. Pour cela nous nous emploierons à sélectionner des zones d'analyses à l'interface chondre/matrice. L'objectif sera d'échantillonner des zones suffisamment représentatives de ces deux composants et de les comparer à l'aide des outils de traitements

de données développés. Si les phases présentes entre matrice et couronnes sont similaires, leurs abondances et leur forme sont potentiellement différentes. Par ailleurs, la différentielle de porosité entre couronnes et matrice est un critère souvent noté dans les travaux antérieurs pourtant, celui-ci n'a que très rarement été analysé quantitativement ([Chizmadia and Brearley, 2008](#); [Hanna and Ketcham, 2018](#)).

L'application de cette méthodologie aux chondrites les plus primitives c'est-à-dire celles qui n'ont subi que peu de processus secondaires doit permettre d'identifier des différences plus nettes entre matrice et couronnes à grains fins. En limitant le paramètre altération/métamorphisme, nous nous confrontons ainsi à des échantillons moins modifiés et à des informations qu'il est plus aisé de démêler.

La généralisation des processus aux différents groupes

Les couronnes à grains fins sont observées dans de nombreux groupes de chondrites et présentent souvent des caractéristiques comparables (i.e, même texture, abondance en grains présolaires, compaction supérieure à la matrice, etc.). Ces similarités suggèrent un mécanisme commun de formation. L'analyse des couronnes à grains fins dans différents types de chondrites (CO, CR, UOC, etc.) devrait permettre de proposer un scénario global pour la formation des couronnes à grains fins et plus généralement des premiers astéroïdes.

Cependant, malgré ces similarités entre couronnes à grains fins, et au vu des différences notables observées entre les groupes de chondrites (taille de chondres, âge de formation, signatures isotopiques) il est possible que le scénario de mise en place de ces couronnes ne soit pas exactement le même pour toutes les chondrites. Les processus physiques sont probablement similaires, mais se sont vraisemblablement déroulés dans des conditions physico-chimiques différentes (localisation dans le disque, temporalité de l'accrétion, etc.). L'analyse de différents groupes de chondrites nous donne donc aussi la possibilité d'investiguer différents réservoirs du disque.

Le choix des échantillons

Deux ensembles d'échantillons ont été sélectionnés, l'un étant dédié au développement méthodologique et l'autre à l'étude des couronnes à grains fins. Les météorites d'Orgueil, de Murchison et de Paris ont été utilisées pour le développement méthodologique. Ces météorites sont utilisées comme référence, car elles ont été abondamment étudiées et de nombreuses données analytiques sont disponibles. La météorite d'Orgueil, bien que ne comportant que peu de phases à déconvoluer, a été analysée par voie humide ([Lodders and Palme, 2009](#)). Cette mesure de grande précision nous permettra de confronter l'aspect « chimie quantitative » de notre méthodologie. Murchison a été sélectionnée, car sa pétrographie a été bien décrite dans la littérature ([Kvenvolden et al., 1970](#); [Barber, 1981](#); [Bernatowicz et al., 1996](#)) et parce qu'elle a enregistré des processus d'altération secondaire d'un degré intermédiaire entre Paris et Orgueil ([Clayton and Mayeda, 1984](#)). Cet échantillon nous permettra de tester l'aspect « minéralogie quantitative » de la méthodologie. Enfin la météorite de Paris est la CM la moins altérée disponible dans les collections. Cette météorite nous permet de compléter le panel de type pétrographique (type 1, type 2, type 2.9), mais aussi de tester les outils de minéralogie quantitative et leur modification par de faible degré d'altération. Le deuxième jeu d'échantillons consiste en des météorites de types 3.0 où s'approchant de cet index. Ces météorites sont caractérisées par des de faibles degrés d'altération et de métamorphisme. Afin de sélectionner aux mieux nos échantillons, nous nous sommes basés sur les critères usuels utilisés pour définir le degré de primitivité d'une chondrite.

Les chondrites 3.0 partagent des similarités. Elles sont riches en grains présolaires, leur matrice contient une abondance élevée en silicate amorphe contenant des nano-inclusions de métal et de sulfure de fer, leur matière organique atteste d'un faible degré de maturation et enfin la diffusion du chrome dans l'olivine des chondres n'a été que très limitée (Grossman and Brearley, 2005; Brearley, 2006; Orthous-Daunay et al., 2013; Alexander et al., 2018). Les échantillons utilisés sont Paris, DOM 08006, QUE 99177 et Semarkona [Paris (Marrocchi et al., 2014; Hewins et al., 2014; Vinogradoff et al., 2017) DOM 08006 (Nittler et al., 2018; Davidson et al., 2019) QUE 99177 (Floss and Stadermann, 2009; Abreu and Brearley, 2010; Nguyen et al., 2010) et Semarkona (Alexander et al., 1989; Keller, 1998; Grossman and Brearley, 2005)].

La Figure 1.20 présente la microstructure typique d'une chondrite 3.0 à l'échelle MET. Cette texture est très indicative de faible degré d'altération et d'un faible métamorphisme, car les silicates amorphes sont préservés ici, ainsi que les nano-phases qu'ils contiennent comme les grains de métal ou les sulfures. La porosité est aussi abondante et il n'y a pas d'évidence de phases secondaires. L'altération aqueuse aurait provoqué la cristallisation de phyllosilicate, la mobilisation des sulfures pour former des grains plus larges, le dépôt de carbonates, l'oxydation des grains de métal et la diminution de la porosité due à la précipitation des phases secondaires (Brearley, 2006). De façon similaire, dans le cas d'un épisode de métamorphisme plus intense, les minéraux opaques tels que les grains de métal apparaissent plus larges, la matrice amorphe aurait commencé à recristalliser et la porosité aurait aussi diminué (Huss et al., 2005). Cette micro-texture préservée est donc un fort indicateur de processus secondaires relativement limités.

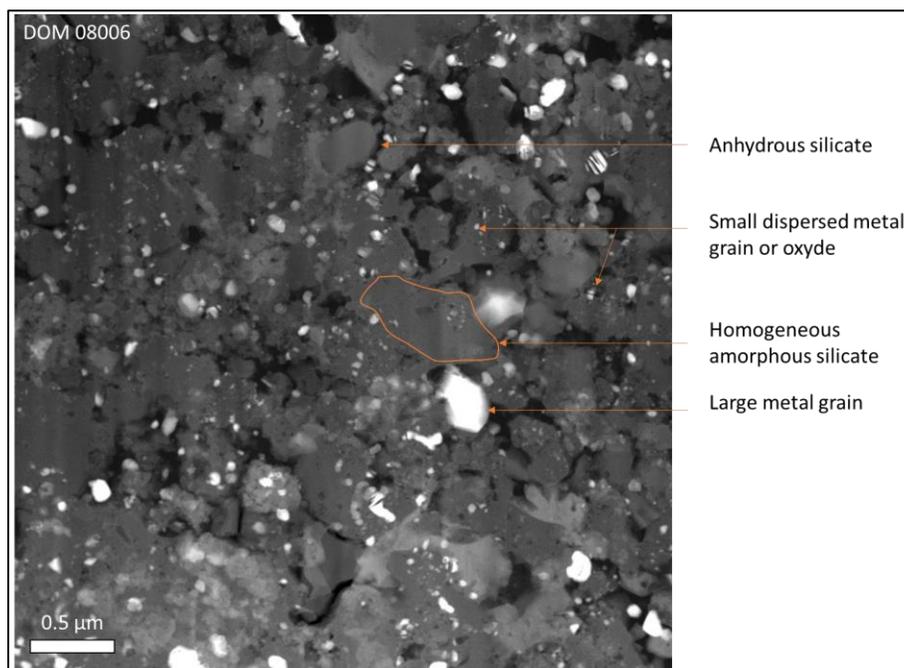


Figure 1.20 : Image HAADF (STEM) de la matrice d'une chondrite 3.0, ici DOM 08006. Ces matrices sont caractérisées par une forte abondance de silicates amorphes dans lequel sont dispersés des grains de métal, des oxydes ou des sulfures de fer nanométriques.

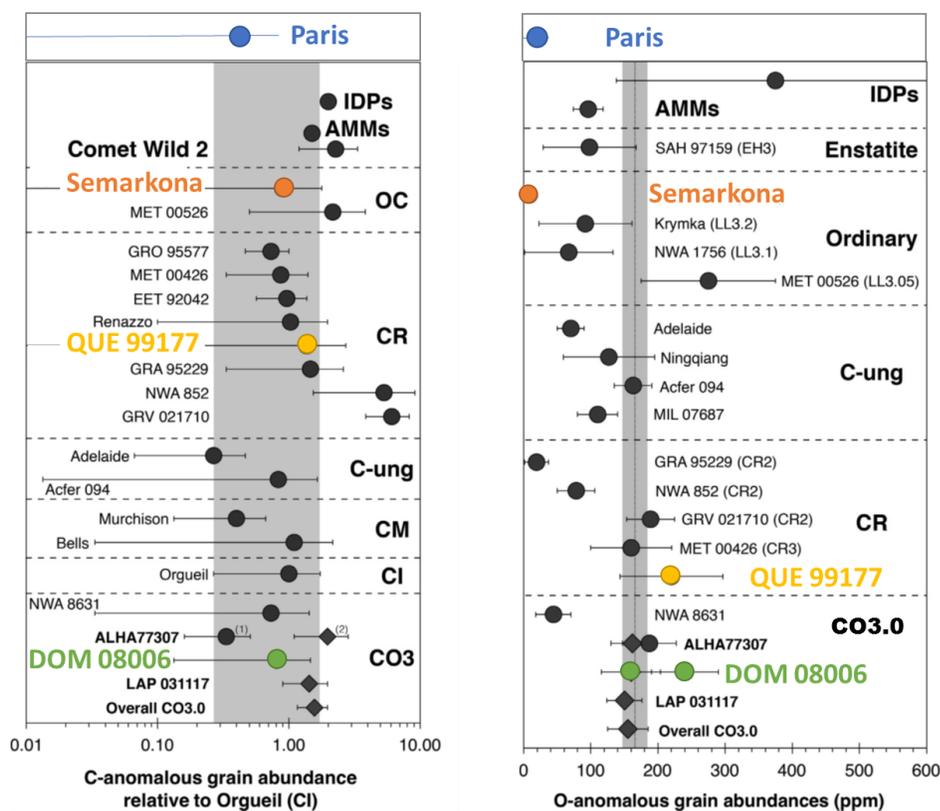


Figure 1.21 : Abondance en grains présolaires dans les quatre météorites sélectionnées. La figure est extraite et modifiée depuis (Haenecour et al., 2018). Les données pour Paris ont été superposées (Verdier-Paoletti et al., 2019). À gauche, les abondances de grains présentant des anomalies-C sont normalisées à Orgueil (Huss et al., 1997). À droite les abondances des grains présentant des anomalies-O (silicates et oxydes) sont données en ppm. L'abondance des oxydes est faible (<10 ppm), les anomalies en O sont donc majoritairement représentées par les silicates présolaires, sensibles à l'altération.

La Figure 1.21 récapitule les abondances en grains présolaires dans différentes météorites. Les grains présentant des anomalies-C ne sont pas sensibles à l'altération et montre des abondances relativement similaires dans toutes les chondrites. Les grains présentant des anomalies en O sont en revanche très sensibles à l'altération et au métamorphisme et nous intéressent grandement pour identifier l'impact de l'altération secondaire et du métamorphisme sur ces météorites. Les chondrites QUE 99177 et DOM 08006 présentent les plus grandes abondances en silicates présolaires (nous négligeons la contribution des oxydes <10 ppm) et confirment que ces météorites n'ont connu que des transformations secondaires limitées. En revanche pour Semarkona et Paris, les abondances en silicates présolaires sont plus faibles, des modifications plus avancées ont donc affectées la matrice de ces deux échantillons. Il est à noter que cette diminution en abondance de silicates présolaires dans Semarkona et Paris est ici rattachée à une altération aqueuse, car d'autres arguments (présenté ci-après) nous permettent de montrer que le métamorphisme thermique a été très limité dans ces météorites. Ces abondances en silicates présolaires diminuent fortement dès les premières étapes de l'altération. Si ces deux échantillons sont plus altérés que QUE 99177 et DOM 08006, la présence de ces silicates présolaires indique que l'altération est restée tout de même limitée en comparaison des chondrites de type 2 par exemple.

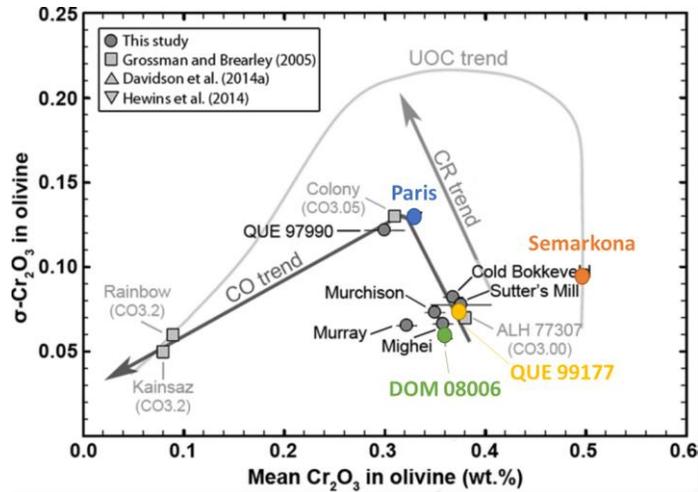


Figure 1.22 : À droite, récapitulatif de la localisation des quatre échantillons primitifs sélectionnés pour cette étude dans le diagramme de (Grossman and Brearley, 2005; Schrader and Davidson, 2017). Les météorites les moins métamorphiques sont situés en bas à droite du graphique.

Les informations provenant de (Grossman and Brearley, 2005; Bonal et al., 2016; Schrader and Davidson, 2017; Quirico et al., 2018) sont synthétisées dans les figures Figure 1.22 et Figure 1.23. La Figure 1.22 montre la concentration en chrome dans les olivines riches en fer des chondres. Cette méthode permet de subdiviser le type pétrologique depuis les types 3.00 jusqu'au type 3.15. Au cours du métamorphisme, le chrome initialement en solution dans les olivines de type II peut commencer à migrer et précipiter à l'extérieur de l'olivine. Cette séparation selon deux phases est terminée lorsque le type 3.2 est atteint. Cette figure nous indique que toutes les météorites sélectionnées sont faiblement métamorphisées. Malgré tout, la météorite de Paris semble avoir été affectée par une température métamorphisée. Malgré tout, la météorite de Paris semble avoir été affectée par une température légèrement plus élevée que les autres chondrites sélectionnées.

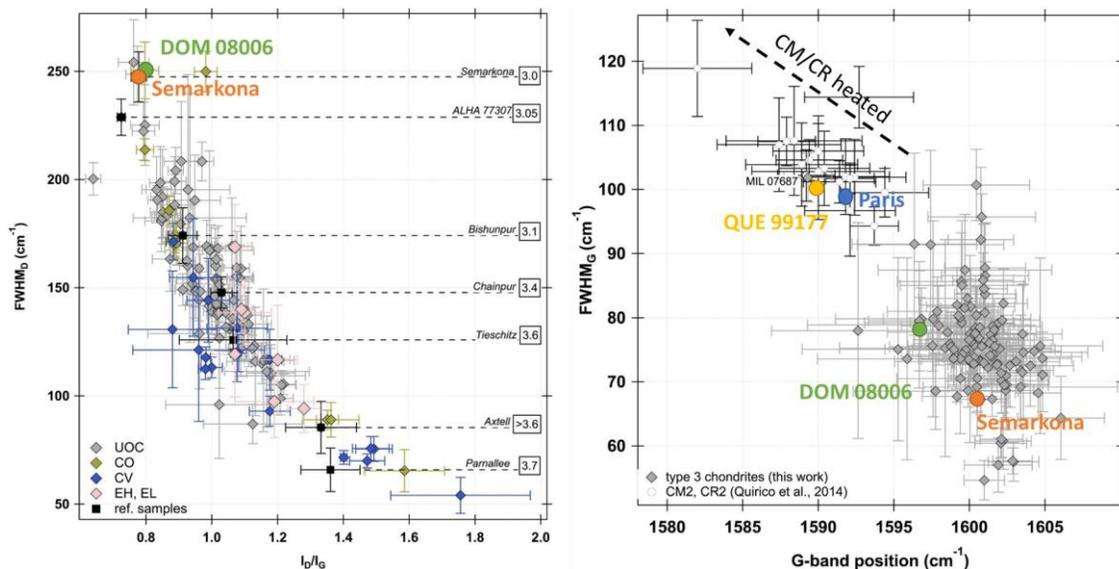


Figure 1.23 : Paramètres des spectres Raman obtenus dans des météorites de type 2 et de type 3. À gauche, les types 3 montrent une corrélation claire en fonction de leur degré de métamorphisme. À gauche les types 2 et les types 3 sont découplés. Paris et QUE 99177 sont au début de la corrélation des météorites de « type 2 » (Quirico et al., 2014; Bonal et al., 2016).

Les données Raman basées sur les bandes G et D du carbone ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) montrent aussi des corrélations en fonction de la température expérimentée par la météorite après son accrétion (Figure 1.23) (Quirico et al., 2014; Bonal et al., 2016). Les échantillons sélectionnés présentent une matière organique primitive et n'ayant connu que peu de maturation. La localisation des météorites dans cette corrélation n'est pas forcément en accord avec les données de la concentration en chrome. Sur la base des données de concentration en chrome et de Raman, les quatre météorites que nous avons sélectionnées sont donc bien parmi les moins transformées. Il faut néanmoins garder à l'esprit que toutes ont vraisemblablement connu de faibles transformations sur leurs corps parents.

Chapitre 2

La microscopie avancée et les techniques complémentaires

*Et bien premièrement quel grand tableau ! Ce qui est excellent ...
Si le tableau était tout petit, il serait **MICROSCOPIQUE** ! Alors il n'y aurait
personne pour voir le dessin, ce qui serait dommage n'est-ce pas ?*

(Mr. Bean - le film le plus catastrophe (1997))

La réalisation d'un microscope électronique a été pour la première fois proposée en 1929 (Stintzing, 1929; Mulvey, 1962). Il ne faudra attendre que peu de temps pour qu'un microscope capable d'imager des objets plus petits encore que le microscope optique fasse son apparition. En 1932, le premier microscope électronique à transmission est construit suivi en 1938 par le premier microscope électronique à balayage. Cette évolution rapide reflète l'engouement des chercheurs vis-à-vis des possibilités qu'offrait une telle technique. Aujourd'hui le microscope électronique est considéré comme un outil de routine dans les laboratoires du monde entier et trouve des champs d'applications dans de nombreuses disciplines. Dans les domaines de la biologie, des sciences des matériaux, de la géologie ou de la micro-électronique, les méthodes analytiques basées sur un faisceau électronique se sont peu à peu développées pour répondre à des besoins quantitatifs à la plus fine échelle. Si le microscope électronique est aujourd'hui considéré comme le « couteau suisse » des méthodes analytiques, tout a pourtant commencé par de l'imagerie.

Cette thèse est orientée sur les aspects analytiques de l'imagerie et des cartographies EDX, le développement d'outils quantitatif fera l'objet d'un chapitre complet de ce manuscrit. La partie détection et quantification au MEB/EPMA et leur transposition au MET sera donc développée en détail ci-après afin d'introduire les spécificités techniques liées à la microscopie quantitative et analytique.

2.1. Principe de base de la microscopie électronique

Dans un microscope électronique, un faisceau d'électrons monocinétique est focalisé sur un échantillon. Les interactions électrons-matière génèrent plusieurs types d'émissions ou modifient les propriétés du faisceau primaire, signaux qui sont captés par différents détecteurs fournissant de multiples informations sur l'échantillon (morphologie, composition chimique, topographie, structure cristalline). En 1924, De Broglie (De Broglie, 1924) fut le premier à théoriser le fait que les électrons pouvaient se comporter comme des ondes et que la longueur d'onde obtenue serait alors bien inférieure à celle des photons dans la lumière visible. Cette découverte fut confirmée expérimentalement peu de temps après par (Davisson and Germer, 1927) et (Thomson and Reid, 1927). En effet théoriquement, la plus petite distance δ qui peut être résolue¹² est définie par le critère de Rayleigh :

$$\delta = \frac{0,61 \lambda}{\mu \sin \beta} \quad (1)$$

avec μ l'index de réfraction du milieu β le demi-angle de collection et λ la longueur d'onde. Ce qu'il faut retenir de cette équation est que la longueur d'onde limite la résolution maximale que l'on peut obtenir (Figure 2.1). Pour une tension de 300 keV au MET on obtient une longueur d'onde de 2 picomètres ($\lambda=1.22/E^{1/2}$) ce qui est bien inférieur à la taille d'un atome¹³. L'utilisation d'un faisceau électronique permet donc en théorie d'obtenir des images de plus haute résolution. Cependant les électrons ne se comportent pas comme les photons et le développement d'outils de focalisation fut nécessaire à la construction des premiers microscopes électroniques. Ces lentilles électromagnétiques ne sont jamais parfaites, et la résolution théorique maximale ne peut être atteinte. Néanmoins certaines corrections des aberrations induites par les lentilles électromagnétiques peuvent être corrigées et ainsi permettre d'atteindre la résolution atomique.

¹² C'est à dire que l'on est capable de séparer deux objets placés à cette distance

¹³ L'utilisation de la lumière visible verte (~500 nm) en revanche donne une résolution maximale de 300 nm. Bien que faible cette distance correspond déjà à environ 1000 diamètres d'atomes.

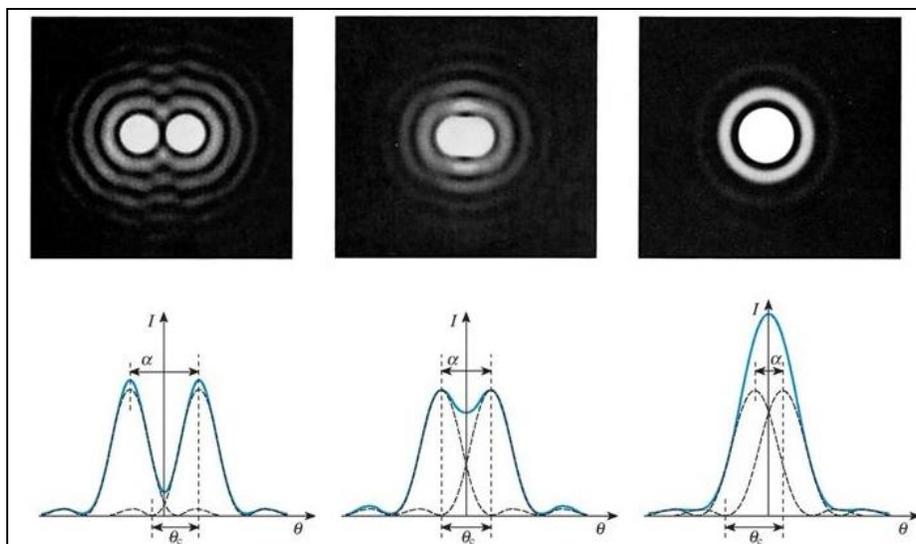


Figure 2.1 : Illustration du critère de Rayleigh. En haut la tâche d'Airy montre que deux objets trop rapprochés peuvent être confondus en un seul si la longueur d'onde est plus grande que leur distance de séparation. En bas illustration du problème de la longueur d'onde : lorsque la distance entre les objets α est inférieure à la longueur d'onde ϑ les deux signaux se superposent.

2.1.1. L'optique électronique du MEB

Pour obtenir un faisceau d'électrons cohérent, les microscopes électroniques à balayage sont constitués d'une colonne optique qui est constituée comme suit (Figure 2.2): Le canon à électrons produit une source stable en intensité (1-40 keV). Les électrons produits passent ensuite dans le reste de la colonne sous vide. Ce vide permet de limiter la dispersion du faisceau électronique en diminuant les interactions avec des éléments extérieurs. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ces bobines électromagnétiques appelées condenseur vont dévier la trajectoire des électrons incidents et permettre de les faire converger en un point. La distance de focalisation peut alors être réglée en changeant le courant de la bobine. Avant d'arriver sur l'échantillon, une série de bobines constituent la partie « objectif » du microscope. Les bobines défectrices vont permettre de dévier le faisceau afin de faire balayer le faisceau sur l'échantillon. La lentille objective va permettre elle aussi de gérer la focalisation sur l'échantillon, mais surtout de sélectionner le grossissement et la projection de l'objet.

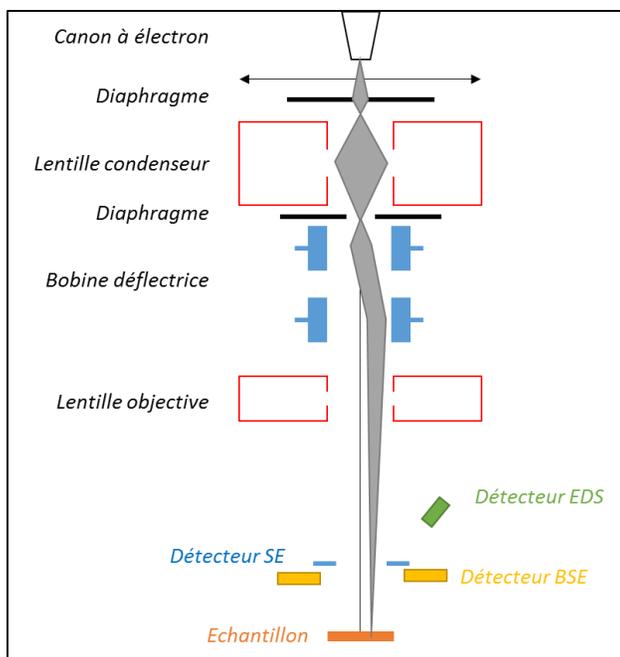


Figure 2.2 : Schéma de la constitution d'un microscope électronique à balayage.

2.1.1.1. Les nouvelles sources FEG

Dans le cas des canons conventionnels (filament tungstène ou source LaB6), l'extraction des électrons est régie par une émission thermo-électronique, c'est-à-dire qu'ils sont émis à partir de la chauffe d'un matériau. Dans le cas des canons à effet de champs (FEG) de type Schottky (utilisé dans nos travaux), la présence d'un champ électrique intense, couplé à la chauffe, permet l'émission par effet tunnel des électrons. La chauffe permet de dépasser la barrière de Fermi (niveau d'énergie nécessaire à l'extraction des électrons). Un fort champ est appliqué pour abaisser ce potentiel et permettre une émission plus intense des électrons. Ces canons engendrent des densités de courant supérieures aux sources conventionnelles, un diamètre du point de focalisation plus petit (~15nm), une brillance (relatif à l'angle solide) plus forte et une distribution en énergie plus contrainte.

Ces sources FEG peuvent être installées sur tous les microscopes électroniques. Malgré tout, si la nouvelle génération de MEB avec de telles sources est de plus en plus répandue, les microsondes électroniques de nouvelle génération tardent à arriver dans les laboratoires.

2.1.2. L'imagerie électronique au MEB

L'imagerie électronique est basée sur la détection de deux types de rayonnement. Il s'agit des électrons rétrodiffusés (BSE, « Back-Scattered Electrons ») et des électrons secondaires (SE, pour « Secondary Electrons »).

- **Imagerie BSE** : Les électrons primaires sont déviés suite à l'interaction avec les noyaux atomiques de l'échantillon et ressortent de l'échantillon. La distribution en énergie de ces électrons est caractérisée par un pic à l'énergie incidente (E_0) et un continuum se répartissant sur des énergies plus faibles liées à de faibles pertes d'énergie ($<E_0$).

- **L'image SE** : Les électrons incidents éjectent des électrons situés sur les couches externes des atomes. Cette interaction est inélastique et les électrons générés ont typiquement une énergie inférieure à 50 eV.

La majorité des images obtenues dans ce travail est basée sur le signal BSE. Ce signal est sensible au numéro atomique moyen et donc à la chimie de l'échantillon. Une forte intensité BSE indique la présence d'atomes avec une section efficace d'interaction élevée, donc de fort numéro atomique. À l'inverse dans les échantillons de faible Z, les sections efficaces sont plus petites. Cette différence de coefficient de rétrodiffusion (nombre d'électrons rétrodiffusés/nombre d'électrons incidents) permet d'obtenir des images en contraste chimique. Les grains de métal dans les météorites riches en fer et en nickel (Z moyen élevé) apparaîtront clairs sur les images BSE tandis que les olivines magnésiennes (Z moyen plus faible) apparaîtront plus sombres.

Les électrons secondaires peu énergétiques proviennent de la première dizaine de nanomètres (profondeur moyenne d'échappement). Le contraste est donc majoritairement contrôlé par la surface du matériau. Leur utilisation nous permettra d'imager l'état de surface de nos échantillons et d'éviter les artefacts lors de l'analyse par EDX.

2.2. La micro-analyse par rayon X

L'ionisation des atomes est à l'origine d'une émission de photons X. Ceci se produit lorsqu'un électron d'une couche interne est arraché par un électron incident. L'atome retrouve alors son état énergétique fondamental par la migration d'un électron des couches externes vers les couches internes de l'atome, ce qui est associé à l'émission d'un photon X dont l'énergie dépend à la fois de l'atome et de la couche électronique concernés (Figure 2.3).

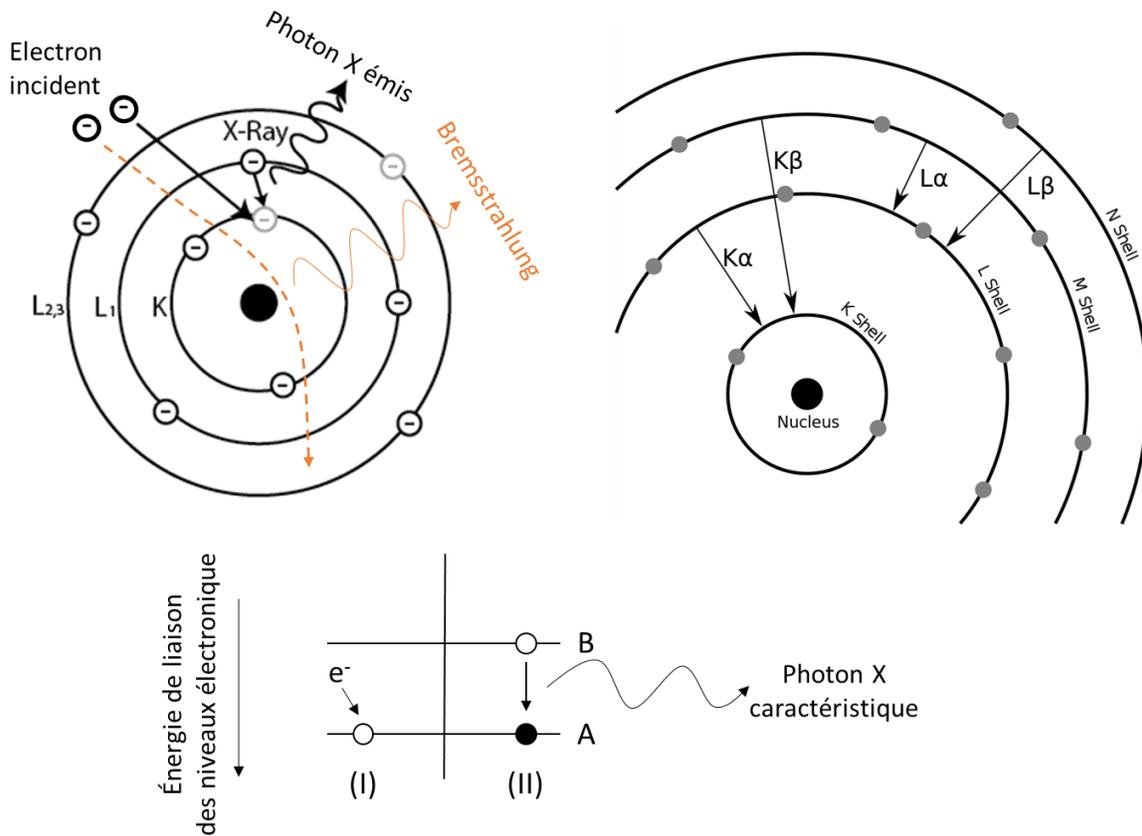


Figure 2.3 : Le schéma de gauche illustre la formation d'un trou électronique dans une couche interne d'un atome, suivi d'une cascade d'électrons en provenance des couches périphériques et de l'émission d'un photon X. L'illustration de droite montre les possibilités de désexcitation, chacune étant associée à l'émission d'un rayon X caractéristique. En bas, la vue schématique des niveaux d'énergies discrets pour le cas d'un atome isolé.

2.2.1. Les différents rayonnements

2.2.1.1. Le rayonnement de freinage

Les électrons incidents peuvent être déviés lorsqu'ils passent à proximité d'un noyau atomique. Ils subissent l'attraction coulombienne de ce noyau (Figure 2.3). Cette interaction est appelée rayonnement de freinage (ou Bremsstrahlung). Les électrons déviés vont transférer une partie de leur énergie au milieu environnant sous forme d'une émission électromagnétique, c'est-à-dire d'un photon. Comme les trajectoires des électrons sont aléatoires dans l'échantillon ceux-ci vont passer plus ou moins proches des noyaux atomiques, générant alors une émission aléatoire et continue en énergie. L'intensité du rayonnement de freinage dépend donc de la section efficace d'interaction des atomes présents dans le milieu (et donc du numéro atomique moyen Z). Cette dépendance en énergie de l'intensité du rayonnement de freinage a été formalisée par (Kramers, 1923) :

$$I_{Br} = K Z \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \quad (2)$$

où K est une constante dépendant des paramètres du microscope, Z est le numéro atomique moyen, E_0 est l'énergie du faisceau incident et E_v est l'énergie du rayonnement émis. Le rayonnement de freinage

représente une émission faible en comparaison des pics caractéristiques, mais est visible sur l'ensemble du spectre.

2.2.1.2. Les pics caractéristiques

Si l'électron incident a une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation, il provoque une lacune au sein d'une couche électronique interne d'un atome. Ces états instables (état (II) dans le schéma de la Figure 2.3.) ont une énergie supérieure à l'état fondamental (état (I)). L'atome va chercher à retourner à son état fondamental plus stable. La transition d'un électron d'une sous-couche B vers une sous-couche A va être accompagnée d'une émission d'un photon X. L'énergie émise sera caractéristique de l'atome et de la transition électronique associée (autrement dit de la sous-couche). C'est le comptage (et l'accumulation) de ces photons d'énergie discrète qui produira les pics caractéristiques des spectres X.

Les pics caractéristiques obtenus pour un seul et même élément (K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} etc.) correspondent aux différents sauts possibles entre les différentes couches (Figure 2.3 et Figure 2.4). Ces rayonnements X peuvent être détectés et analysés selon leurs énergies (EDX : pour energy dispersive Xray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDS pour wavelenght dispersive spectroscopy), chacune ayant des avantages et inconvénients.

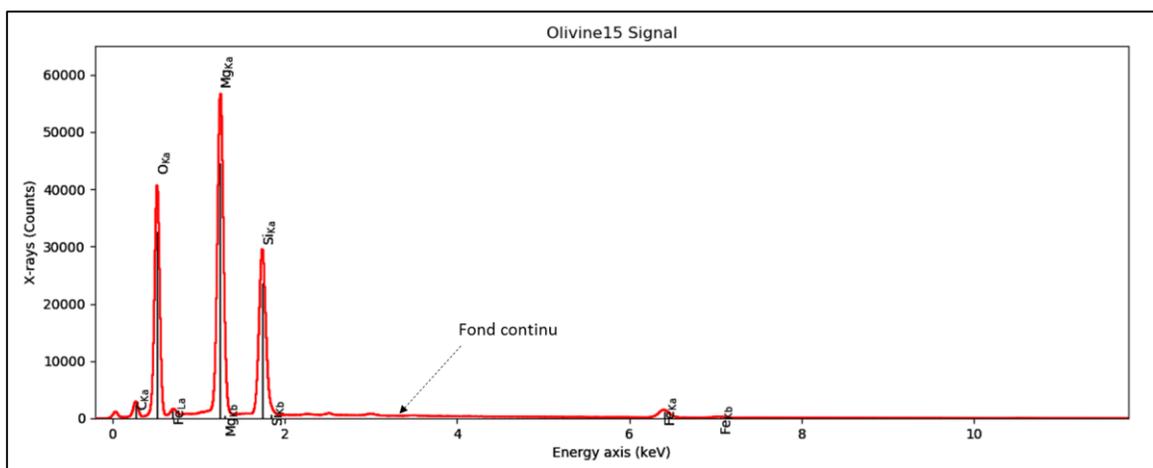


Figure 2.4 : Spectre des émissions X obtenu par dispersion d'énergie sur un échantillon d'olivine avec un faisceau incident de 15 keV.

2.2.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie en dispersion d'énergie de rayon X (EDX)

Dans les microscopes électroniques à balayage, la méthode communément utilisée pour analyser le rayonnement X émis par l'échantillon est la spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (cf. Figure 2.4). Les rayonnements X arrivent dans un détecteur (cf. section 2.2.2.1) placé au-dessus de l'échantillon selon un angle de collection défini. Les énergies des RX incidents sont mesurées puis classées dans un analyseur multicanal pour former le spectre (Figure 2.4). Tous les éléments sont mesurés en même temps.

La spectroscopie EDX permet donc une analyse rapide, mais sa résolution spectrale est limitée. L'utilisation de l'EDX pour une quantification chimique des éléments est possible, mais complexe. Nous verrons que la microsonde offre des analyses en compositions chimiques plus précises, mais nécessitant des temps

d'analyse plus longs (une trentaine de secondes au MEB contre quelques minutes pour un spectre avec un bon S/B à la microsonde dans des conditions normales d'utilisations (15-20 Kev et 1-2 nA)) et des détecteurs plus complexes.

2.2.2.1. Les détecteurs SDD

Parallèlement au développement des sources FEG, les détecteurs EDX SDD (Silicon Drift Detector) se sont peu à peu développés remplaçant les diodes Si(Li). Ces détecteurs sont constitués d'un collimateur, d'une fenêtre, d'un semi-conducteur, d'un pré-amplificateur et d'un système de refroidissement (Figure 2.5). Le collimateur joue le rôle d'un diaphragme et permet de collecter les rayons X en provenance directe de l'échantillon et de limiter les rayonnements X du reste de la chambre. La fenêtre est utilisée pour laisser passer un maximum de photon X tout en permettant de maintenir un niveau de vide élevé dans le détecteur. Ces détecteurs possèdent la particularité de travailler à des pressions quasi ambiantes et donc ne nécessitent que de fines fenêtres de polymère pour séparer la chambre du détecteur. Cette fenêtre engendre malgré tout une absorption, en particulier aux basses énergies, qui peut être difficile à estimer.

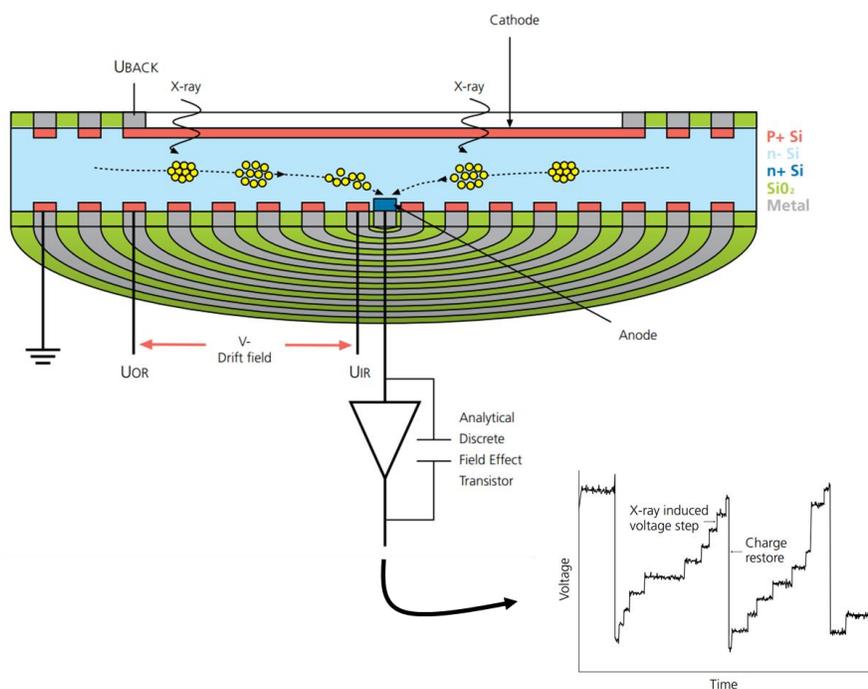


Figure 2.5 : Schéma d'un détecteur SDD. Crédit : SDD explained Oxford®

Un modèle d'absorption sera proposé dans le Chapitre 3. Le semi-conducteur convertit les rayons X en électrons en quantité proportionnelle à l'énergie du photon incident. Cette conversion est due à la création de paires électrons-trous dans un matériau semi-conducteur. Un champ appliqué permet de collecter les charges qui sont ensuite converties en un signal électronique par le préamplificateur.

Les transistors à effet de champ (FET), placé avant le préamplificateur, ont la capacité de se décharger spontanément ce qui permet d'éviter la saturation de l'amplificateur et améliore le bruit de fond lié au détecteur. Les charges libérées après l'amplificateur apparaissent comme des marches d'énergie discrète cumulées au cours du temps. Chaque marche correspond à un photon X. L'analyseur multicanal permet de compter les coups dans les différents canaux d'énergies pour former un spectre.

Les progrès récents de ces détecteurs de dernière génération offrent d'excellentes résolutions en énergie (130 eV au pic $K\alpha$ du Manganèse), des taux de comptage élevés (50 000 coups par seconde dans des conditions normales d'utilisation ~ 1 nA), mais aussi de grandes zones actives comme c'est le cas du X-Maxⁿ utilisé dans ce manuscrit qui permet de collecter de grandes quantités de données sur des périodes plus courtes.

2.2.2.2. Les cartographies EDX obtenues

Lors de la réalisation de cartographie chimique, un spectre EDX est enregistré à chaque pixel balayé par le faisceau électronique (souvent ces spectres sont cumulés par plusieurs passages). Une carte hyperspectrale est donc enregistrée, comportant l'information spatiale et chimique (en nombre de coups). Pour construire les images chimiques, le pic principal d'un élément est intégré en chaque pixel (Figure 2.6). Ces cartographies élémentaires peuvent être combinées afin de faire ressortir les phases de composition différentes présentes dans l'échantillon.

L'apparition des sources FEG et des détecteurs SDD avec une grande surface de collecte permet d'obtenir des cartographies X à plus haute résolution spatiale tout en analysant des surfaces assez larges pour être représentatif de l'échantillon. Le signal sur bruit dépend à la fois de l'intensité du faisceau incident, du temps de pose par pixel et du nombre de passages effectués. Des spectres avec des signal/bruit importants peuvent être obtenus plus rapidement ainsi qu'une meilleure résolution sur les pics à basse énergie.

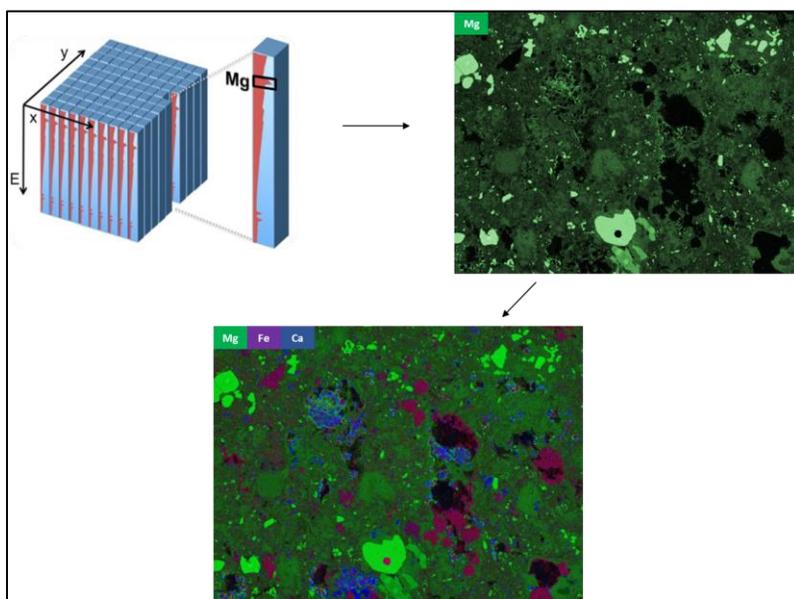


Figure 2.6 : Schéma illustrant l'obtention d'une carte élémentaire à partir de l'intégration du pic du Mg puis du Fe et Ca pour la visualisation des phases présentes.

2.2.3. La microsonde électronique (EPMA) et la spectroscopie en dispersion de longueur d'onde

Pour mesurer une composition chimique, une autre méthode utilisant un faisceau électronique est la spectrométrie en dispersion de longueur d'onde (WDS¹⁴ en anglais). Une fois le rayonnement X émis par

¹⁴ Pour Wavelength dispersion spectroscopy

l'échantillon, un cristal va permettre de sélectionner une gamme de longueurs d'onde restreinte¹⁵ (correspondant à quelques eV). Son rôle est de séparer les différents rayonnements X caractéristiques du spectre émis par l'échantillon sous le bombardement électronique. Cette sélection fournit une bien meilleure résolution spectrale que l'EDS. L'analyse est en revanche plus longue et une idée préalable de la composition est nécessaire. En effet, le cristal est positionné à une distance et un angle fixe et ne mesure qu'un élément à la fois. Il est donc nécessaire de déplacer le cristal pour chaque élément mesuré. Pour diminuer le temps d'analyse, les microsondes électroniques sont souvent équipées de plusieurs colonnes de diffraction (pouvant aller jusqu'à 6 colonnes) permettant l'analyse simultanée de plusieurs éléments. La microsonde électronique fonctionne sur le même principe que MEB, mais puisque les chaînes de mesures occupent un volume plus important autour de la colonne, les microsondes sont dédiées à la microanalyse et ne sont que très rarement couplées avec d'autres détecteurs (EBSD¹⁶, cathodoluminescence, etc.).

Le détecteur X, est un compteur proportionnel à flux gazeux. Il est constitué d'une chambre remplie d'un gaz rare (le plus souvent argon) qui va être ionisé par l'arrivée des photons X. L'électron secondaire produit lors de cette interaction va se propager vers l'anode et entraîner d'autres ionisations (secondaires). Le nombre d'ionisations secondaires est proportionnel à l'énergie du photon incident. Ces électrons vont ensuite être amplifiés avant d'arriver dans un analyseur monocanal.

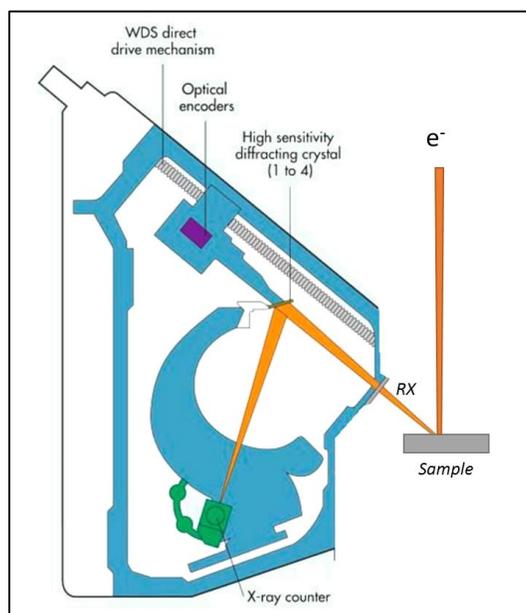


Figure 2.7 : illustration schématique d'un détecteur WDS à la microsonde. Crédit : modifié depuis Cameca.

2.2.4. La micro-analyse quantitative

La micro-analyse quantitative consiste à convertir les intensités des pics intégrés en une concentration. Cette méthode de quantification est en constante évolution depuis qu'elle a été formalisée

¹⁵ La relation de Bragg permet de connaître l'angle de diffraction pour une longueur d'onde donnée

¹⁶ Electron BackScattered Diffraction : technique permettant d'analyser les propriétés structurales de la matière (i.e. orientation cristalline, identification de la structure, etc.)

pour la première fois par Raymond Castain dans les années 60, mais le principe reste relativement similaire.

2.2.4.1. Les intensités engendrées

L'intensité d'un pic dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon, de l'intensité du courant d'électrons incidents, de la section efficace d'ionisation de l'élément, et de la probabilité d'émission du niveau considéré ($K\alpha$, $K\beta$, etc.). Ces paramètres peuvent être formulés mathématiquement et permettent de modéliser des spectres qui s'approchent des spectres réels. Pour obtenir la concentration, il convient d'intégrer l'intensité des différents pics et de soustraire le fond continu. Cependant, il est également nécessaire d'appliquer ensuite des facteurs correctifs correspondants aux phénomènes physiques non entièrement décrits par la théorie. Ces facteurs correctifs expliquent les variations existantes entre un spectre modélisé sans correction et un spectre réel.

2.2.4.2. La correction d'absorption

Les photons X ne sont pas tous émis à la même profondeur. Certains proviennent de la surface tandis que d'autres proviennent de régions plus profondes. Cette distribution en profondeur dépend de la densité de l'échantillon, c'est pourquoi on parle d'une distance pondérée par la masse et que le coefficient d'absorption associé sera massique (Figure 2.8).

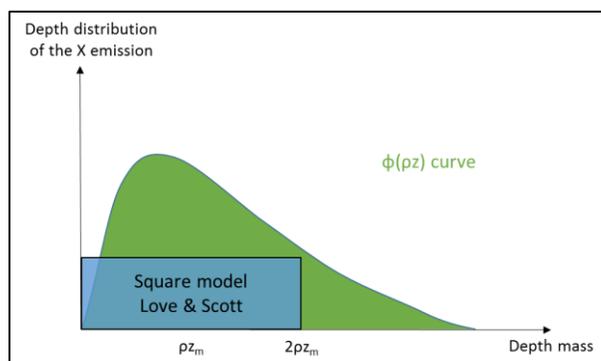


Figure 2.8 : Schéma de la distribution des émissions X en fonction de la profondeur massique (pz). La forme simplifiée obtenue par le modèle de Love & Scott est superposée à une courbe plus réaliste (D A Sewell et al., 1985).

Cette distribution en profondeur est difficile à modéliser. Des simulations Monte-Carlo itératives sont utilisées pour l'obtenir. L'utilisation de modèles simplifiés, comme celui de de Love & Scott (D A Sewell et al., 1985) permettent d'approximer la profondeur moyenne de cette émission, c'est l'approche qui sera utilisée dans ce manuscrit. Une fois émis, les photons X doivent traverser l'échantillon pour arriver au détecteur (Figure 2.9). Au cours de ce trajet, une partie des photons X émis seront réabsorbés. Cette absorption suit la loi de Beer-Lambert.

$$I = I_0 \exp^{-\mu x}$$

où I_0 est l'intensité générée, I est l'intensité émergente de l'échantillon après la traversée d'une épaisseur x et μ le coefficient d'absorption. L'absorption est d'autant plus importante aux basses énergies et dépend de la distance parcourue dans l'échantillon, de la densité du milieu, mais aussi des éléments présents. Les X émis des éléments légers, comme l'oxygène ou le carbone, sont beaucoup réabsorbés tandis que les éléments lourds comme le fer et le nickel sont particulièrement absorbants. Il faut donc prendre en

compte ces effets pour quantifier une composition. Malheureusement, les coefficients d'absorption à basse énergie sont mal contraints et les incertitudes plus grandes pour la quantification des éléments légers.

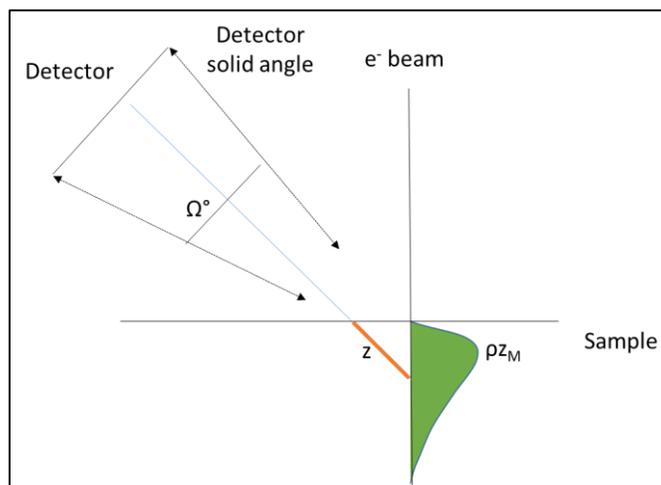


Figure 2.9 : Schéma représentant la distance d'absorption dans l'échantillon et l'angle solide de collection du détecteur.

2.2.4.3. Les autres facteurs de corrections

Tous les électrons incidents ne vont pas ioniser la cible, une partie est perdue par rétrodiffusion et diminue le nombre d'émissions X. La fluorescence X « secondaire » doit elle aussi être prise en compte. Elle correspond à l'excitation d'un atome par le premier rayonnement X émis et à l'émission d'un photon X secondaire. Ce processus modifie les intensités relatives des pics. Enfin l'absorption dans le détecteur influe sur le spectre final résultant.

2.2.4.4. Les k-facteurs

Une fois ces facteurs de corrections appliqués, l'intensité relative des pics est alors corrigée. Il s'agit alors de passer d'une intensité (toujours relative) apparente mesurée à une concentration en volume des différents éléments. L'utilisation de standards proches en composition et en densité permet de passer de l'un à l'autre. Le facteur de correction appliqué est alors appelé « k-facteur » :

$$\frac{C_A^{Ech}}{C_A^{Std}} = k_A \frac{I_A^{Ech}}{I_A^{Std}} \quad (3)$$

Ce principe de k-facteurs et de correction d'absorption peuvent être appliqués aux mesures EDX et WDS. Ces k-facteurs incluent la sensibilité variable du détecteur à différentes énergies, les différentiels de section efficace d'ionisation et d'émission X et aussi les différentiels d'ionisation des atomes. La détermination de ces k-facteurs à la microsonde a été effectuée sur une série de standards offerte par le Smithsonian et sera récapitulée dans l'article du chapitre 3 tandis que la détermination des k-facteurs pour la MET sera détaillée dans la section 2.3.3.

2.2.4.5. Le volume d'interaction

Les signaux utilisés pour l'imagerie et pour la cartographie X ne correspondent pas aux mêmes poires d'interaction (Figure 2.10). Les électrons secondaires proviennent d'une profondeur inférieure à la centaine de nanomètres (à 10-15 keV sur des échantillons de densité moyenne $\sim 3 \text{ g/cm}^3$). Les électrons rétrodiffusés ont une plus grande probabilité d'être détectés même lorsqu'ils proviennent d'une plus grande profondeur ($\sim 0,5 \mu\text{m}$). À énergie équivalente, le parcours des photons X est supérieur à celui des électrons. Il en résulte que l'épaisseur d'émission des photons X est contrôlée par le parcours des électrons incidents. Les photons X détectés proviennent de poires d'interactions entre 1 – 5 μm de profondeur selon la densité de l'échantillon étudié.

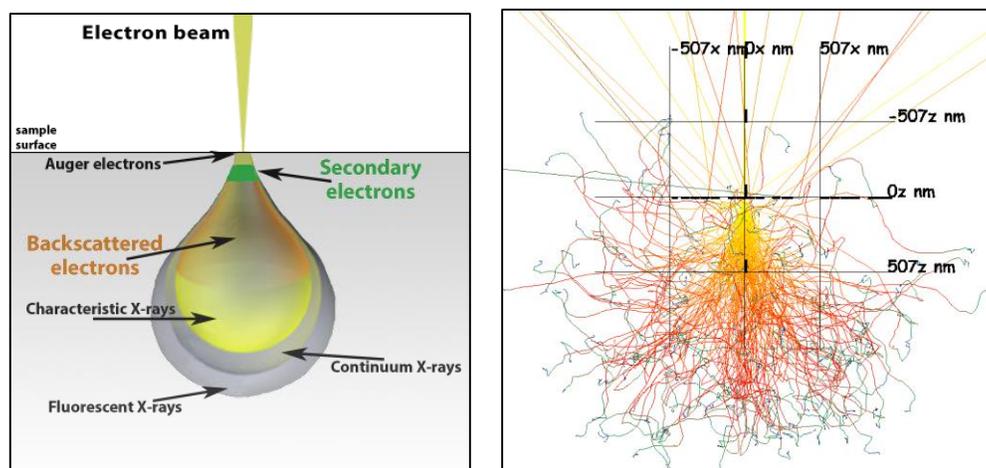


Figure 2.10 : À gauche ; schéma représentant la profondeur de provenance des différents rayonnements quantifiés. À droite ; Modélisation Monte-Carlo montrant les distributions aléatoires des électrons dans une cible de quartz (densité 2.62 g/cm^3).

2.3. Le microscope électronique à transmission (MET)

La faible épaisseur de l'échantillon (typiquement 100 nm) permet d'étudier les électrons ayant traversé la matière après avoir interagi avec elle. Si le MEB permet de résoudre des grains d'une dizaine de nanomètres, le MET permet d'atteindre la résolution atomique.

2.3.1. Principe du microscope électronique en transmission

- **Illumination** : Celle-ci comprend un canon à électrons, qui peut être de différents types (source FEG, pointe LaB6, filament tungstène). À la sortie de la source, certains microscopes disposent d'un monochromateur qui permet de filtrer en énergie les électrons incidents (mais aussi de gérer l'intensité du faisceau). Les électrons vont passer au travers de deux ou trois lentilles condenseurs en fonction du microscope. Les lentilles C1 et C2 permettent de focaliser le faisceau et les diaphragmes d'éliminer les électrons hors axe optique pour obtenir un faisceau plus cohérent. Ces condenseurs vont aussi permettre de gérer la convergence du faisceau arrivant sur l'échantillon. La lentille C3 permet un réglage simple de l'angle de convergence sur l'échantillon.
- **Image et cliché de diffraction** : L'image et les clichés de diffraction sont obtenus grâce à la lentille objective. L'image se forme dans le plan image et le cliché de diffraction dans le plan focal. Les diaphragmes objectifs et de sélection d'aire permettront respectivement de venir sélectionner le faisceau d'électrons transmis dans le plan focal ou de sélectionner une aire de diffraction dans le plan focal.
- **La partie projection** : constituée de deux lentilles, cette partie permet de gérer le grossissement, et de projeter l'image sur l'écran et/ou la caméra CCD.

Les électrons permettent d'accéder à des longueurs d'onde plus faibles et donc d'améliorer la résolution. Néanmoins les aberrations des lentilles électromagnétiques limitent encore l'accès à la résolution ultime. Le développement de sources et de systèmes optiques suffisamment performant pour obtenir un faisceau d'un diamètre égal à cette résolution et non déformé a été la motivation principale dès ces 30 dernières années. Aujourd'hui les sources froides à effet de champs produisent des faisceaux extrêmement fins et suffisamment intenses. Le problème réside donc dans les aberrations sphériques inhérentes aux lentilles électromagnétiques. Les travaux actuels consistent à corriger de ces aberrations à l'aide de logiciels déformant le faisceau après avoir analysé sa forme afin de le rendre spatialement cohérent. L'amélioration de cette résolution pour obtenir des images à l'échelle atomique nécessite néanmoins des systèmes optiques complexes (e.g. Figure 2.11).

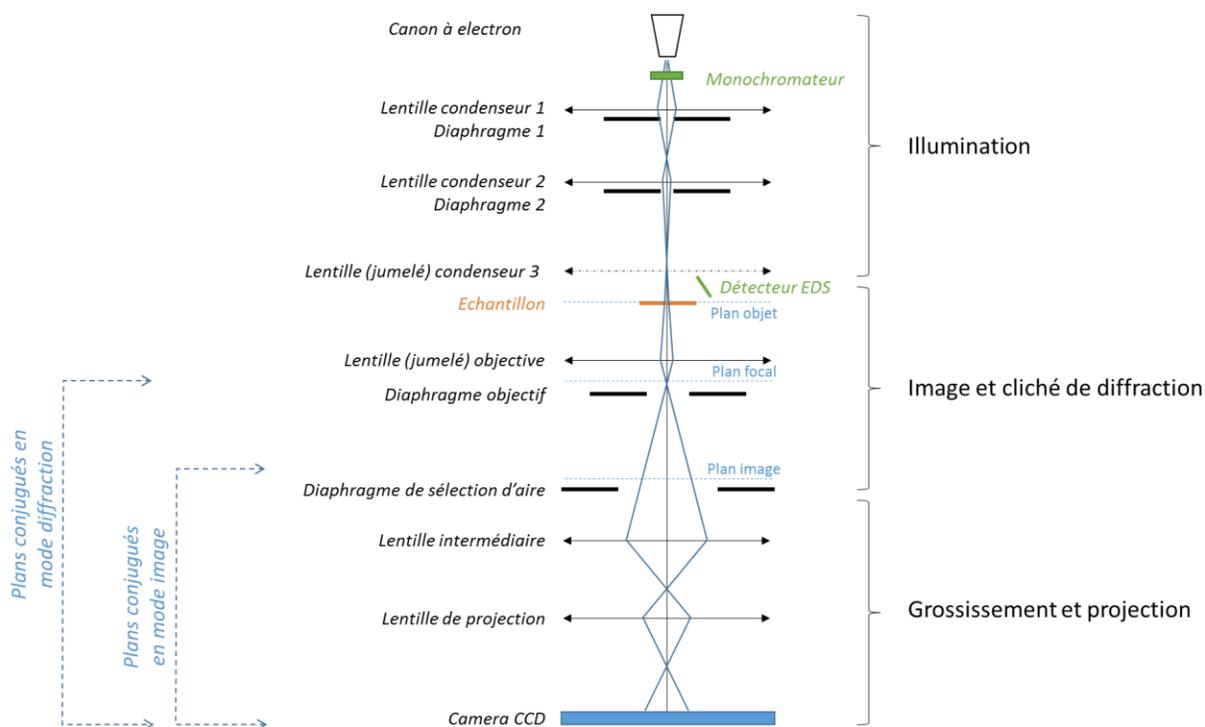


Figure 2.11 : Schéma simplifié d'un microscope électronique en transmission. Les deux modes imagerie et diffraction sont illustrés par les plans conjugués utilisés. Ici le trajet des électrons présenté correspond à un mode image.

2.3.2. L'imagerie

2.3.2.1. L'imagerie conventionnelle

L'imagerie conventionnelle utilise les électrons ayant traversé la matière en condition de faisceau parallèle. La zone de l'échantillon à imager est illuminée de façon homogène. Deux types de contrastes peuvent être obtenus¹⁷.

- **Le contraste masse-épaisseur** : Il dépend de la densité et de l'épaisseur de l'échantillon. À épaisseur constante, une forte densité entrainera une forte diffusion des électrons. Autrement dit, une plus faible quantité d'électrons incidents sera transmise à la caméra sans être diffusée. La brillance sera faible.
- **Le contraste de diffraction** : Les échantillons cristallins diffractent les électrons selon des angles caractéristiques (relation de Bragg). Lorsque le cristal (ou localement un défaut) est bien orienté dans le microscope, un contraste peut être mis en évidence en utilisant le diaphragme du plan focal du microscope. Par exemple, en sélectionnant la tache transmise, les rayons diffractés sont arrêtés par ce diaphragme. Les zones de l'échantillon en conditions de diffraction apparaissent alors sombres tandis que les zones hors contraste de Bragg ou non cristallines seront plus intenses. Ce contraste est très utile pour identifier la présence de phases cristallines ou des défauts intracristallins.

¹⁷ L'imagerie conventionnelle étant peu utilisé dans cette thèse, seule les images en champs claire sont considérées ici.

2.3.2.2. Le mode STEM et l'imagerie HAADF

Le mode STEM utilise un faisceau convergent qui balaie l'échantillon et signifie « Scanning Transmission Electron Microscopy ». Le principe de détection est proche de celui du MEB (pas de caméra, mais des détecteurs). C'est aussi grâce à ce balayage que des cartographies chimiques hyperspectrales par EDX sont acquises (en récupérant le signal X émis en chaque pixel).

En mode STEM, le signal transmis (BF pour Bright Field) est sélectionné en captant le faisceau central tandis que le signal diffusé (ADF) est récupéré par un détecteur annulaire (Figure 2.12). Ce détecteur récupère l'ensemble des faisceaux diffractés. L'imagerie HAADF (High Angle Annular Dark Field) est le type d'imagerie qui a été le plus utilisé au cours de ce travail, elle permet d'obtenir un contraste suffisant pour travailler sur des images hautes résolutions (atomique). Le détecteur HAADF collecte les électrons ayant été diffusés élastiquement aux hauts angles dans l'échantillon et s'affranchit ainsi d'une grande partie du contraste de diffraction et avoir une image dominée par un contraste de numéro atomique (Figure 2.12).

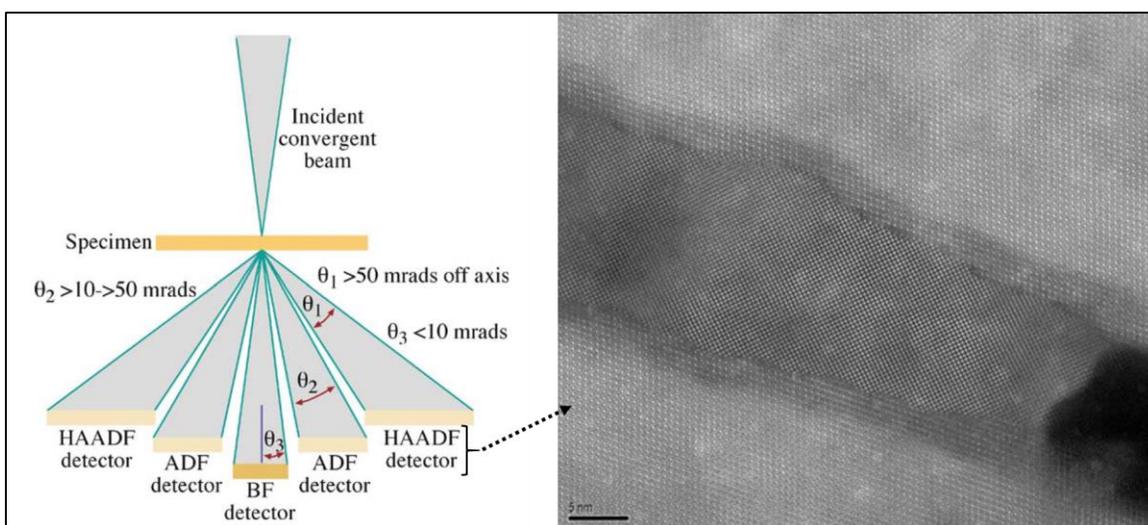


Figure 2.12 : À gauche ; schéma représentant les différents détecteurs utilisés en mode STEM. Crédit : William & Carter 2009. À droite ; image haute résolution en HAADF d'une lamelle de TiO_2 est incluse dans une magnétite (météorite martienne NWA7533). La différence de numéro atomique moyen et structural permet de différencier les deux composants. Crédit : Maya Marinova

2.3.3. La nanoanalyse par rayon X

Le mode STEM permet d'analyser chimiquement les échantillons par EDX comme au MEB. Les mêmes interactions se produisent dans l'échantillon, mais les spécificités liées à la technique employée vont modifier l'utilisation et le traitement des données obtenues.

2.3.3.1. Les spécificités de l'EDX au MET

L'une des spécificités majeures du MET est que le volume d'interaction est beaucoup plus faible (pour donner un ordre de grandeur, $10^{-3} \mu\text{m}^3$ contre $5 \mu\text{m}^3$ au MEB Figure 2.13). Le volume d'interaction réduit entraîne un rendement d'émission X plus faible et engendre des temps d'analyse plus longs.

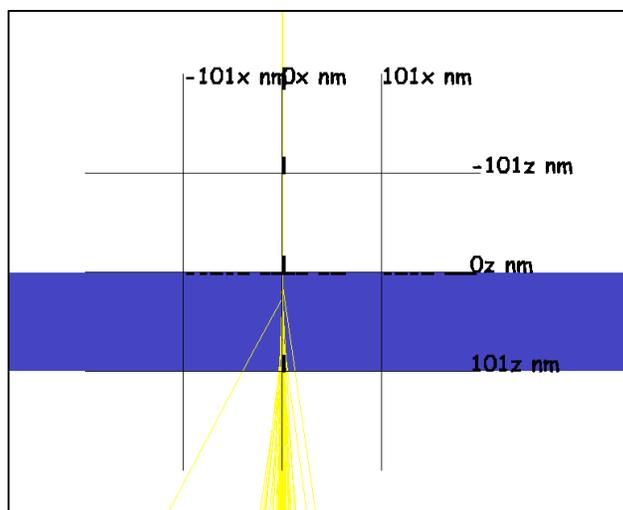


Figure 2.13 : Simulation Monte-Carlo illustrant la faible diffusion des électrons dans le volume analysé d'un quartz ($\rho=2.62 \text{ g/cm}^3$) au MET.

La géométrie du couple échantillon/détecteur est plus complexe au MET. Au MEB le trajet entre l'échantillon et le détecteur n'est que rarement ombragé, ce n'est pas le cas au MET, où la grille de cuivre supportant l'échantillon peut se situer entre le lieu d'émission et la fenêtre du détecteur. Dans un MET conventionnel il est donc nécessaire d'incliner l'échantillon de $\sim 15^\circ$ pour augmenter l'angle solide de collection (Figure 2.14). Dans un système à quatre détecteurs, ceci n'est pas nécessaire. Néanmoins certains détecteurs reçoivent moins de photons à cause de l'ombrage.

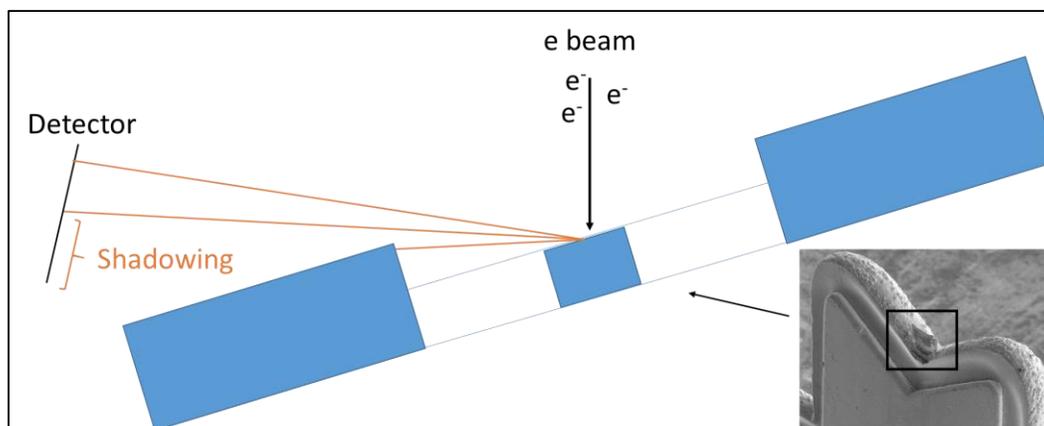


Figure 2.14 : Illustration du phénomène d'ombrage au MET-EDX.

2.3.3.2. L'analyse chimique quantitative au MET

Les principes de quantification sont très proches de ceux du MEB. Ces deux quantifications requièrent un bon signal sur bruit, une bonne déconvolution des pics et des paramètres correctifs adaptés. Néanmoins, la faible épaisseur de l'échantillon au MET va aussi limiter la longueur du trajet des photons X (quelques dizaines de nanomètres comparées à plusieurs microns à la microsonde) sur lequel la réabsorption peut avoir lieu. Cette plus faible distance va limiter la réabsorption ainsi que la fluorescence et donc générer des spectres plus faciles à quantifier.

La méthode de Cliff-Lorimer est basée sur l'idée que l'équation de Castaing (e.g. eq.3) peut être réécrite comme un rapport entre deux éléments (a et b) et non plus un rapport standard-échantillon (Williams and Carter, 1996; Watanabe and Williams, 2006).

$$\frac{C_a}{C_b} = kab \frac{I_a}{I_b} \quad \text{et} \quad C_a + C_b + C_c = 100\% \quad (4)$$

Les rapports de concentrations des deux éléments peuvent être alors reliés aux rapports des intensités des pics pondérés par un k-facteur (dans le cas d'une absorption négligeable). Pour obtenir des concentrations absolues, il suffit de considérer que la somme de ces concentrations est égale à 100%.

En réalité, l'absorption dans l'échantillon n'est pas négligeable pour les éléments légers, notamment pour l'oxygène (520 eV). Afin d'obtenir des k-facteurs précis, ceux-ci doivent être estimés en l'absence de ces phénomènes de réabsorption qui modifie les rapports de pics.

$$\frac{C_a}{C_b} = kab * abs \frac{I_a}{I_b} \quad \text{D'où :} \quad kab = \frac{\frac{C_a}{C_b}}{abs * \frac{I_a}{I_b}}$$

On cherche à obtenir les k-facteur pour des coefficients d'absorption égaux à 1, autrement dit à épaisseur nul. Pour cela des standards amincis en biseaux (par faisceau ionique) sont analysés en EDX. Plusieurs mesures avec des épaisseurs variables sur les standards sont réalisées comme illustré par la Figure 2.15. Les mesures d'épaisseurs sont obtenues par spectroscopie EELS¹⁸ et correspondent au rapport entre la partie du spectre ayant perdu de l'énergie par diffusion dans l'échantillon et le pic de non-perte d'énergie. Plus l'échantillon est épais plus ce rapport τ/λ sera grand avec t l'épaisseur de l'échantillon et λ le libre parcours moyen dans l'échantillon. L'extrapolation à épaisseur nulle de ces rapports permet de déterminer les k-facteurs.

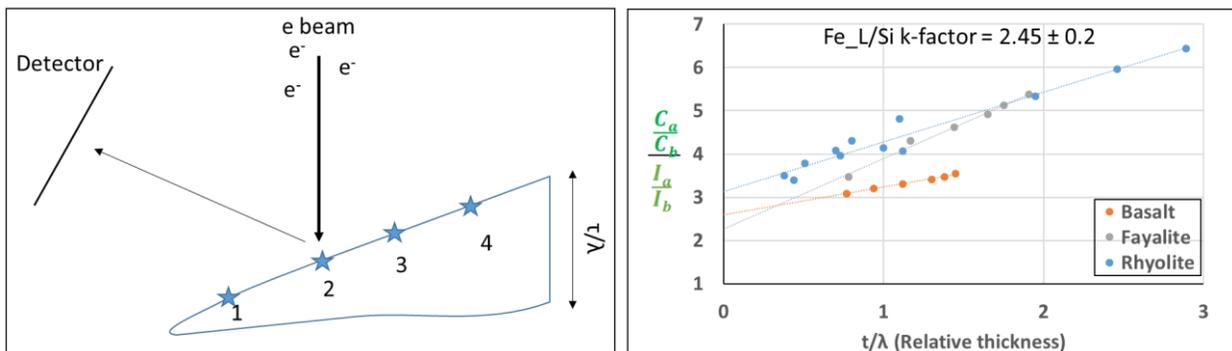


Figure 2.15 : Schéma de la détermination des k-facteurs au MET. Les différentes épaisseurs permettent d'extrapoler le k-facteur à une épaisseur nul afin de s'affranchir des problématiques de nombre d'ionisation.

Une fois ces k-facteurs déterminés sur des standards, ils peuvent être appliqués aux échantillons réels. Les pics doivent être intégrés et les rapports de pics doivent être corrigés de l'absorption.

Les différents k-facteurs obtenus sur le TITAN THEMIS pour les éléments majeurs à partir des standards de fayalite, forsterite, basalte, rhyolite, serpentine, wollastonite et pyrite sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.1).

¹⁸ Pour Electron Energy Loss Spectroscopy

<i>Éléments</i>	<i>k-facteur</i>
<i>O Kα</i>	0.98
<i>Mg Kα</i>	0.94
<i>Al Kα</i>	1.05
<i>S Kα</i>	1.54
<i>Ca Kα</i>	1.16
<i>K Kα</i>	1.12
<i>Fe Kα</i>	1.56

Tableau 2.1 : Liste des *k-facteurs* des éléments majeurs utilisés pour la quantification des phases au TITAN Themis.

2.3.3.3. La mesure de la quantité d'eau dans les silicates amorphes

Dans ce manuscrit, des mesures de la quantité d'eau dans les silicates amorphes seront présentées. Cette quantification se base sur la calibration du TITAN présentée ci-dessus. Cette correction d'absorption adaptée aux éléments légers associés à la bonne sensibilité du détecteur permet notamment une meilleure mesure du pic d'oxygène dans les silicates (Le Guillou and Brearley, 2014; Le Guillou et al., 2018). La teneur en eau peut alors être calculée en faisant l'hypothèse que la somme des charges (ioniques) mesurées dans une phase doit être neutre. Si un manque de charges positives pour équilibrer de l'oxygène en excès est observé alors cela signifie que des charges positives n'ont pas dû être détectées. Ces charges sont expliquées comme étant liées à l'hydrogène, non détecté par EDX. Cet hydrogène est interprété comme étant sous forme de groupements hydroxyle ou molécules d'eau.

En utilisant cette approche, la teneur en eau de différents standards a d'abord été déterminée (ainsi que les incertitudes associées). Il est alors possible d'appliquer cette méthode aux silicates amorphes et aux phyllosilicates retrouvés dans la matrice des météorites.

2.4. Les outils de traitements de données

Les données hyperspectrales sont des matrices de signaux qu'il est possible d'aborder d'un point de vue systématique. Les grands nombres de pixels analysés génèrent des quantités d'informations qu'il est impossible de traiter sans outils de programmation. Nous avons choisi d'utiliser les langages les plus courants que sont Matlab® et Python. Ce choix a été dicté par le fait que de nombreuses fonctions étaient déjà disponibles dans les packages initiaux et parce que la communauté d'utilisateurs était suffisamment grande pour alimenter des discussions permettant de débloquer certains points de blocage.

2.4.2. Matlab et le module XmapTools

Au début de cette thèse, l'utilisation directe des données brutes hyperspectrales était impossible puisque bloquée par les logiciels commerciaux d'analyses EDX. L'unique donnée disponible était donc des cartes élémentaires déjà extraites des spectres originaux. À partir de ces cartes, des scripts matlab® permettent d'afficher des champs de compositions à deux dimensions (Fig. 2.17) dont chaque nuage de points représente une phase. La sélection d'un nuage de points permet d'afficher ces pixels correspondant sur la carte.

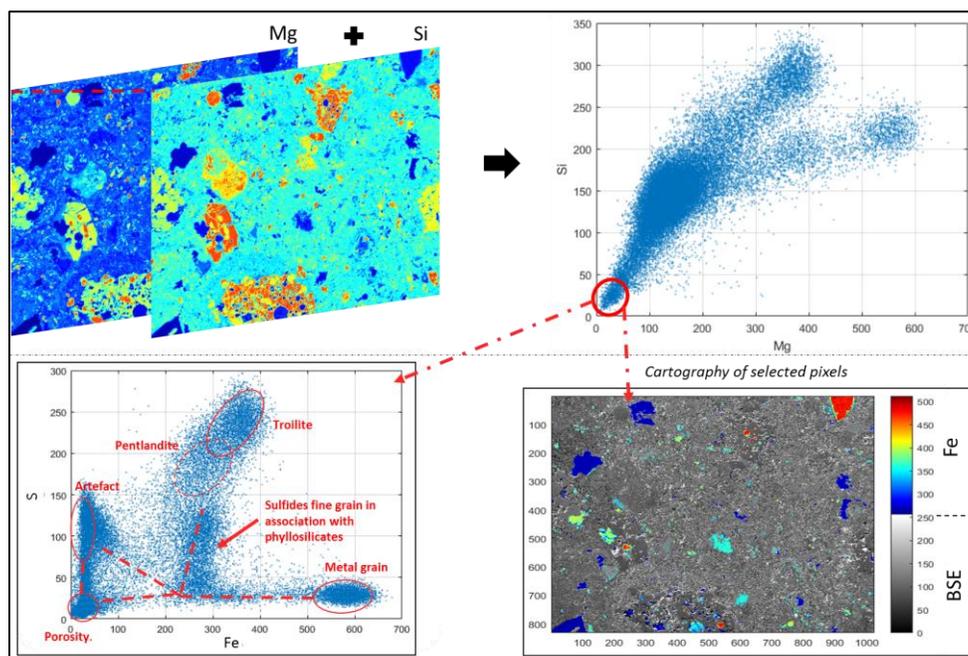


Figure 2.16 : Traitement matriciel des cartes élémentaires obtenues en EDX. Les cartes sont affichées en champs de composition où chaque point correspond à un pixel. La sélection d'un cluster permet de travailler sur un autre champ de composition et d'afficher la localisation de ces pixels.

Ces fonctions de visualisations chimiques et spatiales permettent une première analyse (Figure 2.16). Néanmoins, la sélection et la visualisation ne sont basées que sur deux éléments chimiques et le processus de discrimination, élément par élément, est donc fastidieux.

Pour aller plus loin, nous avons utilisé le logiciel XmapTools (Lanari et al., 2014) qui permet à partir des cartes élémentaires de sélectionner ces clusters dans un espace à n dimensions. Il permet d'obtenir rapidement une cartographie de phase « grossière ». Cependant cet outil se base sur les cartes

élémentaires déjà extraites et donc sur une partie de l'information seulement. Les développements de scripts dédiés à la déconvolution de mélange de phases tout au long de la thèse ont peu à peu abouti à l'abandon de ce logiciel afin de travailler avec le langage Python.

2.4.3. Python et le module Hyperspy

Le module Hyperspy est une librairie de fonction Python qui vient s'ajouter aux librairies de bases (Numpy et matplotlib). Les fonctions de ce module sont consacrées au traitement de données hyperspectrales obtenues en microscopie électronique. Un exemple visuel de ces deux logiciels est donné dans la Figure 2.17. La prise en main du module hyperspy (de la Peña et al., 2019) et la possibilité qu'il offre de travailler à partir des données brutes hyperspectrales a occasionné un transfert vers l'utilisation du langage python durant la première année de cette thèse.

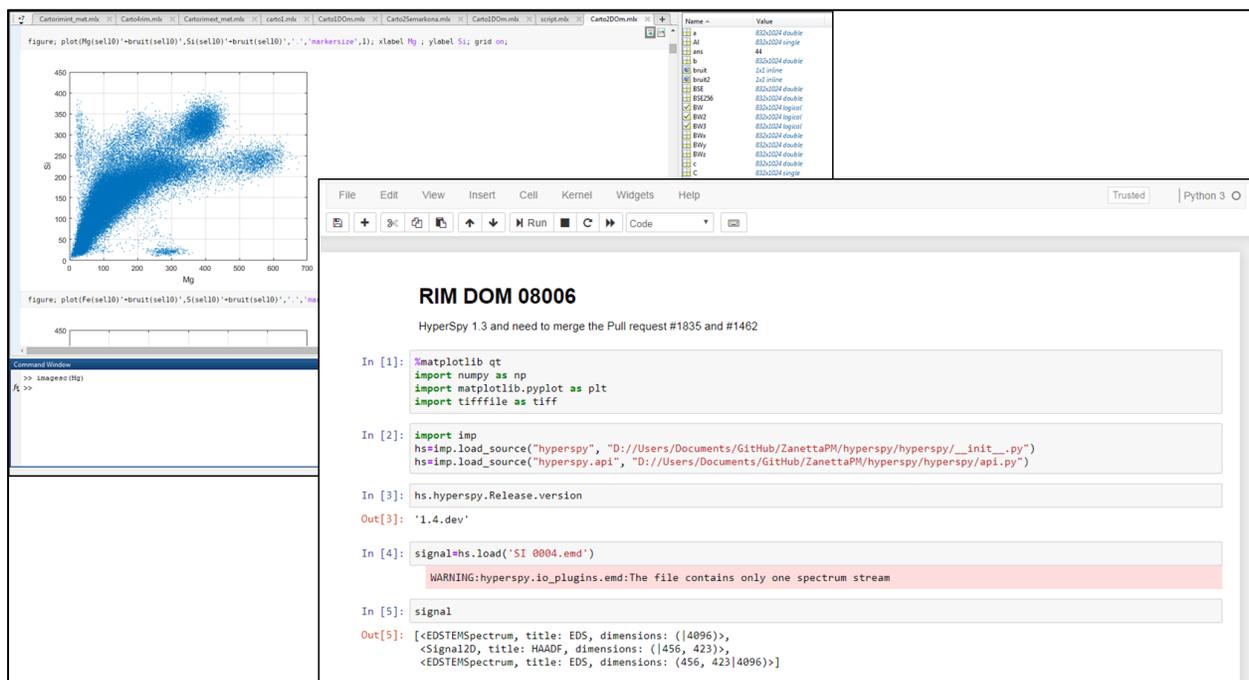


Figure 2.17 : Illustration des environnements de travail matlab et python.

2.5. Les techniques complémentaires utilisées

2.5.1. La sonde ionique

Une collaboration avec Laurette Piani (CRPG Nancy) a été entamée pour mesurer les rapports isotopiques D/H dans les couronnes à grains fins et la matrice adjacente des météorites les plus préservées. Une description succincte du fonctionnement de la sonde ionique est donc présentée ici.

La sonde ionique permet la mesure à l'échelle micrométrique des compositions élémentaires et isotopiques. Le principe général consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires afin de produire un plasma d'ions secondaires qui sont analysés par spectrométrie de masse. Les sondes ioniques peuvent être découpées en quatre parties ; (1) la source et la colonne primaire (2) la chambre de l'échantillon (3) la colonne des ions secondaires et le secteur de séparation en masse et en énergie, et (4) la partie détection (Figure 2.18).

2.5.1.1. La source et la colonne primaires

Deux sources principales peuvent être utilisées pour la génération d'ions primaires, une source oxygène ou une source césium. Dans le premier cas, les ions générés ont une charge négative, tandis que dans le second cas, la charge sera positive. Le choix de la source dépend des éléments analysés. Les éléments à gauche du tableau périodique (excepté H) sont plus facilement ionisés et entraîneront un meilleur rendement avec une source négative. Les ions secondaires alors produits sont généralement des ions chargés positivement et inversement pour la partie droite du tableau. Dans notre cas nous avons utilisé une source Cs⁺ pour la production et la collecte de l'hydrogène et du carbone sous forme d'ions positifs.

Ces ions primaires une fois émis traversent la colonne primaire où ils sont accélérés et focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques.

2.5.1.2. La colonne des ions secondaires

Les ions secondaires générés par le bombardement primaire sont extraits de la surface de l'échantillon et traversent une deuxième colonne sous vide. Cette colonne va permettre de redonner une trajectoire cohérente aux ions et de les accélérer avant leur entrée dans le spectromètre de masse. Le principe du spectromètre est dans un premier temps de trier en énergie la diversité des ions produits à la surface de l'échantillon et dans un second temps de les trier selon leur rapport masse/charge (autrement dit de trier les différents isotopes). La première partie du spectromètre est donc constituée d'un secteur électrostatique qui va imposer un rayon de courbure différent aux ions incidents en fonction de leur énergie. Le deuxième secteur, magnétique, va gouverner le rayon de courbure des ions en fonction de leur charge et de leur masse et de l'énergie initiale. Ces deux secteurs (électrostatique et magnétiques) sont couplés afin d'obtenir *in fine* un tri en masse uniquement.

2.5.1.3. La détection des ions.

Après avoir été spatialement distribués, les ions vont être collectés dans le système de détection. Cependant le courant étant la plupart du temps trop faible pour être mesuré directement, un multiplicateur va permettre de convertir chaque impact d'ions secondaire en une cascade d'électrons. Si le signal est suffisant, le courant d'ions secondaires est directement mesuré dans une cage de Faraday. La multiplication des systèmes de détection permet alors une multicollecion.

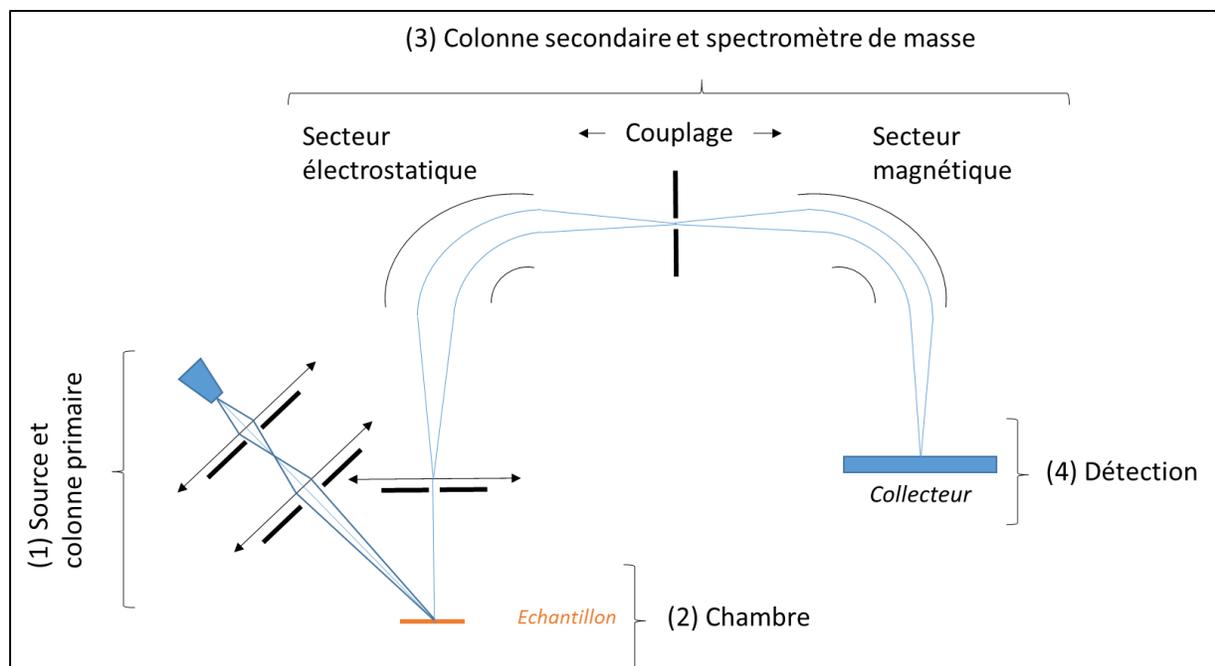


Figure 2.18 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une sonde ionique. Les différentes parties de l'instrument sont indiquées par des numéros.

2.5.2. La microscopie infrarouge en réflexion

Des mesures de microscopie dans l'infrarouge ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'IAS. Cette étude préliminaire permet un regard différent utile pour l'étude de la matrice et les couronnes des chondres.

La spectroscopie infrarouge est une méthode non destructive permettant d'identifier des groupements fonctionnels. Cette spectroscopie est aussi utilisée pour analyser la surface des astéroïdes. Elle repose sur la détection des fréquences vibrationnelles de groupements moléculaires. Un faisceau électromagnétique peut être absorbé par une molécule à certaines longueurs d'onde. Cette transition énergétique peut se traduire par une vibration des molécules (étirement, torsion, etc. des liaisons atomiques). Ces modes vibrationnels se situent dans la gamme d'énergie de l'infrarouge proche et moyen (2-20 μm). Les énergies de vibrations nous renseignent sur les groupements moléculaires présents, chimiques tandis que l'intensité de l'absorption elle nous renseigne sur la concentration des composants détectés.

Le microscope-spectromètre utilisé est un Agilent installé à SOLEIL sur la ligne SMIS. Ce microscope envoie une lumière infrarouge polychromatique dans un interféromètre de Michelson (Figure 2.19). L'interféromètre est constitué d'un miroir fixe, d'un miroir libre et d'une séparatrice. La séparatrice va scinder le faisceau en deux et le propage vers les deux miroirs. Le miroir mobile va créer une différence variable de chemin optique entre les deux faisceaux. Les faisceaux après leur trajet retour sont combinés et vont interférer. Ce faisceau est alors focalisé sur l'échantillon par les optiques du microscope (transparentes à la lumière IR) et dans le cas des mesures en réflectance il est récupéré par le même objectif avant d'être envoyé vers le détecteur. Le signal brut récupéré est alors une fonction de la différence de trajet optique entre les deux miroirs. On parle d'interférogramme. Lorsqu'il n'y a pas d'échantillon, une mesure de référence est effectuée sur un miroir d'or. En présence d'un échantillon,

l'interférogramme sera modulé par les bandes d'absorption. La transformé de Fourier de ce signal permet d'obtenir un spectre infrarouge d'où le nom de cette technique FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy). Le rapport entre le spectre sur l'échantillon et le spectre de référence donne le spectre de réflectance de notre météorite. Les bandes d'absorption observées dans ce spectre sont alors identifiées à partir de standards.

Dans le cas de la microscopie FTIR, la lumière est focalisée par des objectifs sur le plan focal où l'échantillon est placé. Dans un cas général (mesure avec un détecteur à élément unique de type MCT), les acquisitions se font une à une ponctuellement. Le faisceau est condensé en un point de l'échantillon (quelques microns, selon l'ouverture choisie) et le spectre récupéré est enregistré dans un pixel. Néanmoins, l'utilisation d'un détecteur FPA (Focal Plane Array) permet de collecter simultanément un ensemble de spectres (en fonction du nombre de pixels du détecteur) sans déplacer le stade X-Y du microscope. Toute l'image de la matrice FPA est projetée sur le plan focal (une centaine de μm^2), et l'échantillon peut être imagé directement avec un temps d'acquisition beaucoup plus court (généralement environ 20 minutes pour 1024 analyses). Nous parlons alors de spectro-imagerie et les données se présentent sous la forme d'un cube hyper-spectral (2 dimensions spatiales plus 1 dimension spectrale).

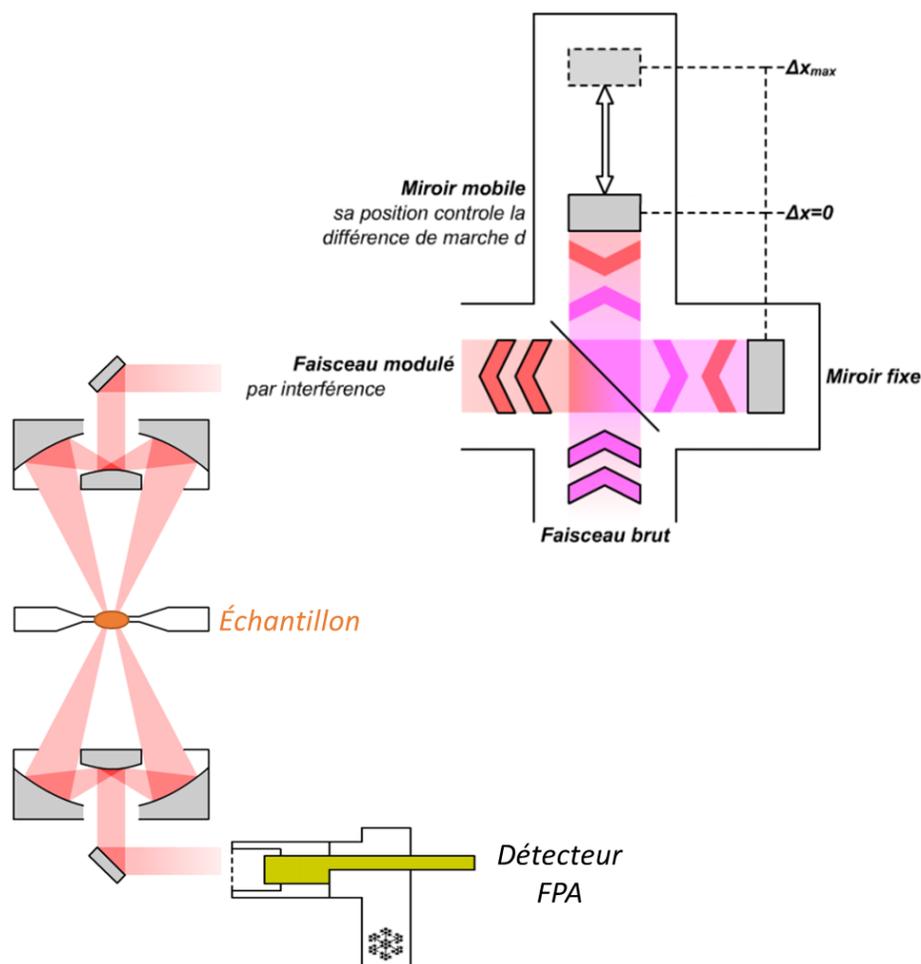


Figure 2.19 : Schéma de fonctionnement d'un microscope FTIR en mode réflexion. Crédit : modifié depuis la thèse de Orthous-Daunay (Orthous-Daunay, 2011).

Chapitre 3

Une nouvelle méthodologie pour l'analyse des assemblages à grains fins

Chapitre se référant à une publication

« - C'est peut-être idiot, mais j'ai cru que vous contestiez mon autorité dans ma propre classe, Minerva.

- Pas du tout Dolores, seulement vos méthodes moyenâgeuses »

(Harry Potter et l'ordre du Phénix 2007)

3.1. Introduction du chapitre

Les matrices des chondrites sont constituées d'un assemblage de phases submicrométriques et hétérogènes. Dans le premier chapitre de ce manuscrit (section 1.6) nous avons tenté d'identifier les difficultés liées à la caractérisation d'un tel mélange et leurs conséquences sur les scénarios proposés pour la formation de la matrice et plus généralement des chondrites. Cette démarche a été initiée, car aucune analyse chimique et minéralogique ne semblait s'adapter à la granulométrie et à l'hétérogénéité de la matrice des chondrites.

De façon usuelle, la chimie de la matrice est analysée en utilisant une sonde défocalisée en microsonde. Bien que très adaptée à la quantification des constituants des chondres ou aux minéraux dans la matrice dont la taille dépasse quelques microns, la microsonde est plus limitée lorsqu'il s'agit de quantifier la composition de la fraction fine de cette même matrice. La taille de la sonde est insuffisamment résolue pour échantillonner grain par grain la matrice. Les mesures réalisées vont nécessairement induire des mélanges de phases sous le faisceau. Ces mélanges vont occasionner de mauvaises estimations sur les corrections d'absorption à apporter (Cf. section 2.2.4) pour corriger les rapports entre les pics. Ces mauvaises corrections impliquent des biais systématiques sur les mesures de compositions de ces assemblages (Lifshin and Gauvin, 2001). Elles donnent par exemple une composition non chondritique pour la météorite d'Orgueil (utilisée comme référence de la composition du système solaire) (Zanda et al., 2018). Cette erreur systématique implique des conséquences importantes, car les scénarios proposés comme la complémentarité sont justement basés sur un faible fractionnement Mg/Si.

De façon similaire, la complexité de la minéralogie de la matrice la rend elle aussi difficile à quantifier. Les techniques existantes (et méthodologies associées) permettent des mesures globales (DRX) ou pas assez résolue spatialement pour distinguer tous les grains présents dans la matrice (EDX, tomographie X, spectroscopie infrarouge, etc.). L'impossibilité d'accéder aux paramètres pétrographiques (i.e. abondance modale des phases, taille des grains, morphologie des grains, etc.) limite notre compréhension des processus secondaires ayant modifié la matrice et les chondrites en général. Différents auteurs (McSween Jr, 1979; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007) ont tenté de définir une séquence d'altération en fonction du taux d'altération des silicates anhydres. Ce concept implique une transformation progressive d'un assemblage primaire pour former des phases secondaires. La quantification de l'abondance modale de ces phases primaires et secondaires permettrait alors de suivre l'évolution de l'altération. D'autres facteurs comme la morphologie des grains, leur taille, leur répartition, etc. pourraient eux aussi permettre de suivre l'altération, ainsi que les autres processus physiques (fragmentations, chocs, etc.) susceptibles d'avoir modifié la matrice des chondrites. Une estimation globale de l'abondance de phases dans la matrice de nombreuses chondrites a déjà été réalisée par DRX (Howard et al., 2009; Howard et al., 2011). Cette étude a pu confirmer que l'abondance minéralogique évolue selon une séquence bien précise en fonction du degré d'altération (et donc en fonction de la chondrite étudiée). Dans cette étude, les mesures sont réalisées sur des poudres et sont donc limitées à des mesures globales (bulk) de la météorite, car il est difficile de séparer efficacement chondres, et matrice et qu'un volume de poudre important est nécessaire à la mesure. La localisation géographique de l'information n'a donc pas été prise en compte. Pourtant, de nombreux travaux sur des objets faiblement altérés ont pu montrer que l'altération sur le corps parent ne semblait pas correspondre à un fort débit de fluides qui satureraient le matériel ce qui impliquerait une altération homogène sur toute la chondrite analysée (Brearley, 1993; Greshake, 1997; Chizmadia and Brearley, 2008; Le Guillou et al., 2015; Leroux et al., 2015).

En réalité, des micro-environnements chimiques liés à une altération très locale (sur quelques microns) seraient plus représentatifs de ce que nous observons à l'échelle microscopique.

En comparaison, le MET a la particularité d'être ajusté à la taille moyenne des grains dans la matrice. Cependant que ce soit pour la chimie ou pour la minéralogie des grains, le volume d'échantillon analysé avec cette méthode pose la question de la représentativité spatiale. Les analyses MET ne permettent pas de rendre compte de l'hétérogénéité de la matrice.

L'objectif de ce chapitre est donc de proposer une méthodologie qui soit suffisamment résolue pour quantifier chimiquement chaque grain d'une région relativement large (pour être représentative) de la matrice pour en obtenir un bilan chimique global. En parallèle, le développement de procédures de traitement des données afin d'extraire les paramètres physiques de chaque grain nous permet de mettre en regard chimie et minéralogie quantitative de la région analysée. Afin que cette méthodologie soit accessible à la communauté, l'utilisation de méthodes conventionnelles et de procédure de traitement de données sur des logiciels libres a été favorisée.

Nous détaillerons en premiers lieux le choix des paramètres adoptés pour la microscopie électronique et les limitations liées à ces choix. Puis l'article publié dans *Chemical Geology* sera présenté. Cet article détaillera la méthodologie adoptée et les procédures associées. Nous comparerons également nos résultats de compositions chimiques globales à ceux obtenus dans la littérature ([McSween Jr and Richardson, 1977](#); [Jarosewich, 1990](#); [Zolensky et al., 1993](#); [Jarosewich, 2006](#); [Lodders and Palme, 2009](#)). Enfin nous reviendrons sur les possibilités que cette nouvelle méthodologie peut offrir en termes de quantification des paramètres physiques des grains dans les matrices des chondrites. Cette première partie étant très analytique nous avons décidé de confronter la méthodologie aux données de compositions chimiques déjà existantes. Les applications seront discutées dans les prochains chapitres.

3.2. Étude préliminaire : Le choix des paramètres d'acquisitions

Comme exposé dans la problématique, l'objectif est d'analyser des régions suffisamment grandes, de façon quantitative, avec une résolution spatiale permettant de dissocier les différents grains présents dans la matrice. Partant de ce principe nous avons dans un premier temps considéré les possibilités de la microscopie électronique pour résoudre ces spécifications. Nous montrerons que les développements des nouvelles sources des MEB et de leur détecteur, mais aussi leur facilité d'utilisation et leur présence quasi-systématique dans les laboratoires en font une technique appropriée pour le développement de notre méthodologie.

3.2.1. Les nouvelles sources FEG et les détecteurs SDD

Depuis l'apparition des sources FEG et des détecteurs SDD avec une grande surface de collecte, il est désormais possible de travailler à de plus faibles tensions d'accélération tout en conservant un nombre de coups important et un bon rapport signal/bruit. La diminution de la tension d'accélération va limiter la poire d'interaction avec le volume. Cette évolution technologique permet d'obtenir des cartographies X à plus haute résolution spatiale tout en analysant des surfaces assez larges pour être représentatives de l'échantillon. Les basses tensions étaient généralement peu utilisées, car elles nécessitaient des temps d'analyse longs pour pallier à la diminution du nombre d'ionisations. Cette caractéristique du MEB peut aujourd'hui être mieux utilisée si les paramètres du microscope sont correctement ajustés pour obtenir le meilleur rendement entre temps d'acquisition, signal/bruit et surface analysée.

3.2.2. Le volume d'interaction et le choix de la tension d'accélération

La diminution de la tension d'accélération se traduit par une diminution du volume d'interaction, car le libre parcours moyen dans un matériel dépend fortement de l'énergie incidente du faisceau électronique. Une tension d'accélération inférieure aux conditions usuelles d'analyses (15-20 keV) permettra donc de limiter le nombre de limiter le volume analysé et ainsi de gagner en résolution spatiale. Cependant diminuer la tension d'accélération va aussi provoquer l'extinction des raies caractéristiques de plus hautes énergies (Figure 3.1). En effet, l'énergie incidente du faisceau électronique doit être supérieure au seuil d'ionisation du niveau électronique considéré pour qu'il y ait production de photon X (Figure 2.3). Cette limitation est forte, car elle implique de ne travailler qu'avec des raies d'émission de faible énergie. Les éléments qui ont un haut numéro atomique (par exemple le fer) ne présentent pas de réel problème, car les raies L de plus basses énergies ne sont pas convoluées avec d'autres lignes et peuvent être analysées. En revanche d'autres éléments comme le calcium voient leur ligne $L\alpha$ se convoluer avec des lignes bien plus intenses (celle du C et du O). Il est donc nécessaire d'exciter (au moins en partie) leurs raies $K\alpha$. Sans cette raie la reconnaissance de phase pourrait être compromise et les carbonates par exemple seraient confondus avec l'époxy de la section. Cette limitation implique de travailler avec des tensions d'accélération au moins égale ou supérieure à 5 keV. La résolution spatiale reste donc limitée par les processus physiques et les éléments présents dans l'échantillon.

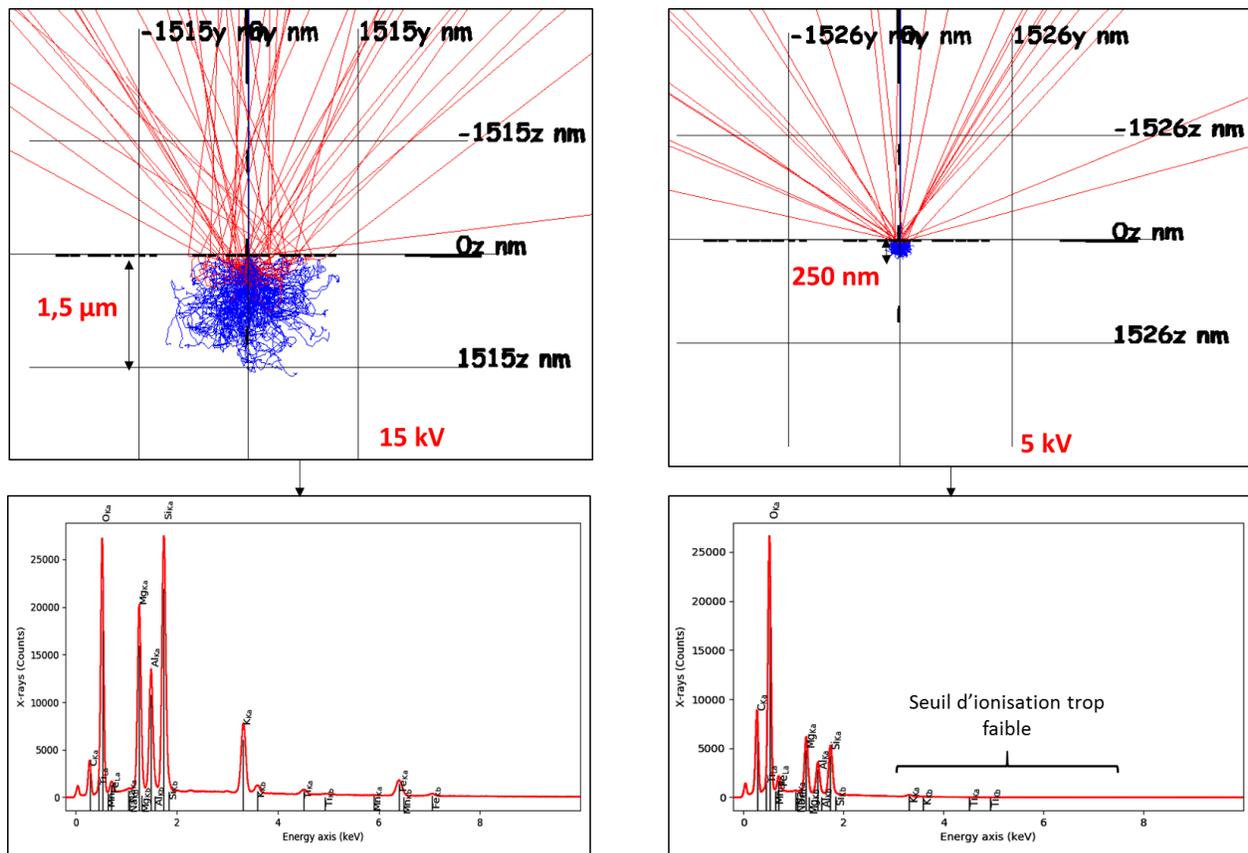


Figure 3.1 : En haut, simulation Monte-Carlo de la diffusion des électrons dans un phyllosilicate en utilisant le logiciel Casino® (Drouin et al., 2007). À plus faible tension, le volume échantillonné diminue. En bas les spectres correspondants. À plus basse tension, les pics de hautes énergies (>3 keV) ne sont plus émis.

Avec cette tension, tous les éléments nécessaires à la reconnaissance des différentes phases sont visibles sur le spectre EDX. Malgré tout, cette même limitation nous a poussés à travailler ultérieurement (dans les prochains chapitres) à 6 keV pour obtenir un signal/bruit plus important sur la raie Ca-K α et améliorer les procédures de traitement de données (voir section 3.4 Article chemical geology).

Dans ces conditions de faible tension d'accélération, le volume analysé est significativement réduit. Ce volume d'interaction est dépendant de la chimie de la phase, de sa densité et de l'élément émis. Pour estimer ces volumes d'interactions, nous avons réalisé des modélisations Monte-Carlo en utilisant le logiciel NIST DTSA II (Ritchie, 2009). Ces modélisations révèlent qu'à 5 keV, les phases les plus denses (les grains de métal, $\rho=7.9 \text{ g/cm}^3$) présentent des poires d'analyses de $0.003 \mu\text{m}^3$ alors qu'un phyllosilicate (avec une densité de 2.6 g/cm^3) présente une poire plus large avec une résolution minimale (cas extrême rencontré dans les matrices) de $0.040 \mu\text{m}^3$. Sur les nanosulfures, le volume d'interaction est de $0.011 \mu\text{m}^3$ (soit une profondeur maximum d'émission de 120 nm).

3.2.3. Le couplage avec la microsonde

La quantification EDX au MEB est de plus en plus utilisée et les progrès faits sur les corrections d'absorptions et la déconvolution des pics permettent aujourd'hui d'obtenir des valeurs de concentration d'une précision inférieure à 5% (Newbury and Ritchie, 2014). Néanmoins, l'utilisation d'une faible tension va nécessiter la définition de nouveau k-facteurs et complexifier les procédures de quantification. En effet, les problèmes de superpositions des pics à basse énergie devront être désormais nécessairement

solutionnés puisque les raies alternatives de plus hautes énergies ne seront pas disponibles pour la quantification. Pour pallier à ces difficultés de quantification, nous avons mis en œuvre un couplage avec la microsonde. Ce couplage donne la possibilité d'obtenir la composition chimique de chaque phase à la microsonde (en utilisant des grains de référence) et une bonne reconnaissance de phase au MEB-EDX (à faible voltage) et permettra d'obtenir de nombreux paramètres sur la fabrique et l'abondance des phases.

3.2.4. Le nombre de coups et le temps d'analyse

Pour que la méthode soit efficace, il faut qu'elle soit non destructive, et relativement rapide à en termes de temps d'analyse. Les matrices des météorites et notamment la partie fine constituée de phyllosilicates, d'amorphes et de matière organiques sont des matériaux sensibles au faisceau électronique. Une trop forte intensité pourrait amorphiser, volatiliser certaines espèces chimiques ou dégrader la matière par irradiation. D'un autre côté, une intensité trop faible donnerait un signal/bruit insuffisant ou demanderait un temps d'analyse plus conséquent. Nos différents essais nous ont permis de constater une faible dégradation sous le faisceau et un bon signal sur bruit avec une intensité de 1nA et une durée d'analyse de 12 à 14 h (environ une nuit).

3.3. Résumé de l'article

En utilisant des faibles tensions d'accélération au MEB nous avons pu acquérir des cartographies X à haute résolution (~250nm/pixel) sur des régions représentatives de la matrice des météorites de Paris, Orgueil et Murchison. Ces cartographies hyperspectrales ont été analysées en utilisant une séquence de procédures de traitement de données. Tout d'abord, le logiciel Hyperspy permet d'extraire les cartes élémentaires à partir des raies caractéristiques des spectres (de la Peña et al., 2019). Pour extraire le nombre de coups, nous avons implémenté dans Hyperspy un modèle de fond continu basé sur une estimation approximative de la chimie et sur l'absorption dans l'échantillon (Kramers, 1923; D. A. Sewell et al., 1985). Les raies ont ensuite été ajustées avec un ensemble de gaussiennes. Cette étape nous permet un meilleur contrôle sur les intensités des raies obtenues en EDX que ce qui est proposé par les logiciels commerciaux (Aztech sur le MEB que nous avons utilisé). En utilisant le logiciel XmapTools, une première cartographie de phases est créée à partir des intensités brutes des cartes élémentaires (Lanari et al., 2014). Celle-ci est manuellement ajustée pour corriger de certains artefacts ou d'ajouter des phases oubliées. Une fois la cartographie de phases précise obtenue, les grains correctement indexés (>5 µm et facile à classer) sont masqués. Les pixels aux centres des clusters, de composition pure sont utilisés pour créer une base de données de spectres standards. La partie la plus fine de la matrice (silicates amorphes/phylosilicates + nanosulfures) est à nouveau quantifiée. Pour cela, un modèle de convolution des spectres de références est ajusté à chaque spectre de ce matériel fin. Cette procédure révèle les mélanges possibles à la plus fine échelle et vient corriger les abondances de phases. Une fois les abondances modales correctes obtenues, les plus gros grains de composition pure sont analysés à la microsonde. Ce couplage permet la quantification des compositions chimiques de chaque phase retrouvée dans les cartographies. Pour remonter à la composition globale en volume de la zone de matrice analysé, un paramètre manque encore, la densité. Si la densité nominale de la plupart des espèces minérales contenues dans l'échantillon est assez bien connue (ex : forsterite ~ 3.21-3.33 g/cm³), la densité du mélange interstitiel « silicate amorphe/phylosilicate + nanosulfure + porosité » est mal contrainte. Une dernière procédure est alors appliquée. À partir du modèle de fond continu, et en se basant sur la chimie obtenue à la microsonde (et non plus une composition approximative) et des calibrants internes (la densité des phases connues dans l'échantillon), la densité du mélange interstitiel peut être approximée. Cette mesure est obtenue en ajustant à nouveau le modèle de fond continu aux données hyperspectrales pour en extraire l'information de profondeur massique (une des variables de l'ajustement) qui est un proxy de la densité. Une fois la densité de cette fraction fine estimée il est possible de calculer la composition chimique globale de la zone en volume.

Appliquée aux trois chondrites, cette méthode révèle que les compositions obtenues notamment pour Orgueil, contrastent avec celles obtenues par microsonde (McSween Jr and Richardson, 1977; Zolensky et al., 1993; Zanda et al., 2018). Des biais analytiques liés à l'utilisation de standards trop éloignés de l'échantillon et la non-considération de la densité et de certains éléments comme les groupes hydroxylés faussent les mesures de la matrice des chondrites à la microsonde. L'utilisation de notre méthodologie permet l'analyse pétrographique affinée de ces matrices, une meilleure quantification, l'obtention d'un rapport Mg/Si quasi-chondritique pour Orgueil et l'accès à des paramètres supplémentaires comme la géométrie des grains, leurs chimies uniques, ou encore la porosité de l'échantillon.

3.4. Article publié dans Chemical Geology

Chemical Geology 514 (2019) 27–41



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo



Modal abundance, density and chemistry of micrometer-sized assemblages by advanced electron microscopy: Application to chondrites



P.-M. Zanetta^{a,b,*}, C. Le Guillou^a, H. Leroux^a, B. Zanda^{b,c,d}, R.H. Hewins^{b,c}, E. Lewin^e, S. Pont^b

^a Univ. Lille, CNRS, INRA, ENSCL, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

^b IMPMC, Sorbonne Université, MNHN, UPMC Paris 06, UMR CNRS 7590, 75005 Paris, France

^c EPS, Rutgers Univ., Piscataway, NJ 08854, USA

^d Observatoire de Paris, IMCCE, 75014 Paris, France

^e ISTERRE (OSUG: Univ. Grenoble Alpes & INSU-CNRS), Grenoble, France

Highlights

- *The composition of micrometer-sized assemblages is difficult to quantify.*
- *A method providing multiple physical/chemical information is proposed.*
- *Phase and density maps are obtained by low-kV EDX hyperspectral maps processing.*
- *We applied this method to three analytically challenging chondrites.*
- *The obtained bulk composition is consistent with wet chemistry data.*

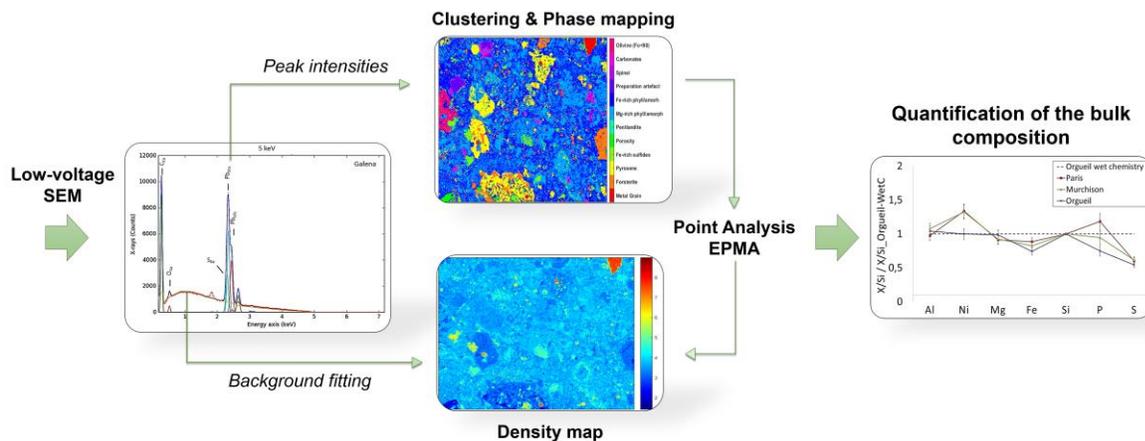
Abstract

Numerous geosciences samples display a multi-scale mineralogical heterogeneity for which it is challenging to obtain spatially resolved quantitative chemical data. It is the case for chondritic meteorites, which can contain up to 10 different phases with grain size ranging from the nanometer to the millimeter. We developed a method providing multiple physical and chemical information by advanced scanning electron microscopy (SEM), hyperspectral energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron probe micro-analyses (EPMA). The method includes: i) infra-micrometric low-voltage EDX mapping and innovative post-acquisition hyperspectral data analysis (based on both clustering and multiple linear least square fitting) which allow phase mapping and quantification of the modal abundances; ii) EPMA of chemical end-members to upgrade the phase map into a quantified chemical map; iii) physical modeling of the EDX background, used as a proxy of the density. Density maps can be obtained with a precision of ~10%; iv) determination of the bulk sample composition by combining modal abundances, chemical analysis and density measurements.

The approach is applied to three well-known chondrites (Murchison, Paris and Orgueil), showing heterogeneous grain sizes and mineralogy. Areas of ~250 * 250 μm² were mapped with a pixel size of

250 nm to determine the modal abundances, size distribution, circularity and densities of all phases, as well as the matrix bulk compositions. Taking bulk wet chemistry data as reference, ACADEMY leads to a better match than published defocused beam EPMA measurements. We demonstrate that choosing a Fe-rich, hydrated standard (a biotite) to quantify phyllosilicate by EPMA improves the quantification by up to 10%, and we ultimately retrieve the Mg/Si ratio with a 1% precision. We called this method ACADEMY for Analyzing the Composition, the modal Abundance and the Density using Electron Microscopy. A code was developed and was made available online so that ACADEMY can be applied to other materials.

Graphical abstract



1. Introduction

The petrological and chemical description of natural samples is fundamental in Earth and Planetary Science. It permits us to constrain transformation processes which have shaped the matter and to reconstruct scenarios of rock formation. A number of these rocks consist of a fine-grained heterogeneous assemblage comprising various minerals (primary or secondary), cracks, porosity and filled veins. To analyse these samples properly, it is necessary to have at least access to the chemical bulk composition, the mineralogy (nature and composition of phases) and the petrofabrics (grain size, composition of phases, texture and structure). For this purpose, conventional tools such as scanning electron microscopy (SEM) and electron probe micro-analysis (EPMA) are used. These techniques offer a wide range of possibilities of routine studies, both for imaging, and chemical or structural analysis.

In their basic configuration, electron microscopy techniques have limits in terms of spatial resolution, especially in microanalysis. Difficulties arise when the scale of the study reaches the micrometer. SEM imaging is performed routinely with an accelerating voltage optimized for the targeted emission. A resolution of 1 to 10 nm is easily accessible by using secondary electron emission (SE). Backscattered electron (BSE) images, which give information on the average atomic number Z, display a lower resolution with a range between 100 and 500 nm (Brisset et al., 2008; Goldstein et al., 2017). Lastly, when adapted for geological samples (taking into account the surface effects and the absorption characteristics), cathodoluminescence (CL) can be used with a maximum resolution of about 100–200 nm (Chen et al., 2015). Those imaging techniques are often combined with chemical characterization. Methods based on

X-Ray emission such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) or wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDX) are used in a systematic way. However, working conditions of microanalysis are not well suited for fine-grained samples. Accelerating voltages of 15–20 keV are usually used and lead to a spatial resolution of the order of a micrometer for the X-ray emission, which is much higher than that associated with the electronic imaging. A comparison of the volume probed is quite informative: for instance, for quartz (density 2.62 g/cm³) studied with an accelerating voltage of 15 keV, previous studies and Monte-Carlo simulations reveal that SE and BSE signals typically probe a volume of $\sim 1\text{E-}6 \mu\text{m}^3$ and $\sim 0.125 \mu\text{m}^3$ (Goldstein et al., 2017) respectively while the volume probed by the X-Ray corresponds to $\sim 5 \mu\text{m}^3$ (Drouin et al., 2007). This spatial resolution limitation can be problematic for the $\phi(\rho z)$ correction in case of strong density variation and beam overlapping of phases.

In addition to the spatial resolution limitation for microanalysis, fine-grained materials can introduce some difficulties related to the quantification procedure. Three major issues have been identified dealing with fine-grained material:

- to obtain high resolved quantitative data over large area in a reasonable amount of time, the choice of the electron beam technique and its parametrization is a fundamental and a complex problematic. Both EDX and WDX provide chemical mappings over large areas with high number of pixels and they can be used in low-voltage condition to gain in spatial resolution. But those techniques have specificities that can put some restraints on their utilization. On the one hand EDX is fast and enables the measurement of all elements simultaneously. However, routine EDX is less adapted to a quantitative approach due to the peak overlap and a relatively low signal to noise ratio. On the other hand, WDX provides more accurate chemical composition (no peak overlap and better S/N ratio) but requires a longer acquisition time.
- the quantitative mineralogy SEM-EDX and EPMA techniques provide X-ray data cubes and many software programs (PETROMAP®, XMapAnal®, QEMSCAN®, Zeiss®, MAPS Mineralogy®, XMapTools®) or published thresholding methods (Tovey and Krinsley, 1991; Berrier et al., 1999; Pret et al., 2010) allow us to construct phase maps and to retrieve the texture of grains. However, such data treatments remain generally applied to simple cases such as coarsegrained assemblages. In the case of fine-grained assemblages, the entanglement of the different minerals can lead to mixing zones under the beam and bias the modal abundances. Moreover, in natural samples, phases do not always display pure end-member compositions and the usual data treatments cannot be easily applied to solid solutions.
- An additional difficulty encountered with a heterogeneous fine grained assemblage is the variability of density which can have a significant effect on the determination of the average sample composition. The different constituents of the material have their own chemistry and their own abundances in a given area but the combination of these two parameters is insufficient to obtain the bulk composition. Chemical analyses have to be weighted by the density of the different phases to correctly measure the composition of the sample (Ichinokawa et al., 1969; Warren, 1997; Nazarov et al., 1982; Zanda et al., 2018). In natural samples, a wide range of phase density can be encountered in a single sample, from $\sim 2 \text{ g/cm}^3$ for fibrous and highly porous material to $7\text{--}9 \text{ g/cm}^3$ for metallic phases. In meteorites, most phases have a known density (for forsterite, metal, sulfides for instance), but the density of very fine-grained regions, consisting of a mixture of amorphous phases, phyllosilicates, porosity, and nanophases can be difficult to estimate. Numerous methods exist to quantify the porosity (Hellmuth et al., 1993; Landry, 2005; Oila et al.,

2005; Anovitz and Cole, 2015; Liu et al., 2016). Most of these methods have a spatial resolution not adapted to textural analyses of fine-grained rocks such as claystones, siltstones or primitive chondrites. They also require more powerful facilities than common electron microscopy or worse, might damage the sample. The porosity measurement method developed by (Pret et al., 2010) based on the sum of oxide weight concentrations and measured using EPMA comes close to this resolution with a conventional tool. Even so, this method cannot be applied if organic matter or amorphous (non-stoichiometric) phases are part of the material constituents.

Here we propose a method named ACADEMY (Analyzing the Composition, the modal Abundance and the Density using Electron Microscopy), which combines the advantages of two conventional and easily accessible techniques (SEM and EPMA) and the development of data treatment procedures, in order to improve the characterization of natural samples with fine-grained assemblages. This method aims to produce quantitative chemical maps with improved spatial resolution in combining the EDX spectrum, density and proxy EPMA analysis for each pixel. The method includes the following main steps:

- To decrease the volume of interaction and reach a higher spatial resolution, the hyperspectral maps are acquired with a lower accelerating voltage than conventional SEM-EDX working conditions.
- Complementary deconvolution procedures are added to the clustering method allowing us to obtain accurate modal abundances. These supplementary procedures deal with the problem of extreme mixing of micrometer-sized assemblages and the compositional variation existing in some mineral phases due to solid solutions. - Quantitative chemical compositions of each phase are obtained by coupling SEM-EDX datasets with EMP point analyses (normal conditions 15 keV) allowing more accurate standard calibrations and correct $\phi(\rho z)$ corrections. - The density of the material is determined based on the modeling of the EDX background of the hyperspectral signal.
- The bulk chemical composition is retrieved through the combination of modal abundance and specific phase chemistry and density.

This thorough methodological development leads to a complete petrological description of the sample with an improved spatial resolution. This method is illustrated by examples of fine-grained matrices of primitive chondrites. Their investigation has been so far complicated by the extremely fine-grained nature, the mineralogical and compositional heterogeneity (including amorphous and partially altered phases), the wide range of density and the nano-porosity of the assemblage (Scott and Krot, 2003). This method should yield more accurate description of those objects and better constrain processes which have shaped matter in the early Solar System.

2. Samples and analytical conditions

2.1. Samples

The different steps of the ACADEMY method are described using fine-grained primitive chondrites as test samples. These meteorites consist of varied amounts of chondrules (droplets of igneous silicates), refractory inclusions (minerals condensed from the gas) and fine-grained interchondrule 'cement' named matrix. Although their formation mechanisms are not yet well established, chondrules and refractory inclusions have been extensively studied, e.g., (Hewins, 1997; Russell et al., 2018; Krot et al., 2009). They are typically several hundred micrometers to millimeter objects, rendering their study relatively easy by various techniques (optical microscopy, SEM, EPMA, ion probe, ICPMS). The matrix is much more difficult

to study because it consists of submicron grains entangled with each other, extremely heterogeneous in terms of compositions, structural states and densities. Matrices carry information on the origin and the evolution of the dust in the protoplanetary disk and have been mainly studied by transmission electron microscopy (TEM) (Brearley, 1993; Greshake, 1997; Chizmadia and Brearley, 2008; Le Guillou and Brearley, 2014; Leroux et al., 2015; Le Guillou et al., 2015). Matrices consist of an unequilibrated mineral assemblage of a groundmass of amorphous silicates and phyllosilicates with numerous inclusions of anhydrous silicates, sulfides, metallic Fe, Ni, sulfates, carbonates and organic compounds. The size of the anhydrous silicates can vary from 0.1 to 10 μm . The groundmass of amorphous silicates is intermingled with phyllosilicates down to the nanometer scale. Moreover, phyllosilicates often crystallize in the form of intergrowths with a huge range of chemical variation between layers. These intergrowths are commonly serpentine interlayered with saponite, or tochilinite interlayered with cronstedtite (TCI), and exhibit numerous textures (Brearley, 2006). The matrix also contains significant inter-granular porosity (Leroux et al., 2015). This heterogeneity is due to the strong mixture of components which originate directly from the protosolar dust and components formed by secondary processes on their parent body (Scott and Krot, 2003).

We used two polished sections of the Orgueil meteorite, one section of the Murchison meteorite and one section of the Paris meteorite provided by the Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris). They were chosen to test the robustness of the method on different objects and also because they are extensively described previously in the literature. The Orgueil meteorite is an extensively altered CI chondrite (Scott and Krot, 2003). This type of chondrite contains neither chondrules nor refractory inclusions and has generally been considered as pure matrix material. Orgueil is composed almost entirely of serpentine and saponite phyllosilicates and inclusions of ferrihydrite, magnetite, CaMg carbonate, and pyrrhotite as main minerals (Bostrom and Fredriksson, 1965; Nagy et al., 1963; Nagy and Andersen, 1964; Bass, 1971; Reid et al., 1970; Kerridge and Macdougall, 1976; Tomeoka and Buseck, 1988). The composition of Orgueil has been quantified by wet chemistry (Jarosewich, 1990; Jarosewich, 2006; Lodders et al., 2009) and falls close to the composition of the solar photosphere for all but the lightest and strongly volatile elements. This sample will allow us to validate the quantification method. Murchison is a CM2 chondrite which principally exhibits a mixture of Mg-serpentine with cronstedtite. Principal mineral inclusions identified are pyrrhotite, carbonate or sulfate, pentlandite, olivine and pyroxene (Kvenvolden et al., 1970; Barber, 1981; Bernatowicz et al., 1996). Murchison is a partially altered sample (Clayton and Mayeda, 1984), but the matrix is exceptionally complex at the nanoscale and displays heavily aqueously altered minerals in close contact with anhydrous ones (Fuchs et al., 1973; Mackinnon, 1980; Mackinnon and Zolensky, 1984; Le Guillou et al., 2014; Trigo et al., 2017). The Paris meteorite (CM2 chondrite) exhibits two lithologies of different alteration degree (Hewins et al., 2014). The least altered matrix areas consist mostly of amorphous silicate grains with abundant porosity which enclose numerous Fe-sulfide nanograins but also crystalline Mg-silicates (forsterite and enstatite), Ni-rich sulfides and carbonaceous material (Marrocchi et al., 2014; Leroux et al., 2015; Vinogradoff et al., 2017; Vacher et al., 2016; Piani et al., 2017). In more aqueously altered areas, the matrix consists mostly of a mixture of amorphous material and Fe-rich, crystalline phyllosilicates. The porosity fraction is less abundant and the mixed amorphous-fibrous material frequently forms a continuous groundmass (Leroux et al., 2015; Pignatelli et al., 2017). This sample will allow us to assess how much the density variation affects the quantification of composition.

Those samples have been embedded in an epoxy resin, mechanically polished and coated by a thin carbon layer ($\sim 10\text{--}15$ nm). Sections were first examined by optical microscopy and SEM in order to select areas for EDX mapping. Matrix was distinguished from fragments of chondrules, CAIs and other components by

their distinctive sizes, shapes, and textures. Suitable matrix zones for EDX were selected in regions without wide fractures and without relief due to differential polishing.

Seven areas are studied in this paper. Areas in Murchison and Orgueil have been selected by choosing mineral distributions representative of the whole sample. Conversely, in the case of the Paris meteorite, different areas have been chosen as a function of their degree of alteration.

2.2. Analytical conditions

2.2.1. Scanning electron microscopy

The first objective is to enhance the spatial resolution of the analyses in order to reach the sub-microscale of grains in chondrite matrices. During EDX acquisition the X-ray generation volume is directly linked to the electron accelerating voltage. The lateral and depth resolution are improved as the accelerating voltage is reduced. In the case of fine-grained materials such as matrices of primitive chondrites, the decreasing of the electron accelerating voltage significantly improves the minimum grain size detectable. Various experimental conditions have been tested to reach an equilibrium between a maximal number of counts, a minimal X-ray volume interaction, a sufficient peak to background ratio of useful X-ray lines and an area sufficiently large to be representative of the whole sample. An accelerating voltage of 5 keV was chosen with a probe current of 1.2 nA to limit potential damage under the beam. However, reducing the accelerating voltage gives rise to two important issues: i) The number of counts is much lower than that obtained with conventional working conditions of 15 kV–20 kV. ii) For a number of elements of interest, the K-series is not excited at low voltage (here 5 keV) or has significantly lower intensities. Elements with their K-line higher than the acceleration voltage see only their L-lines excited. This is the case for Fe Ti Ni – Cr – Mn and requires us to work only on those lines which are concentrated below a few keV. For these elements, we used the L-alpha lines and a Gaussian deconvolution procedure to measure intensities. This approach will be discussed in more detail in the next section (Section 3.4).

All hyperspectral EDX maps were collected with an acquisition time of about 12–14 h including a dead time of 18%, a mean input count rate of 50,000 cps and an output of 40,000 cps. We set a process time of 3 on the Aztec software in order to obtain a full width at half maximum (FWHM) of the manganese $K\alpha$ peak of ~ 135 eV for the different maps. Monte Carlo simulations were performed using NIST-DTSAII software (Ritchie, 2009) to estimate the interaction volume at 5 keV. Depth resolution variations with those conditions are contained in a range between 100 nm (for Fe-rich metal grains) and up to ~ 300 nm (based on the Fe L-alpha line) for porous phyllosilicates (compared to 300 nm and 1.5 μm respectively for a 15 keV accelerating voltage). Again the comparison of the probed volumes is interesting: it is contained between [0.003–0.040 μm^3] for the 5 keV conditions while the range becomes [0.3–10 μm^3] for the 15 keV conditions (also based on the Fe L-alpha line). The resolution of X-ray maps has been defined by the width of the interaction volume. Pixel size is then fixed to 260 nm to avoid over-sampling and such that each interaction volume is always approximately contained in one pixel. Each map consists of a typical rectangular matrix of 1024 by 832 pixels corresponding to a region of 270 μm by 220 μm . A working distance of 10 mm, a dwell time of 200 μs , and an energy range of 10 keV for 2048 channels (5 eV per channel) were used. The total number of counts obtained with those conditions was typically 1–2 billion in the whole map, which corresponds to 1500–2000 counts per pixel and to 125 summed frames. During acquisition, a drift correction was used, based on a BSE image with double the size of the analyzed region. After the acquisition the maximum drift correction recorded was 750 nm, with a mean drift of 230 nm (i.e. about one pixel).

2.2.2. Electron probe microanalysis

To reduce errors during EPMA and obtain precise compositions, new standards have been carefully mounted. A series of standards provided by the Smithsonian Institution, Department of Mineral Sciences and by the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux), have been used (fayalite, diopside, hornblende, biotite, siderite, magnetite, and plagioclase samples). Major and minor element concentrations were measured by a CAMECA SX 100 at the University of Lille, using an accelerating voltage of 15 keV and an intensity of 10 nA for most minerals, and slightly defocused (3 μm) for carbonates and phyllosilicates which are more sensitive to the electron beam.

K α peak intensities for Si, Al, Na and Mg were collected on a TAP crystal, the Fe, Ni intensities on a LiF crystal and other elements K, S, Ca, P, Ti, Cr on a LPET crystal. The oxygen concentration was calculated by stoichiometry. We used a counting time of 20 s to obtain quantitative point analysis for all elements but a loss compensation model has been applied to the Na and K intensities. The background subtraction has been achieved by averaging the bremsstrahlung counts in two identical windows on either side of the characteristic peaks. In few cases, one of the two windows was inaccessible due to another peak. In that case only, one window has been used and a slight slope (between 1 and 1.2) is used to compensate the lack of the other window.

3. Analyzing the Composition, the modal Abundance and the Density using Electron Microscopy (ACADEMY)

We used low-voltage EDX hyperspectral maps combined with EPMA and established a method to obtain modal abundance, density maps and bulk composition of heterogeneous phase assemblages.

The procedure can be divided into five parts steps which are summarized in Fig. 1. These steps include background modeling and peak fitting of EDX spectra, phase map, EPMA chemical quantification, density map and quantification.

- Elemental maps were created from the raw EDX hyperspectral data thanks to the development of a background model which is fitted together with Gaussians for the different X-ray lines.
- Elemental maps were analyzed by a classification algorithm in order to obtain a high-resolution phase map. Linear combination of end-member spectra was used to account for mixing of grains smaller than the pixel size. We thus obtained accurate modal abundances.
- These data were turned into quantitative maps using EPMA data as calibration.
- The density of each phase was determined by analyzing the bremsstrahlung background, which is a function of density. Determining the density is a requisite for obtaining bulk composition.
- The bulk composition of the entire region of mixed fine-grained materials was calculated by combining modal abundance, phase composition and density information.

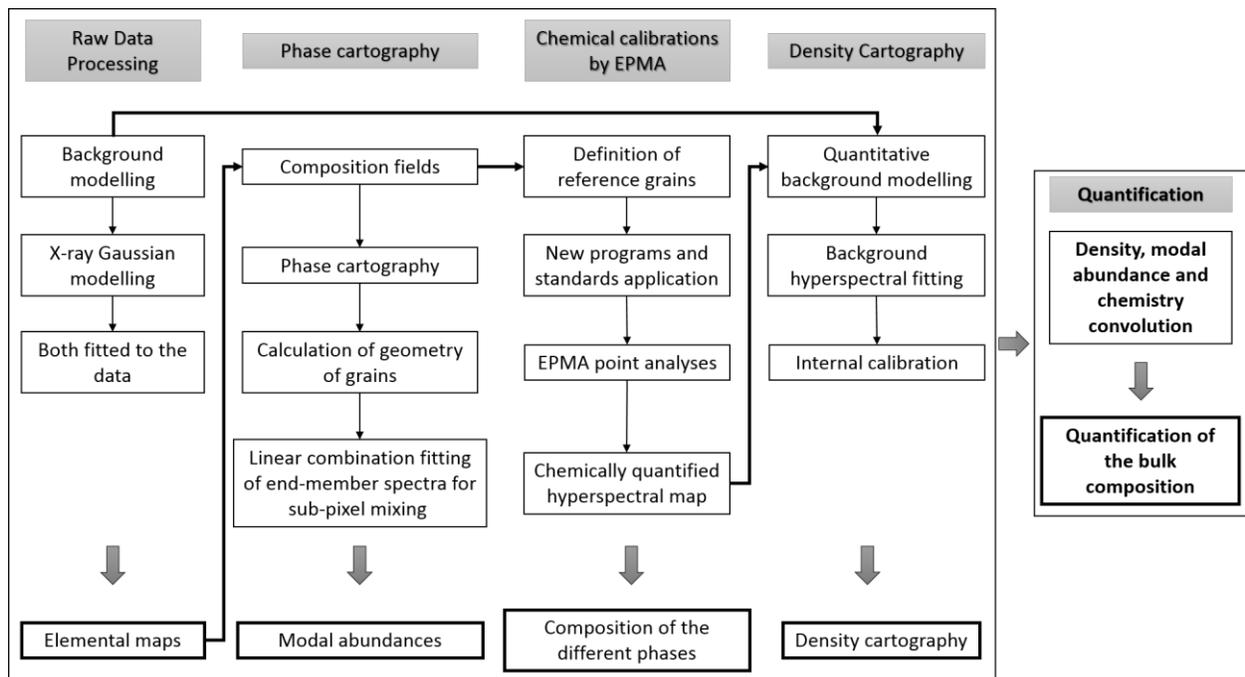


Fig. 1. ACADEMY operating diagram schematizing the structure of the method. The final result of the entire method is the convolution of resulting parameters to obtain the local and global quantitative chemistry.

Most data are processed using Hyperspy, an open source library for analysis of multidimensional data (De la Peña et al., 2017). A first phase classification is performed using XmapTools (Lanari et al., 2014) and corrected afterwards by manual thresholding. The background modeling approach has been implemented in HyperSpy and can be performed automatically on any dataset. A script allowing to reproduce the whole procedure is available at: <https://github.com/ZanettaPM/Demo-ACADEMY>.

3.1. Background modeling and spectrum fitting strategy

SEM-EDX spectra are characterized by an important background, especially at energies below 2.5 keV and it was necessary to develop a background model including bremsstrahlung to obtain accurate peak intensities for weakly abundant elements.

To model the background, two different phenomena must be considered, the bremsstrahlung emission and the x-ray absorption in the sample and the detector (Eq. (1)). The bremsstrahlung phenomenon generates X-rays as a result of the deceleration of electrons due to the Coulombic fields of the different atoms. Then, this radiation is absorbed within the sample (Statham, 1976; Small et al., 1987). In our model, we combined physical expressions of these phenomena from different sources. Continuous X-ray emission by a thick target is modeled using electron scattering cross sections by the Thomas-Whiddington law (Kramers, 1923).

$$I_{Br} = K Z \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \quad (1)$$

where I_{Br} is the intensity produced by the energy of the incident electrons E_0 , E_v is the energy of the bremsstrahlung x rays, K is Kramer's constant, and Z is the mean atomic number of the ionized atoms. Absorption of the emitted X-rays within the sample and the detector are taken into account based on (Statham, 1976; Ritchie, 2009). The theoretical absorption correction F can then be written as:

$$F(\chi) = \int_0^{\infty} \phi(\rho x) e^{(-\chi \rho x)} d\rho x \quad (2)$$

where ρ is the density, x the depth, $\phi(\rho x)$ is the ionization density as a function of depth, $\chi = \mu/\rho * \sin(\theta)$, with μ/ρ the mass absorption coefficients and θ the take-off angle. A simplified model (square model) has been proposed by (Sewell et al., 1985) that allows the simplification of the $\phi(\rho x)$ distribution term. A top-hat profile representing the mean value of the distribution of the X-ray emission is assumed. This simplification allows one to consider a constant distribution which does not depend on the depth. We used their formulation:

$$I_{Br} = KZ \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} * \frac{1 - e^{-2\chi \rho x}}{2\chi \rho x} * C * W \quad (3)$$

The parameters C and W represent the absorption taking place in the thin-layer coating of the sample and in the polymer window of the EDX detector, respectively. The mass absorption coefficients, which are function of energy, can be calculated according to:

$$\mu/\rho(E) = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (4)$$

where W_i and μ_i are the weight fraction and mass absorption coefficients for element i in a compound with n elements. We used the mass absorption coefficients database of Chantler et al. (2005). Weight fractions are known a priori, and two options are available in the Hyperspy module of our model: i) by default, weight fractions are estimated by integrating EDX peaks or ii) when they are known, the phase compositions can be provided as inputs to obtain a more precise model (see Section 3.3).

Absorptions due to the thin coating layer (C) and by the polymer window (W) must be taken into account because the efficiency of low-energy X-ray collection has a major impact on background modeling. The coating layer parameter is computed using the Love and Scott model:

$$C = \frac{1 - e^{-2\chi \rho x}}{2\chi \rho x} \quad (5)$$

We used values for ρ and x of 1.9 g/cm³ and 15 nm for the sample coating (100 wt% of C). For the W parameter we used the ultra-thin polymer window curve proposed in (Schlossmacher, et al., 2010). The two main absorption edges are the carbon absorption edge (280 eV) and the oxygen edge (520 eV). The minor absorption edge below 2 keV is due to the thin aluminum coating used for the UV, IR and visible light rejection. (see supplementary materials 1)

The unknowns which must be fitted are “KZ” and the mass depth ‘ ρx ’. K is a constant for all pixels in a given hyperspectral map. The KZ value could be perfectly fitted using the higher energy range of the

spectra (> 2.5 keV, Fig.2), where absorption is negligible (Statham, et al., 2016). The mass-depth parameter 'px' is fitted on the low energy part of the spectrum (< 2.5 keV).

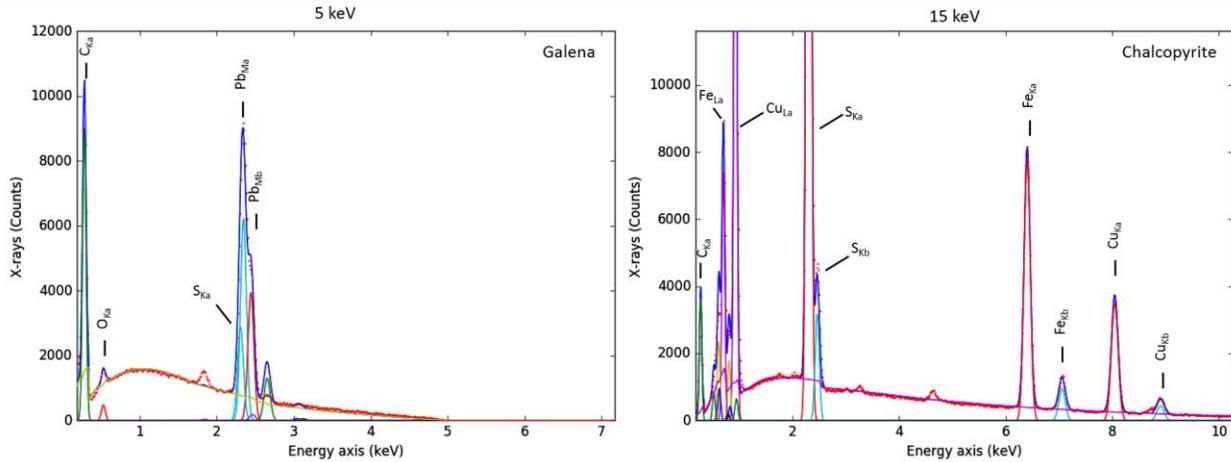


Fig. 2. Gaussian fitting and background modeling using Hyperspy. The first spectrum is Galena measured with a 5 keV accelerating voltage while the second spectrum is chalcopyrite measured at 15 keV. The background is modeled at two different beam energies. Each pixel/spectrum of the hyperspectral map was fitted using this background model.

We fitted the data using a linear combination of the different components (i.e background and Gaussians) and a least square minimization method (Fig. 2). Net peak counts are given by the Gaussian areas which allows us to obtain maps for 12 elements: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe, and Ni. At 5 keV, for some elements, only the L lines are available (Fe Ni). These lines are present at low energy (below 1 keV) and their deconvolution can sometimes be ambiguous. Some elements were below detection level, such as Ti – Cr – Mn (but were accessible by EPMA; see Section 3.3).

3.2. Phase mapping and modal abundances

3.2.1. Phase recognition and pixel classification

The phase map is established in two steps. The first one consists of identifying the various phases present using compositional fields. It is a “training stage” which is necessary to define “reference” grains. The second step uses those reference grains for the supervised classification of all pixels, performed thanks to the XMapTools software (Lanari et al., 2014). The X-ray intensities are plotted to reveal compositional end-members and mixing lines (Fig. 3A). Those composition fields are directly extracted from the elemental count map, where each datapoint corresponds to one pixel. Each cluster represents a phase of a given composition (but from randomly distributed grains). We use these plots (Matlab®) to select pixels of similar composition and reveal the localization of the different “objects” (minerals, mineral boundaries and fractures).

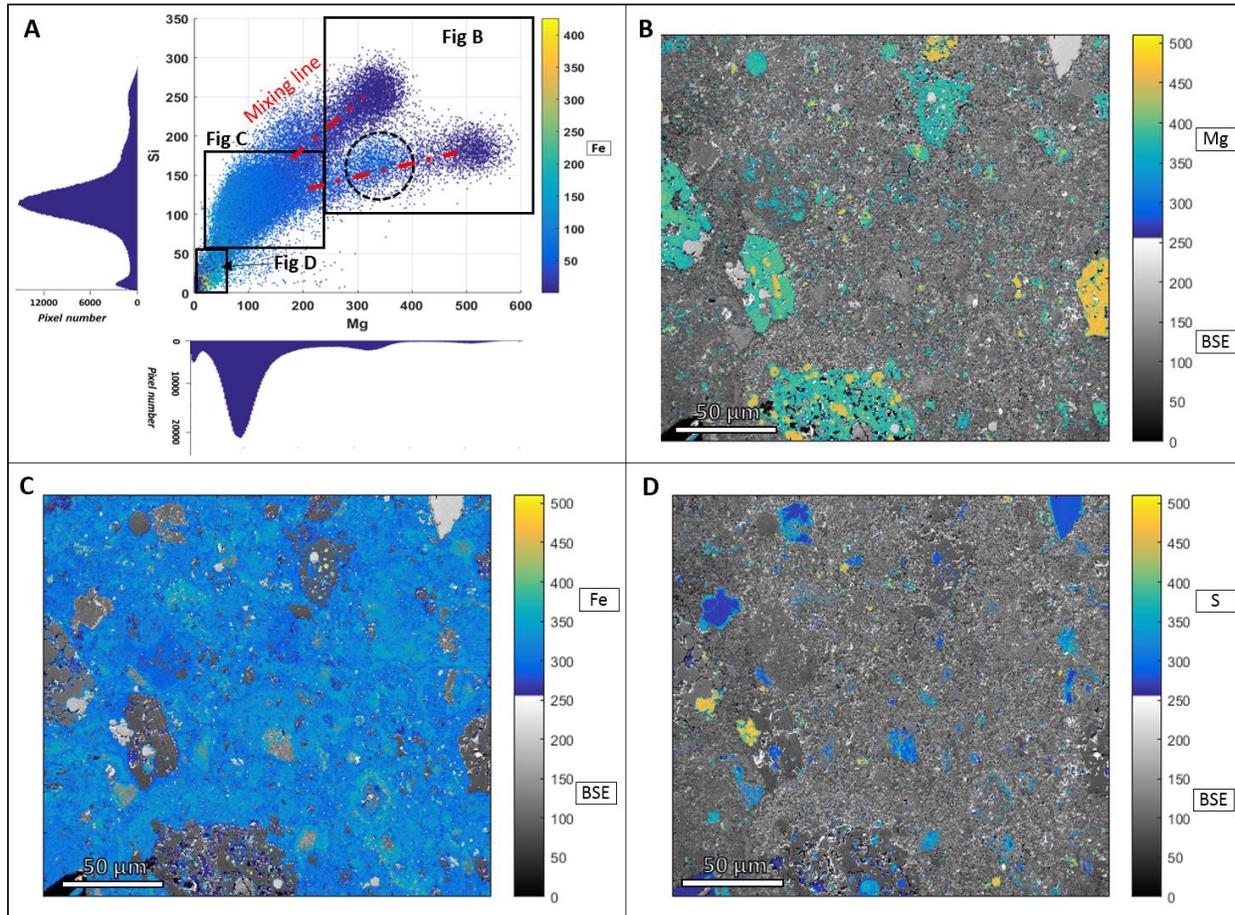


Fig. 3. A: X-ray intensities of Mg and Si peaks, combined with Fe intensity (colorbar). Each point corresponds to one pixel (Paris Zone 2). Pixels of identical composition form clusters. B: forsterite and enstatite map based on the selection of the corresponding cluster. C: This cluster corresponds to a fine-grained mixture of amorphous silicates, phyllosilicates with sulfides and anhydrous silicate inclusions. D: Map of the remaining pixels after thresholding for Mg and Si. This selection contains Mg and Si-free phases, such as metal grains, sulfides, etc. Unselected pixels are displayed as a secondary electron image or back-scattered electron image. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In an Mg vs. Si plot (Fig. 3A), pixels with high Mg counts correspond to forsterite and enstatite (all phases are confirmed by later EPMA quantification, see Section 3.3). The sharp boundaries of grains match with the BSE images and exhibit a geometry typical of fragmented silicate inclusions found in chondrite matrices (Fig. 3B). Pixels of intermediate compositions (Fig. 3C) correspond to finer scale mixtures of amorphous silicates and phyllosilicates with other embedded grains such as sulfides. There are more chemical heterogeneities in these clusters and their limits are not as clear as for single crystals. It is known that phyllosilicates in primitive chondrites are commonly serpentines, a family of minerals showing a solid solution series between Fe and Mg end-members (Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky et al., 1997; Lauretta et al., 2000). In order to better describe this solid solution, we defined two end-members, an Fe-rich fraction and an Mg-rich fraction. Pixels between the two clusters of Fig. 3B and C exhibit intermediate compositions and correspond to the boundaries of anhydrous silicates (i.e. where the beam probes two different phases) or to mixing of grains smaller than the pixel size. Pixels low in both Mg and Si (Fig. 3D)

correspond to phases such as troilite, pentlandite, carbonate or metal and can be identified using other composition fields (Fe, S, Ca and Ni). The BSE map acquire simultaneously to the X-ray data can also be plotted in composition field versus the different elements since it contains a mean Z information, but also give a spatial information (grains location, boundaries etc.).

We used the XMapTools software to build phase map (Lanari et al., 2014). However, this classification could also be done using open source python libraries. XMapTools is a MATLAB®-based graphical user interface dedicated to electron microprobe X-ray image processing (Lanari et al., 2014). It uses K-means clustering to classify pixels into classes of similar compositions. The K-means procedure identifies clusters and allocates pixels to these clusters by minimizing the distance in the compositional space between each pixel and the center of gravity of each cluster (Saporta, 2006). As for other supervised classification methods, the user needs to define reference pixels as initial guesses for each group on the chemical map. The compositions of these pixels are used as starting cluster centroids.

We chose to use the “normalization” function which considers the mean values of the elemental maps such that all elements have the same weight and only the variances are compared. A map is generated displaying the principal phases, which have higher abundances and largest chemical differences between them (Fig. 4). Regions of anhydrous silicates, phyllosilicates, fractures and sulfides are clearly revealed.

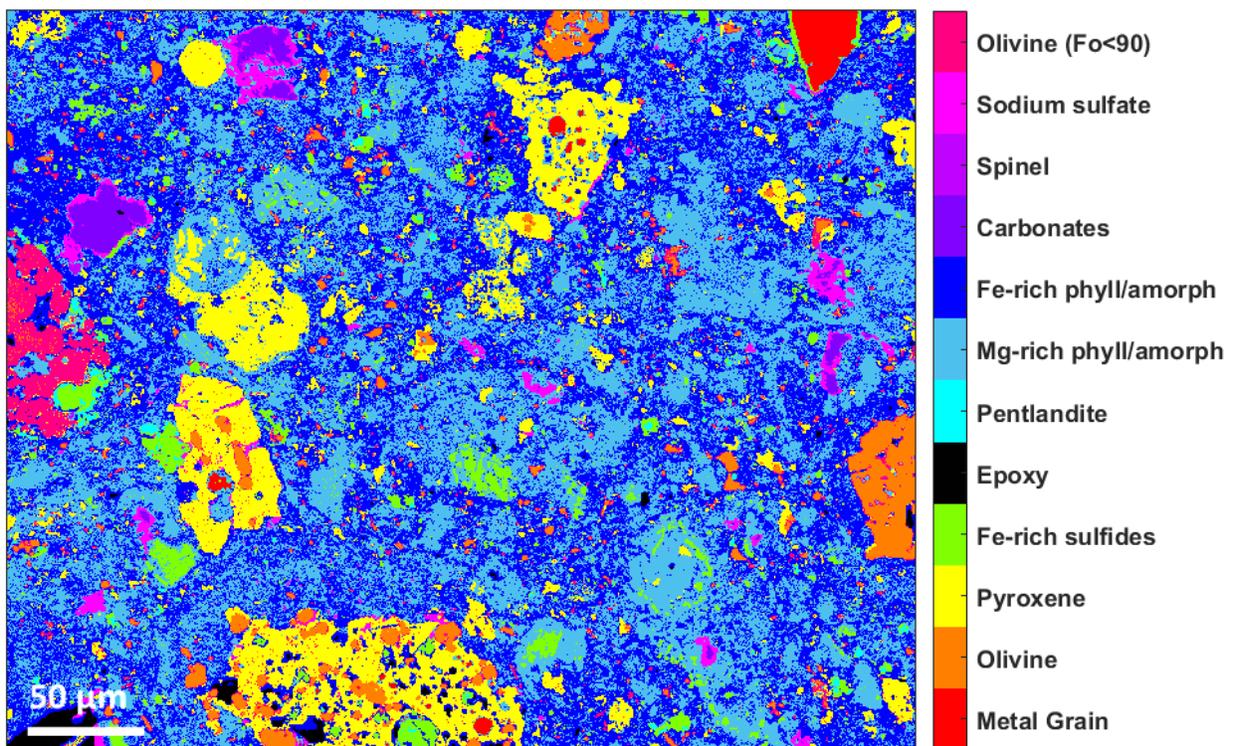


Fig. 4. Phase map of the matrix of the Paris meteorite (Zone 2) after manual adjustment; 11 different phases were found. Grains down to 500 nm are visible and well classified.

However, phases represented by only a few pixels and weak chemical difference in comparison to some other more abundant phase are neglected most of the time. After the first map proposed by XMapTools it is necessary to go back to the composition field step, to manually check that no artefacts have appeared and add new phases, whenever appropriate. This step allows separating into two phases pixels which may

have been mistakenly grouped together. It produces maps that are more accurate but it does not change the modal abundances, which only depends on the MLLS procedure (see next section).

3.2.2. Fitting linear combination of spectra to unravel phase mixing at the pixel scale

It has been shown that matrices of carbonaceous chondrite are made of a heterogeneous assemblage of grains smaller than 1 μm which cannot be resolved with a pixel size of 300 nm. To refine the modal abundance determinations, we deconvolved spectra of mixed fine-grained materials using linear combination of “end-member” spectra. Reference spectra were defined by considering only the pixels from the center of the clusters which are considered as “pure” (Fig. 3.A). A non-negative linear combination is fitted using Hyperspy by scaling coefficients (mixing proportions) to the experimental spectrum by means of least-square optimization (Leapman and Swyt, 1988) and can be expressed as the following formulation.

$$Es = \sum_{j=1}^n (\alpha_j * Sref_j) \quad (6)$$

where E_s is the experimental spectrum, α are mixing coefficients, $Sref$ are the spectra of the end-members and j is the number of phase. We used the denomination “MLLS” for “Multiple Linear Least Square fitting” to refer to this procedure.

This step led to significant improvements of the modal abundances. About 25% of the total volume initially classified as “Fe rich phyllosilicates/amorphous silicates” was re-assigned to other phases. In contrast, the abundances of sub-micrometer grains of pyroxenes, olivine and sulfides embedded within the “phyllosilicate/amorphous silicates” were initially under estimated. However, the fact that the amorphous/phyllosilicate material contains a low amount of S can be problematic. The deconvolution of the nano-sulfides will be based on the variation of a peak with a small number of counts. This weak count statistic is visible in Fig. 5.B, and the modification by the MLLS step of the abundance of sulfides is relatively small compared to what can be expected from TEM studies (Zolensky et al., 1993; Brearley, 2006; Leroux et al., 2015). This poor constrain on the S peak can lead to an underestimation of the nano-sulfides and impacted the final matrix composition.

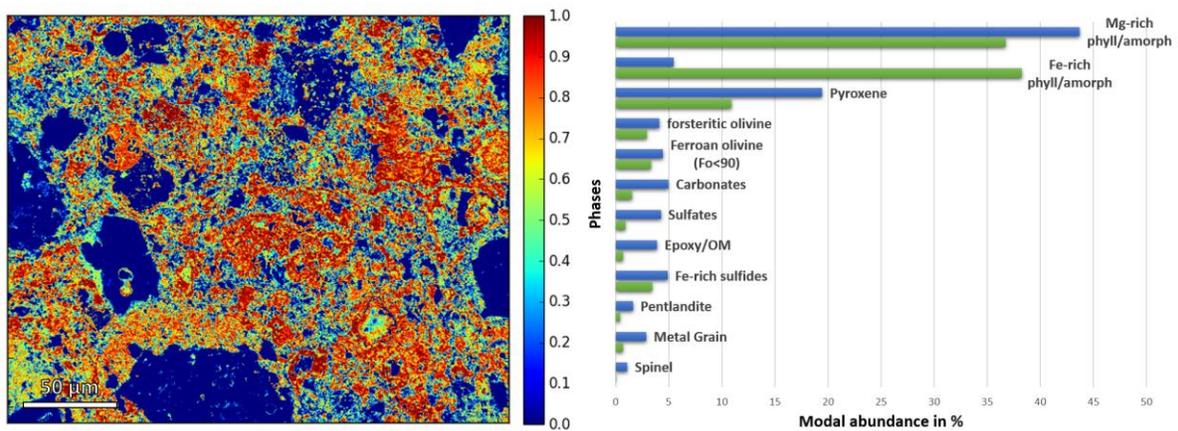


Fig. 5. Example of a MLLS deconvolution. A: Map of the proportion of the Mg-rich phyllosilicate in the fine-grained matrix. B: Modal abundances before and after correction provided by the MLLS fitting. Forsterite olivine has Mg > 98% while ferroan olivine has typically around 15% of Fe.

Errors in the attribution have been estimated by the means of the multinomial statistic law (Dirichlet law). Only pixels for which the non negative constraint imposed by the MLLS fitting had a very low impact (around 85% of the fine matrix), and therefore when the statistic χ^2 law was applicable, were considered. The modal abundances given by the MLLS procedure correspond to a mean value. This mean value is calculated based on the proportion of the different phase in each pixel. In order to calculate the error in the attribution, we calculate the standard deviation around these mean values for the considered pixels. For a random mixing and a sufficient number of pixel, the standard deviation should be low and the value of most of the pixels should draw near the mean value. We make the assumption that the deviation is therefore linked to an error in the attribution of the different phase by the MLLS procedure.

Table 1 represents the relative error compared to the abundance of the phase. This estimation leads to errors below 3% for most of the phases. Phyllosilicate which has the most varied proportions in the whole map has the largest error. The standard deviations for the Mg-rich part and the Fe-rich part of the fine material have been calculated separately since two clear population of the mixture could be distinguished. The coarse grains previously masked are considered to be perfectly attributed to the right class and we assume that their errors are negligible. Thanks to the low-voltage of the acquisition and the high resolution of the map, errors stay below a few percent (8–12%) and seem appropriate for fine-grained material application.

Table 1. Modal abundances obtained with phase map in the matrix of the Paris meteorite (zone 2) and associated relative error due to the variation of the mixed phase proportions among the different pixel of the map.

Phase	Abundances in %	Relative error (1 σ) in %
<i>Forsteritic Olivine</i>	4.46	0.64
<i>Pyroxene</i>	21.05	2.88
<i>Pentlandite</i>	1.77	1.19
<i>Pyrrhotite</i>	5.28	0.84
<i>Metal grain</i>	3.12	1.82
<i>Mg-rich phyll/amorph</i>	47.24	12.99
<i>Fe-rich phyll/amorph</i>	5.89	8.19
<i>Spinel</i>	1.20	1.75
<i>Sulfates</i>	5.37	2.84
<i>Carbonates</i>	4.61	3.10
<i>Ferroan olivine</i>	4.82	0.71

3.3. Quantitative chemical calibrations by EPMA

In order to obtain quantified compositional maps, we coupled the high spatial resolution maps obtained by SEM-EDX with EPMA. We use the phase map to identify the largest grains of each different phases and use them as an internal calibration. Reference grains were selected as follows: 1) They have to be large enough for the EPMA probe ($>2-3 \mu\text{m}$), 2) they have to correspond to pixels from the center of the clusters (i.e. end-members). Numerous EPMA standards were prepared in order to be as close as possible to the chemistry and the density of the phase to quantify. In particular, an iron-rich biotite ([ref: 12:119–201 \(Govindaraju and Roelandts, 1988\)](#)) was used for the Mg-Fe-Si quantification of the amorphous/phyllsilicate material, since they have $\text{Fe/Si} = 0,56$ and mean density of 3 g/cm^3 which are close to each other, a point which is crucial for precise absorption correction calculation.

The effect of the water contained in the amorphous/phyllsilicate material has also been taken into account for quantification. Bulk water content values have been taken from ([Jarosewich, 1990; Jarosewich, 2006](#)) for Orgueil and Murchison and from ([Vacher et al., 2016](#)) for Paris. We made the assumption that most water is carried by the amorphous/phyllsilicate material, which contains 18.3% H_2O (wt% oxide) for Orgueil, 18.2 wt% for Murchison and 17.5 wt% for Paris. These values have been added to the quantification sheets of the phyllsilicate reference grains in the EPMA software to allow accurate $\phi(\rho z)$ correction.

We identified that the principal source of error in the EPMA results is the counting statistic which depends on the concentration of each element, with the error ranging from $\sim 0.4\%$ for Mg to 15% for Na in olivine (see supplementary material 2). We minimized other errors by carefully defining our working conditions according to ([Lifshin and Gauvin, 2001](#)).

3.4. Density determination through bremsstrahlung modeling

3.4.1. Validation of the method using reference materials

Bremsstrahlung is a function of the material density and modeling and fitting it can therefore be used to determine the density of a material based on its EDX spectrum (see Section 3.1). However, the proxy obtained by curve fitting is the mass-depth (i.e. ρx) and not directly the density itself. In order to determine the respective contribution of the density and the emission depth, which are non linearly coupled, we used standards covering a large range of compositions and densities. The following standards were measured at 5 and 15 keV: Albite, Almandine, Anhydrite, Apatite, Arsenopyrite, Barite, Benitoite, Biotite, Calcite, Chalcopyrite, Chlorite, Chromite, Diopside, Dolomite, Galena, Hematite, Jadeite, Magnetite, Olivine Orthoclase (see supplementary material 3). For background modeling, the absorption correction relies on the estimation of the phase composition. Here, instead of estimating composition based on peak fitting as done for unknown materials (see Section 3.1), we used the composition of the standards as direct inputs to be as accurate as possible.

Our results demonstrate that the fitted ρx parameter is correlated with density (Fig. 6) and thus that background modeling allows the determination of the density of unknown samples (Fig. 7) whereas the emission depth only induces second order variations. We obtain a mean absolute percentage error (MAPE) of 10% for the 5 keV conditions and 24% at 15 keV (Fig. 6). Errors related to the fitting procedure are negligible. At 5 keV, the correlation is better because interaction volumes decrease at lower voltage and thus, for the same density range, the variability of the emission depth is smaller. The principal uncertainty is the variability of the emission depth. Indeed, based on Monte-Carlo simulations, the variations of mean emission depth at 5 keV can be around 20% ([Ritchie, 2009](#)). Nonetheless, uncertainties on the mass

absorption coefficients and approximation linked to the chosen model might also have a strong effect on the background modeling. At low energy (below 1 keV), values of mass attenuation coefficients found in different databases (Heinrich, 1986; Henke et al., 1993; Chantler et al., 2003) are poorly constrained which could explain part of the uncertainties. This parameter is critical in many aspects of modeling X-ray transport and the improvement of these databases is necessary (Lepy et al., 2008). Conversely, the background model is an evolutionary code which could be easily improved in the future. For instance, monte-carlo simulations could be implemented for the determination of the X-ray emissions allowing to not use the Love & Scott simplification anymore.

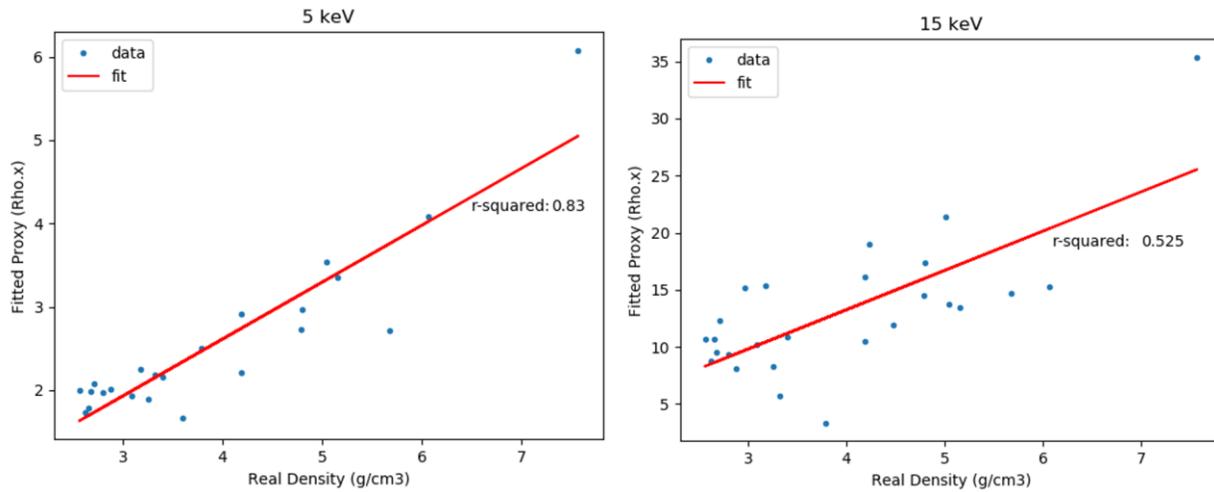


Fig. 6. Plots of the 'px' proxy obtained by least square minimization of Eq. (4) versus the real density of the standards.

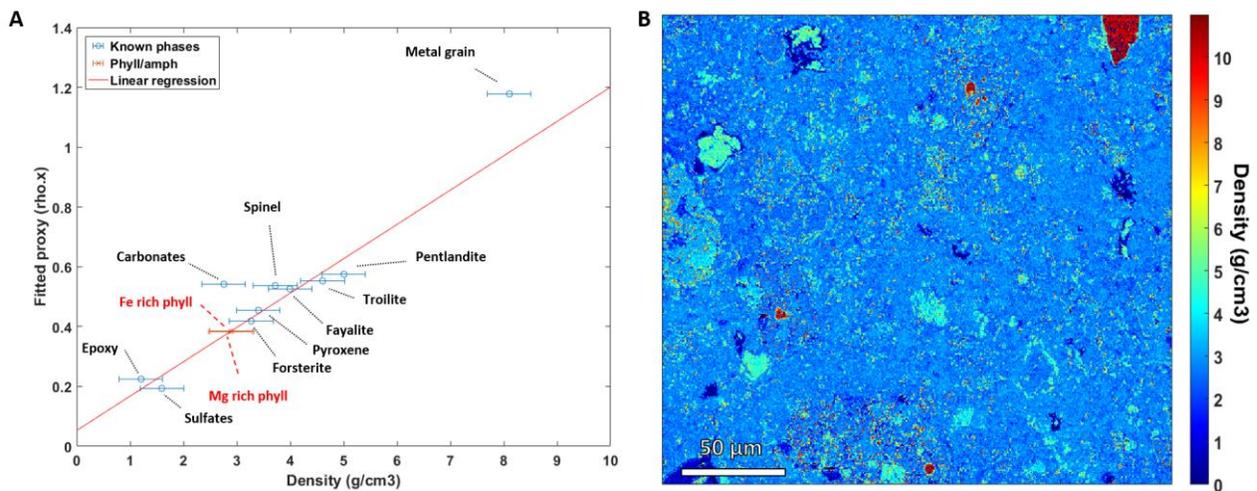


Fig. 7. A. Mean proxy values (Paris zone 2) for all pixels of each different phase versus their nominal density. The error bars represent the mean absolute error (MAE = 0.41) calculated in the previous section. B: resulting density map produced by this approach.

3.4.2. 2D density and porosity mapping of heterogeneous assemblages

In chondrites, the density of fine-grained regions, made of a porous mixture of amorphous silicate, phyllosilicates and sulfides, is unknown. In this case, we then used the known density of the surrounding phases (Troilite, Pentlandite, Olivine..., including the epoxy which embed the samples) to establish an internal calibration. We obtained an excellent correlation with a mean absolute percentage error of MAPE = 8% which allows us to determine the density of the amorphous/phyllosilicate regions (Fig. 7.A) and to produce a density map (Fig. 7.B).

The mean density of the amorphous/phyllosilicates mixed with nano-inclusions is 2.9 ± 0.32 g/cm³ for the Fe-rich part and 2.8 ± 0.31 g/cm³ for the Mg-rich part. Considering the abundance of sulfide nano-inclusions the iron content of the phyllosilicate and the nano-porosity, these values are coherent.

From this result it is possible to calculate the density of the phyllosilicate itself without the contribution of the other phases. We calculated a mean density map of the inclusions based on the MLLS results:

$$D_{inclu} = \sum_{j=1}^n (\alpha_j * D_{nom j}) \quad (8)$$

where α are mixing coefficients, D_{nom} is the nominal density of the different phases and j the number of inclusions embedded in the phyllosilicate material. The difference between the density map calculated using background modeling and the density of inclusion phases gives a residual. This residual represents the density of the phyllosilicate material with a variable amount of porosity.

$$D_{Phyll} = \frac{D_{App} - D_{Inclu}}{\alpha_{Phyll}} \quad (9)$$

where D_{app} is the apparent density found thanks to the background modeling and α_{Phyll} is the mixing coefficient of the Fe-rich and Mg-rich amorphous/phyllosilicate material. Values found for Paris are 2.35 g/cm³ for the Mg-rich part and 2.44 g/cm³ for the iron rich part. Now, if a nominal density of 2.8 g/cm³ for the Fe-rich part and 2.6 g/cm³ for the Mg-rich part (deduced from their Fe/Mg ratio) is assumed and if all the porosity is considered to be filled by epoxy, then, mean porosities of 22% and 18% are needed to explain respectively the apparent density of the Mg-rich part and the Fe-rich part (see supplementary materials 4).

3.5. Calculation of the bulk composition and related uncertainties

We combine the modal abundance, the chemical composition and the density of each phase to calculate the bulk composition of the analyzed region using the following equation:

$$[I] = \sum_{j=1}^n (M_j * [I]_j * \rho_j) \quad (10)$$

where I is the concentration of a given element, j a given phase, n the number of phases, M is the abundance of a phase in vol%, and ρ is the density. The area abundances have been directly converted into volume fractions according to (Cuzzi and Olson, 2017). The density used for the known phases (olivine, pyroxene, etc.) are taken from the literature (accounting for their compositions) whereas the density for the amorphous/phyllosilicate phase is determined based on background modeling. By computing each relative error previously discussed, we can also determine an associated error. We first determined a relative error per phase and per element to obtain afterwards errors on the global composition (Table 2).

Table 2. Bulk composition of the matrix of Paris in at.%. Absolute errors linked to the entire method are indicated in percent for the Paris meteorite (zone 2).

	Paris zone 2	Absolute error
Na	0.78	0.05
Mg	23.32	0.87
Si	27.14	0.97
Fe	28.49	1
Al	2.63	0.11
K	0.13	0.01
S	10.01	0.4
Ca	4.56	0.18
P	0.29	0.02
Ti	0.07	0
Cr	0.41	0.02
Ni	2.16	0.09
Total	100	

Large uncertainties are found for elements with minor concentrations (Ti, P, K, Na, Cr). This is due to the low counting statistics of EPMA acquisition. Conversely, the errors for major elements (i.e. Mg, Fe, Si) depend on the modal abundance error and the density error. Indeed, the amorphous/phyllosilicate domains which carry a large fraction of these elements, display tortuous edges, mixing of phases and are heterogeneously porous.

4. Applications of ACADEMY to fine-grained assemblages from chondrite matrices

4.1. Density, modal abundances and bulk composition

We applied ACADEMY to several areas (220 * 270 μm) of the Orgueil, Paris and Murchison chondrites. Different areas in Paris have been selected because they display different degrees of alteration: zone number 2 is located in a fresh area where chondrules exhibit large metal grains with only thin oxidized rims on their borders. Zone 3 is located in a more aqueously altered area showing phyllosilicates. Zone 1 is intermediate between the zones 2 and 3.

ACADEMY allows us to quantitatively compare modal abundances of heterogeneous matrices (Fig. 8, Fig. 9). In the case of Zone 1 and Zone 2 of the Paris meteorite, large chondrule fragments were ignored. Matrices are dominated by a mixture of amorphous silicates and phyllosilicates that ranges from $55.7 \pm 5.9\%$ in Paris, $67.0 \pm 7.1\%$ in Murchison and up to $94 \pm 9.9\%$ in Orgueil. Conversely, anhydrous silicates represent $14.1 \pm 0.2\%$ of the matrix of Murchison and reach $23.0 \pm 0.6\%$ for the unaltered part of the matrix of Paris (0% in Orgueil). In Paris, the amount of amorphous silicates/phyllosilicate varies between $49.1 \pm 5.2\%$ for the unaltered parts and $62.8 \pm 6.7\%$ for more altered regions. Also, anhydrous silicates vary from $23 \pm 0.6\%$ to $21 \pm 0.3\%$ between these two regions respectively (see supplementary material 5).

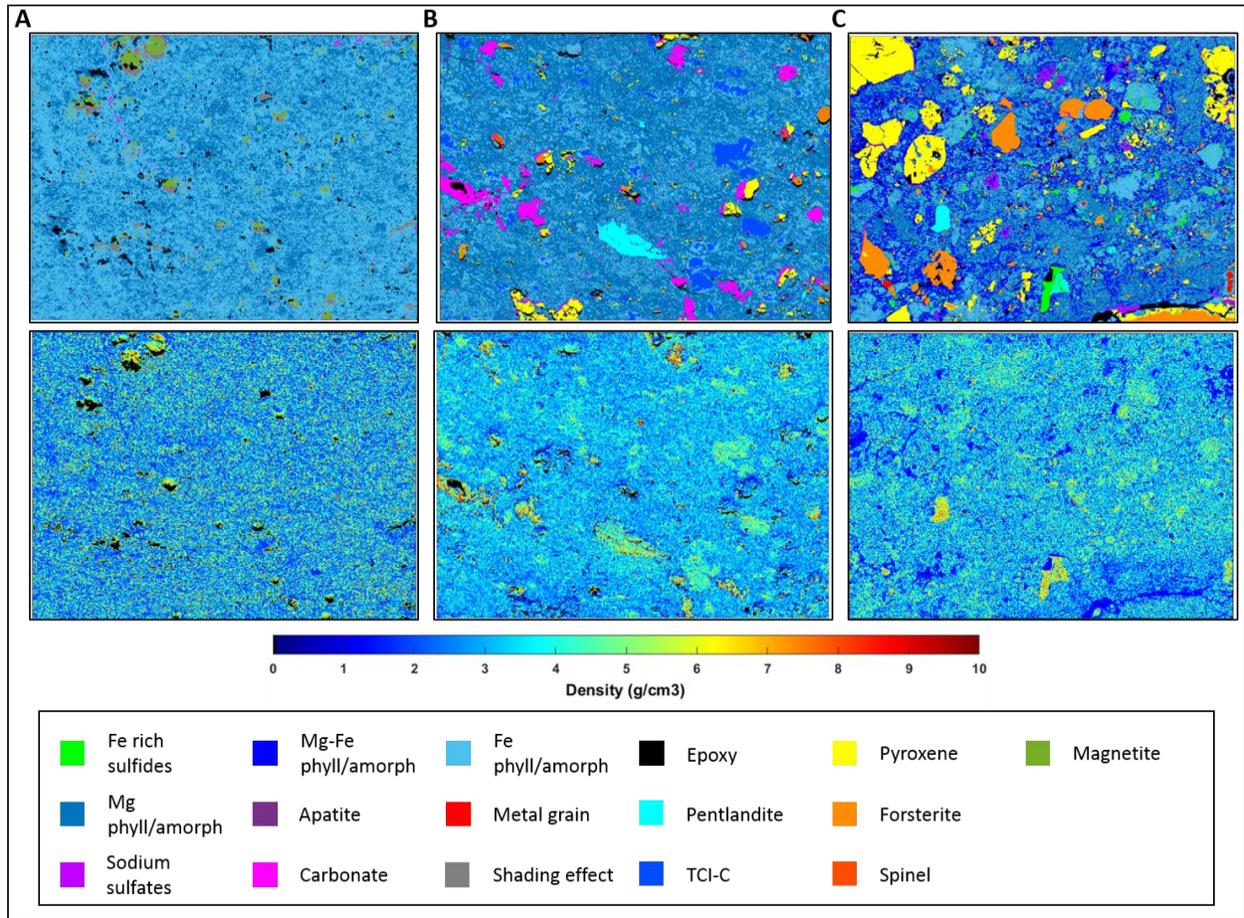


Fig. 8. Phase map (top), and density map (bottom) are displayed. Three matrices of different meteorites are compared: A: Orgueil; B: Murchison; and C: Paris Zone 1. Each map consists of region of 270 μm by 220 μm .

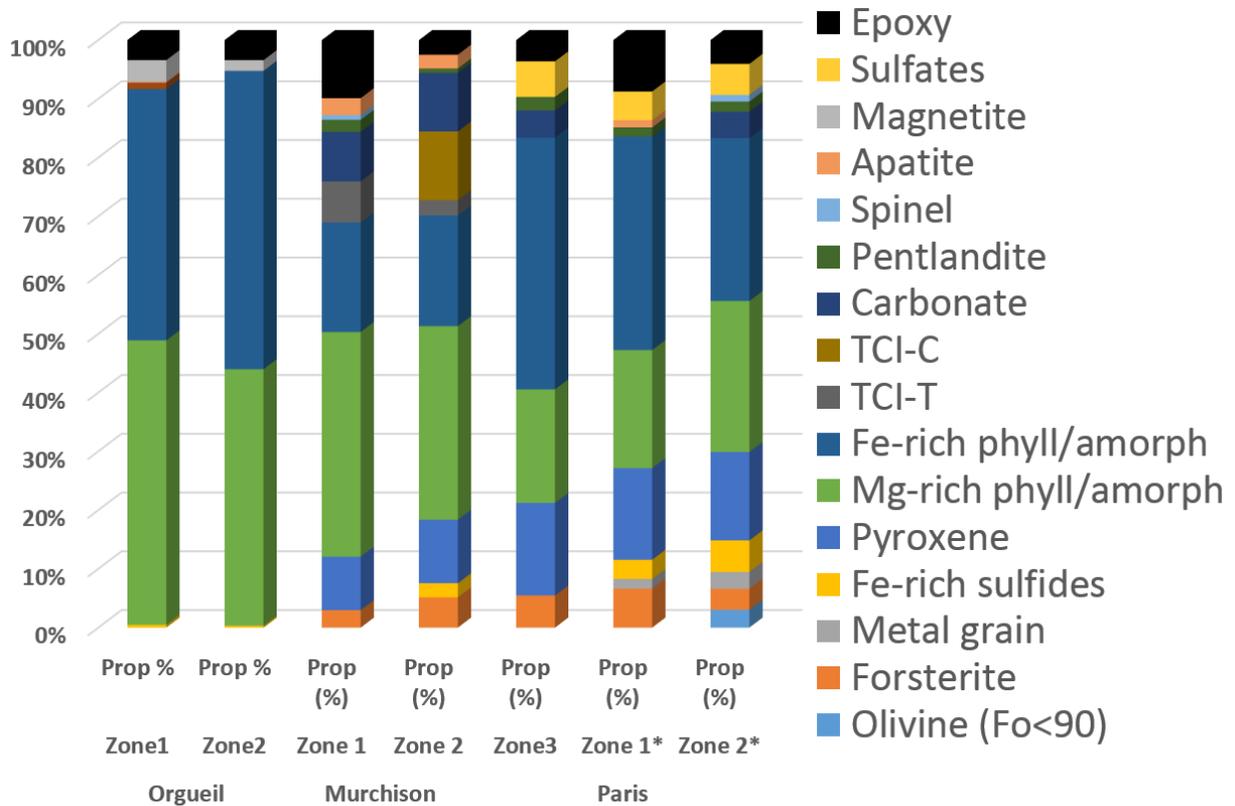


Fig. 9. Modal mineralogy of the different matrices as determined by phase mapping and MLLS fitting. For phases other than phyllosilicates, relative errors range from 0.5 to 3%. This error is larger for phyllosilicates (8–12%). Zones with a symbol '*' indicate areas from which large chondrule fragments were ignored (see supplementary materials 6).

The mean density of the phyllosilicates mixed with nano-phases varies from 2.60 g/cm³ for Paris to 3.15 g/cm³ for Murchison and 3.24 g/cm³ for Orgueil. The accuracy is lower for Orgueil since there was not as many phases of known density available to establish the internal calibration. Paris has a more heterogeneous and higher density than Orgueil (Fig. 8).

Finally, we calculated the matrix bulk composition for the three meteorites. The deduced composition falls close to chondritic values and deviations in major elements (Mg – Si – Fe) are small. A stronger variability is observed for mobile elements (Ca, S, K and Na) (Fig. 10).

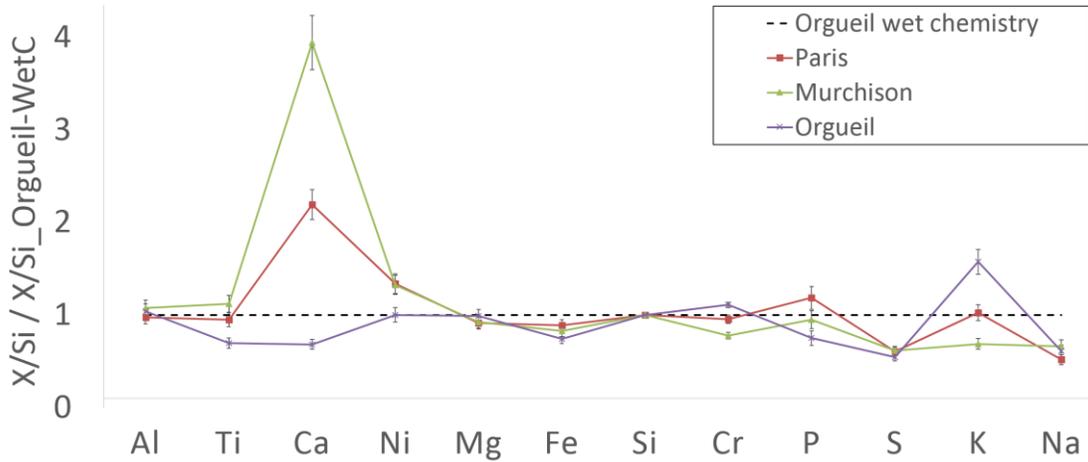


Fig. 10. Bulk compositions of matrices (atomic ratios) calculated by ACADEMY (average of all analyzed regions) normalized to silicon and to the composition of Orgueil determined by wet chemistry (Lodders and Palme, 2009) (see supplementary materials 7).

4.2. Comparison to wet chemistry and EPMA data

4.2.1. ACADEMY compared to wet chemistry for Orgueil

Orgueil is the only meteorite for which the bulk composition of the matrix has been quantified by wet chemistry (Jarosewich, 1990; Jarosewich, 2006; Lodders et al., 2009). A good correlation is found between the wet chemistry and ACADEMY values ($R^2 \sim 0.96$; Fig. 11). Considering major elements only, the match is even better. Deviations are mainly due to the scale of the analysis. Sulfides, carbonates and phosphates, which occur as large patches and are not perfectly sampled at this scale, biases the concentrations of Fe, Ca, P and S. We calculated that a depletion of 5% of sulfides and 1% of carbonates could explain the lower Fe, S and Ca contents. For minor elements such as K, Na, Cr or Ti, additional deviations could be linked to their low concentrations within their carrier (<1 at.%) which leads to higher uncertainties. In the case of published EPMA measurements, a part of the deviation could also be due to non-representative sampling of carbonates and sulfides.

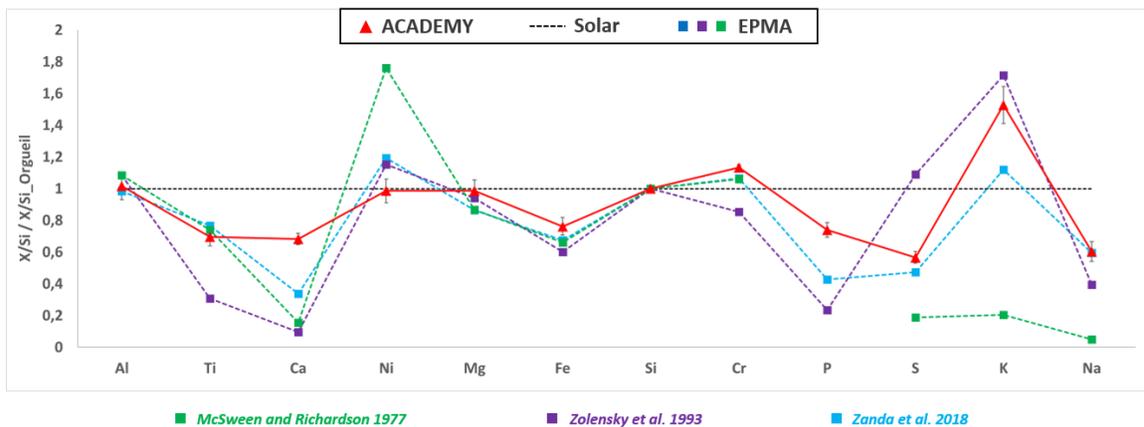


Fig. 11. Bulk matrix compositions obtained by ACADEMY and EPMA compared to data obtained by wet chemistry (Lodders et al., 2009). EPMA data are from (McSween Jr. and Richardson, 1977; Zolensky et al., 1993; Zanda et al., 2018).

4.2.2. The role of EPMA standard, water content and phase specific density weighing

In chondrites, because matrices and chondrules cannot be easily separated for independent measurement by wet chemistry, “bulk” matrix compositions have been mainly determined by EPMA using a defocused beam of five to a few tens of microns. Here we discuss the technical advantages of ACADEMY and we compare our matrix composition results to the EPMA data of previous studies.

Accurate quantification by EPMA requires: (1) performing $\phi(\rho z)$ corrections on a homogeneous material, which becomes complicated when different phases are mixed together; (2) the use of specific standards that are chemically and in density close to the mineral to quantify; (3) all elements present in the sample have to be taken into account for the $\phi(\rho z)$ correction, including hydrogen and oxygen from water. In addition, to obtain accurate bulk composition, the modal abundance of each phase has to be pondered by their density. In matrices of primitive chondrites, the infra-micrometric grains-size, the presence of water, and the variable densities precludes an ideal EPMA measurement, especially when a defocused EPMA probe is used.

To evaluate improvements due to these different parameters (Fig. 12), we compared the bulk Fe/Si and Mg/Si ratios: i) using two different EPMA standards to quantify the Mg-Fe-Si concentrations of the amorphous/phyllosilicate material; ii) by adding the water to the $\phi(\rho z)$ correction (post-measurement); iii) weighing by the density of the different phases. Compared to previously published EPMA data, ACADEMY provides composition much closer to the wet chemistry data.

(1) Standard closer in composition (2) Including H₂O in ZAF calculation (3) Weighing modal abundances by specific densities

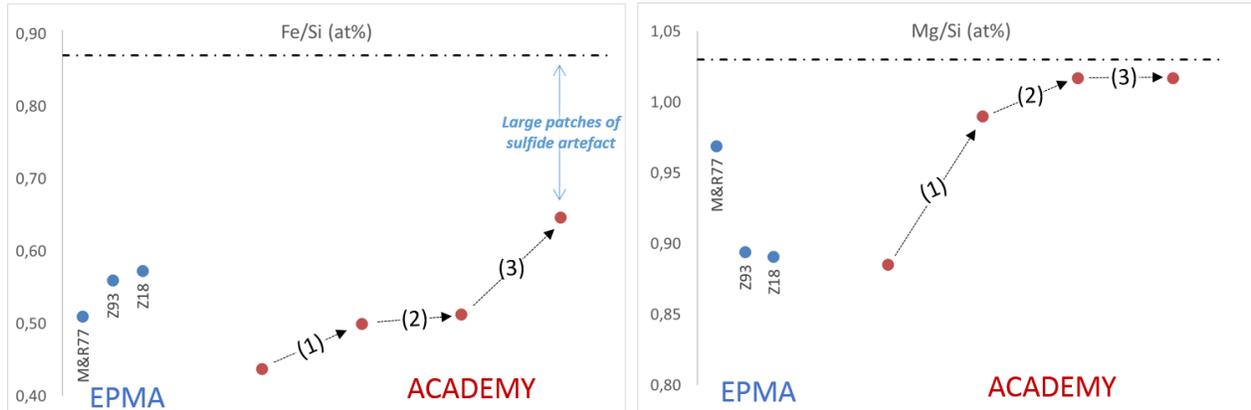


Fig. 12. Fe/Si and Mg/Si (at. %) ratios for the Orgueil meteorite obtained by previous results and compared to ACADEMY. The effect of different parameters on the results of ACADEMY are presented, i.e. the use of two different standards, the addition of H₂O content for the $\phi(\rho z)$ correction, and the density ponderation. These analytical improvements increase the Fe/Si and the Mg/Si ratio by about 22 and 12% respectively which are ultimately very close to the wet chemistry data (dashed line; from (Lodders and Palme, 2009)). EPMA ratios are taken from (McSween Jr. and Richardson, 1977; Zolensky et al., 1993) and (Zanda et al., 2018).

Usually, EPMA measurements are obtained using standards such as Mg-rich silicate (forsterite or diopside) for Mg and Si and hematite for Fe. Here, we compared a Mg-rich hornblende and a Fe-rich biotite and demonstrate that using the biotite improves the Fe/Si and Mg/Si ratios by about 7% and 10% respectively (Fig. 12). Iron in the amorphous/phylosilicate material induces a differential absorption between the Mg and the Si peak which is not well corrected by the $\phi(\rho z)$ procedure and leads to an underestimation of the Mg content. It is thus crucial to choose a standard which is chemically close to the targeted phase (i.e. the Fe-rich biotite).

One limit to analytical accuracy of the EPMA measurements of chondrites is that water and hydroxyl groups in the phyllosilicate are not taken into account (the “totals” never reaches 100%). This underestimation of the oxygen content ultimately generates errors in the absorption corrections. By adding about ~20% H₂O (wt% oxide) to the EPMA quantification procedure, the Fe/Si and Mg/Si ratios are improved by 1.5 and 2.6%, respectively (Fig. 12).

Previous works have pointed out that EPMA data show deviations compared to bulk analytical methods because the quantification results are not balanced by the density of the different phases (Ichinokawa et al., 1969; Warren, 1997; Nazarov et al., 1982; Zanda et al., 2018). Thanks to the high resolution of the maps and because the different phases are considered independently, ACADEMY allows to apply a density ponderation as a final step. In Orgueil, the density ponderation improved the Fe/Si ratio by about 13% (Fig. 12). This is due to the fact that iron is carried by various phases of different densities (sulfides and magnetites are denser than phyllosilicates). There is no improvement for the Mg/Si ratio (Fig. 12) since the phyllosilicates are the only carrier of this element in Orgueil.

4.2.3. Comparison with previous works on Paris and Murchison

General trends are similar for both EPMA and ACADEMY (Fig. 11, Fig. 13) but compositions are generally closer to the chondritic value for ACADEMY. As for Orgueil, Mg/Si and Fe/Si ratio of Murchison and Paris fall nearer to the chondritic composition. Higher deviations are observed for mobile and/or volatile elements (Na, K, Ca, Fe, S) which are susceptible to be in too low concentration, redistributed in the matrix or carried by small grains (i.e. Nanosulfides < 150 nm (Barber, 1981; Leroux et al., 2015)).

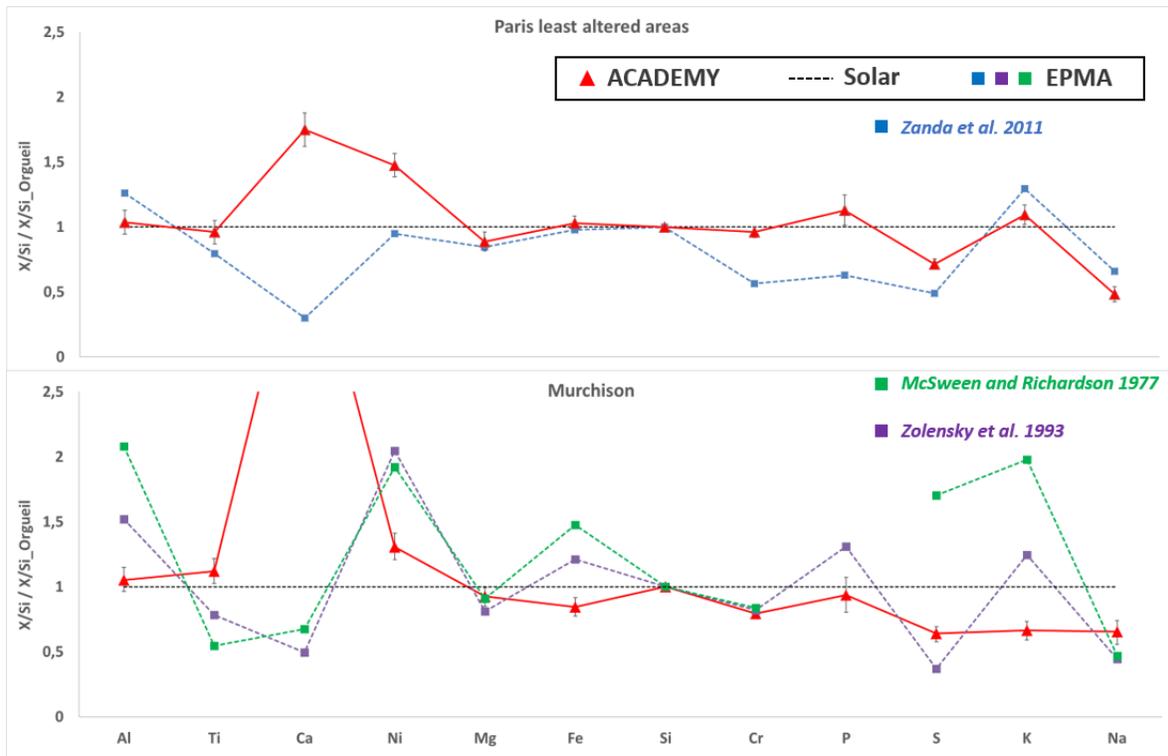


Fig. 13. Bulk matrix compositions obtained by ACADEMY and compared to EPMA data from (Zanda et al., 2011) for Paris, and (McSween Jr. and Richardson, 1977; Zolensky et al., 1993) for Murchison.

5. Conclusions

The ACADEMY method provides quantitative mineral maps with high spatial resolution of a few hundred nanometers (linked to the low-voltage X-ray emission volume) on representative areas for inter-micrometric assemblages. It presents several advantages: (1) Thanks to a high resolution and a thorough deconvolution procedure, it considers independently the different entities present in matrices; (2) it provides superimposed maps; (3) it permits a statistical analysis of the grains which constitute the region of interest (size distribution, circularity: see supplementary material 6); (4) it provides a global composition taking into account the density parameter and allow to apply specific standards for the EPMA correction. This new method therefore appears to be most adapted for the analysis of micrometer-sized assemblages and has demonstrated its robustness for different samples of matrices of primitive chondrite.

Comparison to bulk wet chemistry data of Orgueil demonstrates that the Fe/Si and Mg/Si ratios given by ACADEMY are closer to the real composition than previously published EPMA defocused beam data. We found a deviation of 25% and only 1% respectively (compared to 35% and 13% for defocused EPMA). Given that Paris and Murchison are more homogeneous in terms of grain sizes, densities and chemistry than Orgueil, the precision enhancements allowed by ACADEMY for their matrix measurement should be even larger (alternative data are not available at this point) which opens new avenues for the study of their condition of formation. Improved chemical and mineralogical characterization achieved with this new approach will be used in the future to improve our understanding of chondrite matrix origin and evolution. We made available an open source code allowing to execute all the different steps to offer the possibility to apply ACADEMY to study any submicrometric mineral assemblages (silt porosity measurements, analyses of growth or reaction rims, shock effects on minerals, and the nature of breccias).

Acknowledgments

We thank the two anonymous reviewers, especially the first one, for its constructive comments which helped to improve the manuscript as well as the editor Balz Kamber for handling the manuscript. We thank the Department of Mineral Sciences of the Smithsonian institution for providing us with microbeam reference standards ([catalog number: 117733-85276-111356-115900-114887-R2460](#)). We thank the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux) for providing us the Biotite. We thank the Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) for providing the sections of meteorites. We thank Ahmed Addad and Séverine Bellayer for their assistance with the electron microscope instruments. This work was supported by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU, co-funded by CNES. The SEM and EPMA work was done at the electron microscope facility at the University of Lille with the support of the Chevreul Institute, the European FEDER and Région Hauts-de-France. Finally, P-M. Z thanks the Hyperspy developer team more specifically Francisco de la Pena and Thomas Aarholt for their debugging help and for their assistance in merging the background modeling into Hyperspy.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.025>.

References

- Anovitz, L.M., Cole, D.R., 2015. Characterization and analysis of porosity and pore structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 80, 61–164. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>.
- Barber, D. J. (1981, 6). Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 945–970. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90120-4).
- Bass, M. N. (1971, 2). Montmorillonite and serpentine in Orgueil meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 139–147. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90053-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90053-6).
- Bernatowicz, T.J., Cowsik, R., Gibbons, P.C., Lodders, K., Fegley, B., Amari, S., Lewis, R.S., 1996. Constraints on stellar grain formation from presolar graphite in the Murchison meteorite. *The Astrophysical Journal* 472, 760. <https://doi.org/10.1086/178105>.
- Berrier, J., Hallaire, V., Curmi, P., 1999. Assemblage des constituants fins et grossiers du sol à l'échelle microscopique. Quantification par analyse d'image. *COLLOQUES-INRA* 17–28.
- Bostrom, K., Fredriksson, K., 1965. Surface conditions of the Orgueil meteorite parent body as indicated by mineral associations.
- Brearley, A. J. (1993, 4). Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO₃ chondrite, ALHA77307: origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1521–1550. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90011-k](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90011-k).
- Brearley, A.J., 2006. The Action of Water. *Meteorites and the Early Solar System II*. pp.587–624.
- Brisset, F., Repoux, M., Grillon, J.R., Robaut, F., 2008. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, Les Ulis.
- Chantler, C.T., Olsen, K.J., Dragoset, R.A., Kishore, A.R., Kotochigova, S.A., Zucker, D.S., 2003. X-Ray form factor, attenuation and scattering tables (version 2.0). <http://physics.nist.gov/ffast> Retrieved from. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text2000/contents2000.html>.

Chantler, C.T., Olsen, K., Dragoset, R.A., Chang, J., Kishore, A.R., Kotochigova, S.A., Zucker, D.S., 2005. X-ray form factor, attenuation and scattering tables (version 2.1). [Online] National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA Available: <http://physics.nist.gov/ffastS>.

Chen, L., Xu, J., & Chen, J. (2015, 10). Applications of scanning electron microscopy in earth sciences. *Science China Earth Sciences*, 58, 1768–1778. doi:<https://doi.org/10.1007/s11430-015-5172-9>.

Chizmadia, L. J., & Brearley, A. J. (2008, 1). Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite: TEM observations and comparison to ALHA81002. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 602–625. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.019>.

Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1984, 2). The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 151–161. doi:[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90110-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90110-9).

Cuzzi, J. N., & Olson, D. M. (2017, 3). Recovering 3D particle size distributions from 2D sections. *Meteoritics & Planetary Science*, 52, 532–545. doi:<https://doi.org/10.1111/maps.12812>.

De la Peña, F., Ostasevicius, T., Fauske, V. T., Burdet, P., Jokubauskas, P., Nord, M., ... Chang, H.-W. (2017, 5). *hyperspy/hyperspy: HyperSpy 1.3*. doi:<https://doi.org/10.5281/zenodo.583693>.

Drouin, D., Couture, A.R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., Gauvin, R., 2007. CASINO V2. 42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning* 29, 92–101. <https://doi.org/10.1002/sca.20000>.

Fuchs, L.H., Olsen, E., Jensen, K.J., 1973. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 1–39. <https://doi.org/10.5479/si.00810274.10.1>.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W., Scott, J.H., Joy, D.C., 2017.

Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer.

Govindaraju, K., Roelandts, I., 1988. Compilation report (1966–1987) on trace elements in five CRPG geochemical reference samples: basalt BR; granites, GA and GH; micas, biotite Mica-Fe and phlogopite Mica-Mg. *Geostandards Newsletter* 12, 119–201.

Greshake, A. (1997, 1). The primitive matrix components of the unique carbonaceous chondrite Acfer 094: A TEM study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 437–452. doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00332-8).

Heinrich, K. F. (1986). Mass absorption coefficients for electron probe microanalysis. *Proc. 11th Int. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis*, 67–119.

Hellmuth, K. H., Siitari-Kauppi, M., & Lindberg, A. (1993, 6). Study of porosity and migration pathways in crystalline rock by impregnation with ¹⁴C-poly-methylmethacrylate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 13, 403–418. doi:[https://doi.org/10.1016/0169-7722\(93\)90073-2](https://doi.org/10.1016/0169-7722(93)90073-2).

Henke, B.L., Gullikson, E.M., Davis, J.C., 1993. X-ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection E = 50–30,000 eV, Z = 1–92.

Hewins, R. H. (1997, 5). CHONDRULES. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 25, 61–83. doi:doi:https://doi.org/10.1146/annurev.earth.25.1.61.

Hewins, R.H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.-A., Humayun, M., et al., 2014, 1. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim.*

Cosmochim. Acta 124, 190–222. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.014.

Ichinokawa, T., Kobayashi, H., & Nakajima, M. (1969, 12). Density effect of X-ray emission from porous specimens in quantitative electron probe microanalysis. *Japanese journal of applied physics*, 8, 1563. doi:https://doi.org/10.1143/jjap.8. 1563.

Jarosewich, E. (1990, 12). Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, 25, 323–337. doi:https://doi.org/10.1111/j. 1945-5100.1990.tb00717.x.

Jarosewich, E. (2006, 9). Chemical analyses of meteorites at the Smithsonian Institution: an update. *Meteoritics & Planetary Science*, 41, 1381–1382. doi:https://doi.org/10. 1111/j.1945-5100.2006.tb00528.x.

Kerridge, J. F., & Macdougall, J. D. (1976, 3). Mafic silicates in the Orgueil carbonaceous meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 29, 341–348. doi:https://doi.org/10. 1016/0012-821x (76)90138-2.

Kramers, H.A., 1923. XCIII. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 46, 836–871. https://doi.org/10.1080/14786442308565244.

Krot, A. N., Amelin, Y., Bland, P., Ciesla, F. J., Connelly, J., Davis, A. M., ... Yin, Q.-Z. (2009, 9). Origin and chronology of chondritic components: A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4963–4997. doi:doi:https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.039.

Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnamparuma, C., ... Moore, C. (1970, 12). Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature*, 228, 923. doi:https://doi.org/10.1038/228923a0.

Lanari, P., Vidal, O., De Andrade, V., Dubacq, B., Lewin, E., Grosch, E.G., Schwartz, S., 2014. XMapTools: a MATLAB®-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Computers & Geosciences* 62, 227–240. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.08.010.

Landry, M. R. (2005, 8). Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. *Thermochimica Acta*, 433, 27–50. doi: - doi:https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.015.

Lauretta, D. S., Hua, X., & Buseck, P. R. (2000, 10). Mineralogy of fine-grained rims in the alh 81,002 cm chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3263–3273. doi: - doi:https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00425-7.

Le Guillou, C., & Brearley, A. (2014, 4). Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 344–367. doi:doi:https://doi.org/10.1016/j.gca.2013. 10.024.

Le Guillou, C. L., Bernard, S., Brearley, A. J., & Remusat, L. (2014, 4). Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 368–392. doi: - doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>.

Le Guillou, C., Changela, H. G., & Brearley, A. J. (2015). Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices: Implications for alteration conditions and H₂ degassing of asteroids. *Earth and Planetary Science Letters*, 420, 162–173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>.

Leapman, R. D., & Swyt, C. R. (1988, 1). Separation of overlapping core edges in electron energy loss spectra by multiple-least-squares fitting. *Ultramicroscopy*, 26, 393–403. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-3991\(88\)90239-2](https://doi.org/10.1016/0304-3991(88)90239-2).

Lepy, M., Mantler, M., Beckhoff, B., 2008. International initiative on X-ray fundamental parameters. Retrieved from. <http://www.nucleide.org/IIFP.htm>.

Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B., & Hewins, R. H. (2015, 12). 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.019>.

Lifshin, E., Gauvin, R., 2001. Minimizing errors in electron microprobe analysis. *Microscopy and Microanalysis* 7, 168–177.

Liu, Y., King, H., Huis, M., Drury, M., & Plümper, O. (2016, 10). Nano-Tomography of Porous Geological Materials Using Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy. *Minerals*, 6, 104. doi:<https://doi.org/10.3390/min6040104>.

Lodders, K., Palme, H., 2009. Solar system elemental abundances in 2009. *Meteoritics and Planetary Science Supplement* 72, 5154.

Lodders, K., Palme, H., & Gail, H.-P. (2009). 4.4 Abundances of the elements in the Solar System. In *Solar system* (pp. 712–770). Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-88,055-4_34.

Mackinnon, I. D. (1980). Structures and textures of the Murchison and Mighei carbonaceous chondrite matrices. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 11, pp. 839–852.

Mackinnon, I.D., Zolensky, M.E., 1984. Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite meteorites. *Nature* 309, 240–242.

Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F., Kearsley, A.T., 2014. The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteoritics & Planetary Science* 49, 1232–1249. <https://doi.org/10.1111/maps.12329>.

McSween Jr., H. Y., & Richardson, S. M. (1977, 8). The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1145–1161. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90110-7).

Nagy, B., Andersen, C.A., 1964. Electron probe microanalysis of some carbonate, sulfate and phosphate minerals in the Orgueil meteorite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 49, 1730–1736.

Nagy, B., Meinschein, W. G., & Hennessy, D. J. (1963, 12). Aqueous, low temperature environment of the Orgueil meteorite parent body. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 108, 534–552. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1963.tb13407.x>.

Nazarov, M.A., Ignatenko, K.I., Shevaleevsky, I.D., 1982. Source of errors in defocused beam analysis with the electron probe, revisited. *Lunar and Planetary Science Conference 13*, 582–583.

Oila, E., Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Hellmuth, K.-H., 2005. The ¹⁴C-poly- methylmethacrylate (PMMA) impregnation method and image analysis as a tool for porosity characterization of rock-forming minerals. *Geological Society, London, Special Publications 240*, 335–342.

Piani, L., Yurimoto, H., Remusat, L., 2017. A dual origin for water in the CM carbonaceous chondrites. *Lunar and Planetary Science Conference 48*.

Pignatelli, I., Marrocchi, Y., Mugnaioli, E., Bourdelle, F., & Gounelle, M. (2017, 7).

Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, 106–122. Doi : - doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.017>.

Pret, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M., & Michot, L. J. (2010, 9). A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites. *American Mineralogist*, 95, 1379–1388. doi:<https://doi.org/10.2138/am.2010.3431>.

Reid, A. M., Bass, M. N., Fujita, H., Kerridge, J. F., & Fredriksson, K. (1970, 11). Olivine and pyroxene in the Orgueil meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 1253–1255. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90063-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90063-3).

Ritchie, N.W., 2009. Spectrum Simulation in DTSA-II. *Microscopy and Microanalysis 15*, 454–468. <https://doi.org/10.1017/S1431927609990407>.

Russell, S. S., Connolly Jr., H. C., & Krot, A. N. (2018). *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes (Vol. 22)*. Cambridge University Press.

Saporta, G., 2006. *Probabilités, analyse des données et statistique*. Editions Technip.

Schlossmacher, P., Klenov, D.O., Freitag, B., Harrach, S., Steinbach, A., 2010. Nanoscale chemical compositional analysis with an innovative S/TEM-EDX system. *Microscopy and analysis S5*.

Scott, E.R., Krot, A.N., 2003. Chondrites and their components. *Treatise on geochemistry 1*, 711.

Sewell, D.A., Love, G., Scott, V.D., 1985. Universal correction procedure for electron-probe microanalysis. II. The absorption correction. *Journal of Physics D: Applied Physics 18*, 1245. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/18/7/011>.

Small, J. A., Leigh, S. D., Newbury, D. E., & Myklebust, R. L. (1987, 1). Modeling of the bremsstrahlung radiation produced in pure-element targets by 10–40 keV electrons. *Journal of Applied Physics*, 61, 459–469. doi:<https://doi.org/10.1063/1.338245>.

Statham, P. J. (1976, 7). The generation, absorption and anisotropy of thick-target bremsstrahlung and implications for quantitative energy dispersive analysis. *X-Ray Spectrometry*, 5, 154–168. doi:<https://doi.org/10.1002/xrs.1300050310>.

Statham, P., Penman, C., & Duncumb, P. (2016, 2). Improved spectrum simulation for validating sem-eds analysis. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 109. doi:<https://doi.org/10.1088/1757-899x/109/1/012016>.

Tomeoka, K., & Buseck, P. R. (1985, 10). Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2149–2163. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90073-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90073-0).

Tomeoka, K., & Buseck, P. R. (1988, 6). Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1627–1640. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90231-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90231-1).

Tovey, N. K., & Krinsley, D. H. (1991, 12). Mineralogical mapping of scanning electron micrographs. *Sedimentary Geology*, 75, 109–123. doi:[https://doi.org/10.1016/0037-0738\(91\)90053-G](https://doi.org/10.1016/0037-0738(91)90053-G).

Trigo, J. M., Vila-Ruaix, A., Alonso-Azcárate, J., & Abad, M. M. (2017). Murchison CM2 chondrite at nanoscale: evidence for hydrated minerals in the protoplanetary disk. Highlights on Spanish Astrophysics IX, Proceedings of the XII Scientific Meeting of the Spanish Astronomical Society held on July 18–22, 2016, in Bilbao, Spain, ISBN 978–84–606–8760–3. S. Arribas, A. Alonso-Herrero, F. Figueras, C. Hernández-Monteagudo, A. Sánchez-Lavega, S. Pérez-Hoyos (eds.), 2017, p. 531–542, (pp. 531–542).

Vacher, L. G., Marrocchi, Y., Verdier-Paoletti, M. J., Villeneuve, J., & Gounelle, M. (2016, 8). Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical journal letters*, 827, L1. doi:<https://doi.org/10.3847/2041-8205/827/1/l1>.

Vinogradoff, V., Guillou, C. L., Bernard, S., Binet, L., Cartigny, P., Brearley, A. J., & Remusat, L. (2017, 9). Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 234–252. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.009>.

Warren, P.H., 1997. The unequal host-phase density effect in electron probe defocused beam analysis: an easily correctable problem. *Lunar and Planetary Science Conference 28*, 1497.

Zanda, B., Humayun, M., Barrat, J.-A., Bourot-Denise, M., & Hewins, R. (2011). Bulk and Matrix Composition of the Paris CM. Inferences on Parent-Body Alteration and the Origin of Matrix-Chondrule Complementarity. *Lunar and Planetary Science Conference*, 42, p. 2040.

Zanda, B., Lewin, E., & Humayun, M. (2018). The chondritic assemblage. In *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* (Vol. 22, pp. 122–150). Cambridge University Press.

Zolensky, M., Barrett, R., & Browning, L. (1993, 7). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3123–3148. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90298-b](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90298-b).

Zolensky, M. E., Mittlefehldt, D. W., Lipschutz, M. E., Wang, M.-S., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., ... David, B. (1997, 12). CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5099–5115. doi: - doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00357-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00357-8).

Supplementary materials

1. Modelisation of the detector efficiency curve

Since the manufacturers rarely communicate the exact characteristics of the detectors we tried to model the detector efficiency curve of a typical polymer window using the Love & Scott model. We hope that this work could be useful for other groups.

We considered two different layers:

- The first one represents the polymer window itself and we used a density of 2 g/cm^3 and a thickness of 200 nm. Composition : C – 70% - O – 30 %
- The second layer correspond to the thin aluminum coating used for the UV, IR and Visible light rejection. We used the following values: $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ and $x=50 \text{ nm}$ (Al = 100 %)

We also considered a shadowing effect of 20% due to the carbon grid, which produces an efficiency loss over the entire energy range. The major effects are the absorption by the polymer window (i.e. C and O) and the shadowing loss. This model reproduces well the detector efficiency curve proposed by the manufacturer (here compared to the AP5 model available at moxtek.com). Other detector efficiency curves could therefore be modeled using this few information.

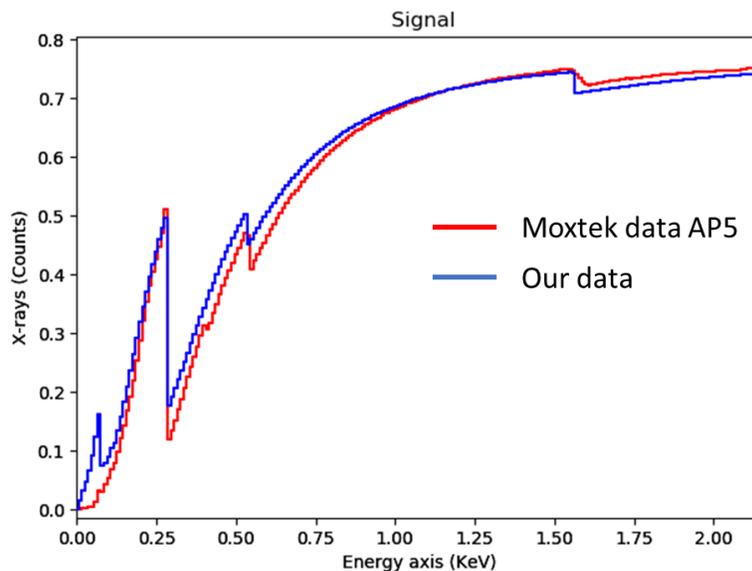


Fig. Comparison of the modelled detector efficiency curve using Love and Scott model and the AP5 curve proposed by moxtek ©.

2. Relative error in percent attached to the EPMA quantification

Estimated uncertainty is derived from counting statistics on each point (of the different phases) in the matrix of Paris meteorite (zone 2).

Phase	Na	Mg	Si	Fe	Al	K	S	Ca	P	Ti	Cr	Ni
Olivine	15.06	0.4	0.45	1.58	2.98	6.36	3.22	2.16	13.14	3.73	2.16	4.51
Pyroxene	16.36	0.47	0.37	1.41	2.36	6.49	5.44	1.88	12.29	3.64	1.67	4.84
Pentlandite	10.8	3.34	2.12	0.39	4.35	4.18	0.43	1.16	11.95	3.28	2.05	1.26
Fe-rich sulfides	16.36	1.96	1.42	0.45	3.37	4.9	0.98	2.96	9.43	3.12	1.78	1.6
Metal grain	18.62	3.58	2.27	0.51	3.97	5.03	5.53	2.6	7.83	2.97	1.41	2.1
Fine matrix	7.82	0.67	0.49	0.63	1.6	4.74	1.57	2.06	8.77	3.32	1.98	2.57
Spinel	8.32	0.8	0.52	0.54	1.47	4.63	1.8	2.58	9.86	3.57	2.28	2.53
Sulfates	12.22	0.74	0.52	0.65	0.77	5.3	1.34	0.83	11.25	2.73	2.03	2.9
Carbonates	6.03	0.77	0.55	0.82	1.29	3.23	1.03	0.54	11.47	3.14	2.25	3.02
Ferroan Olivine (Fo<90)	16.36	7.22	4.99	2.84	6.37	5.89	4.2	0.25	8.6	4.46	3.11	5.67

3. Analyzed standard compositions and densities for the bremsstrahlung modeling

<i>Name</i>	<i>Formula</i>	<i>Density g/cm³</i>
<i>Albite</i>	NaAlSi ₃ O ₈	2,62
<i>Almandine Garnet</i>	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	4,19
<i>Anhydrite</i>	CaSO ₄	2,97
<i>Antimony Telluride</i>	Sb ₂ Te ₃	6,50
<i>Apatite</i>	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	3,18
<i>Arsenopyrite</i>	FeAsS	6,07
<i>Barite</i>	BaSO ₄	4,48
<i>Benitoite</i>	BaTiSi ₃ O ₉	3,60
<i>Biotite</i>	K(Fe,Mg) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,09
<i>Calcite</i>	CaCO ₃	2,71
<i>Chalcopyrite</i>	FeCuS ₂	4,19
<i>Chlorite</i>	Mg ₅ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	2,80
<i>Chromite</i>	CrFe ₂ O ₄	4,79
<i>Diopside</i>	MgCaSi ₂ O ₆	3,40
<i>Dolomite</i>	MgCa(CO ₃) ₂	2,88
<i>Galena</i>	PbS	7,20
<i>Hematite</i>	Fe ₂ O ₃	5,04
<i>Jadeite</i>	NaAlSi ₂ O ₆	3,25
<i>Magnetite</i>	Fe ₃ O ₄	5,15
<i>Olivine</i>	(MgFe) ₂ SiO ₄	3,32
<i>Orthoclase</i>	KAlSi ₃ O ₈	2,56
<i>Pentlandite</i>	(Fe,Ni) ₉ S ₈	4,80
<i>Periclase</i>	MgO	3,79
<i>Plagioclase</i>	(Ca,Na)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈	2,68
<i>Pyrite</i>	FeS ₂	5,01
<i>Quartz</i>	SiO ₂	2,65
<i>Rutile</i>	TiO ₂	4,23
<i>Cubic Zirconia</i>	ZrO ₂	5,68

4. Porosity map

Thanks to the assumptions made in the section 3.4.2. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** we calculated a map of the porosity in the amorphous silicate/phyllsilicate part of the matrix. Although the density determination method shows non-negligible errors, it is useful to determinate localized relative variations of porosity which can be already observed on the apparent density map.

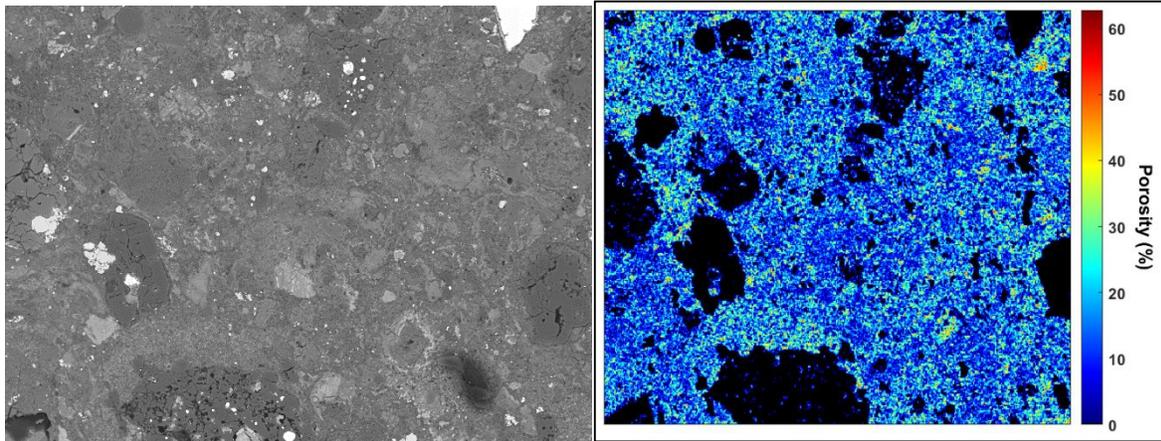


Fig. A. BSE image of the zone 2 of Paris. **B.** Porosity map of the fine grained material in percent. Zonations of the porosity are observed on particular granular areas.

5. Modal abundances of the different zones corrected by the MLLS procedure.

Column indicated with '*' represent areas where chondrule fragments that were too large were removed

Phases	Orgueil		Murchison		Paris				
	Zone1	Zone2	Zone 1	Zone 2	Zone3	Zone 1*	Zone 2*	Zone1	Zone2
	Prop %	Prop %	Prop (%)	Prop (%)	Prop (%)	Prop (%)	Prop (%)	Prop (%)	Prop (%)
Olivine (Fo<90)	0	0	0	0	0	0	3.04	0	4.6
Forsterite	0	0	3.11	5.04	5.53	6.56	3.55	8.03	4.26
Metal grain	0	0	0	0	0	1.62	2.86	1.62	2.97
Fe-rich sulfides	0.48	0.318	0	2.36	0	3.24	5.34	3.14	5.03
Pyroxene	0	0	9.54	10.6	15.91	15.42	14.98	17.73	20.08
Mg-rich phyll/amorph	48.9	43.65	40.01	32.3	19.55	19.85	25.61	18.94	22.41
Fe-rich phyll/amorph	43.21	50.76	19.53	18.47	43.28	35.92	27.61	34.95	24.28
TCI-T	0	0	7.32	2.54	0	0	0	0	0
TCI-C	0	0	0	11.46	0	0	0	0	0
Carbonate	0.08	0.02	8.82	9.79	4.7	0	4.47	0	4.39
Pentlandite	0	0	2.14	0.73	2.33	1.55	1.73	1.52	1.69
Spinel	0	0	0.84	0	0	0	1.14	0	1.14
Apatite	0.2	0.03	3.02	2.3	0	1.22	0	1.22	0
Magnetite	3.68	1.8	0	0	0	0	0	0	0
Sulfates	0	0	0	0	6.11	4.82	5.26	4.77	5.13
Epoxy	3.45	3.42	10.36	2.44	3.67	8.65	4.03	8.55	3.91

1. Grain size analysis

After the classification of all phases, the map can be considered as a combination of different masks. Numerous functions in Matlab® allow the measurement of properties (grain areas, grain perimeters, centroid etc.) of each pixel neighborhood (grains) contained in the different mask, yielding quantitative petrography for each phase in the sample. Thanks to those properties, a histogram of grain size distribution, a map of areas of grains, the circularity of grains and mean composition for each phase as a function of grain size can be displayed afterwards. Grain areas are calculated in pixels and recalculated in microns knowing the pixel size. The circularity is calculated knowing the perimeter P and the area A from:

$$f_{circ} = \frac{4\pi A}{P^2}$$

The circularity of a circle is 1, and becomes much less than one for grains with tortuous or angular edges. This grain analysis of each phase strengthens the mineralogical study of the different matrices.

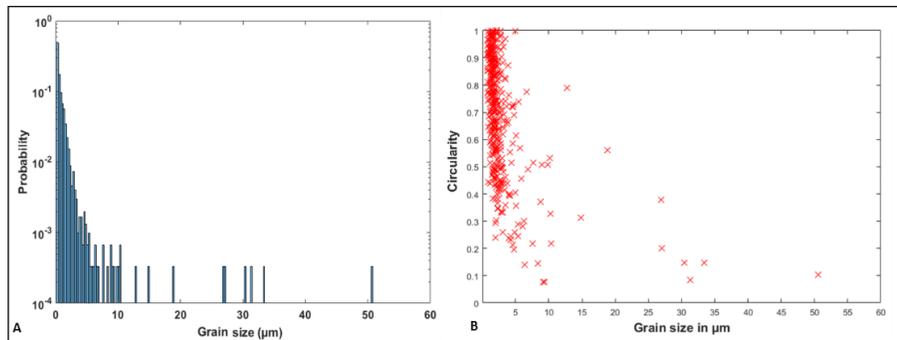


Fig. Analysis of physical parameters of grains of only two phases (olivine and pyroxene) in the matrix of the Paris meteorite (zone 1). A. Histogram of the grain size distribution of the anhydrous silicates in μm . B. Circularity of grains as a function of their size.

Grain size thresholding and composition

Concerning the Paris meteorite, many coarse grains (anhydrous silicates and metal) were dispersed in the matrix and suggest the presence of chondrule fragments. It was difficult to select areas without these angular silicate grains. It was therefore interesting to use the grain size parameter obtained with the phase map to mask all silicates and metal grains above a specific size (i.e. $4\mu\text{m}$) and recalculate a new global composition without chondrule fragments.

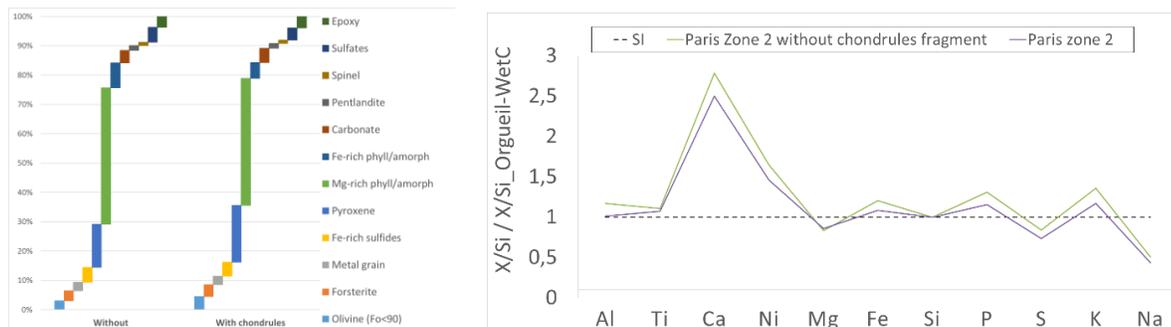


Fig. Bulk chemistry of the matrix of the Paris meteorite (zone 2) recalculated after masking chondrules fragments present in the matrix.

2. Global compositions obtained with the Academy method. Composition are in (At%/Si)

	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>
<i>Orgueil</i>	0,035	1,017	0,086	1,000	0,006	0,239	0,006	0,041	0,002	0,015	0,646	0,048
<i>Paris Zone 1</i>	0,027	0,969	0,079	1,000	0,008	0,233	0,003	0,043	0,002	0,010	0,697	0,065
<i>Paris Zone 2</i>	0,029	0,859	0,097	1,000	0,011	0,369	0,005	0,168	0,003	0,015	1,050	0,080
<i>Paris zone 3</i>	0,033	0,993	0,066	1,000	0,010	0,193	0,003	0,186	0,002	0,013	0,564	0,049
<i>Murchison zone 1</i>	0,045	0,911	0,100	1,000	0,011	0,308	0,003	0,201	0,003	0,010	0,769	0,087
<i>Murchison zone 2</i>	0,030	0,994	0,079	1,000	0,005	0,232	0,002	0,276	0,003	0,011	0,667	0,041

3.5. Travaux complémentaires : les applications de cette méthodologie

Au terme de ce chapitre, il apparaissait clairement que la méthodologie que nous avons développée offrait de nouveaux paramètres quantitatifs pour suivre les modifications progressives de la matrice par certains processus physiques comme l'altération hydrothermale (mais aussi chocs, fragmentation, fabrique, etc.). Ces outils, brièvement mentionnés dans le supplementary material de l'article, sont détaillés ici.

3.5.1. Les abondances de phases et l'altération

Les abondances de phases ont été quantifiées dans les différentes météorites. On rappelle ici que ces météorites présentent des degrés d'altération variables, ce que reflète grossièrement leurs types pétrologiques différents. Orgueil, qui est une chondrite de type 1, est la plus altérée. Murchison est une chondrite de type 2 et Paris est une météorite particulière, car il s'agit de la CM la moins altérée que l'on connaisse aujourd'hui. Elle a été classée comme chondrite de type 2.7 allant jusqu'à 2.9 pour les zones les moins altérées. La figure 9 de l'article montre déjà une tendance en fonction de la chondrite analysée. En se basant sur l'abondance de certaines phases sensibles et/ou issues de l'altération, il est possible mettre en évidence une corrélation entre le degré d'altération de la chondrite et les abondances modales (Figure 3.2). Afin de tester la sensibilité de la méthode, nous avons aussi affiché les différentes zones de matrice analysée. Dans la météorite de Paris, la zone 3 a été acquise dans la lithologie la plus altérée de la météorite, tandis que la zone 1 et 2 sont issue de la lithologie la plus préservée. Ces zones 1 et 2 sont situées plus à droite du graphe que la zone 3, au début de la tendance. Elles démontrent que même un faible différentiel d'altération (entre deux zones d'une même chondrite) est perceptible avec cette méthode. Une différence entre une zone de type 2.7 et de type 2.9 est déjà visible (zone 1,2 versus zone 3), mais cette méthode semble être à même de différencier des différentiels de type pétrologique plus faibles que cela (i.e. zone 1 versus zone 2).

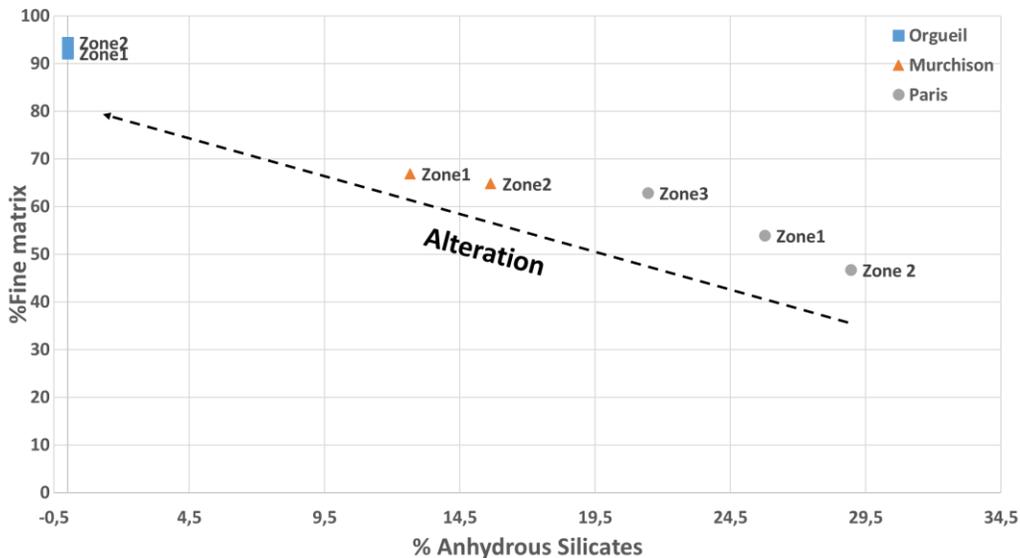


Figure 3.2 : Abondance des silicates amorphes/phylosilicates comparés à l'abondance des silicates anhydres dans les différentes chondrites utilisées dans l'article. En fonction du degré d'altération, les abondances de phases vont évoluer.

Ce différentiel d'altération, qui se traduit ici par une variation des abondances de phases minéralogiques est un outil précieux pour estimer de façon relative laquelle des différentes zones d'une même matrice est la plus altérée. Il sera utilisé dans la suite de ce manuscrit. La différence entre la zone 1 et la zone 2 se justifie lorsque les chondres environnants aux zones de matrice analysées sont pris en compte. La zone 2 est entourée de chondres très frais avec de larges grains de métal tandis que la zone 1 montre plutôt des chondres avec des couronnes d'oxydation autour des grains de métal et une mésostase plus transformée. De façon similaire, l'aspect de ces deux zones, la taille des nanosulfures et l'abondance des autres phases semblent confirmer la légère différence entre la zone 1 et 2 qui est mise en évidence par ce graphique.

3.5.2. L'analyse phase à phase : le cas des silicates anhydres

Chaque phase peut être analysée indépendamment des autres. Ceci permet de travailler à des échelles plus locales, mais aussi de proposer des outils de comparaison entre zones ou composants d'une même chondrite (i.e. couronnes à grains fins/matrice), et également entre les différentes chondrites. Les silicates anhydres sont présents à toutes les échelles dans les chondrites. Ils n'ont été que peu étudiés jusqu'alors, mais contiennent potentiellement des informations sur de nombreux processus du disque primitif ou sur les corps parents (altération, fragmentation des chondres, température de formation et environnement dans le disque, etc.). Afin d'explorer cette possibilité, nous avons extrait plusieurs paramètres physiques de ces grains dans la météorite de Paris.

Dans un premier temps nous avons considéré les paramètres globaux : taille de grains (Figure 3.3), forme des grains, etc. Cette analyse fait apparaître une dichotomie entre les grains inférieurs à 5 μm et ceux supérieurs à cette taille et ceci pour les trois zones analysées. La Figure 3.3 montre que la fréquence des grains diminue drastiquement lorsque l'on dépasse cette taille typique de 5 μm . Les plus gros grains sont plus anguleux avec des contours net et rectiligne. Nous avons attribué ce seuil à la présence de fragments de chondres faiblement subdivisés. Nous avons alors concentré nos efforts sur la population de plus faible taille.

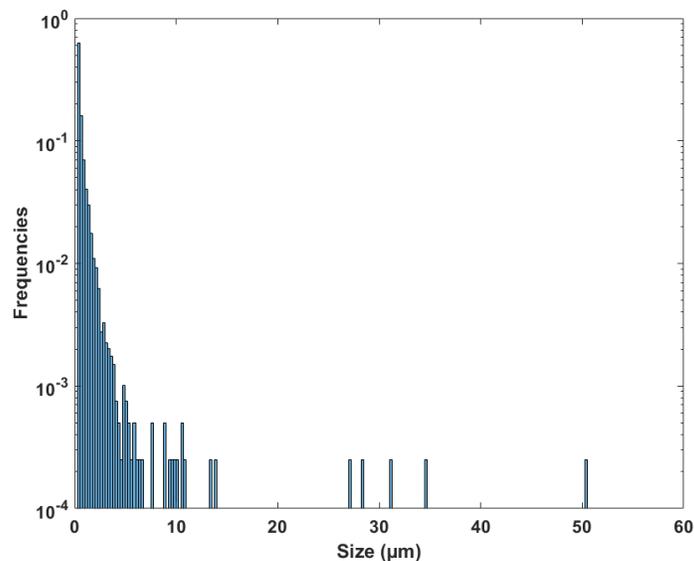


Figure 3.3 : Distribution de la taille des grains de silicate anhydre dans la matrice préservée de Paris. Une rupture de pente autour de 5 μm est visible.

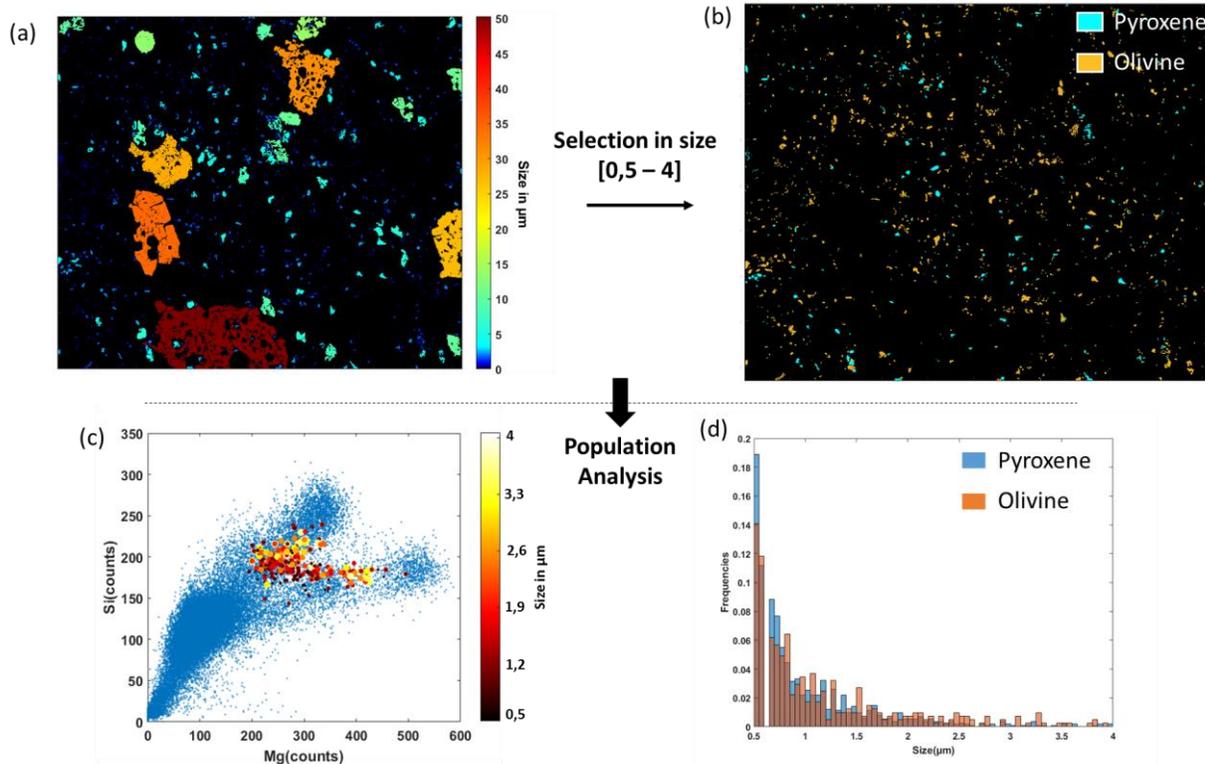


Figure 3.4 : (a) Ici seuls les pyroxènes et les olivines sont affichés, mais toutes les tailles de grains sont considérées. (b) Cartographie des silicates anhydres (olivine et pyroxène) après une sélection en taille [0,5 – 4 μm]. Une fois cette sélection appliquée, il est possible d'analyser cette population indépendamment. Les analyses illustrées sont : (c) la composition moyenne de chaque grain est superposée au champ de composition Mg-Si. Chaque point est coloré en fonction de sa taille. (d) Distribution en taille pour les deux familles de minéraux. Les distributions sont assez similaires, mais les petits pyroxènes (<1 μm) sont plus fréquents que les olivines (de même taille). En moyenne les grains d'olivines sont plus grands que les pyroxènes.

Un exemple appliqué à la zone 2 est montré sur la Figure 3.4. Les olivines et les pyroxènes sont d'abord sélectionnés à partir des masques créés par la cartographie de phases. Ensuite, tous les pixels connectés entre eux sont identifiés comme étant un même grain, ces différents grains sont numérotés de 1 à N. Une densité de grains trop importante peut générer des artefacts puisque deux grains en contact seront considérés comme n'étant qu'un unique grain. À partir de cette indexation et de la valeur de la taille de pixel, une nouvelle carte est générée. Chaque pixel d'un même grain est indexé par la valeur de la taille du grain (Figure 3.4.a). Un seuil est alors appliqué pour ne travailler que sur les grains fins (Figure 3.4.b). Ce seuil permet d'éliminer les larges fragments de chondre qui complexifient l'information finale. Une fois cette population de petits grains extraite, différents paramètres peuvent être affichés. La Figure 3.4.c représente la composition moyenne de chaque grain. Cet affichage permet de montrer que ces petits grains (<4 μm) sont légèrement mélangés avec le silicate amorphe/phylosilicate environnant puisque tous les points se situent sur des droites de mélanges entre les clusters de pixels purs. Il permet aussi de montrer que la chimie ne varie pas en fonction de la taille du grain : que les grains soient gros ou petits, ils sont distribués sur l'ensemble des compositions. La dernière figure (Figure 3.4.d) représente la distribution en taille des deux familles minérales. Cette information montre que la population des pyroxènes est décalée vers la gauche du graphique impliquant que les pyroxènes sont en moyenne plus petits que les olivines. Ce type de graphique est surtout intéressant lorsque deux (ou plusieurs zones) sont comparées.

Afin de proposer des outils plus précis (et surtout axés vers les faibles degrés de l'altération), nous nous sommes intéressés à l'abondance de ces phases anhydres en fonction du degré d'altération. Des études ont montré que les pyroxènes de type clinoenstatite, qui sont les plus fréquents dans les chondrites étaient plus sensibles à l'altération que la forsterite en raison de la présence de fractures de contraction formées lors du passage de la protoenstatite au clinoenstatite (diminution de l'axe c) (Smyth, 1974; Hanowski and Brearley, 2001). Ces fractures de contraction jouent un rôle important dans le processus d'altération en fournissant voie de circulation préférentielle au fluide à l'intérieur des cristaux et en divisant les phénocristaux en de nombreux sous-grains, augmentant ainsi la surface disponible pour les réactions d'altération. Une telle interprétation est corroborée par les observations des produits d'altération (Hanowski and Brearley, 2001; Rubin et al., 2007). En conséquence, le rapport olivine/pyroxène devrait donc augmenter au fur et à mesure que l'altération évolue.

Afin de ne pas être pollués par la présence de fragments de chondre trop grands qui fausserait ces mesures, nous avons calculé ces rapports dans différentes zones de la météorite de Paris, mais en ne conservant que la population de grains inférieurs à 4 µm. Le Tableau 3.1 montre les résultats de cette analyse. À partir de la Figure 3.2, nous avons pu estimer les degrés d'altération relatifs des trois zones. Le rapport olivine/pyroxène est cohérent avec nos mesures précédentes puisqu'il est maximal pour la zone 3 de Paris qui est la plus altérée puis vient ensuite la zone 1 et enfin la zone 2 la moins altérée présente le rapport le plus faible.

				Altération	
		Abondance	nombre	Total	
Matrice zone 1	Olivine	0,011	615		+
	Pyroxene	0,020	1108	1723	
	Ratio	0,556	0,555		
Matrice zone 2	Olivine	0,010	391		-
	Pyroxene	0,021	1065	1426	
	Ratio	0,495	0,367		
Matrice Zone 3	Olivine	0,012	328		++
	Pyroxene	0,017	526	820	
	Ratio	0,630	0,623		

Tableau 3.1 : Tableau des abondances des olivines et des pyroxènes inférieur à 4 µm. Le ratio olivine/pyroxène est calculé et comparé au degré d'altération.

3.6. Conclusion du chapitre

Nos développements méthodologiques offrent donc une meilleure estimation de la composition, de la densité et des abondances de phases des assemblages à grains fins. Lors de son développement, cette méthodologie a révélé sa richesse en termes de quantité d'information et la diversité des thématiques que nous étions alors capables d'aborder : altération, formation des couronnes à grains fins, chocs, formation de la matière primordiale, formation des silicates anhydres, etc. Des efforts ont été réalisés pour la rendre la plus accessible possible, avec des scripts téléchargeables en ligne et une description détaillée de chaque procédure. Malgré tout celle-ci reste complexe, et demande de bien considérer les différents paramètres d'acquisition, mais aussi de traitement des données. Si cette méthode est plus complexe qu'une simple mesure par microsonde électronique, son intérêt par contre, est plus grand. La quantité d'information contenue dans les données traitées est conséquente et permet d'extraire nombre de caractéristiques de l'échantillon étudié (taille de grains, forme des grains, orientation des grains, porosité, composition locale ou globale). Ces outils de minéralogie quantitative seront appliqués par la suite à l'étude des couronnes à grains fins.

Chapitre 4

L'étude des couronnes à grains fins dans la météorite de Paris

Chapitre se référant à un article à soumettre dans GCA

« Cette couronne me donne un sentiment de puissance ! de puissance ! »

(Prince Jean - Robin des bois (1973))

4.1. Introduction du chapitre

Dans le chapitre 1, nous avons présenté succinctement les couronnes à grains fins présentes dans les chondrites carbonées. Ces couronnes sont des objets circulaires qui entourent les chondres et sont à l'interface avec la matrice. Elles sont souvent plus compactes que le matériel adjacent et ne contiennent pas de gros fragments de silicates anhydres. Elles sont aussi enrichies en grains présolaires (Leitner et al., 2016; Haenecour et al., 2018). Tout comme la matrice, leur faible granulométrie et leur hétérogénéité minéralogique les rendent difficiles à analyser chimiquement et minéralogiquement.

Bien que les couronnes se différencient assez bien de la matrice (par microscopie optique et par MEB), les travaux antérieurs montrent qu'elles en restent chimiquement et minéralogiquement très proches (Zolensky et al., 1993). L'origine de ces couronnes est donc difficile à identifier et plusieurs scénarios de formation ont été proposés, dans des environnements nébulaires ou bien astéroïdaux (Metzler et al., 1992; Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Takayama and Tomeoka, 2012; Hanna and Ketcham, 2018). Il apparaît donc que les limitations de résolutions spatiales et le manque de marqueurs minéralogiques clairs compliquent notre compréhension de ces composants.

De façon parallèle, de nombreux travaux ont montré que ces couronnes à grains fins sont présentes y compris dans les chondrites les plus préservées (Brearley, 1993; Krot et al., 2007; Chizmadia and Brearley, 2008). Dans ces objets, une formation par altération aqueuse des chondres est peu probable. Ces chondrites carbonées peu transformées sont en conséquence des objets de choix pour mieux caractériser les différences entre matrice et couronnes par une démarche de minéralogie quantitative et une résolution spatiale améliorée, telle que développée dans le chapitre 3.

Afin de répondre à ces problématiques, nous avons appliqué la méthodologie développée dans le chapitre 3 sur la lithologie peu altérée de la météorite de Paris. Cette météorite est une météorite de type CM. Elle est également l'une des moins altérées de ce groupe. Cette météorite, que nous avons présentée dans notre étude précédente (chapitre 3), présente des chondres avec des couronnes à grains fins très particulières, souvent séparées en deux couches juxtaposées. La couche externe apparaît souvent plus sombre (en contraste BSE) et plus poreuse en comparaison de la matrice, alors que l'inverse est usuellement observé dans les autres chondrites. Enfin, une comparaison avec la seconde lithologie plus altérée de cette chondrite permettra de suivre l'évolution des différences entre couronnes à grains fins et matrice au cours de l'altération sur le corps parent.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article que nous soumettrons prochainement à la revue *Geochimica Cosmochimica Acta*. Certains aspects de ce travail sur la chondrite de Paris ne sont pas inclus dans cet article, mais ils restent partie intégrante de la démarche de minéralogie quantitative qui a été adoptée pour ce travail. Il s'agit de travaux sur les silicates anhydres présents dans la matrice des chondrites et de la comparaison de ces silicates avec ceux qui se trouvent dans les couronnes à grains fins. Ces travaux seront présentés en fin de chapitre. Enfin, nous terminerons ce chapitre avec la présentation des résultats de mesures des signatures et des abondances de l'eau dans les couronnes à grains fins et dans la matrice adjacente, dans le cadre de collaborations avec l'IAS à Orsay et le CRPG à Nancy.

4.2. Résumé de l'article

Nous avons analysé les couronnes à grains fins entourant les chondres dans la lithologie la moins altérée de la météorite de Paris. Nous les avons aussi comparés aux couronnes de la lithologie la plus altérée. Pour cela nous avons appliqué notre méthodologie ACADEMY développée au chapitre 3. Les abondances modales, les distributions en taille de grains, les densités et les compositions globales de la matrice et des couronnes des chondres ont été obtenues avec une taille de pixel de 300 nm. Sept sections FIB ont été extraites des différentes zones analysées. Ces échantillons ont été étudiés à l'aide du MET TITAN Themis 300. Les données MET ont été quantifiées en utilisant les procédures d'ACADEMY.

Les couronnes à grains fins sont présentes autour de nombreux chondres, de grains de métal et de fragments de chondres. Plusieurs chondres peu altérés contenant des grains de métal non oxydés et une mésostase fraîche présentent des couronnes séparées en deux couches juxtaposées. Ces deux couches ont été dénommées couronne interne et couronne externe. La couronne interne est toujours fragmentée (fractures radiales) et n'entoure jamais complètement les chondres. La couronne externe présente une épaisseur relativement constante d'une quarantaine de microns et apparaît plus poreuse que la couronne interne et que la matrice en imagerie BSE.

A l'échelle du MEB, plusieurs différences sont observées entre les couronnes à grains fins et la matrice. Des phases similaires sont présentes, mais les abondances modales diffèrent de manière significative. La tochilinite est plus abondante dans la matrice (6.7 vol.%) que dans les couronnes à grains fins (1.2 % dans la couronne interne et 2.6% dans la couronne externe). Les carbonates et les sulfates sont présents dans la matrice (respectivement 0.7 et 1.3 %) alors qu'ils sont presque absents des couronnes (<0.4%). Les silicates anhydres inférieurs à 4 μm sont plus abondants dans la couronne externe (3.5%) que dans la couronne interne (1.9%) et dans la matrice (2,6%). En utilisant le modèle de fond continu, nous avons calculé une densité moyenne de $2,7 \text{ g} / \text{cm}^3 \pm 0,6$ pour la couronne interne et la matrice, alors que la densité de la couronne externe est beaucoup plus faible avec une valeur de $2,27 \text{ g} / \text{cm}^3 \pm 0,5$. Étant donné que la minéralogie, l'abondance des phases et la composition des couronnes interne et externe sont comparables, il semble que, malgré les grandes barres d'erreur, la différence entre ces deux densités soit significative et doit être due à une porosité plus élevée dans la couronne externe.

Les observations MET confirment ces différences à une échelle plus fine. Les couronnes et la matrice contiennent des silicates anhydres, des sulfures et de la matière organique enchevêtrés avec d'abondants domaines de silicates amorphes. Cependant, les couronnes sont dominées par des silicates amorphes associés à des nano-sulfures alors que la matrice inter-chondre est constituée de silicates fibreux bien cristallisés mélangés avec des poches d'un assemblage tochilinite-cronstedtite. La porosité est élevée dans la couronne externe (20 vol.%) alors que la couronne interne présente une texture compacte (porosité ≈ 3 vol.%). La couronne interne contient également des sulfures, mais de taille plus élevée et une distribution différente. Des domaines de silicates amorphes riches en nano-inclusions de sulfures sont juxtaposés à des domaines sans sulfures.

Notre méthodologie nous a permis de mettre en évidence les différences entre la matrice et les couronnes à grains fins, à la fois au MEB et au MET. Cela nous a permis de faire les constats suivants : (1) l'abondance des phases secondaires à l'échelle MEB et la quantité de silicates amorphes à l'échelle MET montrent que l'altération est plus avancée dans la matrice que dans les couronnes. (2) la minéralogie et les compositions des couronnes internes et externes sont similaires, mais la porosité, la taille des sulfures

et la distribution des domaines de silicates indiquent que la couronne interne a enregistré un processus de plus haute température. (3) Les caractéristiques texturales (porosité, connectivité des domaines de silicates amorphes) et la minéralogie de la couronne externe doivent la rendre sensible à altération, mais elle apparaît néanmoins moins altérée que la matrice. (4) La matrice et les couronnes à grains fins ont échantillonné différentes populations de silicates anhydres. (5) La comparaison des couronnes et de la matrice entre les lithologies plus altérée et moins altérée montre que l'altération secondaire se produisant sur le corps parent vient homogénéiser la minéralogie et la chimie des couronnes et celles de la matrice. Cette altération secondaire vient donc effacer les différences initialement présentes entre couronnes et matrice.

Nous concluons que les couronnes à grains fins se forment par l'accumulation successive de grains et d'agrégats sur la surface des chondres peu après leur formation. Une partie de ces grains a pu être thermiquement modifiée par cet événement et faciliter leur compaction pour former la couronne interne. La couronne externe a dû s'accréter plus tard, sur un chondre refroidi pour être préservé. Enfin la matrice a dû s'accréter dans un environnement plus froid que les environs de la région de formation des chondres et de leurs couronnes. Nous suggérons que la quantité d'eau disponible dans les couronnes à grains fins était insuffisante pour modifier texturalement cet assemblage par altération aqueuse. En revanche, la matrice, probablement plus riche en grains de glace au moment de son accrétion, a pu être altérée à un degré plus élevé du fait d'un rapport eau/roche plus élevé.

4.3. Article à soumettre dans GCA

Fine-grained rims vs. matrix in the Paris CM chondrite: similar material, different processing ?

P-M. Zanetta^{1,2}, H. Leroux¹, C. Le Guillou¹, B. Zanda^{2,3,4}, R. H. Hewins^{2,4}

1. Univ. Lille, CNRS, INRA, ENSCL, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France 2. IMPMC, Sorbonne Université, MNHN, UPMC Paris 06, UMR CNRS 7590, 75005 Paris, France. 3. EPS, Rutgers Univ., Piscataway, NJ 08854, USA ; 4. Observatoire de Paris, IMCCE, 75014 Paris, France

Keywords: *Primitive chondrites, Fine-grained rims, matrix, ACADEMY, modal abundances, amorphous silicates*

Abstract

Fine-grained rims (FGRs) surround chondrules and refractory inclusions in chondrites. They consist of an unequilibrated mineral assemblage made of a groundmass of amorphous silicates and Mg-Fe rich phyllosilicates which embeds anhydrous silicates, sulfides, metal and organic compounds. In order to compare the mineralogy of FGRs and the adjacent matrix in the case of limited secondary parent body processes, we studied the pristine Paris chondrite with a new method that enables high-resolution mineralogical classification. We obtained phase abundances, grains size and compositions of four rimmed chondrules at both SEM and TEM scale. At the SEM scale, this methodology is coupled with EPMA measurements (point analysis) and background modelling to obtain quantitative value of the composition of the different phases and the porosity of the interstitial material.

SEM high-resolution imaging reveals that FGRs are layered into two parts. We observed a significant difference in modal abundance, grain size and porosity for the FGRs and their adjacent matrix. Crystalline phases are less abundant and smaller in the rim but alteration phases such as carbonates, sulfates and tochilinite cronstedtite intergrowth (TCI) are concentrated in the matrix. This difference in modal mineralogy results in slight differences in global chemistry. In the matrix, two distinct grain size populations of anhydrous silicates are present based on a comparison of our phase maps with the BSE image at the scale of the whole section. The FGRs do not exhibit two such populations. At the TEM scale, the external part, highly pristine, mostly consists of domains of amorphous silicates associated with crystalline nano-phases (sulfides and anhydrous silicates) and an abundant porosity. Inversely, the internal part of the rim is more compact, the small-sized sulfides population is missing, replaced by larger grains but still embedded in an amorphous silicate material.

Our multi-scale study suggests that the inter-chondrule matrix has been more altered than the FGRs, which exhibit a highly pristine microstructure. In addition to this matrix/rim difference, the radial evolution of the FGRs provides pre-accretionary information. The mobilization of the smaller nano-sulfides and the compaction of the domains to form rectilinear and triple junction between amorphous silicates domains suggest that dust of the protoplanetary disk might have reacted at higher temperature processes to form the internal rim microstructure. In comparison the external rim would have accreted at lower temperature conditions to remain so pristine. Lastly, the matrix, which shows signs of more extensive alteration, is likely

to have accreted with a higher water/rock ratio producing a more reactive microenvironment that evolved secondarily on the parent body. Based on these observations we proposed a formation scenario for the Paris chondrite: (1) rapidly after the chondrules formation, a first layer of submicrometric dust is accreted on their surfaces. Due to the small time separating this two events, this dust may have been transformed on the surface on still hot chondrules or heated in the environment by the chondrule formation event. (2) The external rim is accreted afterwards in a cooler environment. (3) The matrix is accreted last with ice grains during the accretion of the first parent body of the Paris chondrite. (4) The difference in abundance of ice grains leads to the differential alteration of the matrix and the FGRs.

4.3.1. Introduction

Chondrites are made of components showing a wide range of formation conditions. Chondrules, metal grains and CAIs are synthesized at high temperature, while the fine-grained matrix in which they are embedded contains the lower temperature material, including hydrated silicates and organic compounds as well as abundant volatile elements. The accretion processes through which the high and the low-temperature fraction were assembled is still poorly understood, in spite of the various existing astrophysical models (Liffman, 2000; Laibe et al., 2008; Morbidelli et al., 2012; Gonzalez et al., 2015; Pignatale et al., 2018).

Located at the interface between the high-temperature components and the matrix, fine-grained rims (FGRs) consist of an unequilibrated fine-grained (\leq microns) assemblage made of a groundmass of Mg-Fe amorphous silicates and phyllosilicates which embed anhydrous silicates, sulfides, metal and organic compounds (Brearley, 1993; Zolensky et al., 1993; Lauretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008). FGRs and matrix are made of a similar phase assemblage but nevertheless exhibit different textures (grains size, compaction, porosity) as well as different presolar grains abundance (Leitner et al., 2016; Haenecour et al., 2018). FGRs and matrix might have accreted a similar type of material, which was then processed in different conditions (Hanowski and Brearley, 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008; Leitner et al., 2016). Metzler et al., (1992), suggested that they formed by the accretion of dust onto chondrules and named them "accretionary dust mantles". If their inference is correct, FGRs could carry information on the physical conditions of the accretion. Other authors proposed that FGRs formed in a parent body by alteration of the chondrule (Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Trigo-Rodriguez et al., 2006; Takayama and Tomeoka, 2012; Tomeoka and Ohnishi, 2014) or, alternatively, by compaction of dust around the chondrule in a regolith (Sears et al., 1993; Takayama and Tomeoka, 2012).

Two major obstacles have to be overcome to understand the FGR formation. (1) One must carefully evaluate the effects of the aqueous alteration and/or thermal metamorphism which have modified the nature of FGR as they were at the time of their accretion onto chondrules (Brearley, 2006; Krot et al., 2007). (2) Quantitative mineralogical characterization is required, but is at present challenged by the heterogeneity and the infra-micrometer grain size of FGRs. Previous work include mineralogical and chemical study by bulk electron probe micro-analysis (EPMA) composition, qualitative SEM-EDX analysis and a limited number of transmission electron microscopy (TEM) studies (Brearley, 1993; Zolensky et al., 1993; Lauretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008).

The aim of this work is to understand the origin of FGR, as well as their relationship with chondrules. It implies addressing questions such as: which material was initially accreted, what distinguishes FGRs from the interchondrule matrix, what is the thermal history during accretion and how were they subsequently altered? To limit the issue of secondary alteration, we studied the Paris CM chondrite, which is the least altered of its group (2.7-2.9) (Hewins et al., 2014). Paris has also the advantage of exhibiting two lithologies showing different alteration degrees (Marrocchi et al., 2014; Hewins et al., 2014; Leroux et al., 2015; Vinogradoff et al., 2017; Piani et al., 2018). Comparing these two lithologies will allow us to follow the evolution of FGRs during alteration processes. Several FGRs and their adjacent matrix were characterized thanks to a methodology that we recently developed. It allows us to quantify the mineralogy, chemistry and density of sub-micrometric assemblages (the ACADEMY methodology (Zanetta et al., 2019)) using an integrated combination of SEM-EDX mapping and EPMA analysis. In order to obtain complementary information at the nanometer scale, FIB sections were also extracted and analyzed by TEM to reveal the texture and composition of the materials.

4.3.2. Analytical methods

4.3.2.1. Scanning electron microscopy (SEM)

We worked on the Paris 4029-SP6 polished thick section obtained as a loan from the MNHN, Paris. High-resolution images and hyperspectral maps were acquired using a FEG-SEM JEOL JSM-7800F LV at the University of Lille. The microscope is equipped with an EDX/EBSD Aztec system from Oxford Instruments and a silicon drift detector (SDD XMaxN, 80 mm²). For each lithology (i.e. more and less altered), SE and BSE images were collected to identify chondrules, CAIs, metal grains, matrix and the FGRs attached to them. We used a BSE image mosaic and the Qgis[®] software to measure their different parameters (thickness, surface area, grain size distribution). We then acquired EDX hyperspectral maps at 6 keV in order to gain in spatial resolution. Each map consists of a matrix of 1024 by 832 pixels corresponding to a region of 238 μm by 193 μm (pixel size = 230 nm). A working distance of 10 mm and an energy range of 10 keV for 2048 channels (5 eV per channel) were used.

In order to study of the geometry of the small anhydrous silicates (<10 μm), we also collected higher resolution EDX maps (1024*832 pixels) and BSE images (4096*3328 pixels) corresponding to a 92*80 μm giving pixel size of 80 nm and 20 nm. We isolated the silicate grain on the BSE image using thresholding on the histogram of the BSE image and used the EDX data to check that the selected pixels were anhydrous silicates.

4.3.2.2. Electron probe micro-analysis and bulk composition of phase maps

Chemical compositions were obtained using a CAMECA SX 100 at the University of Lille, at an accelerating voltage of 15 keV, an intensity of 10 nA and a counting time of 20 seconds. A slightly defocused beam (3 μm) was used for carbonates and phyllosilicates. X-rays intensities were collected on TAP, LiF and LPET crystals. The oxygen concentration was calculated from stoichiometry.

4.3.2.3. Focused ion beam preparation and Transmission electron microscopy

Seven electrons transparent sections were prepared by focused ion beam (FIB) technique using a FEI Strata dual beam 235 (Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, University of Lille). The sections were typically 20*8 μm^2 in size and 100 nm thick. They were separated in two thinner juxtaposed windows of 7-8 μm (~60 μm^2) in order to prevent the bending of the sections. This is achieved by keeping a 1 μm large thicker bar in the middle of the foil. The FIB sections were studied with a FEI Titan Themis, operating at 300 kV and equipped with a HAADF detector and a four quadrants, windowless, super-X SDD system (University of Lille). Hyperpsectral maps of 4000*3000 pixels corresponding to a region of 15*7 μm were acquired with a 600 pA current, a probe of ~10 nm during ~14 h. These phase maps have been rebinned to typical maps of 169*145 pixels to increase the S/N ratio and quantify the compositions of the different phases. Compositions were calculated using the Cliff-Lorimer method ([Watanabe and Williams, 2006](#)) and an absorption correction. Experimentally determined k-factors were obtained for the major elements O, Fe, Mg, Al, S, Ca, and K on fayalite, forsterite, basalt, rhyolite, serpentine, wollastonite and pyrite.

4.3.2.4. ACADEMY methodology

The phase maps were obtained following the ACADEMY methodology (Zanetta et al., 2019) and using simultaneously XMapTools software (Lanari et al., 2014) and Hyperpsy (de la Peña et al., 2019). To refine our phase maps, we fitted a convolution of reference spectra to our data. This procedure is referenced as MLLS in this paper and allow to estimate the mixing proportion of the different phases in one pixel (Zanetta et al., 2019). This Based on the phase map, we quantified the grain size distribution, shape distribution and the grain abundances. Modal abundances were obtained assuming that grains were sufficiently small and randomly distributed to be directly converted into volume. Size distributions were considered only above 1 μm to avoid biases due to pixel size. The density measurement obtained on SEM phase maps is based on the modelling of the background of the EDX spectra following the expression given in Zanetta et al. (2019) and coupled to internal calibration on phases of known densities (olivine for instance). The composition of minerals identified by the SEM phase maps were measured with EPMA (point analysis) using the same standards and the procedure described in (Zanetta et al., 2019). The bulk compositions of the SEM phase maps were ultimately calculated by the combination of the modal abundance (extracted from the phase maps), the density and the composition of individual phases acquired with the EPMA, according to the method proposed by (Zanetta et al., 2019).

4.3.3. Results

4.3.3.1. Occurrences of FGRs: large scale description

Relationship between chondrule and FGR sizes

All types of high temperature component (chondrules, CAIs, metal grains) can be surrounded by FGRs (Fig. 4.1). These occur mostly as darker material in BSE images in comparison to the adjacent matrix and they follow the shape of the object they surround. The delimitation between the matrix and the FGR material is sharp. In the least altered lithology, we analyzed a 30 mm² area using the Qgis® software. We counted 1202 chondrules, chondrule fragments, metal grains and CAI among which 117 had FGRs (Table 1 and supplementary material 1).

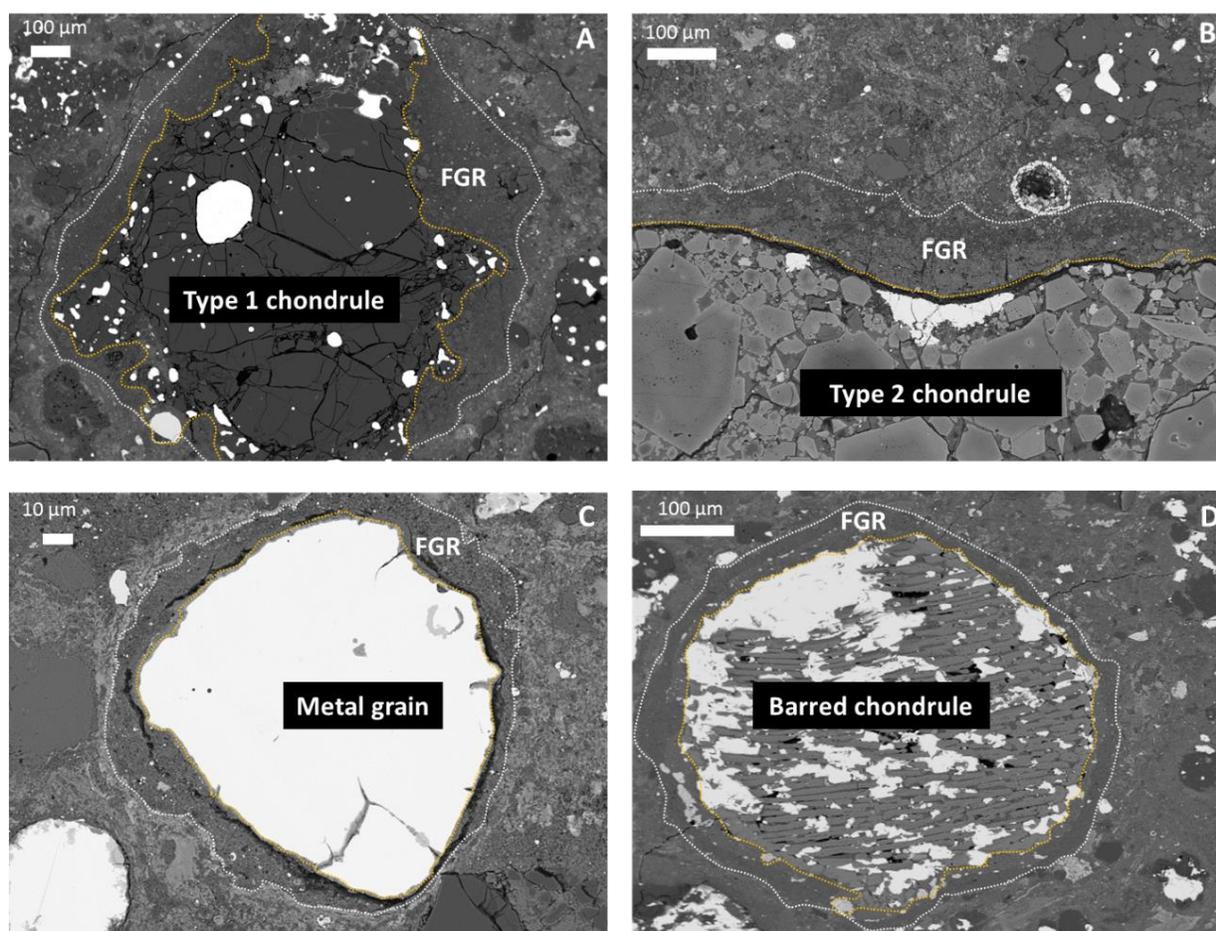


Figure 4.1 : FGRs surrounding different high temperature components. The orange line underlines the contact with the components and the dashed white line represents the interface with the matrix.

FGRs were principally observed around large and well-shaped chondrules (radius > 10 - 20 μm). Chondrules represent 34% of the surface area while rims represent only 6% and the matrix 60 % which is consistent with results from (Hewins et al., 2014). Type I (the most abundant), type II chondrules and metal grains are rimmed with similar frequency (6-9 %). In contrast, non-porphyritic chondrules and CAI are more frequently rimmed (50-70 %) most likely due to the weak statistics (<7 components). As already observed by Metzler et al (1992) Chondrules fragments are never completely surrounded, but exhibit FGRs on one side only.

	Chondrule parameters			FGR parameters		
	Surface Area (%)	Number	Mean Radius (μm)	Mean Thickness rims (μm)	Number	Fraction rimmed (%)
Type I chondrules	30,44	939	107,77	21,47	88	9,37
Type II chondrules	2,44	158	69,91	14,38	9	5,70
Non porphyritic chondrules	0,66	6	126,61	10,28	3	50,00
Metal grains	0,34	89	25,32	10,30	5	5,62
CAI	0,27	10	49,00	8,72	7	70,00
Total	34	1202			112	

Tableau 4.1 Abundances and types of high temperature components and of FGRs deduced from BSE image (30 mm²) analysis using QGis®, in the least altered region.

We find a positive correlation between rim thickness and chondrule radius (supplementary material 2). The slope of the regression line ($a = 0.11$) is significantly lower than the one found by (Metzler et al., 1992) and (Trigo-Rodriguez et al., 2006) ($\sim 0.32 - 0.40$), indicating lower FGR thicknesses. These measurements only give an apparent chondrule size and rim thickness and lead to a wide dispersion around the regression line ($R^2=0.35$). Results computed from X-ray tomography in 3D performed by (Hanna and Ketcham, 2018) confirm a more accurate correlation using a power law relationship ($R^2 = 0.73$ in 2D vs 0.98 in volume).

The Fine-grained rims in the different lithology

FGRs of the least-altered areas appear darker than the matrix and present a well-defined interface. Some of the larger rims consist of two sub-rims ($\sim 12\%$, Fig 4.2a). At the chondrule interface, the rim appears more compact, less porous. At the interface with the matrix, the rim is darker and has a higher porosity. These two sub-rims are often separated by a fracture. They are named in the following internal and external rims, respectively. The internal rim (when visible) is always discontinuous and never completely surrounds the chondrule, while the external rim is thicker and surrounds the entire chondrule. In some cases, the internal rims are confined to recesses of the chondrule with a depth of 20-30 μm (Fig.4.2a). The internal rim is thus larger where the chondrule displays a depressed area and thinner elsewhere. As a consequence, the internal rim gives a more rounded aspect to the chondrule (leveled by this "accumulation" of material), whereas the external rim has a more constant thickness. When rims are not sub-divided, only the external rim is present.

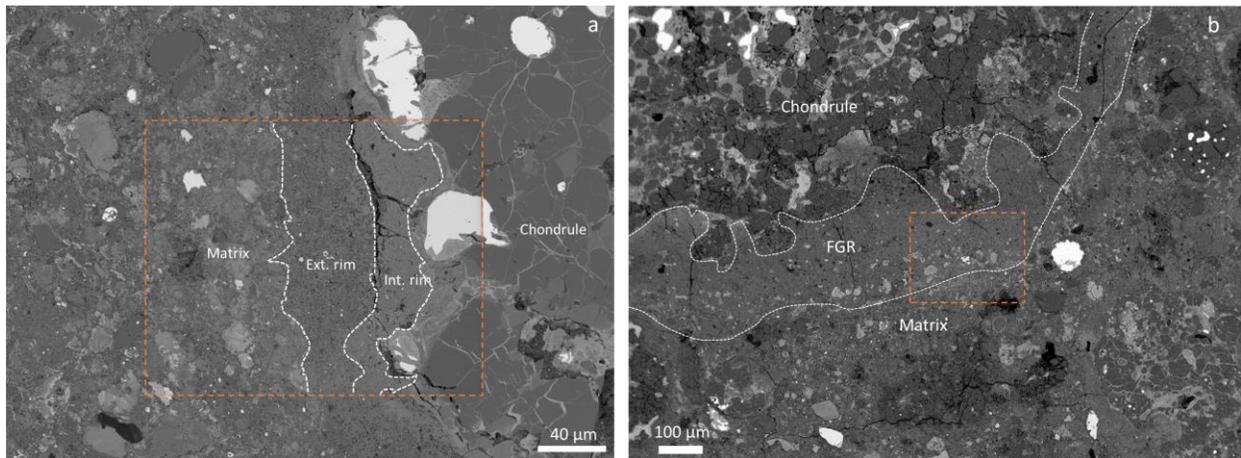


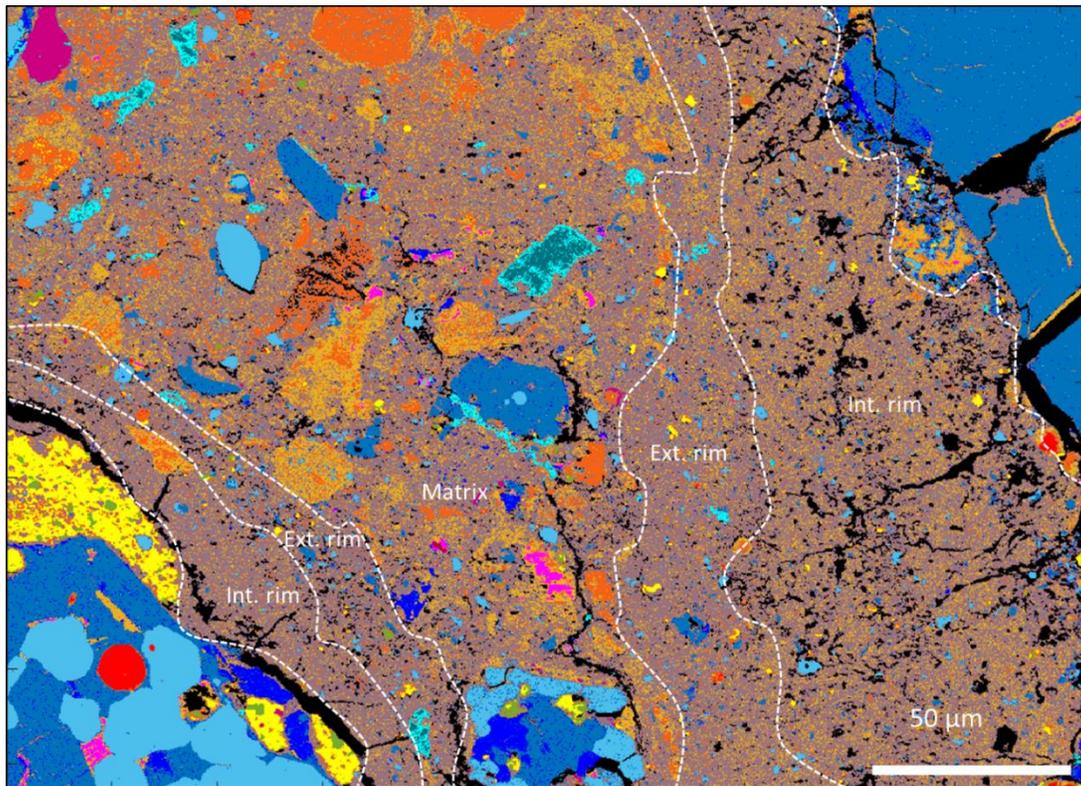
Figure 4.2 : (a) BSE image of two layered FGR of a pristine type I chondrule. The chondrule exhibits large metal grains with thin oxidized edges. (b) BSE Image of a FGR in the more altered lithology of the Paris chondrite. The interface between the internal and external rim is not visible in this lithology. The orange squares correspond to the localization of EDX maps shown below.

In the more altered areas of the chondrite, the BSE contrast and the porosity of the FGRs are more continuous, and internal and external rim cannot be distinguished (Fig.4.2b). The BSE images display progressively brighter contrast from the FGR to the interior of the embayment. Occasional patches of tochilinite-cronsdite intergrowths are present in the FGRs, which was not the case in the least altered lithology.

4.3.3.2. Petrography and density of the FGRs and the adjacent matrix

To avoid any bias resulting from late stage alteration which might obscure primordial information about rim formation, we focussed our study on the least altered lithology of Paris. The other lithology was studied at the SEM scale as a comparison point and in order to follow the evolution of the FGRs under parent body modification.

Phase mapping and modal abundances



■ Apatite	■ Forsterite	■ FeNi Metal Grain	■ Carbonate
■ Enstatite	■ Ca-pyroxene	■ Phyll/amorph	■ Fe rich sulfides
■ Sodium sulfate	■ TCI-C	■ TCI-T	■ Al-rich phyll

Figure 4.3 : Phase map of two nearby rimmed type I chondrules. The delimitations between external rims and matrix and between internal and external rims, clearly visible in BSE images, are underlined with dashed white lines.

Quantitative data were obtained from EDX maps on 3 different rimmed chondrules (Fig 4.3). In the matrix, the external and internal rims similar phases are present but their modal abundances differ significantly. An amorphous silicate/phyllsilicates material dominates the matrix and FGRs. This material represents on average 87 ± 9 vol.% of the matrix, 90 ± 9 vol.% of the external rim and 94 ± 10 vol.% of the internal rim (supplementary material 4). The alteration phases are always more abundant in the matrix than in the adjacent FGRs. Two end-members of TCI (tochilinite-cronstedtite intergrowths) were identified; one is S-rich whereas the second is more Fe and Al-rich (supplementary material 5) and may represent intergrowth richer in tochilinite and cronstedtite, respectively (labeled as TCI-T and TCI-C). TCI-T are more abundant in the matrix (6.7 ± 0.5 vol.%) than in the FGRs (2.6 ± 0.2 vol.% in the internal rim

and 1.2 ± 0.1 vol.% in the external rim). Similar trends were found for TCI-C, carbonates and sulfates (Fig. 4.4), which are almost absent from the rims (Fig. 4.4). We also noted that TCI-T was frequently concentrated at the edge of the rim (supplementary material 3) (Hewins et al., 2014). The TCI most of the time form patches of 10 to 20 μm but they can be found intermingled with the rest of the amorphous silicates/phyllosilicates material. The carbonates and sulfates form assemblages of 5 – 15 μm .

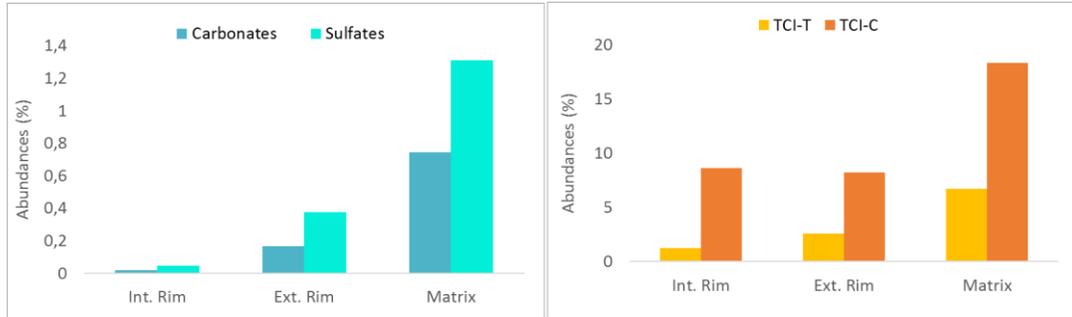


Figure 4.4 :Modal abundances of alteration phases in matrix and rim portions. The matrix is always enriched in these phases compared to the rims. The abundances of 3 phases map were averaged.

Size distribution of anhydrous silicates

In the matrix, anhydrous silicates appear as micrometer grains but also as larger grains. To construct size distributions over a wide range of sizes (from 1 to 100 μm), we used a BSE montage (supplementary material 6) in addition to our phase maps as the latter can only sample the smaller grains. The resolution of the BSE image is 1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ in comparison to 250 nm/pixel for the chemical maps allowing us to overlap the two scales. We selected the Mg-rich olivine and pyroxene since they represent the main fraction of the anhydrous silicates in this BSE image (about 93 %). The grain size distribution shows a bimodal distribution (Fig. 4.5 a). The larger fraction has a mean size of ≈ 10 μm and a mode position at ≈ 5 μm while the mean size and the mode of the smaller-sized population falls below 1 μm . The grains in both populations are relatively rounded (mean circularity is ~ 0.8). We studied in much detail the small grains population in our phase maps. In FGRs, the small grain population is similar and randomly distributed. Nonetheless large anhydrous silicates (> 4 μm) are almost absent (Fig. 4.5 b). We applied a threshold on the larger grain (> 4 μm), which are only present in the matrix, to compare the relative modal abundance of the smaller ones (Fig. 4.5 c and d). They are most abundant in the external rim (3.58 ± 0.07 vol.%) whereas the internal rim has 50% less of these grains (1.94 ± 0.05 vol.%); the matrix being intermediate (2.69 ± 0.04 vol.%).

Shape factors were extracted from these maps and maps of higher resolution (20 nm/pixel), such as the circularity, the aspect ratio, the roundness and the solidity of the grains (supplementary materials 7). We found no correlation between these shape factors and the location of the grains and their compositions. For instance, the anhydrous silicates do not exhibit any enrichment in iron or in a minor element (such as Mn or Cr) as a function of the grain size/shape/or location.

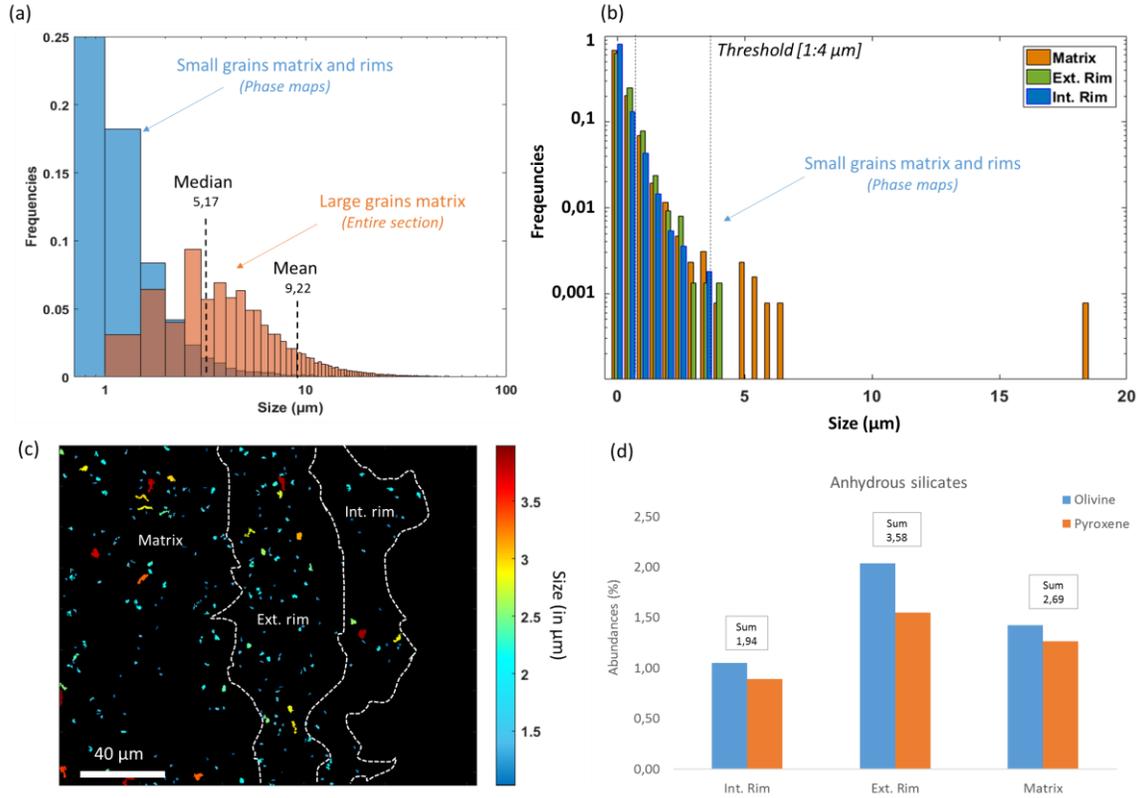


Figure 4.5: **(a)** Size distribution of anhydrous silicates. The diagram superimposes data obtained from EDX chemical maps (small grains) and from a BSE montage (for the larger grains). The two sets of data share a range of grains sizes (brown part). The number of grains analyzed is 9380 for the blue part and 76000 for the orange part, the surface probed are $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ and 1 cm^2 respectively. **(b)** Grain size distribution of anhydrous silicates in the external rim, internal rim and matrix. The dashed line represents the threshold in size applied on the figure 4.5 c and d. Largest grains ($>4 \mu\text{m}$) are principally located in the matrix (orange bars). **(c)** Phase map showing the spatial distribution of the grains with sizes smaller than to $4 \mu\text{m}$. The limits of the regions are underlined with white lines and the color bar represents the grains size between 1 and $4 \mu\text{m}$. **(d)** Modal abundances of anhydrous silicates (mostly Mg-rich olivine and pyroxene) after the $4 \mu\text{m}$ size thresholding (averaged on the 3 phases maps). The external rim exhibits significantly higher abundances.

Density maps

The density of amorphous silicates/phylosilicate displays significant variation in density (Fig. 4.6). The probed depth is mainly below 200 nm and carbon-rich pixel were masked so we neglected the possible mixing with the epoxy resin. The external rim exhibits the lower apparent density 2.27 g/cm^3 whereas the internal rim and the matrix have relatively similar apparent densities 2.65 g/cm^3 . TEM indicates that amorphous silicates/phylosilicates embeds variable abundances of nano-sulfides. If we consider that phyllosilicate/amorphous silicates have a density of 2.9 g/cm^3 and are mixed with $\sim 10\%$ (estimated based on MLLS fitting – see section 4.3.2.4.) of nano-sulfides at a density of 4.6 g/cm^3 , the solid mixture would have a density of $\sim 3.1 \text{ g/cm}^3$. Using this first order estimation, the porosity can be assessed. Figure 4.7 shows the porosity profile that we obtained in comparison to the experimental work of (Beitz et al., 2013). The radial profiles are very similar, but the porosities differ by 30% between the experimental rim analog and our measurements in Paris.

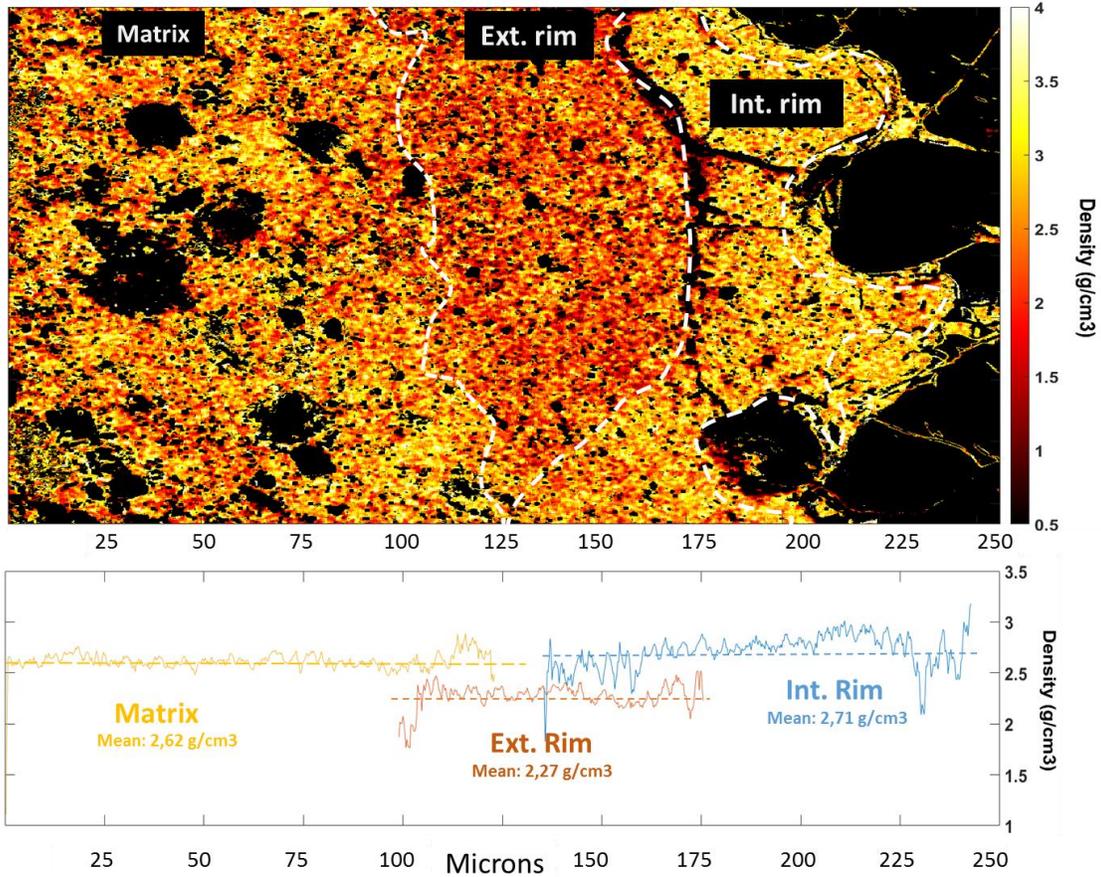


Figure 4.6 :Density map constructed using the ACADEMY method. Only the finest-grained part of the matrix is shown (mix of amorphous material/phyllsilicates with nano-inclusions). The external rim exhibits an apparent lower density while the bulk average compositions are similar in the matrix and in both rim portions. In the bottom part, lines of the image are vertically summed to give the average profile and the mean value.

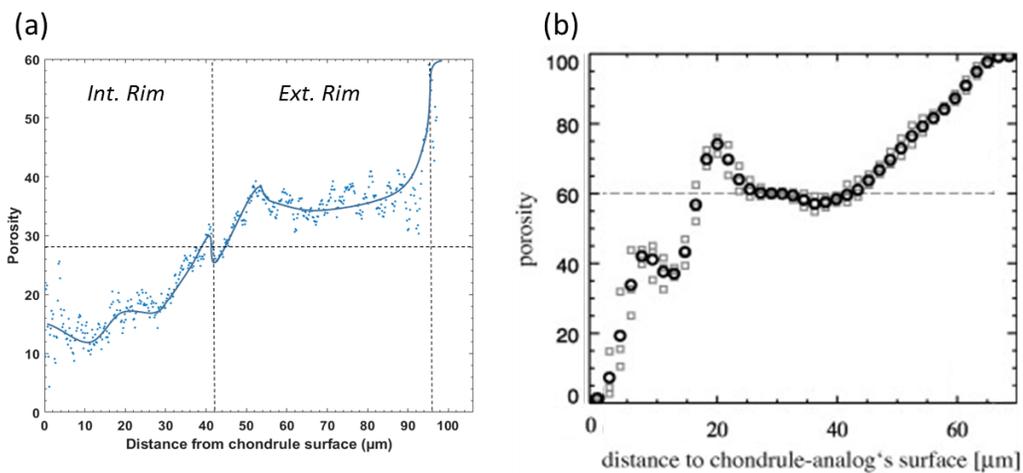


Figure 4.7 : Porosity distribution in rims deduced from density measurements. (a) Porosity estimation measured around a chondrule of Paris. (b) micro-CT measurement from (Beitz et al., 2013) of the accreted dust onto a heated chondrule analog. The two plots show the evolution of the porosity as a function of radial distance to the chondrule.

4.3.3.3. Bulk chemical compositions

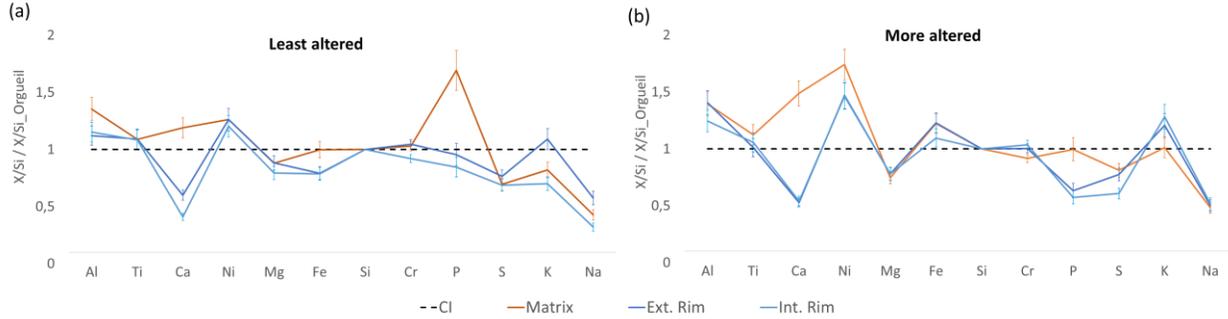


Figure 4.8 : Normalized averaged compositions of matrix and rims as a function of the 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data are normalized to Si and normalized to CI composition according to (Lodders and Palme, 2009). (a) Average of all maps in the least altered lithology. (b) Single map quantification from the more altered areas.

Within the least altered lithology, the bulk compositions of the different maps are comparable and we could average them. The compositions of the matrix and the rims are within 20% of the chondritic values (Fig. 4.8 a). However, while the internal and the external rim compositions are similar, matrix appears to be enriched in Fe and Ca and P. This difference leads from the variation in modal abundances. The main carrier of the Ca is the carbonates, more abundant in the matrix. The difference in Fe is mainly linked to the proportion of TCI in the matrix. Similarly, the difference in P is related to the presence of small apatite grains in the matrix that are absent from the FGRs. The S is constant in the three regions meaning that even if larger sulfides are observed in the matrix they are compensated by a greater abundance of nano-sulfides intermingled with the silicate groundmass in the FGRs. Minor elements such as Ti, Cr, K and Na are mainly carried by the silicate groundmass of which the composition is the more difficult to assess.

Within the altered lithology (supplementary material 8), the internal and external rims cannot be distinguished anymore in BSE imagery. The boundaries of these two entities have been estimated by following the enrichment in anhydrous silicates (<4 μ m) as shown by figure 4.5 d. The abundance of the alteration phases is high both in the matrix and in the rim (supplementary material 4). For instance, the abundance of TCI-T, which was almost absent in rims of the pristine lithology, increases by a factor 2. Inversely, the anhydrous silicates are less abundant compared to the least altered areas. The average composition of the rim composition is close to that of the matrix especially if major elements are considered (Mg, Fe, Si, Fig 4.8 b). Mg concentration decreases while Fe increases. S is found depleted in comparison to the chondritic value for the four maps. The Ni and Ca concentrations in the matrix are strongly controlled by the presence of a unique large grain of pentlandite and another of carbonate in the middle of the map.

4.3.3.4. TEM analysis of the matrix/FGR contact located in the least altered areas

FIB transparent sections were sampled in the least altered lithology. Figure 4.9a shows the location of the extracted FIB sections and STEM-HAADF low magnification views of the sections (Fig 4.9 b,c,d).

General observations and porosity measurements

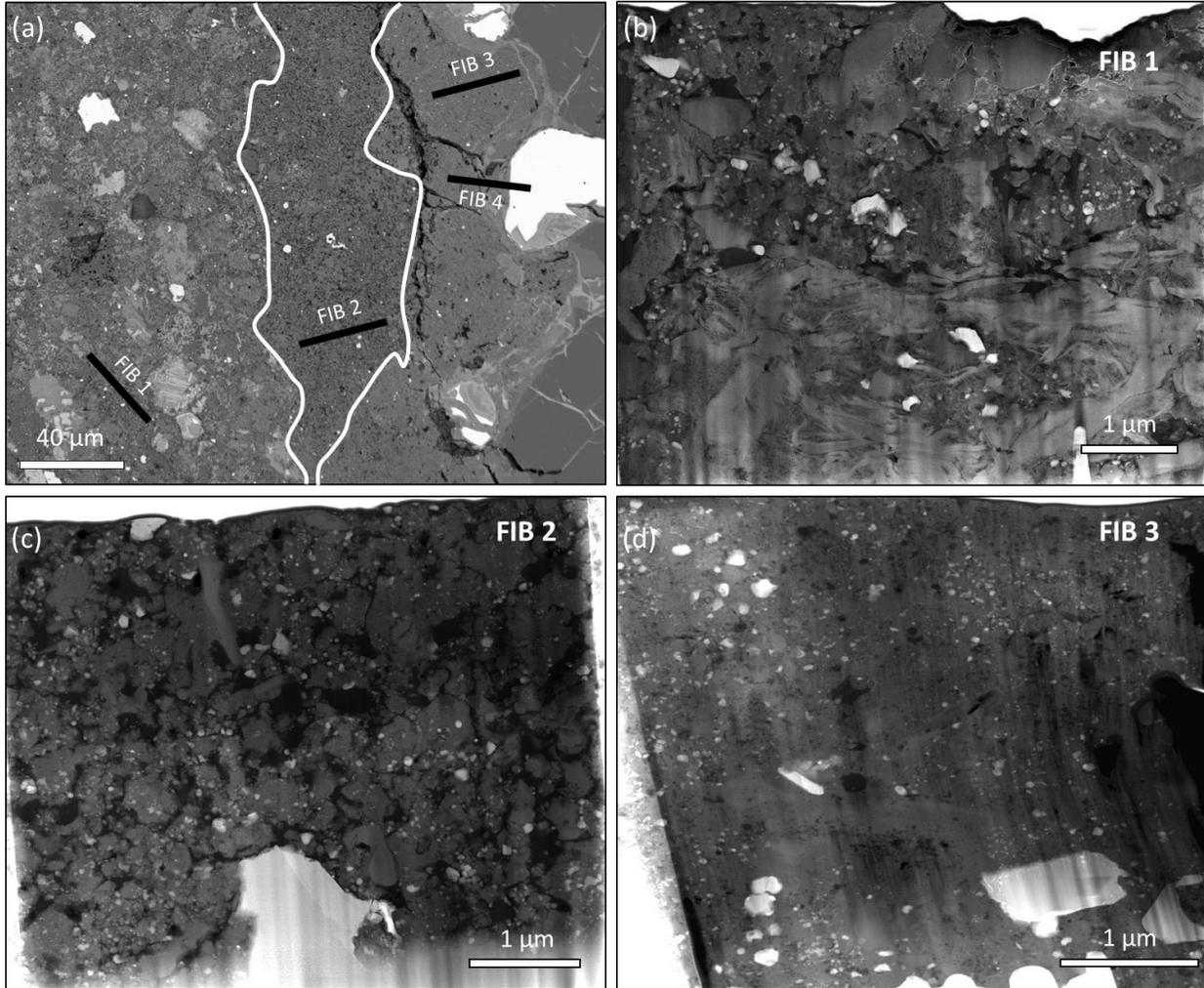
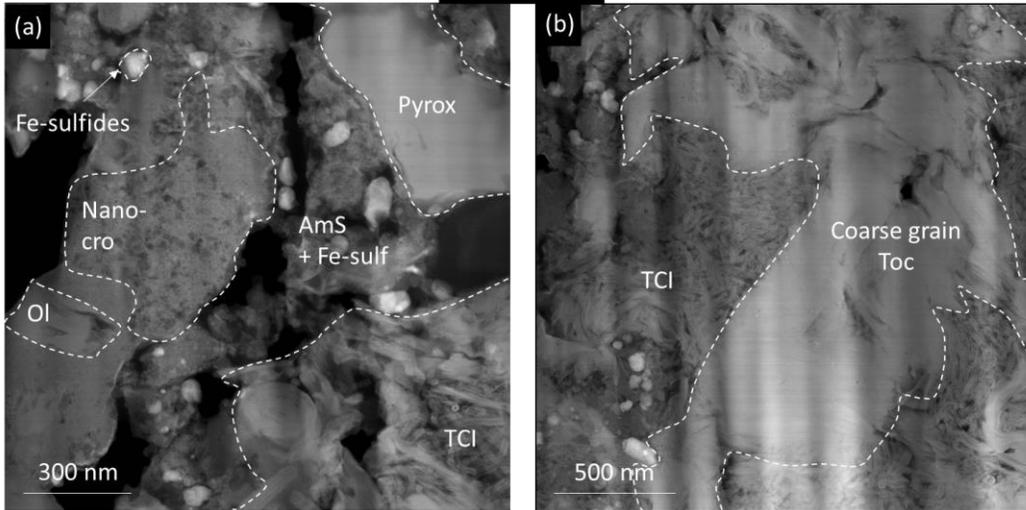


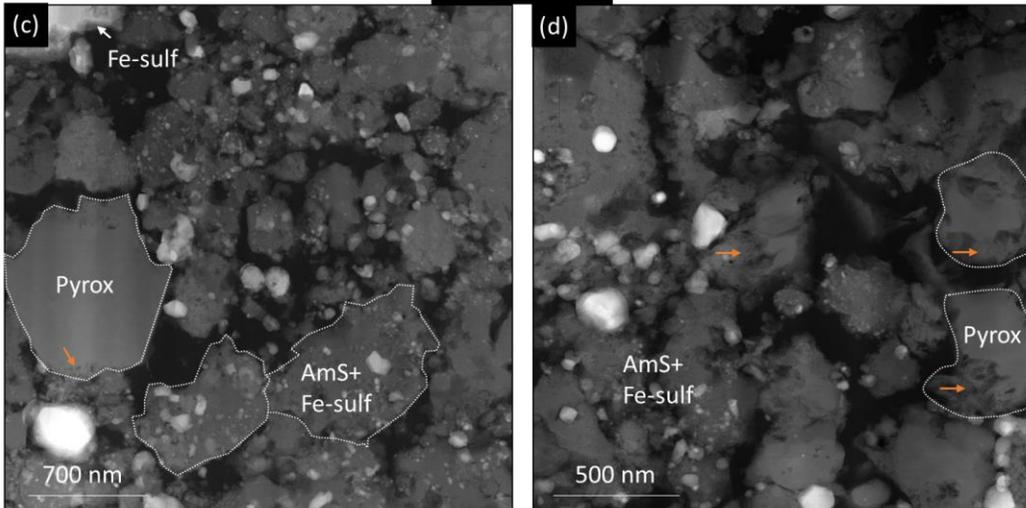
Figure 4.9 : (a) SEM-BSE image of the rimmed chondrule selected for the TEM study. The white line shows the limits of the external rim. The location of the extracted FIB sections is indicated. (b, c, d) HAADF-STEM low magnification view of sections extracted in the matrix and the two portions of the rim. The FIB 1 is sampled in the darkest areas of the matrix based on the SEM-BSE image, FIB 2 was extracted in the external rim and the FIB 3 in the internal rim.

From one area to the other, phase abundances, crystallinity and microstructure are clearly different. The inter-chondrule matrix exhibits abundant crystalline fibrous silicates with large patches of tochilinite-cronstedtite intergrowths. The silicate groundmass for both the external and internal rims is mostly amorphous or proto-crystalline and is not mixed with coarse-grained TCI. The external rim exhibits a high porosity compared to the matrix and the internal rim.

FIB1 - Matrix



FIB2 - Ext. Rim



FIB3 - Int. Rim

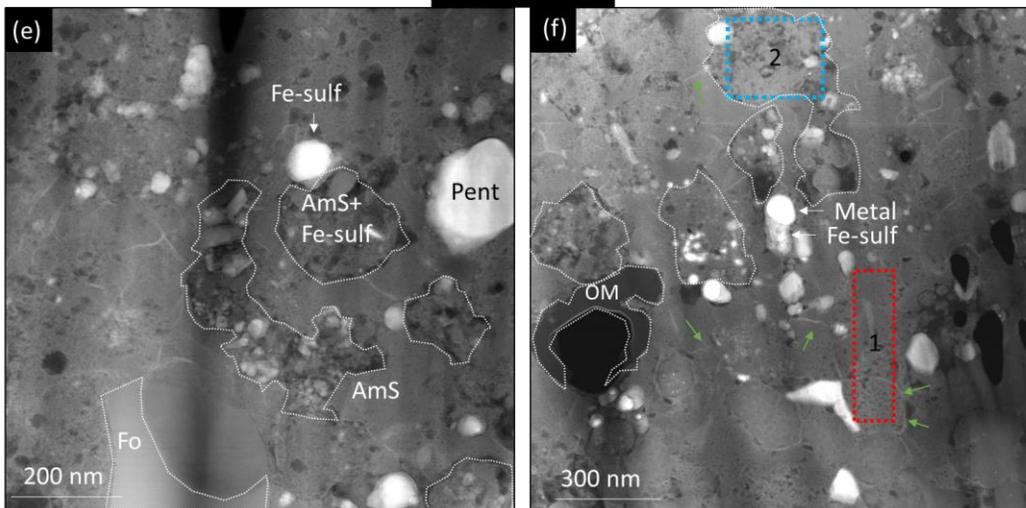


Figure 4.10 :STEM-HAADF images of the microstructure of the matrix, the external and the internal rim. (a) Matrix: Fibrous phyllosilicates areas next to amorphous silicates domains associated with nano-sulfides. (b) Matrix: Coarse-grained tochilinite surrounded by rolled up nanometric sheets of cronstedtite intermingled with tochilinite. (c) External rim: the area is almost entirely made of individual domains of amorphous silicates bearing nano-sulfides, separated by an important porosity. (d) External rim: the same amorphous material associated with nano-sulfides than in the Fig. 4.10. c is visible. The orange arrows points to rare indications of alteration of the pyroxene grains. (e) Internal rim: sulfides-rich domains of amorphous silicates associated surrounded by a homogeneous, texturally continuous and sulfides-poor amorphous silicate. (f) Internal rim: compact sulfide-poor and sulfide-rich domains showing low porosity. A few small metal grains are present. The green arrows indicate Fe-enriched surfaces. The red and blue rectangles represent the area that have been quantified by EDX (supplementary material 8). The abbreviations are: Fo = forsterite, ol=olivine with Fe-content between 5- 10 %, Nano-cro = nano-crystalline cronstedtite, AmS+Fe-sulf = amorphous silicates associated with nano-sulfides, Toc = tochilinite, TCI = tochilinite-cronstedtite intergrowth, Fe-sulfides= Fe-rich sulfides (i.e. troilite or pyrrhotite), Pent= Pentlandite, Pyrox= pyroxene.

The matrix is dominated by an entanglement of domains of amorphous to nano-crystalline silicates juxtaposed with large patches of TCI (Fig. 4.10). Minor phases include coarse-grained tochilinite, anhydrous silicates (pyroxene and olivine), Fe-rich sulfides and organic matter. Nano-sulfides are associated with amorphous silicates but are not present in phyllosilicates or TCIs (Fig. 4.10a). Their sizes range from 30 to 500 nm (average = 66 nm) and are larger than the crystalline phases in the rim samples. The porosity (pore size ~ 200-400 nm) mostly surrounds the amorphous silicates. The phyllosilicate is found as chemically homogeneous and associated with well-dispersed crystals. The fine-grained TCI surrounds coarse-grained tochilinite (Fig.4.10b). Larger anhydrous and sulfide grains are also present. The external rim is dominated by amorphous silicates domains that embed nano-sulfides (Fig. 4.10. c and d). Texturally, these domains are submicron-sized, irregularly molded and separated by pores. The domains size ranges from 300 nm to 1 μ m with a mean value of 640 nm (n=59). The grain-size of nano-sulfides ranges from 10 to 130 nm (average = 25 nm). The significant porosity (\approx 45 vol.%), is in agreement with the SEM density measurements. Rare alteration evidences were found such as that around a few pyroxene grains, where 50 nm large phyllosilicates seem to have grown (Fig. 4.10 d). The internal rim has a more compact texture with low porosity (\sim 3 vol. %). Different amorphous silicate domains are present sulfide-rich and sulfide-poor, a characteristic also found in Yamato 791198 ((Chizmadia and Brearley, 2008); supplementary material 8). At several locations, the amorphous silicate is nano-crystalline. Similarly, few anhydrous silicates grains were surrounded by a \sim 50 nm thick oxidized Fe-rich gel of alteration. The nano-sulfide grain-size ranges from 27 to 273 nm with a mean size around 61 nm. The sulfide-poor amorphous silicates domains are cross-cut by Fe-rich surfaces that seems to delimited sub-domains. Domain sizes differ for the sulfide-poor and sulfide-rich region. They range from 140 nm to 730 nm for the sulfide-rich domains, while they range only from 140nm to 300 nm for the sulfide-poor domains (using the Fe-rich lines as delimitation) giving mean sizes of 400 nm and 250 nm respectively (n= 30). The sulfides-rich domains are associated with a nano-porosity (mean pore-size is 20 nm) while the sulfides-poor domains appear less porous.

The contact between the chondrule and the internal rim shows that the mesostasis is almost entirely recrystallized and that the metal grain exhibits an oxidation rim (Fig. 4.11). Despite these alteration features, the adjacent internal rim appears to be more pristine and the contact between the chondrule and the rim is sharp. We did not find any textural or chemical evolution a function of the distance to the chondrule.

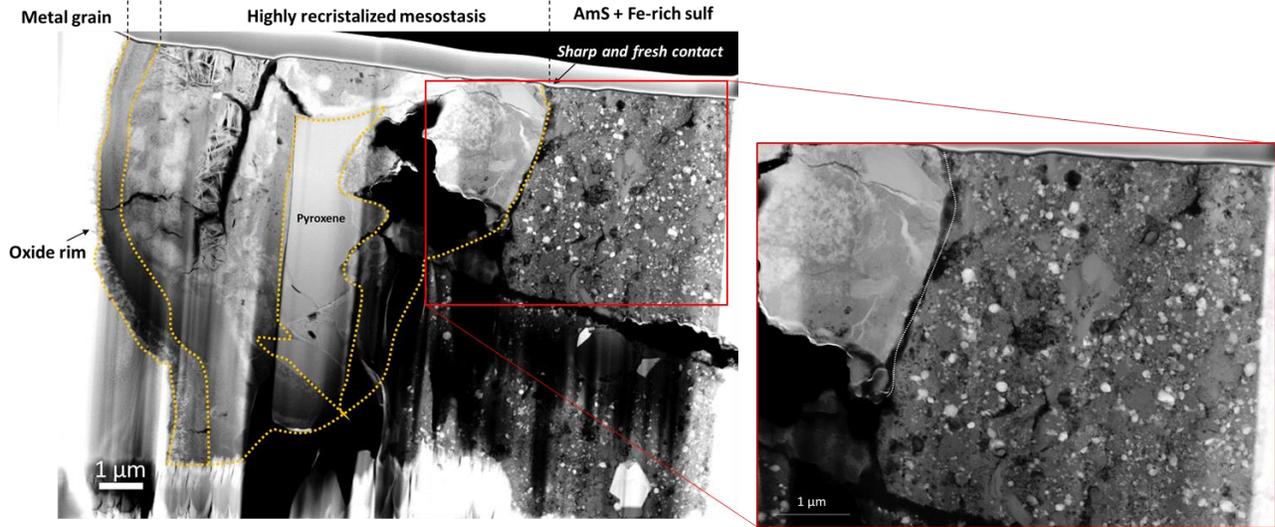


Figure 4.11 : HAADF images of the contact between the chondrule (on the left) and the internal rim (Sample 4).

Quantitative chemistry and mineralogy using EDX mappings

Phase maps were obtained on the entire FIB samples (Fig. 4.12). Some small phases, which could not be observed at the SEM scale, are identified, such as occasional grains of shreibersite and sulfate in the internal rim. Tiny chromite grains were also observed in all areas.

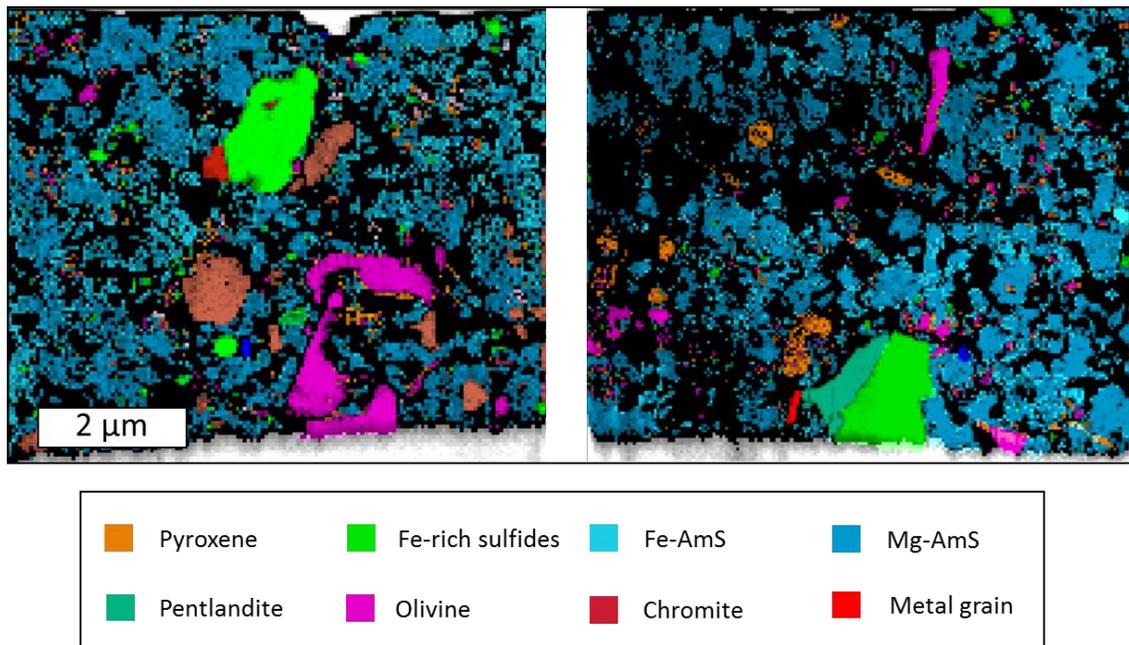


Figure 4.12 : Phase map on the external rim fib section obtained by MLLS fitting. The resolution is 50 nanometers/pixels. The number of counts is between 1000 and 3000 counts per pixel. Principal phases are indicated by colors.

For each map in the various regions, we calculated the volume ratio of the nanosulfides compared to the amorphous silicate ($V_{\text{Fe-rich sulfides}} / V_{\text{AmS}}$). The obtained ratios are 9.52% for the matrix, 5.37% for the internal rim and 2.36 % for the external rim. We also found a higher FeS/FeNiS ratio for the matrix (2.63

vol. %) than in the external rim (1.94 vol. %). The internal rim seems to be richer in pentlandite with a ratio of 1.38.

We also compared how anhydrous silicates are distributed. The internal rim and the matrix both show a bimodal distribution (Fig. 4.13). A population of grain of about 50 nm³ is overabundant with respect to the general distribution trend. In comparison the external rim display only one distribution distributed on size smaller than 50 nm³.

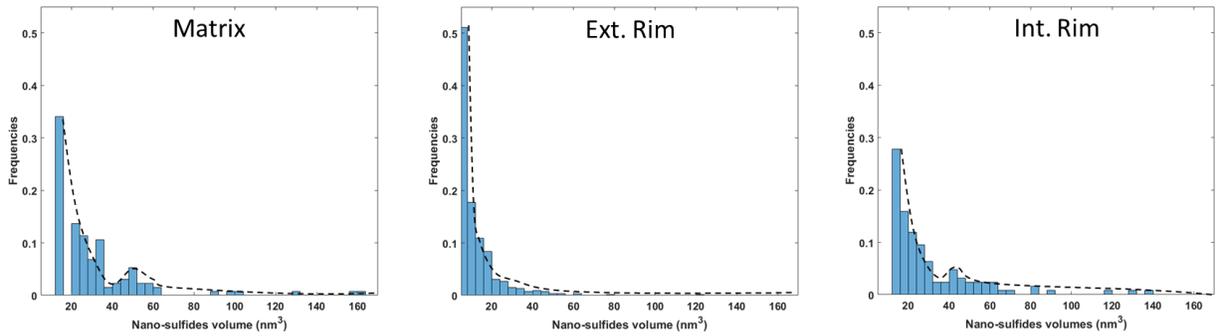


Figure 4.13 : Volume distribution of the sulfides associated with amorphous silicates. A small peak is visible in the larger size side of the plot.

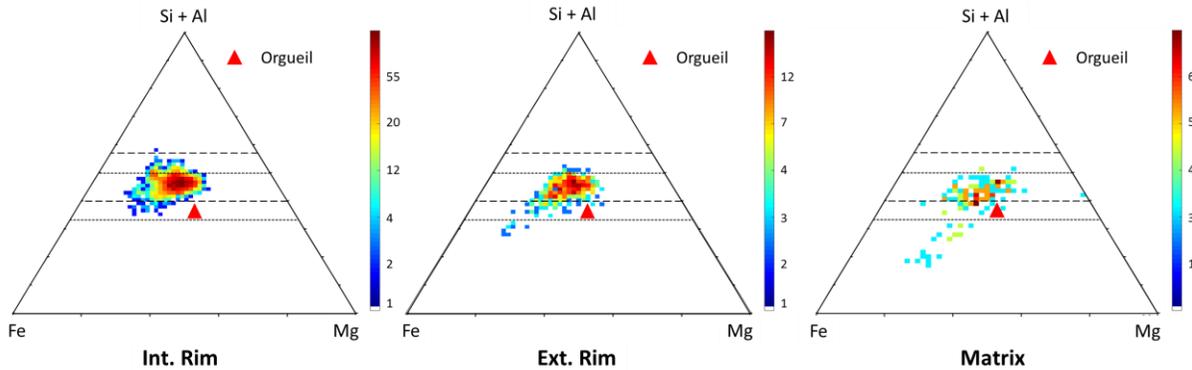


Figure 4.14 : Fe-Si+Al-Mg ternary diagrams showing the composition field of the amorphous silicates in the matrix, the external rim and the internal rim. Colorbar indicates the number of points in the neighborhood (point density). This type of ternary diagram is obtained by using the triplot module of XmapTools (Lanari et al., 2014). The chondritic composition (Orgueil (Lodders and Palme, 2009)) is indicated by a red triangle. The different lines represent diverse solid solutions. From the bottom to the top : olivine, serpentine, pyroxene, saponite.

The pixel per pixel composition (Fe-Si-Mg) of the amorphous silicates is at the first order similar in the matrix and the two types of rim (Fig 4.14). The average compositions is intermediate between pyroxene and serpentine stoichiometry. In the matrix, amorphous silicates appear to be slightly enriched in Fe compared to the FGRs, possibly because of the presence of nanometric TCI. Most of the anhydrous silicates are almost pure forsterite and enstatite. Few pyroxene grains enriched in Ca and Al have been identified in the three regions.

4.3.4. Discussion

Numerous studies on FGRs previously showed that they consist of an assemblage of unequilibrated minerals that are similar to the matrix material (Metzler et al., 1992; Brearley, 1993; Zolensky et al., 1993; Hanowski and Brearley, 2000; Lauretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008). Here, investigating the least altered lithology of the Paris CM chondrite allowed us to identify several features that distinguish FGRs from the matrix. The texture, the phase abundances, the composition and the grain size of the Paris FGRs are similar in many locations (within a given lithology). We therefore consider that we have a representative sample of the FGRs.

4.3.4.1. A nebular, accretionary origin for the FGRs

A differential alteration for the FGRs and the adjacent matrix

Matrix contains abundant evidence of aqueous alteration while rims appear to be more pristine. The FGRs are mostly composed of amorphous silicate that embeds small sulfides (<50nm), organic compounds and anhydrous silicates. The external rim is characterized by an abundant porosity. These characteristics all indicate that FGRs in the least altered lithology of Paris were much less modified by hydrothermal secondary modifications than the adjacent matrix. Indeed, amorphous silicates are known to be highly metastable (Rietmeijer et al., 2004; Chizmadia and Brearley, 2008; Nakamura-Messenger et al., 2011). When interacting with water, they are rapidly transformed into phyllosilicates, even at low temperature. The size of the sulfides is also indicative of a limited alteration. In view of the abundant porosity and their small size (<50 nm in the border of the rim) sulfur should have been mobilized to form secondary phases such as TCI (Pignatelli et al., 2017) if aqueous alteration had affected the rims. These characteristics probably explain why no fine-grained cronstedtite or tochilinite are observed although they are abundant in matrix (Marrocchi et al., 2014; Leroux et al., 2015; Vacher et al., 2016; Pignatelli et al., 2017). Leroux et al. (2015) also showed that such domains of amorphous silicates separated by an abundant porosity was characteristic of the most preserved part of the Paris chondrite.

Several lines of evidence indicate that the matrix is more altered. The alteration phases are more abundant, the small anhydrous silicates are rarer, the sulfides are also larger and the porosity is lower than in the FGRs. The secondary phases (TCI, carbonates, sulfates) abundant in the matrix, have filled the open porosities by precipitating. Numerous TEM and experimental studies (Brearley, 2006; Zolotov, 2012; Le Guillou et al., 2015; Pignatelli et al., 2017) have shown that the formation of well-ordered phyllosilicate results from more advanced hydrothermal alteration. For instance, Pignatelli et al., (2017) have shown that the TCI patches could be formed from the alteration of Fe-Ni metal grains, sulfides and/or anhydrous silicates at relatively low temperature (<100 °C) and slightly alkaline conditions explaining the lower abundances of small sulfides and anhydrous silicates in the matrix.

Collectively these characteristics indicate that the matrix and the FGRs of the Paris chondrite have undergone a differential alteration and that the FGRs are more preserved than the matrix. These conclusions differ from some TEM studies of CM chondrites (Brearley, 1993; Zolensky et al., 1993; Lauretta et al., 2000; Zega and Buseck, 2003). For instance, FGRs are depleted in Fe, Ca, and S in comparison to the chondritic values. Zega and Buseck, (2003) observed the same depletions in the Cold Bokkeveld chondrite and interpreted them to be due to alteration. They argued that these elements might have been mobilized and precipitated in the matrix. In view of the low abundances of the carbonates and TCI in the FGRs and of the characteristics previously listed we rather suggest that this depletion is conversely due to the

absence of alteration and that those elements are initially sub-chondritic in this type of assemblages. Nevertheless, our observations are in good agreement with recent measurements of presolar grains abundances, which can be three times higher in rims than in the adjacent inter-chondrule matrices with (Leitner et al., 2016).

Asteroidal vs. nebular environment for the FGRs formation?

Two main scenarios have been proposed for the FGRs formation: (1) FGRs have been thought to result from aqueous alteration in a parent-body (Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Trigo-Rodriguez et al., 2006; Takayama and Tomeoka, 2012; Tomeoka and Ohnishi, 2014). (2) FGRs might have acquired their texture during accretion on the chondrule in the nebula and were only later altered to different degrees on the parent body with the rest of the matrix (Brearley and Geiger, 1991; Metzler et al., 1992; Hanowski and Brearley, 2000; Hua et al., 2002; Zega and Buseck, 2003; Chizmadia and Brearley, 2008; Bland et al., 2011). Our observation of the differential alteration between the FGRs and the adjacent matrix contradicts the scenario of the formation of FGRs by alteration in a parent body. Indeed, FGRs are weakly altered porous material, while the matrix on the other hand displays more evidence of alteration. If FGRs formed as a consequence of preferential circulation of fluids at the boundary of the coarse-grained components (CAI, chondrules, metal grains), the FGRs should be more compact and more altered than the matrix (Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Takayama and Tomeoka, 2012; Tomeoka and Ohnishi, 2014). We also established that not all of the large chondrules displayed a FGR. Many of them were directly in contact with the matrix. In a parent body alteration scenario, we would have expected FGRs to be formed around all of the smaller chondrules (due to their higher surface/volume ratio) and not only around the larger ones (table 1). We conclude that an asteroidal scenario is very unlikely to explain the formation of the FGRs. In consequence, we rather propose that the FGRs are formed by accretion of the dust of the nebula onto the chondrule surface.

4.3.4.2. Internal rim accreted in hot conditions?

Layered rims in several CM chondrites exhibit distinct textures and compositions (Brearley and Geiger, 1991; Zega and Buseck, 2003). In Murchison for instance, the grain size and the Fe/Mg ratio increases from the chondrule to the matrix side (Brearley and Geiger, 1991). In contrast, rimmed chondrules observed here show an external and an internal rim, which are similar in term of composition (Fig. 4.8). We identified a number of differences indicating that the internal rim formed in different conditions than the external one, including: 1) the internal rim is less porous; 2) the abundance of anhydrous silicates is higher in the external rim; 3) nano-crystalline phyllosilicates is observed in the internal rim and 4) in addition to sulfide-rich domains, the internal rim also contains sulfide-poor domains; 5) the sulfide grain size is higher in the internal rim (80-100 nm vs. 30-50 nm). The internal rim, as opposed to matrix, has low abundance of secondary phases such as phyllosilicates, carbonates or sulfates and its bulk composition is closer to that of the external rim than to the matrix (Fig. 4.8). On the other hand, the external rim shows almost no evidence of alteration/post-processing of dust and it has a high porosity, which makes it the best candidate for being the precursor material. For these reasons, we suggest that the internal rim formed from a material that was initially similar to the external rim, but was processed in a specific environment, independent from the one that shaped the matrix. In order to constrain the nature of this specific process, we discuss below how the characteristics of the internal rim could have been acquired.

Chemical and textural evolution of the internal rim

The radial porosity evolution indicates that the internal rim might have been compacted before the external rim was accreted (Fig. 4.7). Some studies have proposed that the rim compaction could occur during parent body lithification (Metzler et al., 1992; Chizmadia and Brearley, 2008; Tomeoka and Ohnishi, 2014; Hanna and Ketcham, 2018). Our observations are not consistent with this idea, because it would imply that the two rims are compacted in a similar fashion, whereas we find a ~40 % porosity difference. The preservation of areas with a high porosity in the external rim shows that the final parent body compaction was limited. In addition, the observed radial porosity profile across the rims is comparable with profiles obtained experimentally (Beitz et al., 2013). Rims formed around hot chondrule (1100°C) analogues (levitation experiment) in an inert-gas exhibit a radial evolution of the porosity. This suggests that dust sintering is thermally activated by the hot chondrule. They also noticed that this sintering occurred without any elemental exchange between the two components. A ~ 30 % porosity difference exists between our measurements and the experimental work of Beitz et al. (2013). This difference could be explained using the calculation of (Hanna and Ketcham, 2018) who found a secondary porosity loss of 45% due to parent body lithification for the Murchison chondrite. Theoretical studies also tried to reproduce the texture of the FGRs. (Morfill et al., 1998; Cuzzi, 2004; Ormel et al., 2008; Xiang et al., 2019) modelled the compaction of porous dust layers based on experimental and theoretical results from the physics of dust collisions. They showed that the accumulation and sticking of particles result in a radial distribution of the porosity, with the lowest value at the chondrule interface. As the dust is accumulated, the compaction of the near-chondrule dust becomes more and more efficient while the external part remains more porous. Based on the similarity of the porosity profiles between our observation, experiments and theoretical modelling, we can suggest that the Paris chondrite has preserved the sequence of the radial evolution of dust accretion around chondrules. The interleaving of the domains that leads to the low porosity could have been done in an efficient way by the accretion of the particles on the surface of chondrules.

Understanding the formation of the sulfide-rich and sulfide-poor domains is a key to deciphering how the internal rim formed. In the FGR of Y-791198 (Chizmadia and Brearley, 2008) observed similar sulfide-rich and sulfide-poor regions and suggested that it resulted from the accretion of dusts with different thermal histories. In such case, the internal rim of the Paris chondrite would also accrete dust from these two sources, whereas the external rim would only sample the sulfide-rich dust. Their hypothesis remains valid, but we propose here an alternative interpretation. We assume that the accreted dust is the material found in the external rim, which was modified at higher temperature in the internal rim to form the sulfide-poor regions. This idea is supported by the bulk rim composition (Fig. 4.8), which is similar in both types of rims and by the larger grain size of sulfides and the associated nano-pores in the internal rim. In comparison, the sulfide-poor areas are smoother and, most of the time, do not show porosity. Despite these differences, the compositions of their amorphous silicate is similar (see supplementary material 8). We suggest that sulfur could be mobilized in the internal rim and formed larger sulfides. The nano-porosity found in sulfide-poor domains could be explained by the partial loss of sulfides. In addition to the sulfide evolution, other features such as the lower abundance of anhydrous silicate, or the appearance of the iron-rich lineation in the internal all suggest that it has been processed at higher temperature. The iron-rich surfaces might be interpreted as “dirty joints” that probably formed from the Fe mobilization associated to the sulfide destabilization, contemporaneously to the compaction process. This thermally

assisted transformation should have facilitated the accretion and compaction of the dust (viscous sintering-like effect) on the surface of chondrules.

Constraining the accretion temperature of the internal rim

Several studies allow us to constrain the temperature range in which the internal rim could be modified. [Davoisne et al., \(2006\)](#) experimentally showed that the annealing of a pure amorphous silicates thin film remains amorphous at temperature below < 900 K, even for long duration (~ 800 h). Conversely, other experimental studies have shown that around this temperature, the sulfides could be easily mobilized ([Grossman and Brearley, 2005](#); [Abreu and Brearley, 2010](#); [Palmer and Lauretta, 2011](#); [Pignatelli et al., 2017](#)) to form larger grains (i.e. grains coarsening). On the other hand, other constrain impose that the temperatures remained lower than 900 K. Presolar grains are more abundant in the rim than in the matrix in C2 chondrites ([Leitner et al., 2016](#); [Haenecour et al., 2018](#)) this thermal modification would have been limited to keep the abundance of presolar grains higher.

4.3.4.3. A Possible scenario for the formation of the Paris chondrite

Making the internal rim

There are different possibilities to explain the higher temperature process that have affected the internal rim but not the external rim in a nebular setting.

- (1) Metzler et al., (1992) suggested that chondrules could have accreted a first rim and formed a "primary rock". This early rim could have been modified on this first parent body which could then have been impacted and re-accreted with an additional layer of dust to form the external rim before being incorporated within the matrix.

However, because the internal rim has been more thermally processed, the external rim must have formed after the fragmentation episode of the "primary rock". However, we did not observe external rims that completely surrounds chondrule fragments (Fig. 4.1). The primary rock should have been fragmented following precisely the boundaries of the rimmed chondrules. This is the only solution to form a second layer of dust that surrounds the first one. Then, this scenario does not explain why the matrix has clear markers of the alteration while the external rim is preserved. One possibility is that the matrix has been altered on a first parent body, independent of the one that allowed the modification of the internal rim.

- (2) The thermal process might have originated from the contact with a mildly hot chondrule (conduction scenario, [Soulié, 2014](#)). The internal rim would have been accreted relatively quickly after the chondrule formation event while the chondrule was not completely cooled down. The temperature would have to be sufficient to mobilize the sulfur but low enough to preserve the amorphous silicate and the high abundance of presolar grains. Chondrule cooling rates range from >5000 K/hr above the solidus (>2000 K) to 300-1000K/hr between the silicate liquidus and solidus (1600K-2000K) ([Radomsky and Hewins, 1990](#); [Yu and Hewins, 1998](#); [Harker and Desch, 2002](#); [Hewins et al., 2005](#); [Berlin et al., 2011](#); [Desch et al., 2012](#); [Perez et al., 2018](#)). At lower temperature the cooling rates are poorly constrained. A recent study based on the composition of sulfides mineral proposed rates of 10 -100 K/hr for temperature >900 K ([Schrader et al., 2018](#)). Despite these difficulties to constrained these cooling rates we can estimated at the first order that if the dust reacted with a hot chondrule this should happen rapidly ($<$ few hours) after the chondrule

formation. However, these cooling rates also imply that chondrules were in contact with a thermal reservoir during cooling, as isolated chondrules in a vacuum would have cooled from ~ 2000 to 273 K in a few seconds (Desch et al., 2012; Mann et al., 2016). Similarly, numerous isotopic and experimental studies showed that dust enrichment and evaporation is a key mechanism for generating the chondrule characteristics (Ebel and Grossman, 2000; Fedkin and Grossman, 2006; Alexander et al., 2008; Mathieu et al., 2011; Fedkin et al., 2012; Marrocchi and Chaussidon, 2015). Those studies involve the presence of silicate dust grains within the chondrule formation region. Another possibility could therefore be that the dust within this environment would have been heated to a different temperature (radiation scenario) as a function of its distance to the chondrule formation region. In such case, both chondrules and the dust making the internal rim would have been hotter than the material that probably accreted later and formed the external rim or the matrix. The only argument that we have in favor of this radiation scenario is that we did not find any difference between the inner and the outer part of the internal rim (Fig. 4.11). In the case of a thermal conduction scenario we could expect a radial evolution of this internal rim and a specific texture near to the contact chondrule/internal rim.

Making the external rim and the matrix

To explain the differential alteration between external matrix and rim there appear to be three possibilities. The matrix could have been altered on another parent body as previously discussed. The other possibility would be that, the inner and outer rim being located close to the chondrules formation area, the temperature conditions would not be consistent with the presence of abundant ice grains, leading to a really low water-rock ratio for the FGRs. Conversely, the matrix which probably came from much further away from the chondrule formation area (since it accreted later) might have formed from the same reservoir but in a location where water was stable as ice grains. Another possibility is that the heat coming from the chondrules contact (conduction) sublimated the ice in the FGRs and thus decreased their water/rock ratio. In the last two cases, the differential alteration between the rims and the matrix could be explained by this different initial water/rock ratio. In both scenario patches of amorphous silicates intermingled with nano-crystalline phyllosilicates that are observed in the matrix have the same composition than the amorphous silicate in rims we suggest that the same precursor material coming from the same reservoir should have formed the rims and the matrix but that this precursor only partly escaped alteration in the matrix due to one of this scenario.

Finally, we observed two populations of anhydrous silicates in the matrix whereas only the smallest populations ($<4\mu\text{m}$) is present in the FGRs. We infer that the larger grain population results from a chondrule fragmentation episode which occurred after the FGRs accretion (but before matrix accretion).

4.3.4.3. Assembling the Paris chondrite

From our observations, we propose the following steps for the formation of the Paris chondrite parent body (Fig. 4.15) :

(1) FGRs were accreted just after chondrule formation in a nebular environment (Beitz et al., 2013; Soulié et al., 2014). This proximity in time between chondrule formation and dust accretion induced an early modification of the accreted dust which formed the internal rim either by contact with a hot chondrule or because the dust was heated by radiation.

(2) The external rim is accreted afterward in a colder environment but hot enough to avoid the stability of ice grains.

(3) After this accretion episode, the fragments that constitute the population of large grains in the matrix are produced.

(4) These rimmed, and fragmented chondrules are incorporated matrix material in colder ice-bearing environment.

(5) Minimal asteroidal alteration of the matrix occurred at the micrometer scale but probably allowed the formation of TCI patches at the external rim / matrix interface.

(6) Another episode of fragmentation followed by brecciation could have produced the two lithologies. The observation of the FGRs within this more altered lithology shows an evolution of the texture, of the phase abundances and of the composition as the degree of alteration increases. We suggest that most of the information available in the pristine area is lost during this last stage of alteration which homogenizes rims and matrix.

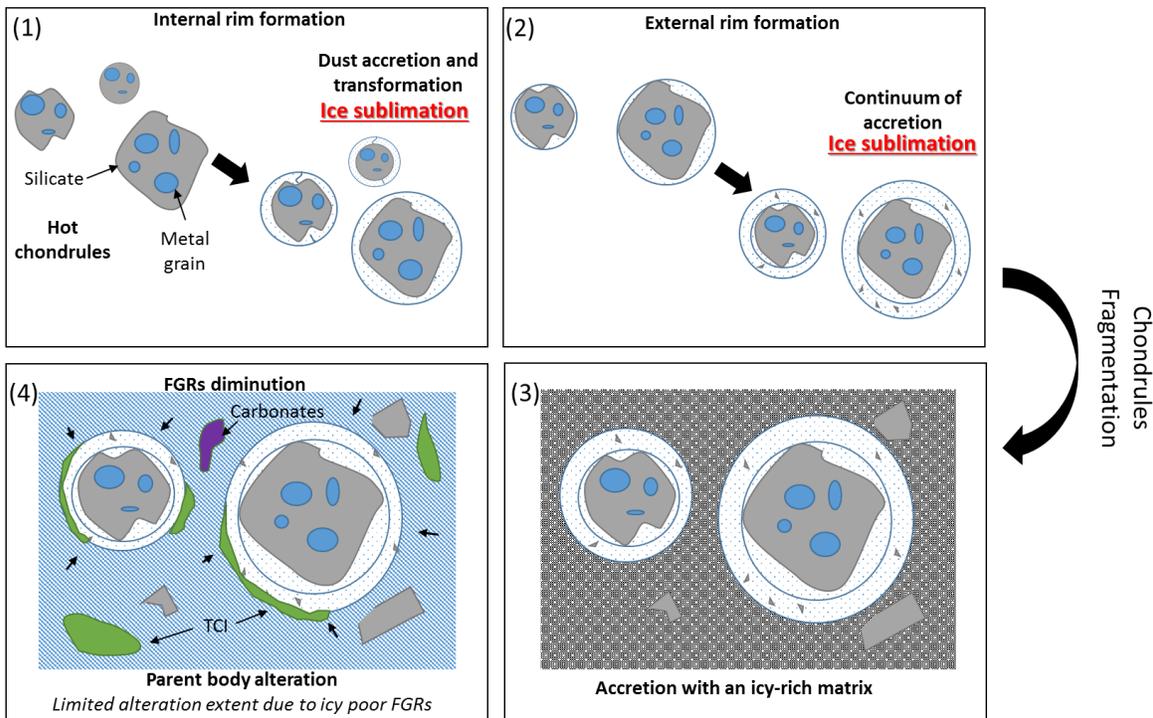


Figure 4.15 : Schematic representation of a possible scenario explaining the features found in the Paris chondrite. In this scenario the FGRs are formed in a nebular environment through the accretion of incoming grains that are not associated with ice grains, unlike the matrix, which contains a significant amount of ice. The differential alteration is explained by this difference of abundance.

4.3.5. Conclusion

This multi-scale quantitative study enables to reveal differences between the matrix and the different FGRs of the Paris chondrite, offering a new insight into the processing of the dust in the protoplanetary disk. The principal conclusions are:

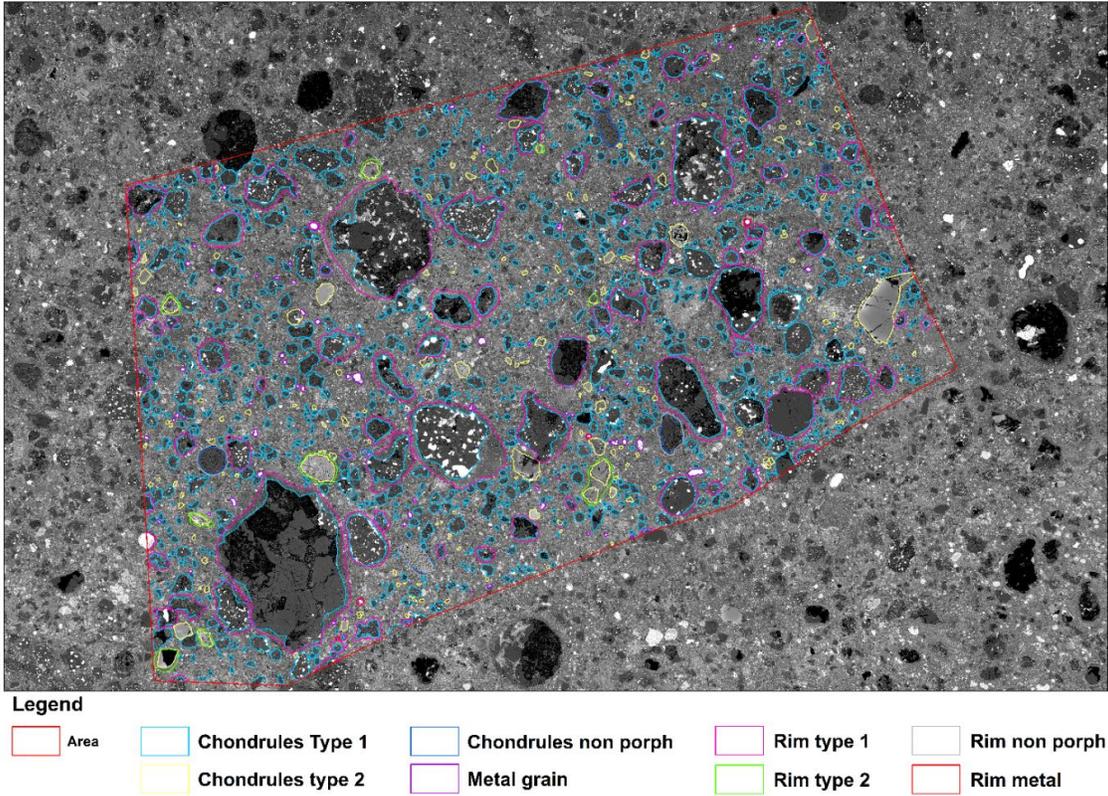
1. FGRs and matrix show various degree of alteration in the Paris chondrite. The FGRs are less altered than the surrounding matrix.
2. The remaining amorphous silicates regions in the matrix are chemically similar to those found in the FGRs suggesting a common reservoir of dust for matrix and FGRs.
3. FGRs exhibit a radial evolution of the porosity, texture and mineralogy that we interpret as due to the accretion of fluffy dust at the surface of a 'mildly hot' chondrules in a nebular environment. it is in good agreement with theoretical/experimental model.
4. This radial micro-texture evolution of the FGRs points to a new path of matter transformation where the dust would have been heated and processed by "mildly hot" chondrule.
5. The fine grained material of the Paris chondrite is made of at least two generations of anhydrous silicate grains. This might be explained by the agglomeration of the chondrules + FGRs and chondrules fragments to a matrix material which originally contained smaller anhydrous silicates grains.
6. In the more altered lithology, a latter, parent body alteration stage homogenized the FGR and the matrix material yielding similar materials as those observed in other more reprocessed CM chondrites

Acknowledgements:

This work was supported by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU, co-funded by CNES. The SEM and EPMA work was done at the electron microscope facility at the University of Lille with the support of the Chevreul Institute, the European FEDER and Région Hauts-de-France. We thank the Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) for providing the section of the Paris chondrite. We thank David Troadec for the FIB sections, prepared at IEMN, University of Lille. Microbeam analysis were possible thanks to numerous mounted standards. For that we thank the Department of Mineral Sciences of the Smithsonian institution for providing us with microbeam reference standards (catalog number: 117733-85276-111356-115900-114887-R2460). We thank the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux) for providing us the Biotite. PM Zanetta thank Ahmed Addad, Maya Marinova and Séverine Bellayer for their assistance with the electron microscope instruments.

Supplementary materials

1. Statistical analysis based on BSE montage and Thickness and radius correlation.



This figure represents the 2 mm² area analyzed with Qgis software. The resolution of the map is 1µm / pixel. The different types of chondres are distinguished. The abundance of chondres, the surface of rims and their rays could be measured using this software.

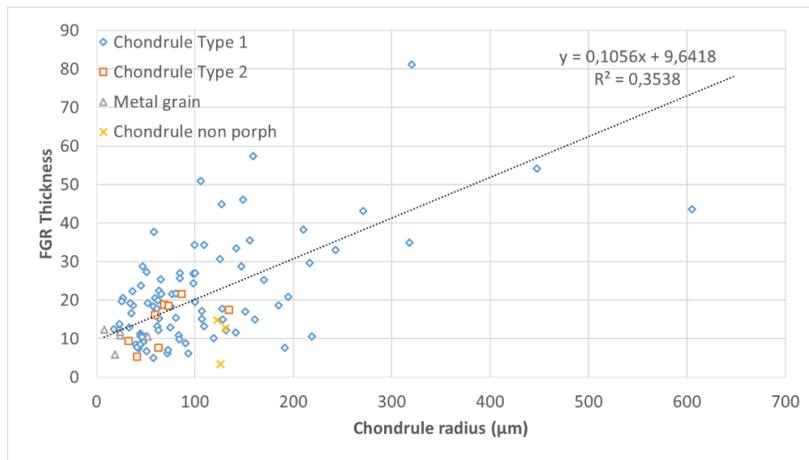


Fig. Correlation between the apparent thickness of rims and the apparent diameter of the rimmed component (i.e. chondrules, metal grain etc.). All the components are plotted together.

2. Phases abundance in the different areas.

		Map 1			Map 2			Map 3			Map 4		
		Int. Rim	Ext. Rim	Matrice									
Inclusions	Metal grain		0,00	0,73	0,01	0,04	0,03	0,01		0,01			
	Oxides	0,10	0,01	0,29									
	Olivine	5,80	8,55	8,31	1,07	3,25	2,61	0,46	0,64	5,55	0,64	0,52	0,55
	Enstatite	0,40	0,82	1,84	1,03	2,58	4,93	1,82	2,47	3,69	2,62	3,44	6,32
	Ca-pyroxene				0,21	0,41	0,95	12,65	8,75	8,24			
	Fe-rich sulfides	0,06	0,31	0,42	0,61	0,95	0,29	0,25	0,41	1,53	0,21	0,20	0,63
	Pentlandite	0,06	0,12	0,43	0,25	1,14	0,34	0,40	0,13	0,84	0,06	0,02	0,80
	Carbonnates				0,65	0,04	0,95	0,10	1,06	1,50	0,01	0,01	1,55
	Sulfates				1,29	0,22	1,77				0,06	0,09	2,60
Surrounding material	TCI-T	0,33	0,70	4,60	3,99	5,93	11,97	1,30	2,78	4,41			
	TCI-C	1,21	0,37	6,53	12,28	11,04	19,20	13,49	16,92	29,65	1,76	12,23	6,71
	Fe-rich phyll/amorph	77,60	49,26	53,37	78,52	74,17	55,43	69,52	66,83	44,57	25,12	29,26	26,83
	Mg-rich phyll/amorph	13,98	39,59	22,46							69,34	53,56	53,31
	Al-rich phyll/amorph				0,08	0,03	0,52						
Other phases	Apatite				0,00	0,20	0,95				0,19	0,65	0,71
	Alumine						0,05						
	Spinel						0,02						
	Mesostasis	0,47	0,26	1,00									
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3. Composition fields

In this part we show the composition fields and the different clusters associated with the fine and interstitial material present in the Paris matrix. In comparison with amorphous silicate groundmass and phyllosilicate, TCIs are easily distinguished into Fe, Mg, Si, Al and S concentration.

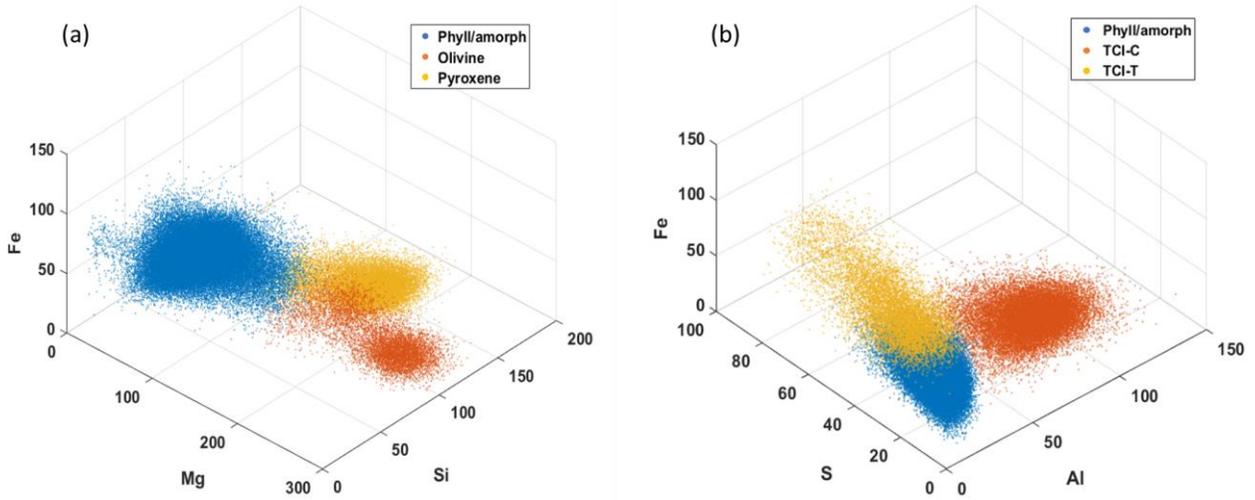
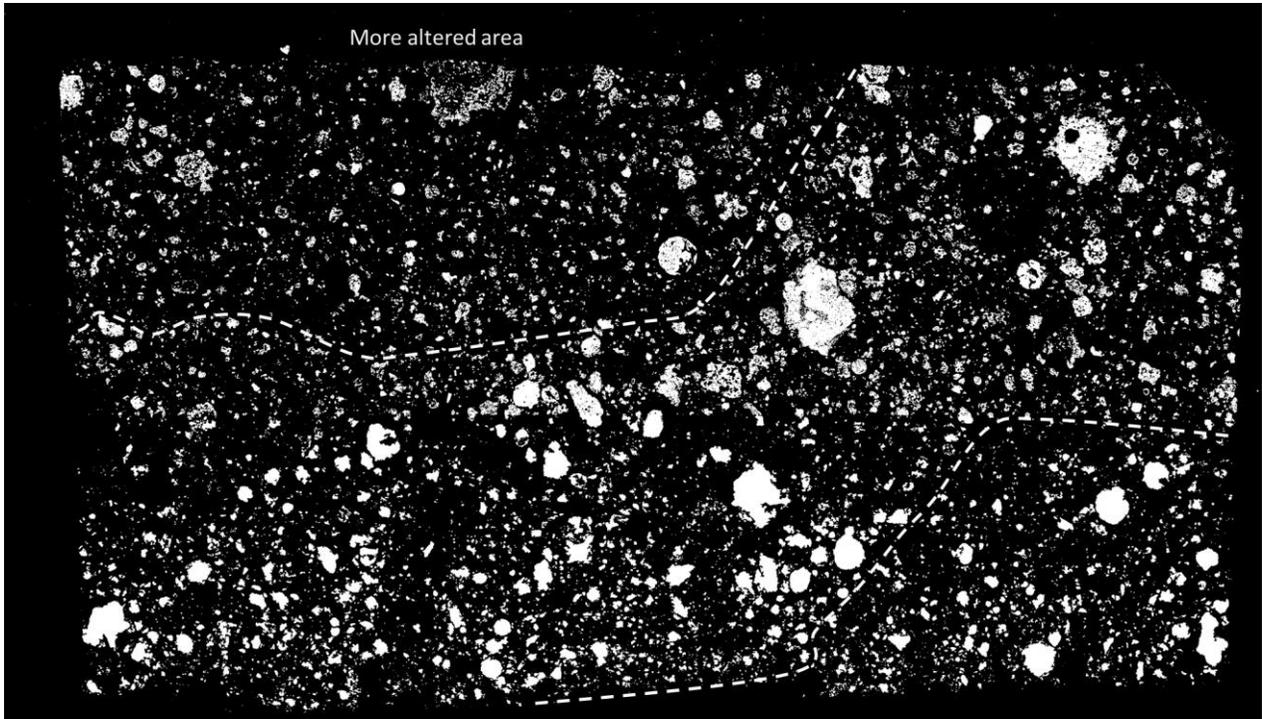


Fig. (a) plot 3D of Fe, Mg and Si elements for the pixels of three different phases. (b) plot 3D of Fe, S and Al elements for the pixel of the finest part of the map.

4. Mask for the counting of the larger grains

We present the mask used for the size distribution of anhydrous silicates in Paris meteorite. The chondrules and chondrules fragments are well identified on this image and explains the bimodal distribution observed in the figure. 4.5. The resolution of the map is $1\mu\text{m}$ / pixel. The mask was created by thresholding on the gray levels. Isolated pixels were considered noise and deleted.



5. Shape analysis

Here we show our results on the analysis of shape parameters of anhydrous silicate grains smaller than 4 μm . There is no clear distinction between the three populations.

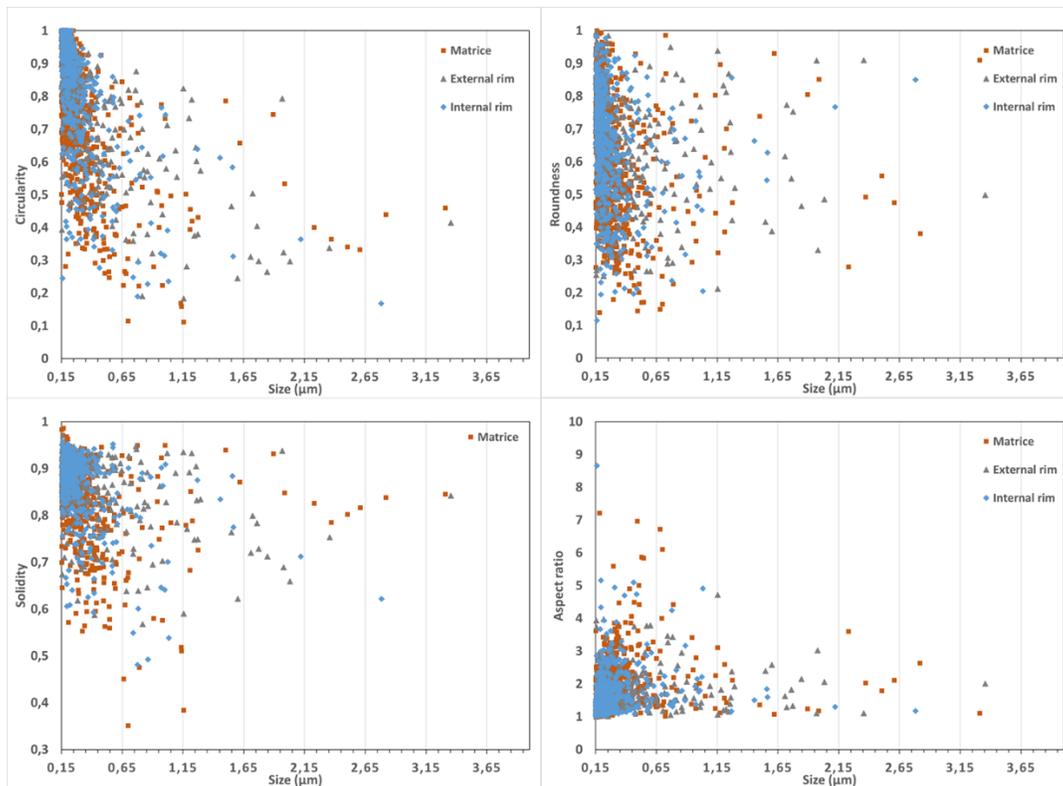


Fig. Plot of the different shape parameters of the anhydrous silicate grains. Grains near to 1 are the more circular, round and don't show wide cavity for the first three plots. Grains with lower value exhibit more angular boundaries. The different color represents the different region. Most of the points overlap with each other.

6. Phase map of the more altered area

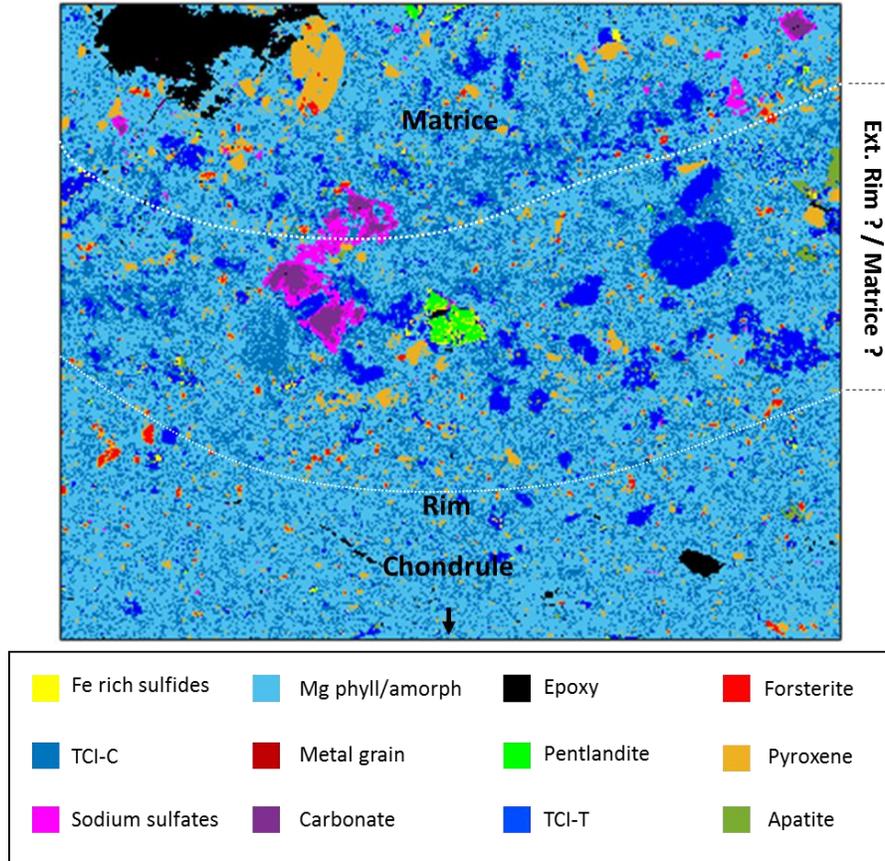


Fig. Phase map of the more altered area. The distinction between the different regions (i.e. external/internal rim and matrix) become more difficult.

7. Tables of the composition obtained at the SEM and TEM scale.

Table 1. Normalized compositions of matrix and rims (average of all maps) plots as a function of 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data are normalized to Si and normalized to Cl composition accordingly to (Lodders and Palme, 2009).

	<i>Matrix</i>	<i>Ext. Rim</i>	<i>Int. Rim</i>
<i>Al</i>	1,35	1,12	1,15
<i>Ti</i>	1,09	1,09	1,08
<i>Ca</i>	1,19	0,60	0,41
<i>Ni</i>	1,26	1,26	1,20
<i>Mg</i>	0,88	0,88	0,79
<i>Fe</i>	1,00	0,79	0,79
<i>Si</i>	1,00	1,00	1,00
<i>Cr</i>	1,03	1,05	0,92
<i>P</i>	1,69	0,95	0,84
<i>S</i>	0,69	0,76	0,69
<i>K</i>	0,82	1,09	0,70
<i>Na</i>	0,43	0,57	0,32

Table 2. Normalized compositions of an altered area plots as a function of 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data normalized to Si and Cl accordingly to (Lodders and Palme, 2009).

	<i>Matrix</i>	<i>Ext. Rim</i>	<i>Int. Rim</i>
<i>Al</i>	1,39	1,40	1,24
<i>Ti</i>	1,12	1,01	1,06
<i>Ca</i>	1,49	0,53	0,54
<i>Ni</i>	1,74	1,47	1,46
<i>Mg</i>	0,75	0,78	0,78
<i>Fe</i>	1,22	1,23	1,09
<i>Si</i>	1,00	1,00	1,00
<i>Cr</i>	0,91	1,00	1,03
<i>P</i>	0,99	0,63	0,57
<i>S</i>	0,81	0,77	0,61
<i>K</i>	1,01	1,21	1,28
<i>Na</i>	0,48	0,50	0,52

Table 3. Normalized compositions of the amorphous silicates extracted from the phase maps at the TEM scale plot as a function of 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data normalized to Si and Cl accordingly to (Lodders and Palme, 2009).

	<i>Matrix</i>	<i>Ext. Rim</i>	<i>Int. Rim</i>
<i>Al</i>	1,09	1,30	1,42
<i>Ti</i>	0,00	0,27	0,43
<i>Ca</i>	0,00	0,06	0,34
<i>Ni</i>	0,47	0,76	0,89
<i>Mg</i>	0,53	0,62	0,67
<i>Fe</i>	0,83	0,80	0,88
<i>Si</i>	1,00	1,00	1,00
<i>Cr</i>	0,42	0,89	3,89
<i>P</i>	0,18	1,05	7,85
<i>S</i>	0,34	0,44	0,45
<i>K</i>	0,21	0,59	0,43
<i>Na</i>	0,87	0,81	0,80

8. Composition fields of the sulfide-rich and sulfides-poor regions.

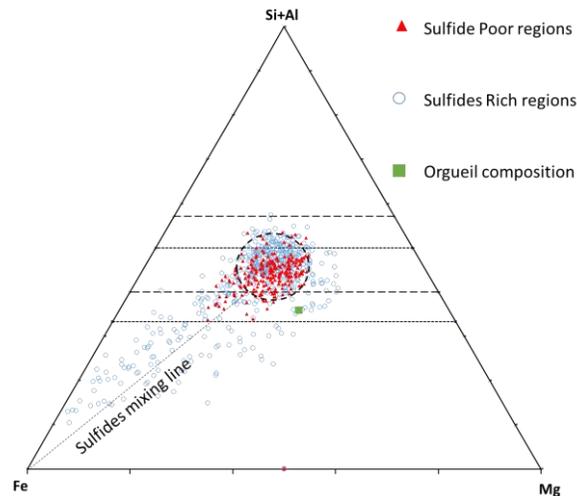


Fig. : Fe-Si+Al-Mg ternary diagrams showing the composition fields of the sulfides-poor (red triangles) and the sulfides-rich (Blue circles) of the internal rim.

The Figure show that both the sulfides-poor and sulfides-rich regions share a similar cluster in composition contain between the serpentine and the pyroxene lines. This “endmember” represent the amorphous silicate. The composition of this amorphous is similar between the two domains and to the matrix and the external rim amorphous silicates composition. The mixing line toward the sulfide “endmember” is only visible in the sulfides-rich domains.

4.4. Analyses complémentaires : Les analyses statistiques de répartition de grains

Les résultats des travaux présentés ci-avant ont pu mettre en évidence des différences chimiques et minéralogiques entre la matrice et les couronnes à grains fins de la météorite de Paris. Ces différences existent également en termes de populations de silicates anhydres (olivine et pyroxènes). Les résultats sont brièvement résumés dans le manuscrit présenté ci-avant mais dans ce paragraphe, nous tenons à expliquer plus en détails l'étude qui a été réalisée sur ce sujet. Ces minéraux sont présents à toutes les échelles dans les matrices des chondrites, mais une approche quantitative n'a pas été réalisée jusqu'à présent pour les populations à faible taille de grains. Une partie de ces silicates, les plus gros et plus anguleux, sont interprétés comme provenant de la fragmentation des chondres (Nelson and Rubin, 2002; Nuth III et al., 2006; J. I. Simon et al., 2018). En ce qui concerne les grains inférieurs à quelques microns, leur origine reste pour le moment peu débattue (Bradley et al., 1983). Nous savons qu'une fraction de ces grains est héritée du nuage moléculaire pré-datant le système solaire, ce sont les grains présolaires (Zinner, 2003). Leur abondance en revanche reste faible et n'explique pas l'ensemble des silicates anhydres observé à cette échelle. Il a été proposé que les grains les plus fins soient les produits de condensation directe de la nébuleuse primordiale (Bradley et al., 1983; Nelson and Rubin, 2002). Par ailleurs, ils pourraient aussi avoir comme origine une recristallisation de silicate amorphe lors d'un événement thermique dans le disque protoplanétaire (voir par exemple les assemblages équilibrées polycristallins de certaines IPDs ; (Keller et al., 2009))

Notre étude, basée sur les cartographies de phases, la chimie des phases et les distributions de taille de grains, montre que la matrice et les couronnes des chondres n'ont pas n'échantillonné les mêmes populations de grains de silicates anhydres (Cf. Figure 4.5 de l'article à soumettre). Leurs tailles restent inférieures à quelques microns dans les couronnes alors que la matrice présente de larges fragments de chondres. L'objectif de cette étude complémentaire est donc de vérifier si les populations à faible taille de grains pouvaient être des fragments de chondres ou des produits issus de la condensation. Les fragments de chondres sont caractérisés par une morphologie plus anguleuse et une chimie fréquemment enrichie en Fe, Ca et Al. Afin de comparer les populations de grains présent dans la matrice et les couronnes à grains fins nous nous sommes aussi basés sur le rapport olivine/pyroxène. Si ces différentes entités sont alimentées par des sources différentes de grains de silicate anhydre les rapports olivine/pyroxène pourraient eux aussi variés. Afin d'explorer ces hypothèses, nous avons extrait plusieurs paramètres physiques et chimiques de ces grains inférieurs à quelques microns dans la matrice et les couronnes à grains fins dans la météorite de Paris à partir des outils proposés dans les travaux complémentaires du chapitre 3.

4.4.1. La forme des silicates anhydres

Nous avons tout d'abord travaillé sur la forme des grains en supprimant les clastes plus larges présents dans la matrice. L'hypothèse que nous voulions vérifier est que les grains issus de la fragmentation présentaient vraisemblablement des bordures plus anguleuses liées à ce processus.

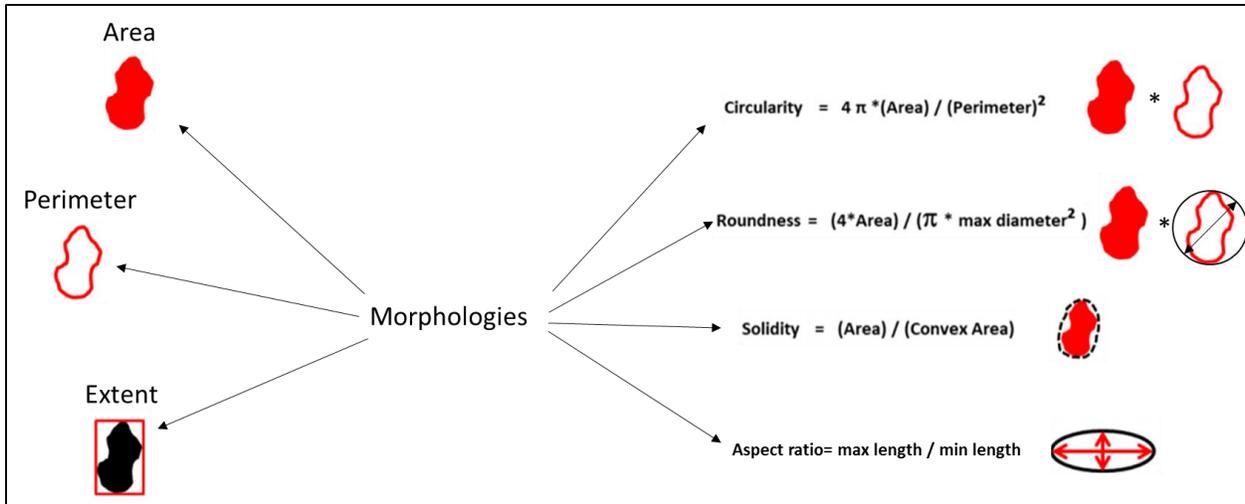


Figure 4.16 : Exemple des paramètres morphologique qu'il est possible d'obtenir à partir de l'imagerie quantitative

Pour cette étude, dédiée à des cristaux de petites tailles, nous avons réalisé des cartographies élémentaires avec un grand nombre de pixels, réalisées avec un plus grand grossissement que celles qui ont été utilisées pour les autres travaux. Nous avons donc acquis des images BSE avec un grand nombre de pixels (4096*3328 soit 20 nm/pixel) et à un fort grossissement (x1200) que nous avons associé à des cartes chimiques (1024*832 soit 90 nm/pixel). Nous avons créé des masques de ces minéraux dans nos cartographies de phases et nous en avons extrait les paramètres de circularité, de rapport des axes principaux, de solidité et le rapport d'aspect (Figure 4.16). La circularité et le rapport des axes sont plus sensibles à l'allongement tandis que la rondeur et la solidité sont des indicateurs de présence ou non d'arrêtes rectilignes. Ces résultats sont rassemblés sur la Figure 4.17 pour la population des grains de taille inférieure à 4 μm . Cette figure montre qu'il n'existe pas de distinction claire entre la taille des grains, leur forme et leur localisation (matrice ou couronnes).

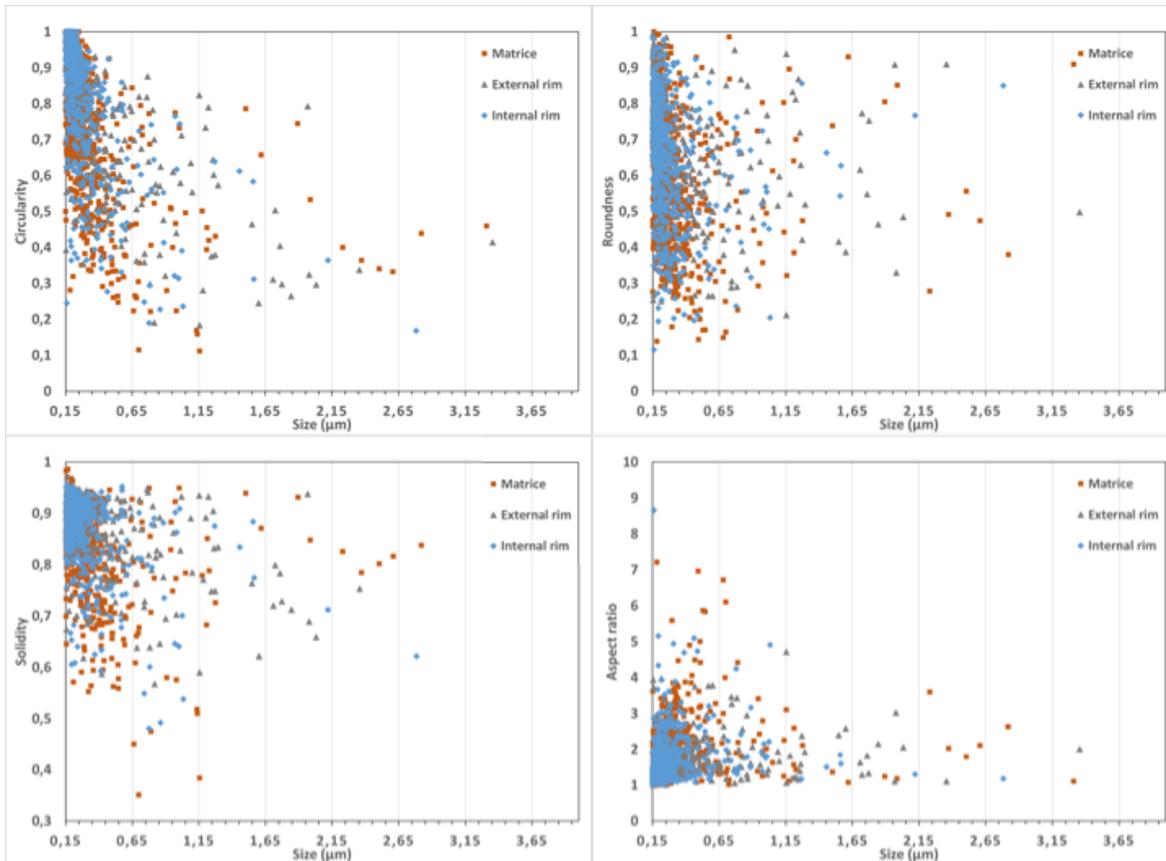


Figure 4.17 : Analyse morphologique des silicates anhydres présents dans les trois régions (i.e. matrice, couronne externe et couronne interne). Ces analyses sont basées sur des images BSE (accompagné d'analyse EDX) de haute résolution (25 nm/pixel) avec un nombre de pixels plus important (4096*3328) dans le but de mieux distinguer et quantifier la forme de chaque grain inférieur à 4 µm. Les paramètres physiques explorés sont : la circularité, la rondeur, la solidité et le rapport des axes principaux de chaque grain.

Le rapport olivine/pyroxène

Dans le chapitre 3, dans la section des études complémentaires, nous avons travaillé sur les rapports olivine/pyroxène et nous en avons conclu que ces rapports étaient sensibles à l'altération en raison de la dissolution préférentielle des pyroxènes par rapport aux olivines. Cette dissolution préférentielle a également été mise en avant dans des études précédentes (Smyth, 1974; Hanowski and Brearley, 2001). En conséquence, le rapport olivine/pyroxène devrait donc augmenter au fur et à mesure que l'altération évolue.

Dans les trois cartographies obtenues dans la lithologie plus préservée de Paris (Cf. article à soumettre à GCA), nous avons mesuré les rapports olivine/pyroxène pour les grains inférieurs à 4 µm afin de vérifier si les différences observées étaient uniquement liées à des processus d'altération ou bien à l'échantillonnage de différentes populations (Tableau 4.2). Nous avons noté un rapport olivine/pyroxène plus élevé dans la couronne externe pour les trois cartographies. La matrice et la couronne interne, plus transformées, montrent des rapports plus petits liés à une abondance en pyroxène plus basse. Ces rapports sont cohérents avec le degré d'altération observé dans ces objets et semble donc indiquer que

les rapport olivine/pyroxène initiaux (avant transformation de la matière) devait être similaire entre ces trois objets montrant une origine commune pour ces populations de grains.

	<i>Couronne interne</i>	<i>Couronne externe</i>	<i>Matrix</i>
<i>Map 1</i>	1,83	2,46	1,02
<i>Map 2</i>	1,01	1,11	0,95
<i>Map 3</i>	1,53	3,88	2,49

Tableau 4.2 : Rapports olivines/pyroxènes dans les trois cartographies de la lithologie peu altérée de Paris.

4.4.2. La composition des silicates anhydres

Nous avons aussi investigué la composition de ces silicates anhydres de faible taille. Pour cela nous avons suivi la concentration de certains éléments (Ca, Fe, Al) qui pourrait signer une origine différente (i.e. par processus magmatique ou par croissance en équilibre avec un gaz). Par exemple, il a été suggéré que les pyroxènes issus de produits de condensation (les whiskers) présentent des compositions d'énstatite purement magnésienne (Bradley et al., 1983). Au contraire, les olivines et les pyroxènes issus de chondre sont souvent enrichis en Fe, Ca et Al (Grossman et al., 1988; Hewins, 1997). L'objectif est ici de comparer la chimie de ces grains anhydres présent dans la matrice et dans les couronnes des chondres.

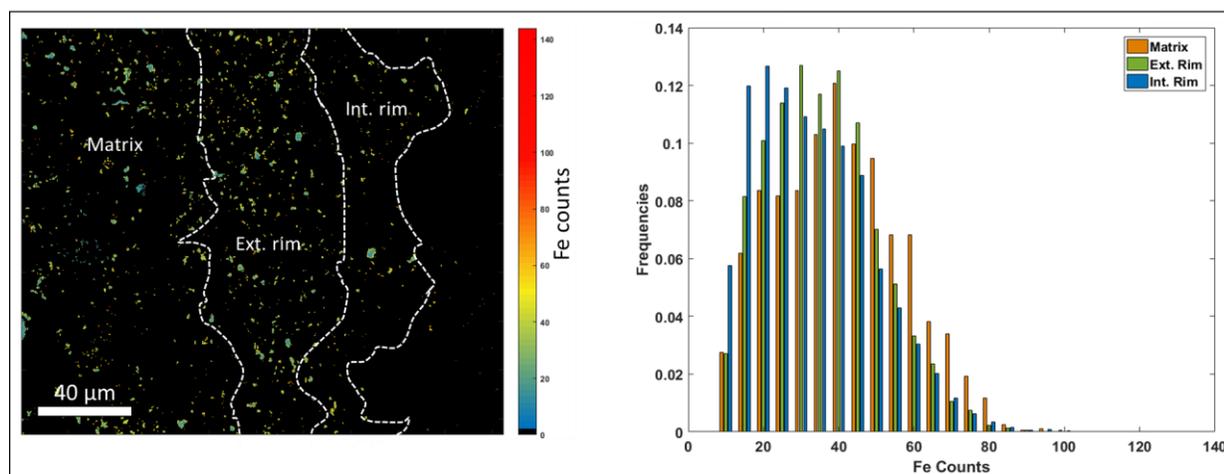


Figure 4.18 : Nombre de coups du pic ($K\alpha$) dur Fer dans les silicates anhydres inférieur à $4\ \mu\text{m}$ en fonction de la localisation matrice/couronne. À gauche, carte de la localisation des grains. La « colorbar » indique le nombre de coups des cartes EDX. La majorité des grains présente un nombre de coups constant en Fer (~ 40 coups). Certains des grains les plus fins montrent un léger enrichissement en Fer. Cet enrichissement est attribué à un artefact de mesure liée au mélange de phases sous le faisceau, car les silicates amorphes sont riches en fer. À droite, histogramme du nombre de pixels en fonction du nombre de coups en Fer présent dans les grains. Les populations se recouvrent largement.

Dans cette étude, nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence entre les abondances de silicates anhydres enrichis dans ces éléments dans la matrice et dans les couronnes (Figure 4.18). Nous pensons que ces éléments ne sont pas assez enrichis (en concentration) dans les grains et que les phénomènes de mélanges de phase sous le faisceau électronique viennent biaiser nos mesures et ne nous permettent donc pas de conclure quant à l'origine des silicates anhydres de faible taille dans la matrice.

En revanche il est important de souligner que des pyroxènes riches en calcium ou des olivines riches en fer ont été retrouvées sans ambiguïté dans les couronnes à grains fins et dans la matrice à l'échelle MET. Cette observation semble indiquer que des fragments de chondres ont aussi été accrétés aux couronnes durant leur formation. Savoir en quelle proportion reste encore sujet à débat. Cette observation semble aussi cohérente avec la présence de microchondres dans les couronnes à grains fins (Dobrica and Brearley, 2016). Dans leur étude, ces auteurs ont notamment proposé que les microchondres pouvait être formé lors de collisions avec des chondres encore partiellement fondus. Il est donc possible que les chondres aient été en partie fragmentés avant l'accrétion des couronnes à grains fins mais que seul quelques grains (les plus fins $<3\mu\text{m}$) aient pu être accrété à la surface des chondres et mélangé avec le matériel à grains fins qui constitue les couronnes.

4.4.3. Conclusion sur l'étude des silicates anhydres

Notre étude sur les silicates anhydres de petite taille ($<4\ \mu\text{m}$) n'a pour le moment été que peu concluante et ne nous a donc pas permis d'avancer de nouveaux arguments quant à leur origine dans la matrice comme dans les couronnes à grains fins. En revanche la distribution bimodale claire présentée dans la figure 4.5 de l'article nous permet au moins de dire que la matrice a aggloméré les clastes les plus gros issus de la fragmentation des chondres. Ce résultat n'avait jusqu'alors pas été mis en évidence et révèle l'importance de ces études sur les populations de grains. Ce type d'étude doit être donc poursuivi, au vu de la faible proportion d'études sur les silicates anhydres dans les matrices des chondrites. Travailler sur l'origine de ces silicates anhydres nous permettrait de mieux contraindre la poussière qui était présente dans le disque avant l'accrétion des premiers astéroïdes, et comment ceux-ci ont été transformés. Dans un futur plus lointain, l'étude statistique de ces grains dans les IDPs pourrait aussi permettre de donner un point de comparaison avec ce qui est observé dans les chondrites.

4.5. Les collaborations débutées avec le CRPG et l'IAS

Les travaux présentés dans ce chapitre nous ont permis de mettre en évidence des origines proches pour la matrice et les couronnes à grains fins (i.e. la poussière du disque), mais aussi des différences résultant de processus de transformation distincts (altération aqueuse plus marquée dans la matrice, échauffement probable de la couronne au contact du chondre). Ces deux composants n'ont pas évolué dans les mêmes conditions, ils n'ont pas échantillonné les mêmes réservoirs de grains cristallins (i.e. sulfures et silicates anhydres), et ils différaient possiblement aussi en termes de rapport eau/roche.

La question de l'eau dans ces composants n'était pas inscrite dans notre problématique de départ, mais une meilleure connaissance de sa distribution nous permettrait de mieux contraindre les environnements de formation des couronnes à grains fins et de la matrice. Cette problématique nous est apparue essentielle à la suite de nos observations dans les couronnes de la météorite de Paris. Si les couronnes et la matrice n'ont pas échantillonné le même réservoir et s'ils ont connu des conditions thermiques différentes, il est possible que ces deux matériaux aient enregistré des signatures distinctes que nous serions à même d'identifier avec différentes techniques.

4.5.1. Les mesures en microscopie infrarouge

La première signature que nous avons tenté de tracer est celle de l'abondance en eau dans les deux composants, autrement dit le rapport eau/roche. Pour cela nous avons débuté une collaboration avec l'IAS afin de réaliser des mesures par microscopie infrarouge. L'objectif de cette collaboration est de suivre les bandes vibrationnelles des molécules d'eau ou des liaisons hydroxyles contenues dans les phases hydratées de ces assemblages.

La collaboration mise en place avec l'IAS (Rosario Brunetto, Zelia Dionnet) avait pour but dans un premier temps de réaliser des mesures en réflexion sur des surfaces assez grandes avec le microscope infrarouge. La section étant enduite dans de l'époxy, l'objectif n'était pas de quantifier précisément la bande d'absorption des OH dans le matériel inter-chondre mais de vérifier la possibilité d'appliquer un traitement hyper-spectral nous permettant de suivre les différentes phases minéralogiques, de réaliser des cartographies de ces phases et de donner une première valeur relative de la profondeur de bande des OH entre la matrice et les couronnes de la météorite de Paris.

Nous avons réalisé des mesures en réflexion sur des échantillons plans. Seule la surface de l'échantillon a donc été analysée (entre des dizaines de nanomètres et des dizaines de microns, selon les valeurs de l'indice de réfraction complexe du matériau) sur des gammes de longueurs d'onde se situant entre 2.5 μm et 12.5 μm (environ 4000-850 cm^{-1}). L'utilisation d'un détecteur FPA (Focal Plane Array) a permis de collecter simultanément les spectres sur 128*128 pixels fournissant un champ de vision de 84 \times 84 μm^2 . Ces données ont d'abord été calibrées sur une cible en or et une première réduction du bruit a été appliquée par le logiciel d'acquisition situé sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL par PCA (analyse en composante principale). Ces données ont ensuite été traitées en utilisant le logiciel Hyperspy. Deux modes ont été utilisés. Le premier permet de se déplacer sur le spectre et d'afficher (à un certain nombre d'onde) une image des intensités de réflectance correspondantes. Il permet de localiser les silicates anhydres, par exemple en plaçant le curseur sur les gammes (1000 et 800 cm^{-1}) et de vérifier la correspondance avec l'image optique. Le deuxième mode permet au contraire de déplacer le curseur en chaque pixel afin d'afficher le spectre correspondant. Ce deuxième mode nous a permis de créer un modèle pour venir ajuster un background et des gaussiennes aux longueurs d'onde qui nous intéressaient.

Les données ont d'abord été normalisées à un pixel situé sur un silicate anhydre. Ceci nous permet de visualiser rapidement les variations relatives entre les zones anhydres et hydratées. La fenêtre de longueur d'onde a ensuite été modélisée en utilisant un polynôme de degré 2 pour ajuster le fond continu et deux gaussiennes aux valeurs de 3599 et 3400 cm^{-1} afin de modéliser les bandes d'absorption liées aux vibrations des groupements OH. Un exemple d'ajustement du modèle choisi est présenté dans la Figure 4.19.

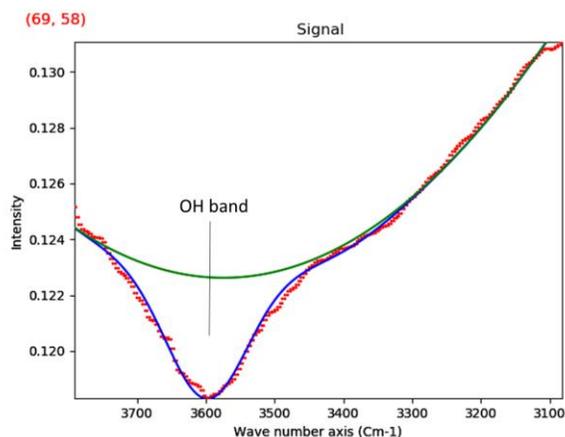


Figure 4.19 : Exemple du modèle utilisé pour un pixel donné. En vert le fond continu polynomial et en bleu le modèle final. Deux gaussiennes de différentes amplitudes ont été utilisées à : 3599 et 3400 cm^{-1} en raison de la multiplicité des bandes liées aux liaisons OH.

Ce modèle nous permet ensuite d'extraire le paramètre profondeur de bande qui correspond à l'amplitude de la gaussienne. Celle-ci étant dirigée vers le bas, plus les valeurs sont négatives plus la profondeur de bande est importante et plus il y a de groupements OH dans le pixel. Une cartographie de cette profondeur de bande est présentée dans la Figure 4.20.

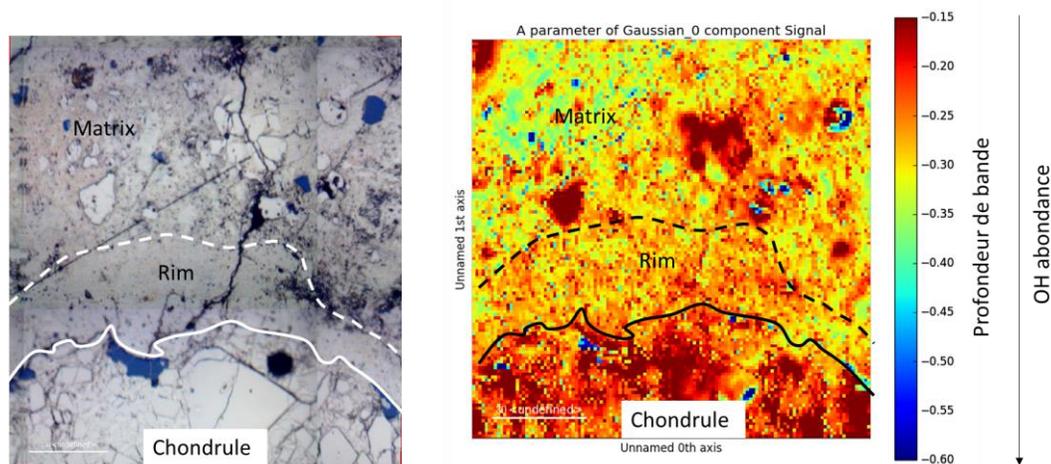


Figure 4.20 : Cartographie de la profondeur de bande des OH obtenue par le modèle ajusté aux données brutes. La couronne autour du chondre montre en général une profondeur de bande plus faible (en valeur absolue) que la matrice.

Plusieurs cartographies ont été réalisées pour différentes espèces minérales (carbonates, silicates anhydres, etc.) puisque nous disposons des cartographies hautes résolutions obtenues par la méthode

ACADEMY, les masques obtenus présentaient un intérêt de calage entre les deux techniques, mais aussi un intérêt astrophysique. En effet, ces spectres nous permettent de pouvoir associer un spectre IR à une minéralogie extraterrestre bien déterminée (application aux observations des disques protoplanétaires ou des surfaces primitives).

La cartographie de la profondeur de bande des OH nous renseigne sur les différences existant entre matrice et couronnes à grains fins. La Figure 4.20 montre différents contrastes en fonction de la localisation dans l'échantillon. Le chondre est constitué majoritairement d'olivine et de pyroxène pauvre en eau (il apparaît en rouge foncé sur la figure 4.20). La couronne, bien qu'elle ne comporte que peu de silicate anhydre, montre une profondeur de bande relativement constante et faible en comparaison de ce qui est retrouvé dans la matrice. Dans cette dernière, les profondeurs de bandes les plus importantes sont observées. Des silicates anhydres en rouge foncé sont aussi retrouvés dans la matrice ce qui confirme le bon ajustement du modèle.

Bien que ces résultats soient difficile à confirmer en raison de la présence de l'époxy, ils nous ont permis de vérifier que cette méthode permettait bien de cartographier les espèces minérales principales, mais aussi l'abondance des liaisons OH. Malgré la présence de l'époxy, une différence relative d'abondance en eau semble être visible entre la matrice et les couronnes à grains fins. Les variations de cette bande d'absorption sont locales et pourraient être reliées à l'histoire de l'altération du corps parent. En effet, [Leroux et al., \(2015\)](#) ont montré dans la météorite de Paris que l'altération pourrait avoir été locale, sur quelques micromètres dans des environnements chimiques bien particulier. Il n'est cependant pas exclu que cette différence soit liée à une différence de porosité et donc de volume de résine. L'utilisation par la suite de la section non enrobée de Paris nous permettrait de confirmer ou d'infirmer cette conclusion.

4.5.2. Les signatures isotopiques des différents constituants

La deuxième signature correspond au rapport isotopique D/H de ces deux entités (matrice et couronnes). Il est possible que les réservoirs échantillonnés par matrice et couronnes à grains fins ne présentent pas la même signature isotopique. Cette mesure est en général appliquée à la matrice des chondrites, mais n'a jamais été spécifiquement appliquée aux couronnes à grains fins. Cette analyse est complexe dans ce type de matériau et demande des méthodologies bien particulières afin de décorrélérer la signature provenant de la matière organique et celle contenue dans les phases hydratées de la matrice ([Piani et al., 2015](#); [Piani et al., 2018](#)). [Piani et al., \(2018\)](#) ont montré que la matrice de la météorite de Paris, et plus particulièrement les phases hydratées, présentait deux signatures distinctes en D/H. Cette double signature est interprétée comme étant liée à une origine multiple de l'eau présente dans cette matrice. La présence d'une eau pauvre en D correspondrait à l'incorporation d'une eau provenant du système solaire interne, tandis que l'eau riche en D aurait été injectée et préservée depuis le système solaire externe vers le système interne où elle aurait été accrétée sous forme de glace au sein de la matrice de Paris. Lors de leurs analyses, la fraction fine de la météorite a été pressée dans l'indium et la distinction entre matrice et couronnes était donc impossible. L'objectif de cette collaboration est donc double, mais avec une même question centrale : déterminer si la matrice et les couronnes ont échantillonné des réservoirs isotopiquement différents et, si c'est le cas, voir si ces signatures correspondent à la dualité des signatures observées dans les analyses précédentes ([Piani et al., 2018](#)).

La collaboration avec le CRPG (Laurette Piani) avait pour but de tracer de possibles signatures distinctes en D/H dans la matrice et les couronnes à grains fins de la météorite de Paris. Pour cette étude nous avons eu accès à une section non enrobée de Paris. Plusieurs chondres ont été repérés et différentes acquisitions ont été réalisées à la fois dans la matrice et dans les couronnes à grains fins (Figure 4.21).

La première série de mesure a été réalisée avec un courant de 50 pA d'ions Cs⁺ après une pré-implantation par un courant de 2.5 nA pendant 200 secondes pour supprimer la couche de métallisation et atteindre un équilibre de pulvérisation. Le faisceau primaire de césium est balayé sur une surface de 30 µm x 30 µm. La surface de collecte des ions secondaires est restreinte à 15*15µm² pour s'affranchir des contaminations de bords de cratère. Les ions H⁻, D⁻ et ¹³C⁻ sont collectés sur un multiplicateur d'électrons. Nous avons été confrontés à des problèmes de contamination de surface. Nos premiers résultats donnaient des valeurs de D/H et de C/H bien inférieures à celles observées dans la matrice de Paris pressé dans l'Indium (7. 10⁻⁵ et 1.10⁻⁵ vs 1,4.10⁻⁴ et 1.10⁻² (Piani et al., 2018)). Cette contamination était due à un problème de dégazage de la section. Le temps nécessaire pour atteindre un vide satisfaisant (P=3.10⁻⁹ torr à la fin de la semaine de manipulation) témoigne en effet des difficultés à faire dégazer l'échantillon, qui était d'un volume important. Afin de palier à ces problèmes de contamination, une pré-charge de 20 nA et de 1000 secondes a été appliquée afin de s'affranchir des problèmes de surface. Les mesures obtenues semblaient plus cohérentes avec celles obtenues précédemment (Piani et al., 2018).

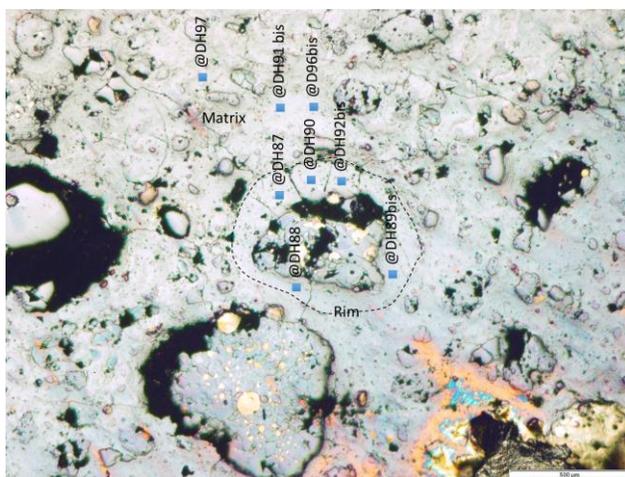


Figure 4.21 : Exemple de localisations de point de sonde ionique obtenues à Nancy avec Laurette Piani dans un échantillon de Paris non enrobé.

La deuxième série de mesure est présentée dans la Figure 4.22 et comparée aux mesures obtenues dans Paris pressé dans l'indium de Piani et al., (2018). La mesure simultanée du D/H et du C/H permet de s'affranchir de la modification du rapport D/H par la matière organique et d'obtenir une valeur de D/H par extrapolation à zéro dans les phyllosilicates. Cette méthode permet de travailler sur la signature isotopique de l'eau constituante. La Figure 4.22 montre que les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles obtenues dans l'échantillon pressé dans l'indium. Cette figure montre aussi que les résultats obtenus dans la matrice et dans les couronnes à grains fins sont similaires en D/H. Un possible enrichissement en C/H est visible dans les couronnes à grains fins.

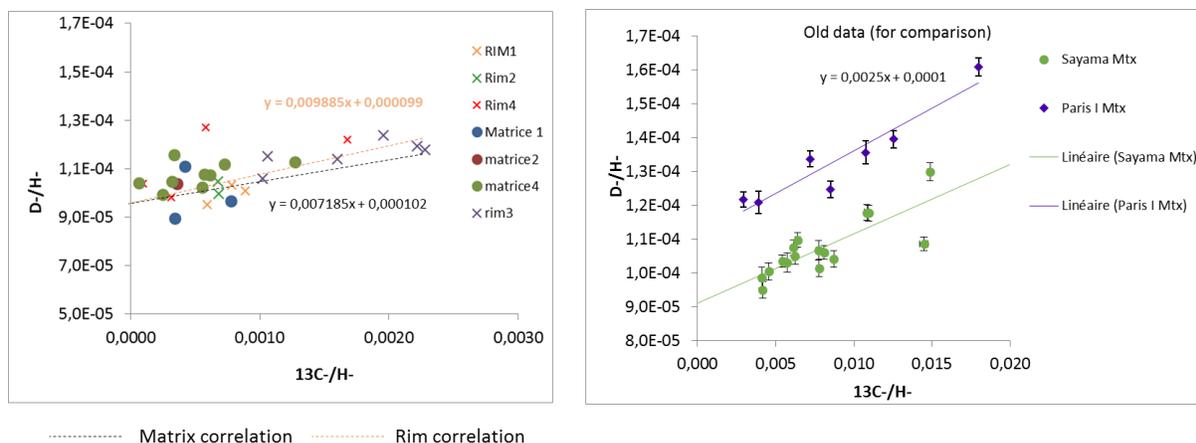


Figure 4.22 : Graphique du C/H en fonction du D/H dans le matériel à grains fins de la météorite de Paris. Nos valeurs peu reproductibles ne montrent pas de différence entre matrice et couronne. Les valeurs de D/H extrapolées sont identiques à celle obtenue dans les échantillons pressés dans l'indium (1.10^4) visible sur la figure de droite (données : (Piani et al., 2018)).

Cette méthode ne nous aura pas permis de tracer une différence de signature isotopique significative entre les couronnes à grains fins et la matrice de la chondrite de Paris. Les deux signatures distinctes observées dans les travaux précédents n'ont pas non plus été mises en avant. Sachant que ces deux mesures ont été obtenues dans des conditions très différentes (nécessité d'une longue pré-implantation dans le cas de notre échantillon), de nouvelles mesures seraient utiles après reconditionnement de notre échantillon. Nous avons prévu de diminuer le volume de l'échantillon en le recoupant et de le laisser dégazer plus longtemps et à plus haute température afin d'empêcher de nouvelle contamination. Cette prochaine série de mesure nous permettra de conclure plus précisément sur les signatures isotopiques de ces deux objets.

4.6. Conclusion du chapitre

Dans cette étude, la météorite de Paris a une fois de plus confirmé son caractère unique et a contribué à la compréhension de la mise en place des couronnes à grains fins dans les chondrites carbonées. La succession couronne interne/externe, la microtexture préservée de la couronne externe et l'altération différentielle matrice/couronnes nous ont permis de proposer un nouveau scénario nébulaire pour la formation des couronnes à grains fins. Une interaction de plus haute température liée, probablement en proximité de la région de formation des chondres, suivi d'une accréation nébulaire de la poussière du disque à la surface des chondres explique la compaction et l'absence de silicates anhydres de grandes tailles dans les couronnes à grains fins. Ce scénario ouvre de nouvelles questions. La question des réservoirs accrétés et de l'eau dans le système solaire, mais aussi la temporalité de l'accréation, nécessite encore de nouvelles observations pour mieux contraindre ces épisodes pré-accréationnaires. Pour répondre à ces questions, des études croisées (microscopie, infrarouge, isotopie) plus systématiques pourraient à l'avenir nous permettre d'apporter des éléments complémentaires. Par ailleurs, nous avons décidé de continuer notre travail sur les couronnes à grains fins dans d'autres météorites préservées (une chondrite CO : DOM 08006, une chondrite CR : QUE 99177 et une chondrite ordinaire : Semarkona). Les analyses pétrographiques de ces météorites devraient nous permettre d'apporter plus d'arguments en faveur de notre scénario, mais aussi de vérifier que ces processus sont communs aux autres groupes de chondrites. Cette étude est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

L'étude des couronnes à grains fins dans les autres groupes de chondrites (les chondrites C3.0)

Chapitre se référant à un article en cours de rédaction

Dans une galaxie pas si lointaine que cela...

*« Bonjour je m'appelle C-3PO, relation humain-cyborg ... et voici mon compagnon
C 3.00 relation chondre-matrice. »*

(Dialogue modifié depuis La Guerre des Étoiles épisode 4 (1944))

5.1. Introduction du chapitre

Les couronnes à grains fins sont observées dans de nombreux groupes de chondrites et leurs caractéristiques sont assez similaires : (1) Elles présentent une granulométrie proche de ce qui est observé dans la matrice. (2) À la différence de la matrice, elles ne présentent pas de particules de silicates et de sulfures de plus grande taille (5-10 μm). (3) Les couronnes sont plus compactes que le matériel environnant, ce qui permet de les distinguer du reste de la matrice par imagerie BSE (Brearley, 1993; Ciesla et al., 2003; Huss et al., 2005; Leitner et al., 2016; Haenecour et al., 2018). Ces caractéristiques laissent à penser que des processus communs sont à l'origine de la formation des couronnes à grains fins dans différents groupes pétrologiques, lesquels pourraient s'être formés à différents endroits et/ou différentes périodes du disque protoplanétaire. Des couronnes ignées sont aussi observées dans différents groupes de chondrites (majoritairement les CR, les CV et les chondrites ordinaires) (Krot et al., 2007). Leurs textures sont différentes, elles sont constituées de grains cristallins de taille plus importante (10-40 μm) et le volume du silicate qui cimente ces grains cristallins est plus faible. L'un des scénarios proposés pour la formation de ces couronnes ignées serait que les chondres aient accrété une poussière similaire à celle des couronnes à grain fin, mais aient été ensuite chauffés jusqu'à leur température de fusion par un second événement thermique (Krot and Wasson, 1995; Rubin, 1996). La possibilité que ces deux types de couronnes aient des liens génétiques n'est donc pas exclue. Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que la partie interne des couronnes à grains fins avait été modifiée thermiquement avant l'accrétion avec le reste de la matrice.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier quelles similitudes et quelles différences peuvent être identifiées pour la formation des couronnes à grains fins dans les différents groupes de chondrites. L'étude de ces différents groupes pourrait également apporter des réponses quant au lien génétique possible entre les deux types de couronnes (grains fins vs. ignées) observées dans les chondrites.

Pour répondre à ces problématiques, nous avons sélectionné des échantillons peu transformés de différents groupes. Nous nous sommes basés sur différents critères : pétrographiques, abondances en grains présolaires, degré de maturation de la matière organique (cf. section Démarche scientifique) et nous avons sélectionné trois météorites : DOM 08006, une chondrite CO, QUE 99177, une chondrite CR et Semarkona, une chondrite ordinaire.

Pour investiguer ces trois chondrites nous nous sommes appuyés sur la méthodologie ACADEMY que nous avons appliquée sur ces trois échantillons à l'échelle MEB et MET.

5.2. Thermal processing of the dust in the solar nebula to form fine-grained rims in C3.0 samples

5.2.1. Context

Pristine C3.0 chondrites are among the best-preserved materials available in our collection for studying the formation and the evolution of the primordial dust in the solar nebula. They are mainly made of two components of distinct origin: coarse-grained components formed at high temperatures such as chondrules and refractory inclusions and the matrix which is, in contrast, mostly constituted of amorphous silicates and of very fine grains (sub-micrometric) such as anhydrous silicates and sulfides. Most chondrules are surrounded by dust mantles called fine-grained rims (FGRs). Both FGRs and matrix consist of an unequilibrated mineral assemblage (Zolensky et al., 1993). FGRs are generally more compact than the surrounding matrix and do not exhibit large crystalline grains as sulfides or anhydrous silicates. FGRs are matter of interest because they potentially recorded pre-accretionary signatures of processes that occurred in the protoplanetary disk as well as interaction with the chondrule that they surround.

The formation of FGRs has been long debated and different scenarios have been proposed to explain it. These scenarios can be grouped in two different categories: (1) FGRs could be the product of the aqueous alteration of matrix-like materials in a parent-body (Sears et al., 1993; Tomeoka and Tanimura, 2000; Trigo-Rodriguez et al., 2006; Takayama and Tomeoka, 2012; Tomeoka and Ohnishi, 2014) (2) They could represent hydrous (altered) and anhydrous dusts accreted onto coarse grained components and a possible evolution of the constituents (Matrix, FGRs and chondrules) in primary parent-body (Brearley and Geiger, 1991; Metzler et al., 1992; Zolensky et al., 1993; Hanowski and Brearley, 2000; Hua et al., 2002; Leitner et al., 2016; Haenecour et al., 2018; Hanna and Ketcham, 2018). Similarly, igneous rims are also observed in different types of chondrites (Krot et al., 2007) although they have very distinct textures with larger grain sizes (<40 μ m). Crystalline grains are more abundant which is interpreted as high temperatures processing of fine dust grains (Rubin and Wasson, 1987). The favored scenario for the formation of igneous rims is that the chondrules have grown a dust rim similar to that of the fine-grained rims, and were then heated up again to the melting point of that dust by a subsequent thermal event (Krot and Wasson, 1995; Rubin, 1996). The possibility that these two types of rims have a genetic link is hence significant.

In chapter 4, we investigated the FGRs of the Paris meteorite, a CM breccia which comprises the least altered CM material known. In this least altered lithology, we compared the FGRs to the adjacent matrix. Our main finding was that matrix and FGRs have undergone differential secondary processes and that the outer part of the FGRs is more preserved than the surrounding matrix. This differential alteration between matrix and FGRs shows that the latter formed by dust accretion onto chondrules. The inner part of the FGR more compact and exhibiting a different texture might result from sintered dust heated directly by the chondrule (either through radiation or by conduction after the dust accreted onto chondrule) before being incorporated with matrix in a parent body. This scenario could be referred at hot matrix-like material accretion scenario.

The significant differences among the different chondrites groups in terms of chondrule size or component abundances may indicate that these chondrites are formed in different place or at different time in the disk, in various conditions but through similar physical mechanism. FGRs could therefore exhibit different specificities in the different chondrite groups that may represent these various formation

conditions. In order to explore other chondrites groups (CO, CR and OC) that most likely formed in other environments than CM chondrites and to minimize the overprints of secondary parent body processes, we selected three of the most pristine objects from these groups.

The aim of the present study is to propose a general scenario for the formation of FGRs, investigate the difference that can exist between the different chondrite groups due to their different environment of formation and to find out whether a link between igneous rims and FGRs can be revealed.

5.2.2. Samples and Method

5.2.2.1. Samples

Three pristine chondrites were selected: QUE 99177 (CR), DOM 08006 (CO) and Semarkona (UOC). The samples DOM 08006 (section #99) and QUE 99177 (section #90) were provided by the Antarctic Meteorite Working Group from the Antarctic Meteorite Collection at NASA Johnson Space Center. Sample of Semarkona (section NS2) was provided by the Muséum national d'Histoire naturelle de Paris (MNHN). Their petrologic indexes are discussed below.

Different arguments are evaluated to establish the aqueous alteration and the thermal metamorphism undergone by these meteorites. Thermal metamorphism is mainly discussed based on the mean Cr_2O_3 and σ - Cr_2O_3 diagram (Grossman and Brearley, 2005) (which describes a trend in function of the temperature recorded by the sample), but also based on the presolar grain abundance (Zinner, 2003) and the degree of structural order of the polyaromatic carbonaceous material present in the matrix of the chondrites (Bonal et al., 2016). Least metamorphic samples are at the beginning of the trend of the mean Cr_2O_3 and σ - Cr_2O_3 diagram since the Cr contained in chondrules olivines is well homogenized in the mineral. Higher temperatures due to parent body metamorphism will cause the precipitation of Cr-rich particles (increasing the σ - Cr_2O_3 value while the mean will remain similar) and the mobilization of the Cr outside the olivine. Aqueous alteration is principally discussed based on the petrographic studies of the chondrules and the matrix and the abundances of presolar grains (sensitive to both aqueous alteration and thermal metamorphism). Our criteria comprise the preservation of the chondrule glass, the abundance of metal grains but also the abundance of amorphous silicates versus the abundance of phyllosilicates, the abundance and size of the nano-sulfides (pristine matrix exhibit more abundant and smaller nano-sulfides (Abreu and Brearley, 2010)) in the matrix.

The three samples belongs to the least metamorphosed samples based on (Grossman and Brearley, 2005; Davidson et al., 2014) and (Schrader and Davidson, 2017). These observations are in agreement with the structural order of the polyaromatic carbonaceous matter (Burton et al., 2012; Bonal et al., 2016; Alexander et al., 2018; Quirico et al., 2018) and high abundance of presolar grains (Floss and Stadermann, 2009; Nguyen et al., 2010; Haenecour et al., 2018; Nittler et al., 2018). Collectively, these characteristics show that these three chondrites encountered minimal thermal metamorphism in contrast to other chondrites. We now discuss the aqueous alteration degree of the three samples.

Difficulty in classifying CR chondrite has been pointed out by (Abreu, 2016). QUE 99177 is a CR chondrite which was first classified 3.00 based on a petrographic study by (Abreu and Brearley, 2010) and later re-evaluated as 2.8 by (Ellen R Harju et al., 2014). Based on water/OH H content, this meteorite has also been classified as 2.4 chondrite (Alexander et al., 2013). Despite these differences QUE 99177 remains one of the least altered CR chondrites and remains interesting for the purpose of this study. Its matrix

contains abundant amorphous silicate material which embeds μm -sized crystalline phases and organic compounds (Abreu and Brearley, 2010; Le Guillou et al., 2015). Similarly, to QUE 99177, although the Semarkona LL chondrite has experienced very little thermal metamorphism, earning its status as type 3.00 on the thermal metamorphism scale, this sample experienced moderate aqueous alteration modification. Several studies reported evidence of aqueous alteration in the matrix and, locally, the mesostasis of chondrule can be converted into phyllosilicates (Taylor et al., 1981; Hutchison et al., 1987; Alexander et al., 1989; Alexander N. Krot et al., 1997; Keller, 1998). In comparison, DOM 08006 is an Antarctic CO3 chondrite (Davidson et al., 2014) that may have undergone only limited aqueous alteration. Indeed, this meteorite is characterized by the highest known matrix-normalized abundance of O-rich presolar grains (Nittler et al., 2018). However, Davidson et al. (2014) also reported the presence of oxy-hydrate needles in metal grains, which have been interpreted as terrestrial weathering but that could also be due to an aqueous alteration episode in the parent body. The high abundance of oxide grains could also be an indication of moderate aqueous alteration (Davidson et al., 2014). As a whole, these three meteorites do not seem to have been strongly affected by thermal metamorphism and are estimated to be in the least aqueously altered samples in our collection. However, although their modification due to secondary alteration is relatively limited it impacted these meteorites to different degree.

5.2.2.2. Scanning electron microscopy (SEM)

The sections were first studied on a FEG-SEM JEOL JSM-7800F LV operating at 10/15 kV in the high-vacuum mode using secondary and backscattered electron (BSE) imaging (University of Lille). An EDX/EBSD Aztec system from Oxford Instruments with a silicon drift detector (SDD XMaxN) of 80 mm² and ultra-thin window was used on the SEM for qualitative energy dispersive (EDS) X-ray analyses for identification of fresh areas in the matrix, the localization of FGR around chondrule and the survey of the different mineral phases. To identify the most pristine areas, chondrules containing metal grains and relatively preserved mesostasis were selected. Then we looked for a FGR sufficiently thick to be analyzed and adjacent matrix as pristine as possible. To identify such matrix, we favored porous areas, with no or minor TCI and carbonates, and a nano-sulfide containing silicate groundmass. Quantitative chemical mapping in selected areas were recorded on the selected areas with a beam voltage of 6 kV. The maps typically consist of a $\sim 200 \times 160 \mu\text{m}^2$ (1024×832 pixels for a resolution of $\sim 200\text{nm}/\text{pixel}$). A total of 8 maps were acquired (2 or 3 per sample).

5.2.2.3. Focused ion beam preparation and Transmission electron microscopy

For each chondrite, two rimmed chondrules were selected. Twelve electron transparent sections were prepared by focused ion beam (FIB) technique using a FEI Strata dual beam 235 at IEMN (University of Lille). The FIB sections were grouped by pair. One FIB section was located in the adjacent matrix and the other one in the FGR. Their sizes were typically $20 \times 8 \mu\text{m}$ and 150 nm thick. To prevent bending of the sections, they were separated in two thinner juxtaposed windows of 7-8 μm wide. The electron transparent sections were studied using a FEI Titan Themis (University of Lille) operating at 300 kV. The images were acquired with a HAADF (high angle annular dark field) detector and the EDX microanalysis was performed using a four-quadrant, windowless, super-X SDD system. Hyperpsectral maps of $\sim 600 \times 600$ pixels corresponding to a region of $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ ($\sim 4 \text{ nm}/\text{pixel}$) were acquired with a 800 pA current, a probe of $\sim 10 \text{ nm}$ during $\sim 3 \text{ h}$. These maps have been rebinned to typical maps of 150×150 pixels to increase the S/N ratio in order to construct the phase maps and to quantify the compositions of the different phases. Compositions were calculated using the Cliff-Lorimer method (Watanabe and Williams, 2006) and an

absorption correction procedure. The k-factors for O, Fe, Mg, Al, S, Ca, and K, were experimentally measured on standards (fayalite, forsterite, basalt, rhyolite, serpentine, wollastonite and pyrite).

5.2.2.4. ACADEMY methodology

In order to obtain quantitative mineralogical and chemical information on complex phase assemblages at the scale of several hundreds of micrometer, we applied the ACADEMY methodology (Zanetta et al., 2019). In contrast to the previous chapter, no EPMA data could be obtained, and the chemical quantification was based on the SEM data instead. This methodology allowed us to establish highly-resolved phase maps and quantify the mixing proportion of the different phases whenever the mixing scale was smaller than the pixel size. Based on the phase cartography, we quantified the grain size distribution, the grain shape distribution and the phase modal abundances. We assumed that grains were sufficiently small and randomly distributed to be directly converted from surface to volume ratios. The bulk compositions of the SEM phase maps were ultimately calculated by the combination of the modal abundance (extracted from the phase maps), the nominal density and the composition of individual phases acquired with the SEM spectra (*EPMA point analysis still have to be obtained*). At the TEM scale, a phase map per FIB section was obtained. The sulfides size-distributions were extracted by thresholding the S map.

5.2.3. Results

5.2.3.1. Chondrule associated with the analyzed FGRs

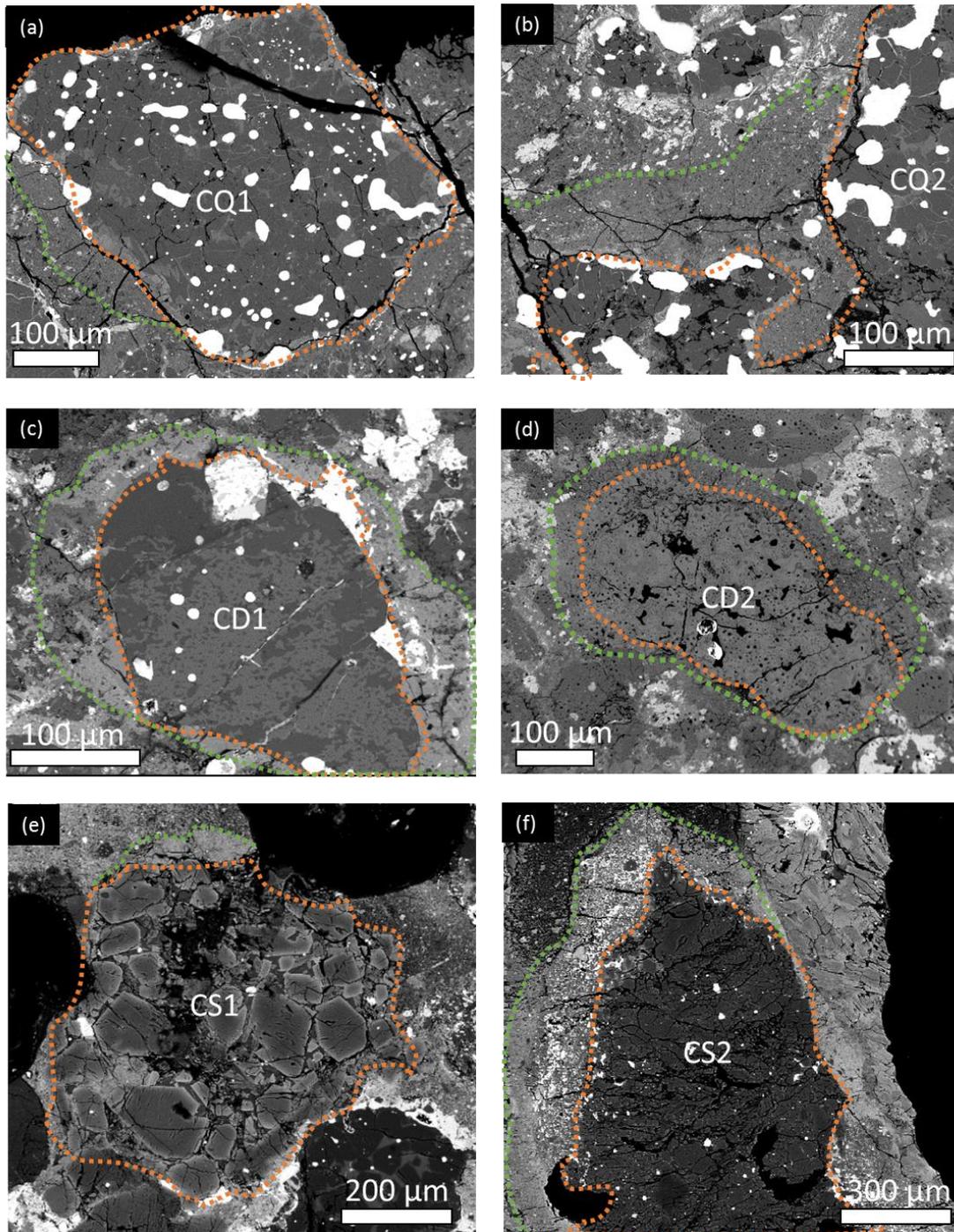


Figure 5.1 : BSE images of the rimmed chondrules selected for the study. Each sample is identified by two letters. CQ1 is for QUE 99177 chondrule number 1. CD stands for DOM 08006 chondrules and CS stands for Semarkona chondrules. The orange line marks the border of the chondrule while the green line represents the matrix/FGR delimitation. Different types of chondrules have been considered but all of these chondrules are taken in the most pristine areas of the chondrites.

For the three samples, we selected the least altered areas based on the oxidizing degree of the metal grains in the chondrules and we favored adjacent matrix with porous areas, no or minor TCI and carbonates, and a nano-sulfide containing silicate groundmass. The chondrule mesostasis were found to be moderately recrystallized in the different selected chondrules and was not used as a criterion for the comparison of the least altered areas. In the three sections, the abundance of the matrix is low and it can be challenging to identify the limit between the FGRs and the matrix (Fig. 5.1). Matrix however contains large anhydrous silicates (and TCI in the case of QUE 99177) which are almost absent in FGRs. The porosity also appears to be lower in the FGRs in comparison to the matrix (except for the CD2 area). Based on these characteristics and due to difference in BSE contrast, the limit of the FGRs were drawn relatively easily (Fig 5.1).

CQ1 is a type I chondrule with large, rarely oxidized, metal grains. The FGR and the adjacent matrix are relatively similar in terms of BSE contrast. Numerous TCI patches are observed in the matrix but such patches are rarer in the FGR. Numerous nano-sulfides and anhydrous silicates grains smaller than 1 μm are observed. The CQ2 chondrule is similar to the first one (type I, containing large metal grains). The adjacent matrix is also rich in TCI and almost absent in the FGR.

CD1 is a type I chondrule containing large metal grains slightly oxidized on their edges. Its FGR is compact and is the brightest one on BSE images. The adjacent matrix contains abundant coarse grained phases ($>10 \mu\text{m}$), numerous Fe-oxides as well as olivine and pyroxene embedded in a somewhat less abundant submicrometric material. The material in the matrix is less fine-grained in comparison to QUE 99177. Nano-sulfides are almost absent and large sulfides represent the most part of the volume of this phase in the matrix. The CD2 chondrule is a type II chondrule with a FGR that does not appear compact in comparison to the adjacent matrix. This chondrule has been selected due to the high porosity of its FGR. The matrix characteristics are similar to the CD1 area.

CS1 is a type II chondrule with a FGR that appears more compact than the matrix. The FGR material and the adjacent matrix is fine-grained, mostly submicrometric. Numerous anhydrous silicate grains and sulfides are dispersed in the matrix and in the FGR. These grains are smaller than those observed in DOM 08006. CS2 is a type I chondrule with a FGR close to the matrix which is similar to CS1. However, close to the contact with the chondrule, the FGR contains larger anhydrous and sulfides grains than in the outer FGR. The surrounding matrix of CS2 is highly porous.

5.2.3.2. SEM phase mapping and quantitative mineralogy

Eight phase maps were acquired at the chondrule/matrix interface. The grain sizes of sulfides and anhydrous silicates in the FGRs are smaller than those of matrices (Fig 5.3). Olivine and pyroxene in the FGRs have a size smaller than 2 μm while in the matrix, the size distribution extend up to 15 μm . Concerning the sulfides, their size is typically lower than 1 μm in FGR, with an abundant population of nano-grains.

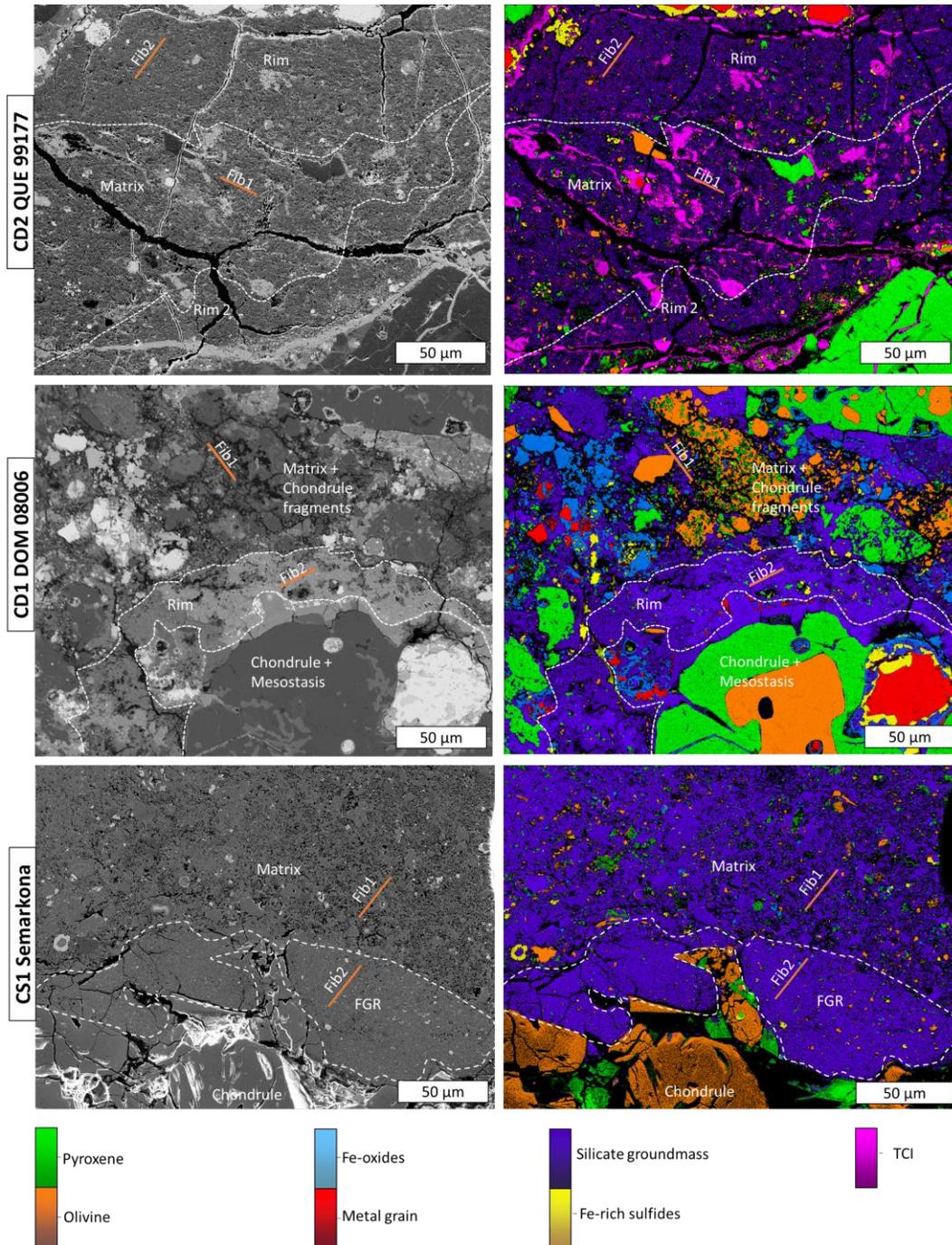


Figure 5.2 : SEM-EDS images and corresponding phase maps of the selected rimmed chondrules (CQ2, CD1 and CS1 chondrules). Delimitation of the different components (chondrules, FGR and matrix) are indicated by a white line. The colorscale variation represents the percentage of each given phase at each pixel. This visualization allows us to represent the degree of mixing which is significant for the finest material. Fe-rich sulfides regroup Fe-rich sulfides (troilite or pyrrhotite) and pentlandite. Olivine and pyroxene are mostly Mg-rich but few grains of pyroxene are enriched in Fe and Ca. The localization of six selected FIB samples (two for each of the 3 chondrules) are indicated. The images of the FIB section are shown in figure 5.6.

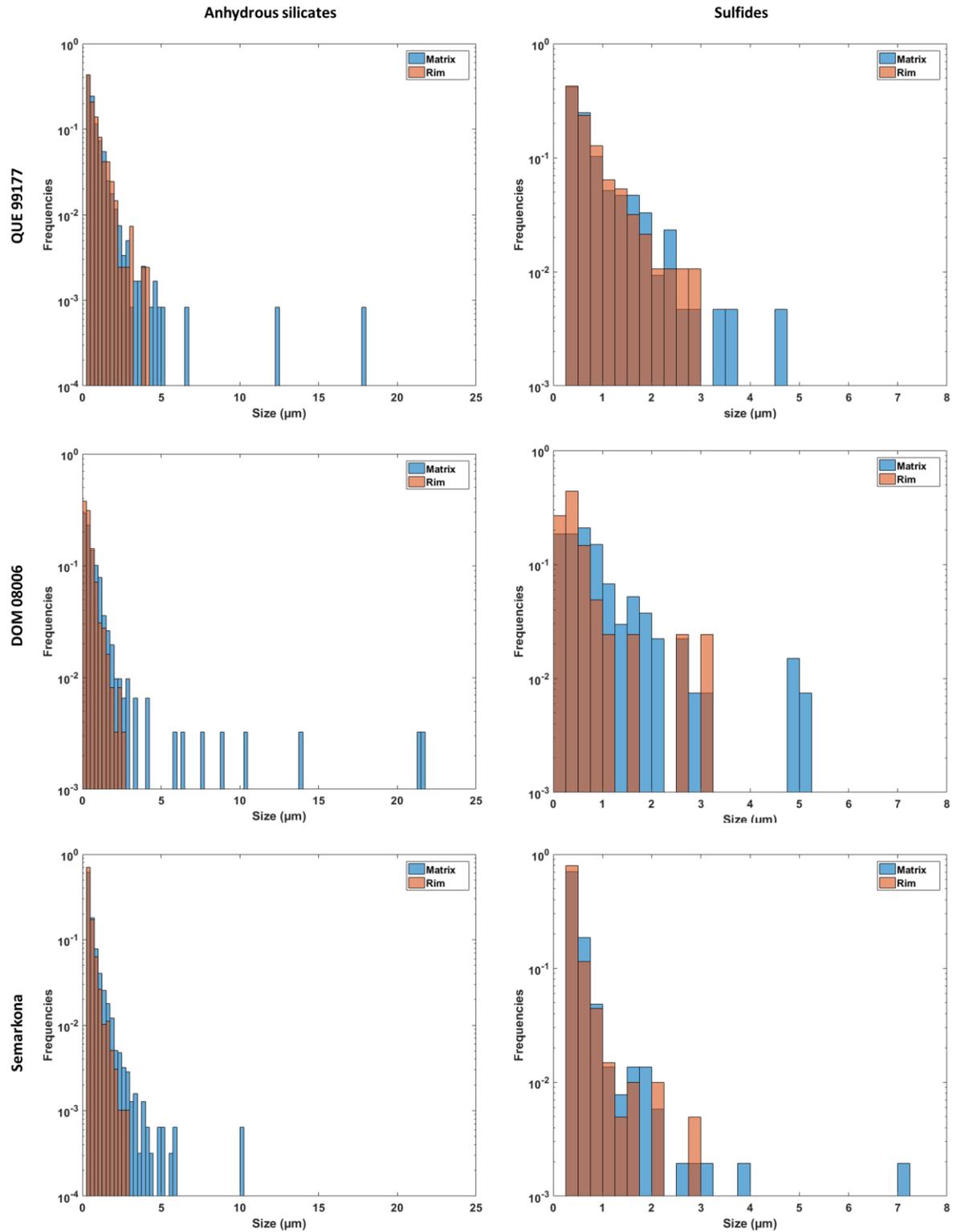


Figure 5.3 : Anhydrous silicates and sulfides size-distribution for the three chondrites. The grains extracted from the FGRs and the matrices are compared at the SEM scale. Matrix grains are in blue while FGRs grains are in orange.

The abundance of the three main components of the matrix and FGRs (fine-grained groundmass, anhydrous silicates and sulfides; Fig. 5.4) are calculated on the basis of the surface ratios. On average, anhydrous silicates and sulfides are always less abundant in FGRs than in the matrix ($3.8 \pm 0.05\%$ vs. $9.7 \pm 0.1\%$ and $0.4 \pm 0.004\%$ vs. $1.8 \pm 0.01\%$ respectively). Inversely, the silicate groundmass material is always more abundant in FGRs (mean $\sim 93 \pm 7\%$) than in the matrix (mean $\sim 80 \pm 6\%$). The abundance of these three mineral groups are comparable for the FGRs of the three chondrites (see figure 5.4 for details).

Although we selected the more pristine areas in the three chondrites, some alteration phases were detected. TCI phases are present in the QUE 99177 matrix and FGR ($14.2 \pm 1.1\%$ and $6.1 \pm 0.4\%$, respectively). The matrix in DOM 08006 is rich in large anhydrous silicates and sulfides grains while these phases are scarce in FGRs. In Semarkona, quantitative mineralogy does not reveal significant differences between the matrix and FGRs.

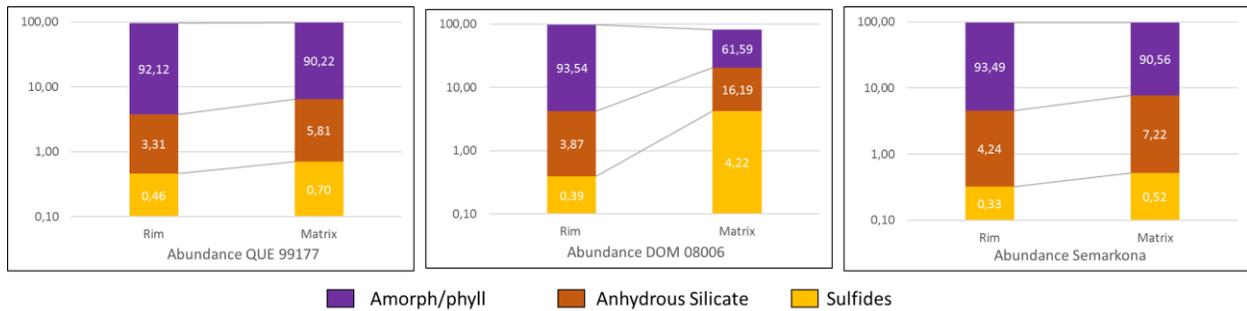


Figure 5.4 : Modal abundances of the main components (silicate groundmass, sulfides and anhydrous silicates) for the FGRs and their adjacent matrix. The histograms are plotted using a logarithm scale. The abundances (vol.%) are written in white. Since not all the phases are considered here, the total is sometimes slightly below 100 %. The porosity has been removed for this calculation. TCI patches in QUE 99177 have been integrated to the amorphous/phyllsilicates material.

Our phase maps are normally coupled to electron microprobe measurements to quantify reference grains and calculate a global composition (of the matrix and the associated FGR). The microprobe measurements have not been acquired yet. These data will be acquired and integrated for the PhD defense presentation.

The averaged compositions of the matrices and FGRs are not as precise as it would have been if we had EPMA data (Fig. 5.5; table 5.1). However, relative composition remains interesting to study. Compositions between the different areas (FGR/matrix) are relatively similar between the different analyzed chondrules in the same chondrites but differ from one chondrite to another. DOM 08006 exhibits significant differences between the matrix and the FGR. These differences are due to the clastic characteristics of the matrix. It contains large crystalline grains that are absent from the FGRs and have a specific composition (Mg-rich anhydrous silicates; see Fig. 5.4, but also metal grains). In comparison, the composition of the FGRs and the matrices of QUE 99177 and Semarkona are similar since grains distribution and modal abundances are much more similar between the matrix and the FGRs. The only difference in QUE 99177 is the Fe and S that are higher in the matrix, which we attribute to the TCI abundance being higher in the matrix.

The similar compositions (for equivalent abundances) indicate that the silicate groundmass is similar in the FGRs and the matrix for the three chondrites and that the differences are only due to the larger grains.

However, the FGRs in these two meteorites remain different. They are more porous and the size distributions of the sulfides and anhydrous silicates grains remain larger in the matrix of these two chondrites.

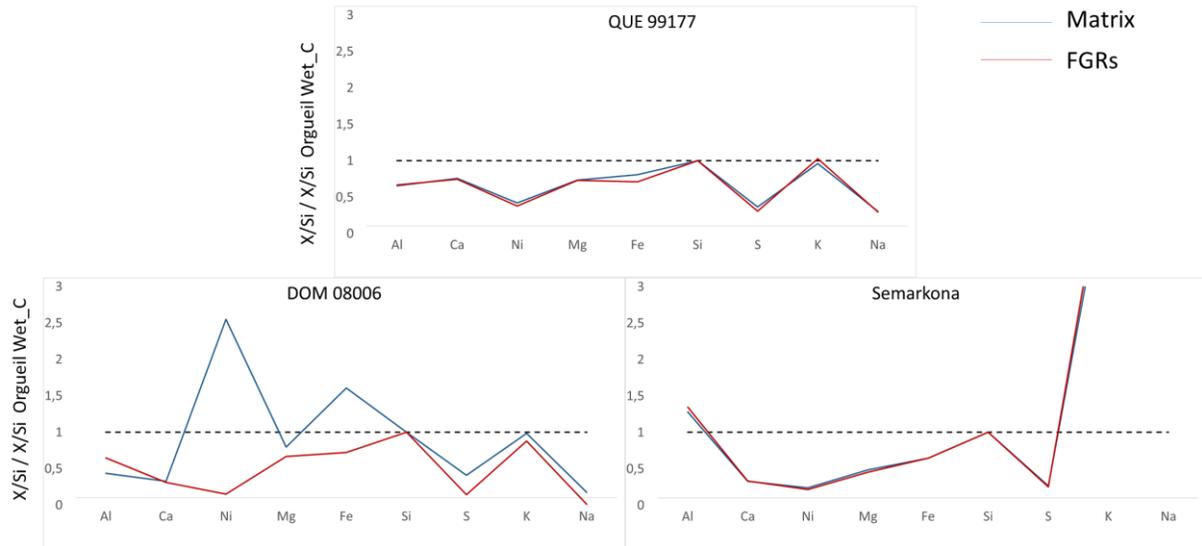
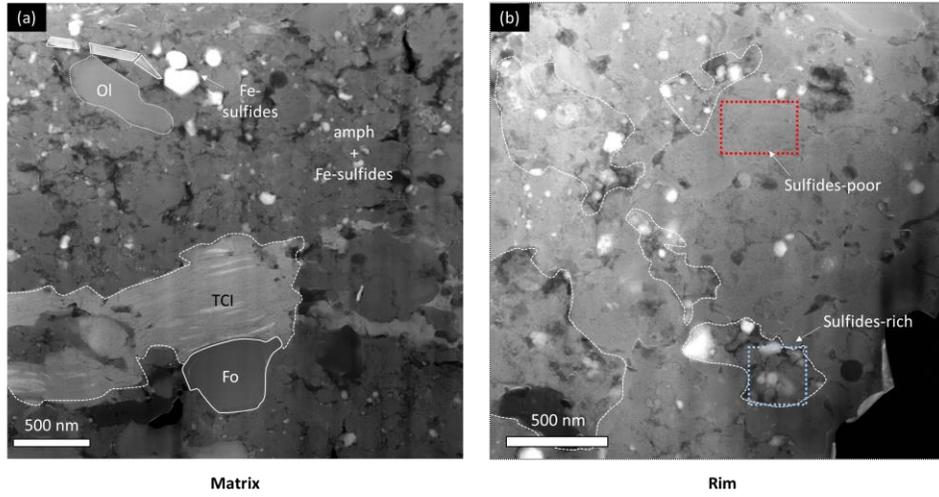


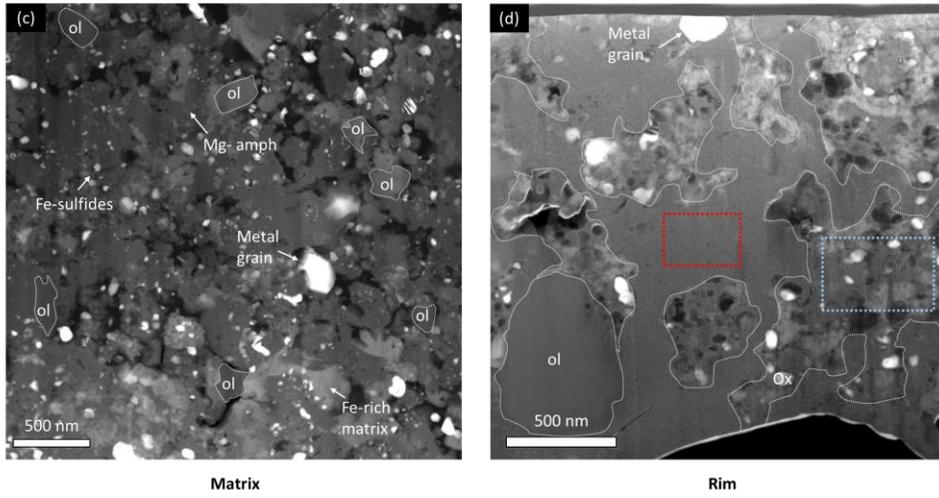
Figure 5.5 : Normalized averaged compositions of matrix and FGRs for the three chondrites as a function of the 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data are normalized to Si and normalized to CI composition accordingly to (Lodders and Palme, 2009). Compositions are quantified from EDX-SEM spectra. Error bars are not estimated since the academy method calculations are based on EPMA accuracy.

5.2.3.3. TEM observations

QUE 99177



DOM 08006



Semarkona

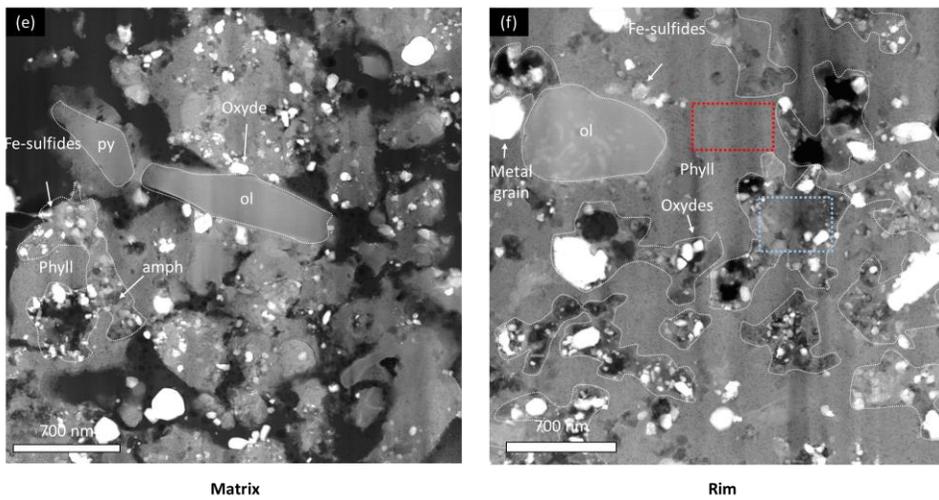


Figure 5.6 : HAADF images of the FGRs and their adjacent matrix. (a) The matrix of QUE 99177 mainly consists of an amorphous silicate groundmass enclosing anhydrous silicates (mainly olivine). Large TCI patches are present (b) The FGR of QUE 99177 consists essentially of amorphous silicates. The nano-sulfides are not distributed homogeneously but are concentrated locally, leading to a bimodal distribution of amorphous domains (sulfides-bearing and sulfide-free). (c) The matrix of DOM 08006 is more porous. It consists of amorphous silicates embedding nano-sulfides inclusions. The sample also contains numerous submicrometric grains of olivine and oxides. (d) The associated FGR is made of a chemically homogeneous smooth amorphous silicate that encloses more porous domains of sulfide-bearing amorphous silicate, oxides and small olivines (contoured by white lines). (e) The matrix of Semarkona (close to the CS1 chondrule) is highly porous and is dominated by sulfide and Fe-oxide bearing amorphous silicates. Small (50-100 nm) localized patches of phyllosilicates sometimes surround amorphous silicates. (f) The associated FGR is constituted by a chemically homogeneous nano-crystallized phyllosilicate groundmass. It is devoid of porosity and encloses some domains of amorphous silicates containing nano-sulfides (contoured by white lines). (b, d, f) blue and red rectangles delimit the analyzed zones shown in the figure 5.7. ol: olivine, py: pyroxene, Fo: Forsterite, TCI: Tochilinite-Cronstedtite intergrowth, amph: (Fe-Mg) amorphous silicates, Mg-amph: Mg-rich amorphous silicates, phyll: phyllosilicate.

QUE 99177

Both chondrules of QUE 99177 display a fine-grained material dominated by an amorphous silicate which encloses numerous crystalline phases such as Mg-rich olivines and pyroxenes, Fe-rich sulfides, few metal grains and organic compounds (Fig 5.6 a, b). The porosity is low both in the matrix and the FGRs (~4 %) in agreement with the SEM observations. In the matrix, domains of amorphous silicate contain numerous nano-sulfides and cluster of submicrometric anhydrous silicates (Mg-rich olivine and pyroxene). The nano-sulfides are mostly distributed between 10 and 120 nm with a mean value of ~50 nm. They represent 2.88 vol.% of the section. Minor-phases are found such as chromite, Ca-rich pyroxenes, Fe-oxides and pentlandite. Few patches of TCI are also present (~8% Fig. 5.7 a).

In the FGR, the amorphous material displays amorphous silicates domains of ~200 nm in size (Fig 5.6b). A part of these domains are sulfides-free while in others, the amorphous silicate contains abundant nano-sulfides having a size distribution comparable to the one found in the matrix. They constitute 0.72 vol.%. Numerous Mg-rich anhydrous silicates grains of olivine and pyroxene are present. Minor phases are found to be Ca-rich pyroxene, pentlandite and Fe-oxides. Fe-rich olivines are also observed in the FGRs but they are less abundant in the matrix.

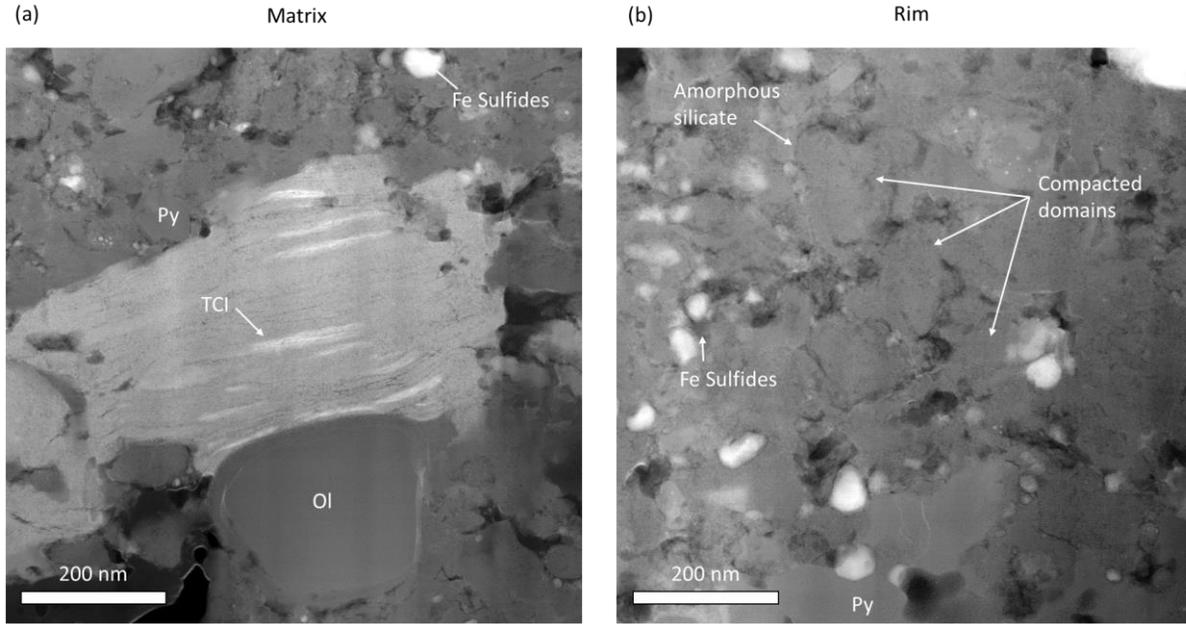


Figure 5.7 : Detailed image of the QUE 99177 meteorite (CQ2). (a) HAADF image showing the TCI patches observed in the matrix of QUE 99177. (b) HAADF image showing the compacted domains observed in QUE 99177. Ol=olivine, Py=pyroxene, TCI= tochilinite-cronstedtite intergrowths.

DOM 08006

The two FIB samples extracted from the matrix of DOM 08006 are comparable while the two extracted in the FGRs are not. The matrix displays high porosity (8 vol.%), an abundant amorphous silicate material, numerous Mg-rich anhydrous silicates and homogeneously distributed small (<50 nm) grains of sulfides (2.13 vol. %) (Fig 5.6 c). A few metal grains of 100 nm in size and containing various Ni content are present at the border of amorphous domains. Needles of Fe-oxy/hydroxide (Fe-oxy hydride needles (Davidson et al., 2014)) are sometimes associated to these metal grains (Fig 5.8.a). Minor phases are chromite, Mn-rich olivine, pentlandite, apatite, Fe-rich olivine (Fo₅) and Ca-rich pyroxene. The FGR associated with the chondrule CD2 shows characteristics remarkably similar to its adjacent matrix at the TEM scale despite the fact that it does not contains large anhydrous silicates and sulfides grains.

The fine-grained FGR of CD1 shows a compacted texture (porosity 2.8 vol. %) (Fig 5.6.d). About 50% of the material is made of a smooth and chemically homogeneous amorphous silicate with no visible porosity. In contrast with FGRs in QUE 99177, distinct domains cannot be identified and the smooth and continuous amorphous groundmass extends over distances larger than the FIB section. This material encloses domains of a porous amorphous silicate associated with sulfides, Fe-oxides and metal grains. The former is similar to the smooth amorphous silicate previously described but enriched in Ni. The latter amorphous silicate is richer in Mg and Fe. These regions enclose grains of Fe-rich olivine (Fo₆₀) and olivine with a Mg-rich core (FO₉₅) surrounded by Fe-rich FGR are observed (Fo₆₀) (Fig. 5.8. b). The size distribution of the nano-sulfides grains in these sulfides-rich domains is similar to that of the matrix. The nano-sulfides represent 0.56 vol% of the section. As for the matrix, metal grains with Fe oxy/hydroxide needles are found in these sulfides-rich domains (Fig. 5.8b). We also observed few Ca-rich pyroxene grains.

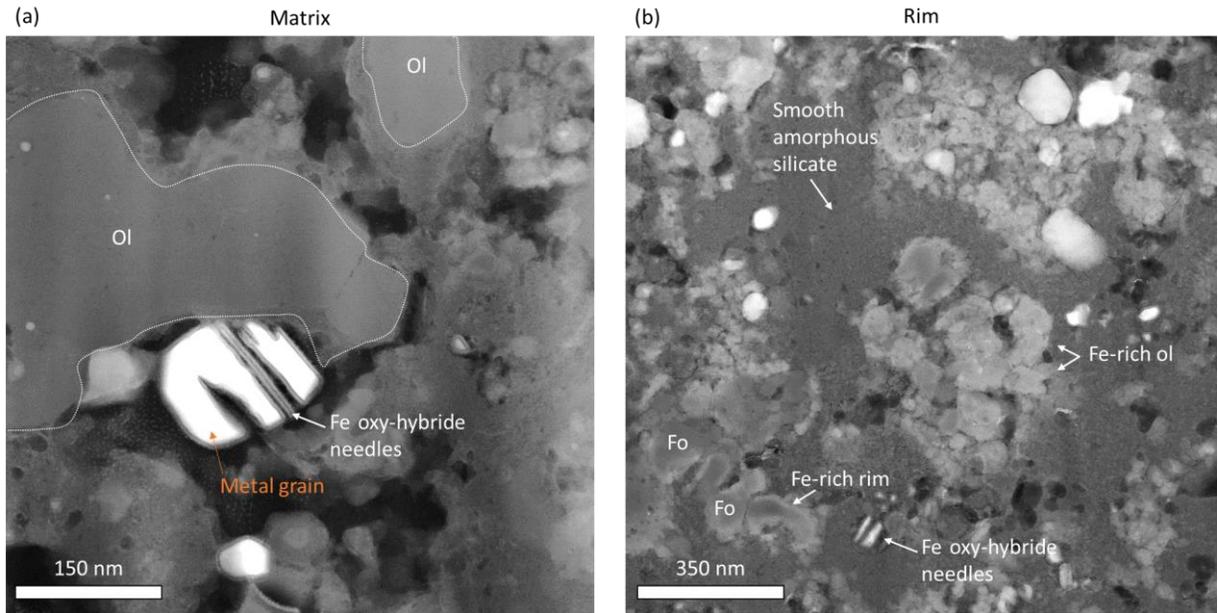


Figure 5.8 : Detailed image of the DOM 08006 meteorite (CD1). (a) HAADF image showing the Fe oxy-hydrate needles observed in the matrix (but also in the FGR) of DOM 08006. (b) HAADF image showing the presence of nano Fe-rich olivine and olivine with Mg-rich core and Fe-rich rim observed in the FGR of DOM 08006. Fo=Forsterite, Ol=Olivine.

Semarkona Type II chondrule (CS1)

In the matrix (CS1), the amorphous silicate embeds numerous small Fe-sulfides, few Fe-oxides and metal grains (Fig. 5.6 e). Domains of amorphous silicates range in size from 100 to 600 nm and an abundant porosity is observed (20 vol. %). The anhydrous silicates (Mg-rich olivines and pyroxenes) are located in between the amorphous domains. The matrix is rich in nano-sulfides (10-20 nm in size, 7.24 vol.%) embedded in the amorphous groundmass. Such nano-sulfides are also present at the border of the amorphous silicate domains and in this case they are frequently larger. Their mean size in the section is \approx 40 nm. In numerous locations, nano-crystalline phyllosilicates were also observed (Fig 5.9. a). Minor phases occur such as chromite, apatite and carbonates.

As in DOM 08006, the FGR around the CS1 chondrule is less porous (5.8 vol.%) than the surrounding matrix (20 vol.%; Fig. 5.6 e, f). The microstructure resembles the one in CD1: 0.1 to 1 μ m domains consisting of an assemblage of sulfide-bearing amorphous silicates, and Mg-rich anhydrous silicates. These domains are enclosed in a smooth chemically homogeneous and spatially continuous material (Fig. 5.9 b). This homogeneous sulfides-free silicate is not amorphous but nano-crystallized. The fibers are always smaller than a few nanometers. This material also extends over a distance larger than the FIB section. Minor phases in the FGR are chromite, carbonates, apatite and metal grains.

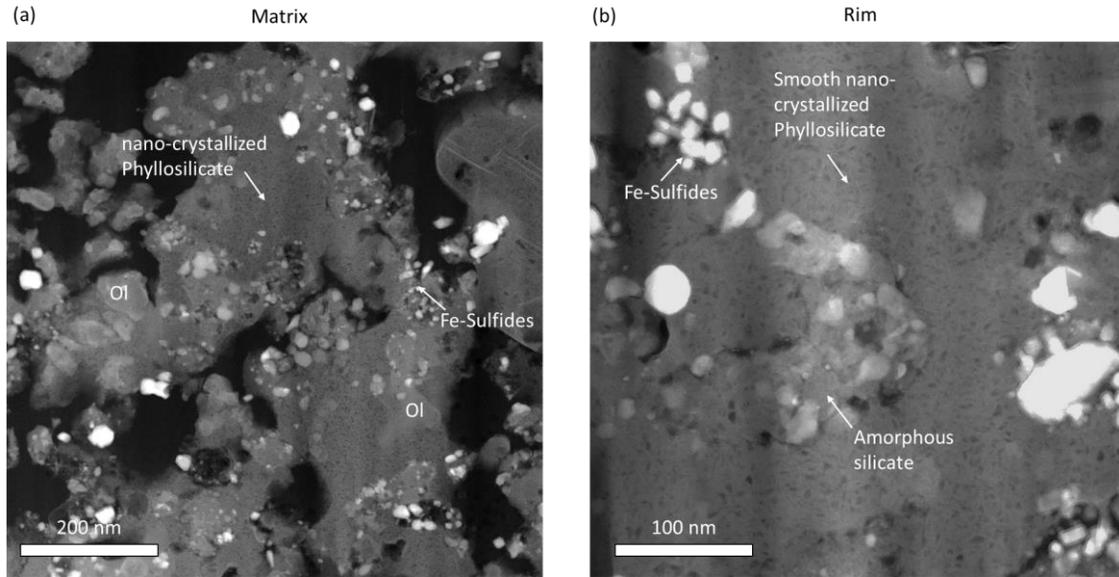


Figure 5.9: Detailed image of the Semarkona meteorite (CS1). (a) HAADF image showing the patch of nano-crystallized phyllosilicate. (b) HAADF image showing the detail of the smooth nano-crystallized phyllosilicate which embed amorphous silicates region associated with sulfides and oxides grains. ol=olivine.

Fig. 5.10 shows the composition of the FGRs of the three chondrites. The smooth amorphous silicate areas are chemically homogeneous (red triangles). In comparison, the granular regions are constituted by different grains: 1) the amorphous silicate found in the smooth region, which shows a different composition for each chondrites and 2) sulfides and the Fe-oxides. In the case of DOM 08006, the end-member number 3 is a Fe-rich olivine (Fa_{60}) intermingled with the amorphous silicates (Fig. 5.8 b), the contribution of these grains could not be avoided. These Fe-rich olivines are present in the FGR of QUE 99177 and Semarkona but are not intermingled at the nano-scale. They were not sampled in the selected area (i.e. red and blue rectangles).

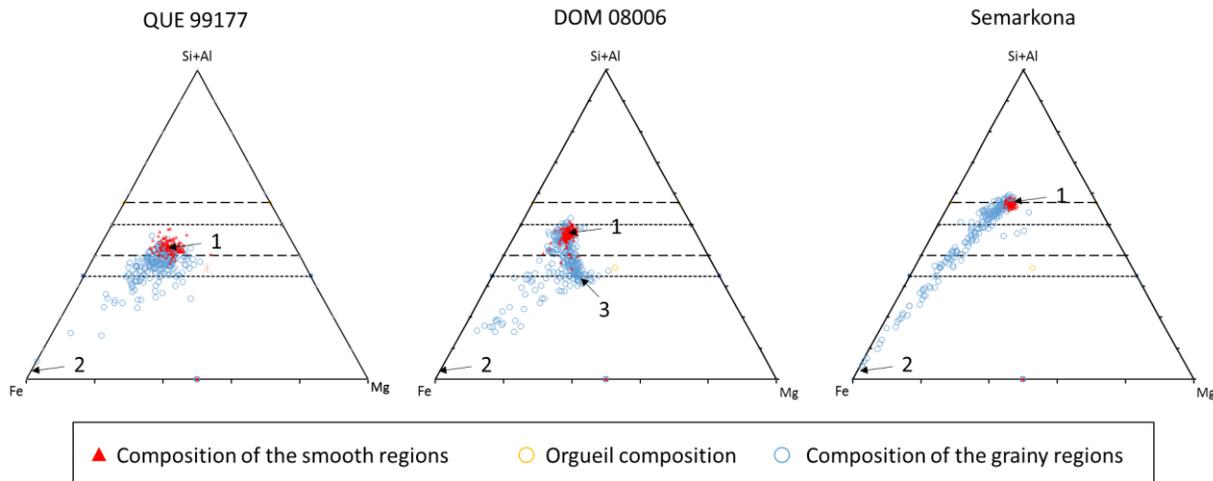


Figure 5.10 : Fe, Mg, Si+Al ternary diagrams showing the composition fields of the FGR samples in the three chondrites (at%). Data are extracted from the blue and red rectangles of the figure 5.6 that are larger in size than 500nm*500nm with more than 300 quantified spectra. The red triangles represent the quantified pixels from the red rectangle (smooth regions). The blue circles represent the quantified spectra from the blue rectangle (granular regions). The number indicates the center of the three identified "end-members".

		Porous	Smooth/grainy regions	Spoor/Srich regions	Significantly abundant Fe-rich olivine	Abundant oxydes	Metal	TCI	Phyllosilicates
QUE 99177	Matrix	No	No	No	No	No	Yes	Yes	No
	FGR	No	No	Yes	Yes	No	Yes	No	No
DOM 08006	Matrix	Yes	No	No	No	Yes	Yes	No	No
	FGR	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No
Semarkona	Matrix	Yes	No	No	Yes	No	Yes	No	Yes
	FGR	No	Yes	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes

Tableau 5.1 : Summary of the main characteristics observed in the matrix and in the FGR at the TEM scale for the three meteorites.

Multi layered Type I chondrule (CS2)

The CS2 chondrule is discussed separately because its characteristics differ. This chondrule has been selected because it displays a multilayered structure in contact with a porous matrix (Fig. 5.11 a). SEM images show an increase of the abundances and grain sizes of olivine, pyroxene and toward the chondrule (Fig. 5.11b). The abundance of anhydrous silicates for instance evolves from 4 vol.% in the outer part of the FGR and increases up to 34 vol.% in the internal part close to the chondrule.

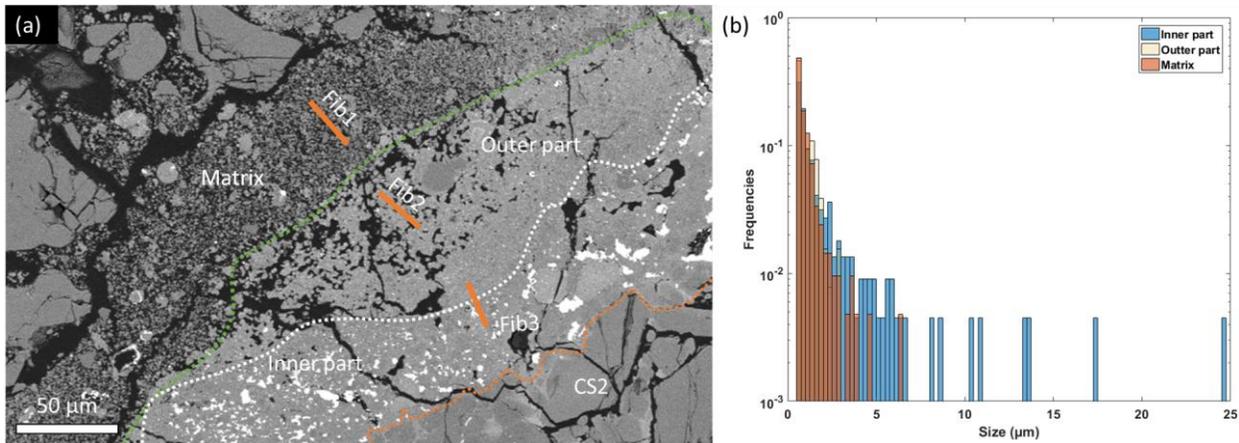


Figure 5.11 : (a) BSE image the multilayered chondrule in Semarkona (see also Fig. 5.12). FIB 3 has been extracted at the interface between the inner and the outer part. (b) Size distribution of the anhydrous silicates of the three different regions of the chondrule CS2. This chondrule exhibits an evolution of the texture with an increase of the grain size and of the abundance of the crystalline phases.

STEM-HAADF images reveal that the matrix assemblage in FIB1 is similar to what was found around the type II chondrule CS1 (figure 5.9a). It contains amorphous silicates embedding enstatite and forsterite, sulfides and Fe-oxides (Fig. 5.12 a). Fibrous nano-crystallized phyllosilicates occur at the boundaries of amorphous silicates domains and are most of the time located in the interface with the porosity (Fig 5.13 a). Sulfides are similar in terms of size to those of the other matrix sample and the porosity is about 20 vol. %. FIB 2, located in the outer FGR, close to the matrix contains a smooth chemically homogeneous and fibrous/nano-crystalline silicate with a saponite composition. This porous material surrounds domains of amorphous silicates associated with nano-sulfides (figure 5.12 b). This association is similar to the smooth and grainy regions observed in the chondrule CS1. FIB 3 has been sampled at the interface of the inner FGR and the outer FGR (Fig 5.11 a and Fig 5.12 c). The same microstructure than in FIB 2 is observed for the outer FGR. In the inner region however, while the cementing material remains a nano-crystalline and chemically homogeneous phyllosilicate with porosity is low (3%), it embeds coarser-grained anhydrous silicates and sulfides. The latter present olivine of variable Fe-content and various Ca content for the pyroxene (see Fig 5.13). Sulfides grains size range between 100-150 nm.

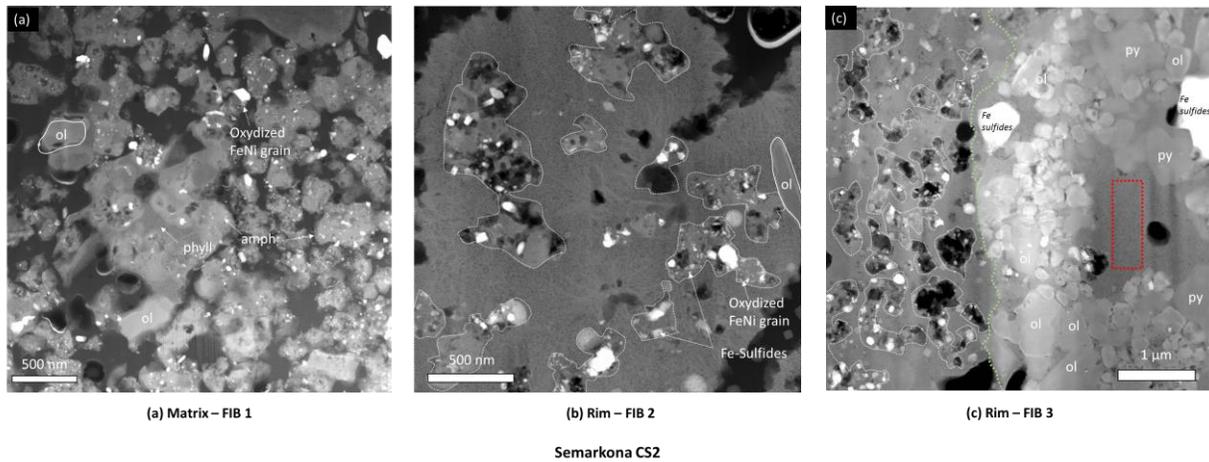


Figure 5.12 : Representative HAADF images of three regions in Semarkona CS2 chondrule. (a,b) The matrix and the outer FGR are comparable to the CS1 chondrule (Fig. 5.6 e,f). (b) The blue and red rectangles represent the quantified areas used for the figure 5.13 a. (c) Larger grains of olivine and sulfides characterize the zone 3. The red rectangle represents the quantified area used for the figure 13 b. ol: olivine, py: pyroxene, phyll: phyllosilicate, amph: amorphous silicates.

Compositions fields of the granular and smooth textures are shown in Fig 5.13 a. Smooth amorphous regions are still chemically homogeneous (end-member 1) while grainy regions exhibit much more varied compositions (end-member 2 and 3). The end-member number 3 is the amorphous silicate that constitutes the grainy regions.

The composition fields of the smooth region (nano-crystallized phyllosilicate) in the inner FGR (i.e. with larger grains (Fig 5.13 b) is tightened (red triangles) but depleted in Fe in comparison to the outer FGR (Fig 5.13 a). We quantified the associated crystalline grains of this inner FGR. The end-members are: 2) Ca-pyroxene, 3) Mg-rich pyroxene (En₁₀₀₋₉₀), 4) Mg-rich olivine (Fo₉₀), 5) Fe-rich olivine (Fo₄₀₋₂₀) and 6) sulfides. Points associated to these crystalline grains does not fall precisely on the olivine and pyroxene solid solutions. This shift has been attributed to the thickness of the samples (due to bending during the ion focused beam preparation) which does not allow precise absorption corrections.

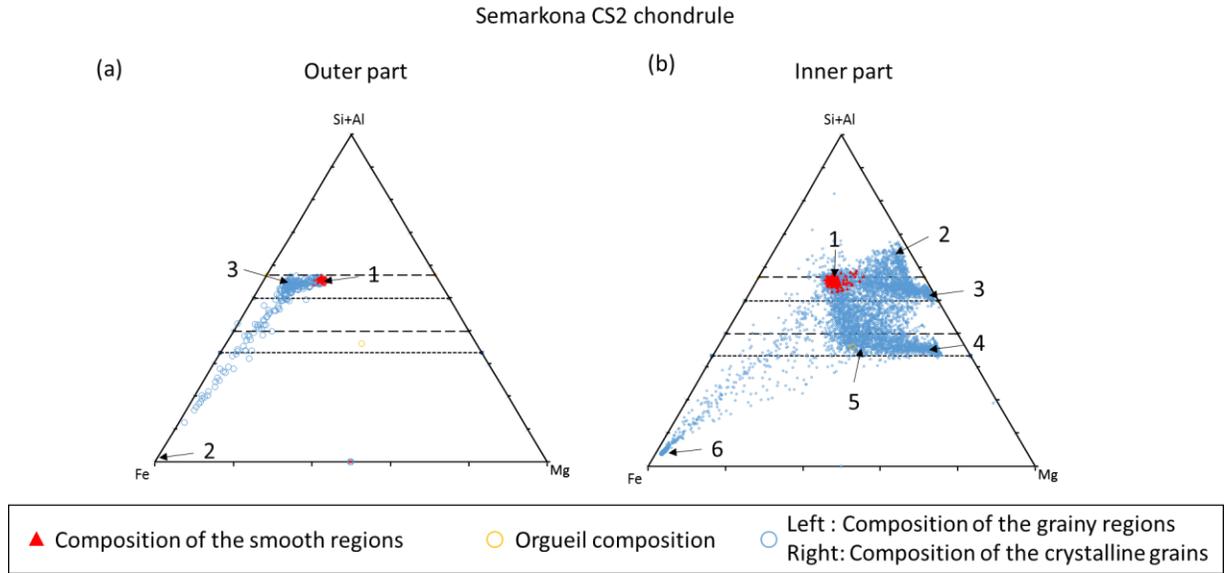


Figure 5.13 : Fe, Mg, Si+Al composition field (at%). Points are extracted from the blue and red rectangle of the figure 5.12. The red triangles represent the quantified areas from the red rectangle (smooth regions). The blue circles represent the quantified pixels from the blue rectangle (grainy regions). The end-members are indicated by black arrows.

5.2.3.4. Averaged compositions of amorphous and anhydrous silicates

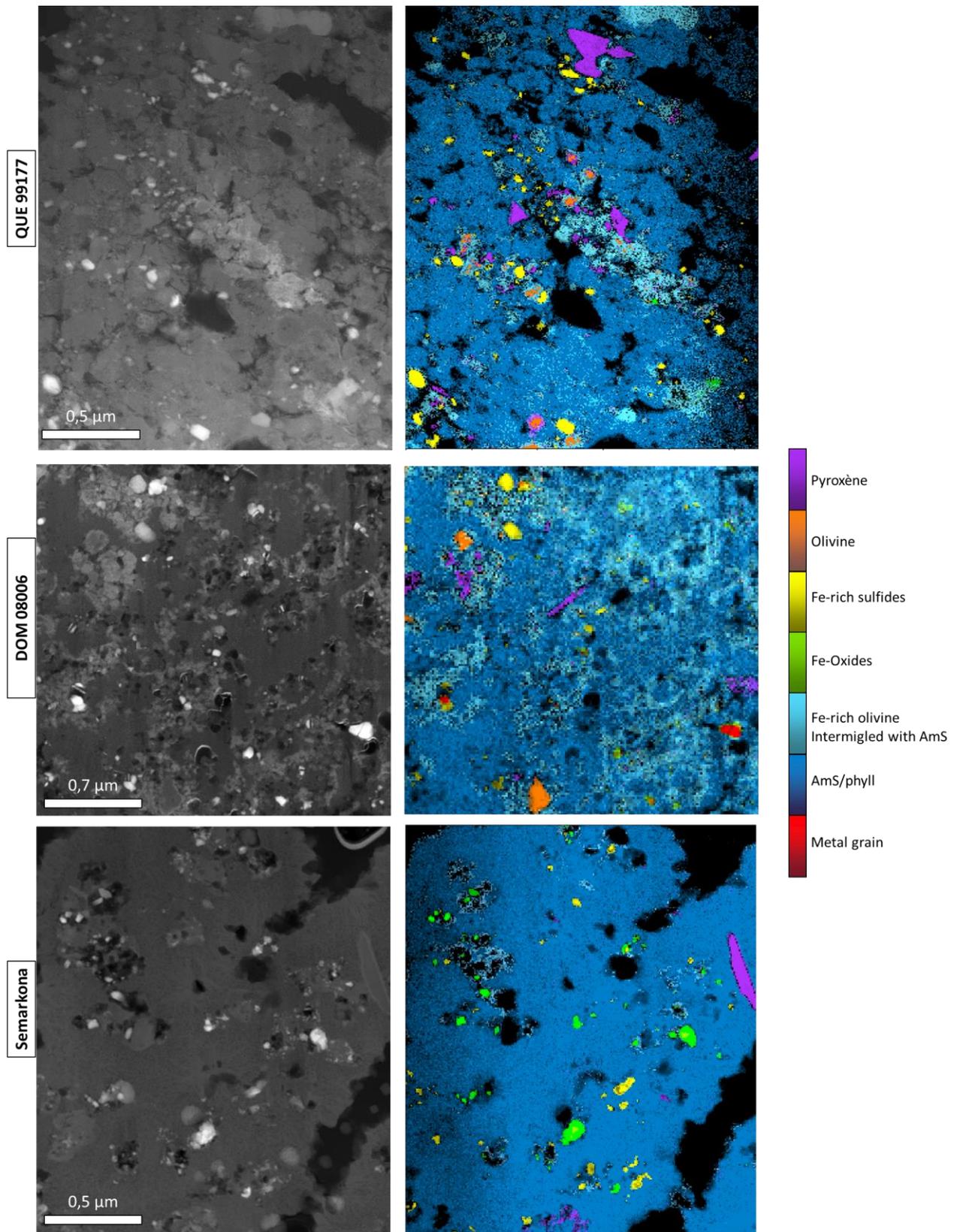


Figure 5.14 : Phase map of the FGRs surrounding CQ2, CD1 and CS1 chondrules. In QUE 99177 the domains are compacted and the sulfides-rich/sulfides-poor delimitation is difficult to draw. In DOM 08006, the granular regions are constituted by an amorphous silicate material intimately associated with nano Fe-rich olivine, sulfides and metal grains. The porosity is concentrated in these granular regions. In Semarkona, the granular regions are constituted by an amorphous silicates associated with Fe-rich sulfides and oxides. AmS = Amorphous Silicates.

On each FIB sample a phase map has been constructed (Fig. 5.14). The compositions of the amorphous silicates and phyllosilicates are shown in the figure 5.15. Averages amorphous silicate composition for each FIB section fall between the saponite and serpentine stoichiometry. Adjacent matrices are relatively close in compositions except for the CD2 matrix. Semarkona is more Si and Al-rich. We did not find any correlation with Al+Ca vs Na+K or related pair of elements that could track a cationic exchange between chondrule mesostasis and FGRs during an aqueous alteration episode.

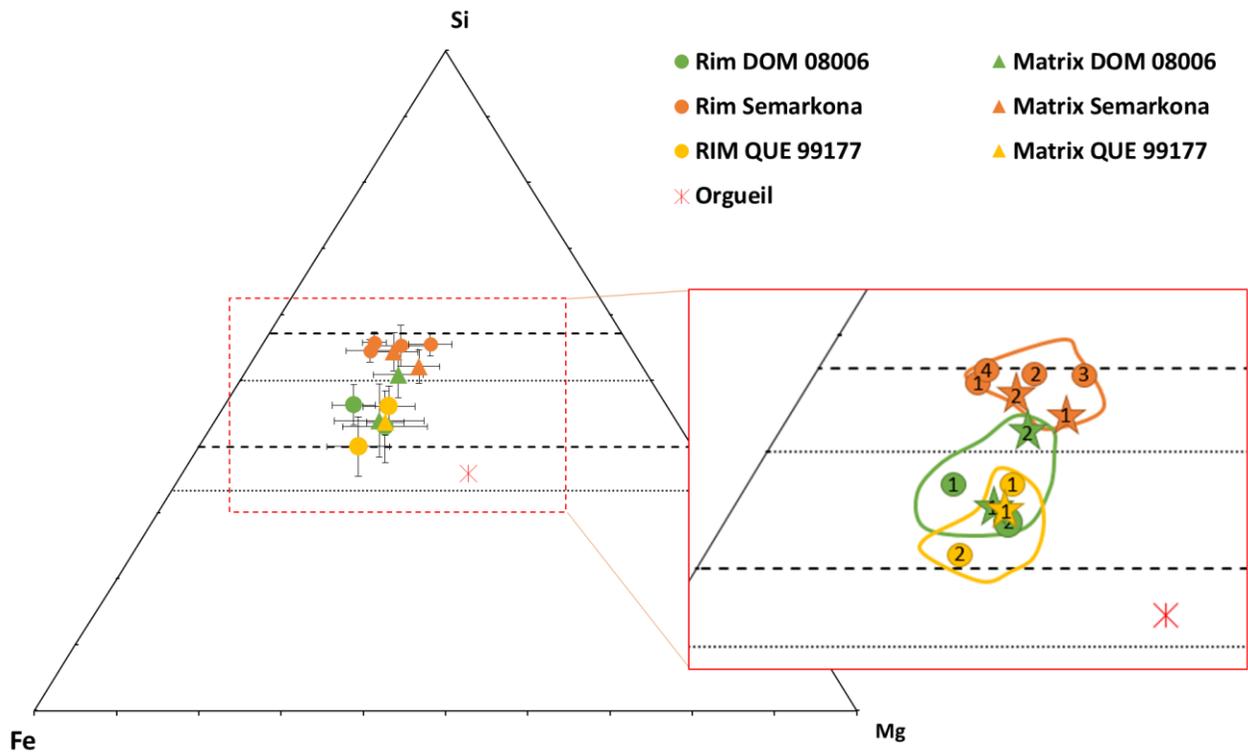


Figure 5.15 : Ternary diagram showing the average composition of the amorphous silicate or phyllosilicate material. A circle indicates the compositions from the FGR while a star/triangle indicates those coming from the matrix. The numbers represent the number of the chondrule (i.e CD1, CD2 etc.) and the associated FGR. The numbers 3 and 4 used for the semarkona FGR represent the FIB3 & 4 of the CS2 chondrule. The composition of Orgueil is also indicated as a reference point (Lodders and Palme, 2009).

We also used the TEM phase maps to quantify the large anhydrous silicates. There is no distinction between the different chondrites except maybe for Semarkona that displays olivines richer in Fe (Fig. 5.16). Similarly, FGRs and the matrix are similar in term of composition. Olivines are mostly forsterite and pyroxenes are mostly enstatite but a few exceptions may be found in both FGRs and the matrix.

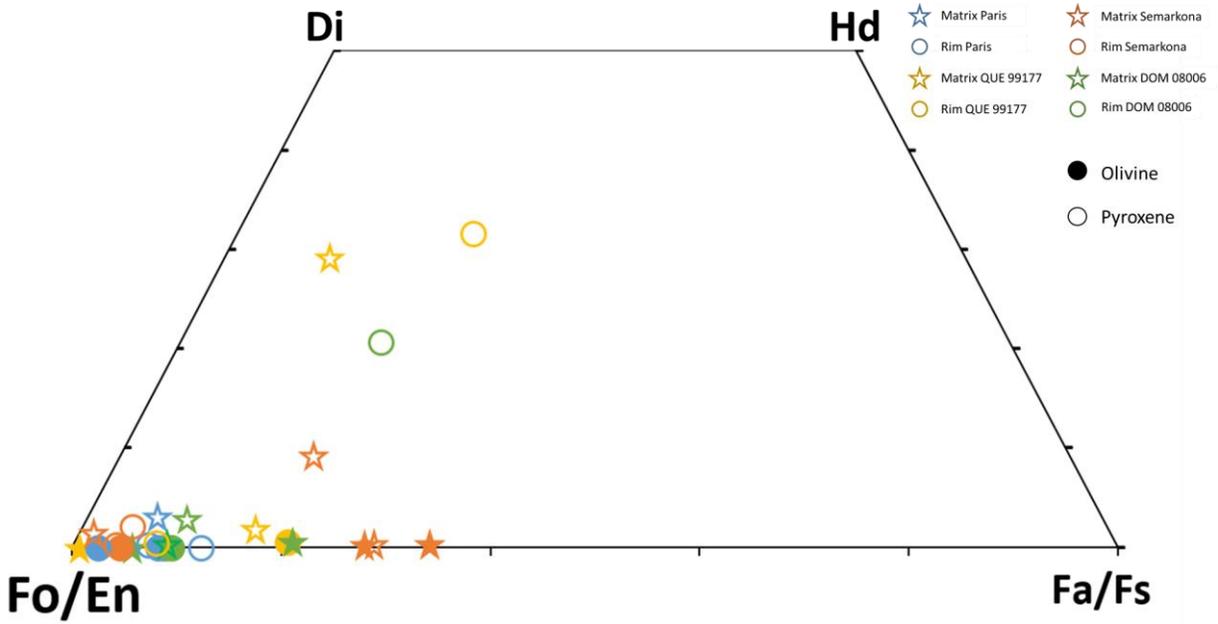


Figure 5.16 : Ternary diagram illustrating the composition of the olivines and the pyroxenes found in the different FIB sections of the CQ2, CD1 and CS1 chondrules. Fe-rich olivine observed in the FGR of DOM 08006 and discussed in the Fig 5.8.b could not be analyzed due to their size. Each point represents averaged composition of different grains (of similar compositions) among one FIB section.

5.2.4. Discussion

5.2.4.1. Low degree of aqueous alteration of matrix and FGRs

Several lines of evidence indicate that only limited parent body aqueous alteration affected the areas selected within the three meteorites. Petrographic and chemical characteristics observed in the matrix are homogeneous from an area to another indicating a good representativity of the selected FIB sections. The abundance of amorphous silicate and the limited amount of phyllosilicates in the matrices is an argument in favor of a minimal alteration. Amorphous silicate is metastable and should rapidly form phyllosilicates during aqueous alteration (Rietmeijer et al., 2004; Chizmadia and Brearley, 2008; Nakamura-Messenger et al., 2011; Le Guillou et al., 2015; Leroux et al., 2015). In addition, the size distribution of sulfides points to small grain sizes (< 100 nm) while nano-sulfides during the first stages of alteration are rapidly mobilized to form larger grains (Abreu and Brearley, 2010). Here, the observed sulfide size is similar to what can be found in the matrix of other pristine chondrites (mostly < 50 nm) (Greshake, 1997; Chizmadia and Brearley, 2008; Abreu and Brearley, 2010; Davidson et al., 2014; Le Guillou et al., 2014). Metal oxidation is also expected to be one of the first reactions to occur, but we observe metal grains in contact with the amorphous silicate (Brearley, 2006). All of these characteristics are consistent with previous studies of the abundances of presolar grains in these rocks (Floss and Stadermann, 2009; Nguyen et al., 2010; Nittler et al., 2018) and with petrographic observations (Abreu and Brearley, 2010; Davidson et al., 2014; Ellen R. Harju et al., 2014). These pristine microstructures also indicate that the characteristics retained (i.e. chondrule and matrix mineralogy and texture) for the selection at the SEM scale efficiently allowed us to find the least altered areas. Alteration signs, however, are not completely absent. In the three samples, oxides and Fe-rich olivines found in both matrix and FGRs might trace a hydro-thermal alteration and will be discussed in the section 5.2.4.3. QUE 99177 also contains TCIs in the matrix. TCIs are characteristic species of the first stages of weathering and precipitate under low temperature conditions (Rubin et al., 2007; Harju et al., 2014; Pignatelli et al., 2017). The low porosity of QUE 99177, compared to the other pristine chondrites, is probably related to the precipitation of secondary phases that fill the porosity and indicates some mass transport, at least at the micrometer scale. In Semarkona, the presence of disordered fibrous silicates indicates some degree of aqueous alteration (Alexander et al., 1989; Dobrica et al., 2018). These fibrous silicates are located on the edges of amorphous silicate domains associated with nano-sulfides, where the porosity might have allowed a fluid to circulate. In the FGR of Semarkona, the smooth amorphous silicate is fully converted to nanocrystalline phyllosilicates. To summarize, the matrices of our samples have undergone minor aqueous alteration transformations. However, a few differences also exist between these three chondrites. Semarkona and QUE show traces of minimal alteration. In comparison the DOM matrix seems the most preserved.

The low indices of aqueous alteration, the texture and the composition of the matrix and the FGRs clearly show that the matrix/FGR dichotomy cannot be explained by a differential alteration that occurred on parent bodies but are inherited from prior nebular processes which have been partly reprocessed during secondary aqueous alteration.

5.2.4.2. Similar nebular dust processed differently for the matrix and the FGRs

Our study reveals significant differences between FGRs and their adjacent matrix (1) In all samples, FGRs are characterized by a lower porosity than the matrix. In the case of DOM 08006 and Semarkona this

difference is clear (2.8% vs. 8% and 5.8% vs. 20%, respectively). In QUE 99177 we interpreted the low porosity in the matrix as due to the decrease of open spaces by the precipitation of secondary phases (TCIs). We deduce that prior to the growth of these secondary species, the porosity should have been higher in the matrix (around 12%) than in the FGR (4%), which contains much less TCIs. (2) The crystalline phases (anhydrous silicates and sulfides) are smaller in size and less abundant in FGRs than in the matrix, which shows that they did not accrete the same populations of crystalline grains. (3) In DOM 08006 and Semarkona, the FGRs contain extended areas of smooth and chemically homogenous regions of amorphous silicate that surrounded granular pockets. In the case of QUE 99177, the differences are weaker, but the matrix and the FGRs do show different porosity and sulfides distribution (Sulfides-rich and sulfides-poor) in the sample.

Although the micro-texture of the FGRs differs from that of the matrix, the same phases are observed (anhydrous silicates, nano-sulfides, nano-oxides and metal), the size distribution of the nano-sulfides is similar and the compositions both at the SEM scale and at the TEM scale (amorphous silicates Fig 5.15) are close to each other. The difference between the average composition is due to the presence of larger grains of anhydrous silicates and sulfides. These characteristics lead us to conclude that FGRs and matrix shared the same starting material (at the exception of the coarser grains) which was close to the dust as accreted from the nebula. However, FGRs should have been affected by more intense transformation process (that did not affect the matrix material) to explain the micro-textural differences. The difference in terms of transformation between the matrix and the FGRs is consistent with the abundance of presolar grains which is higher in the matrix than in the FGR in C3.0 chondrites (Leitner et al., 2016; Haenecour et al., 2018).

5.2.4.3. Thermally processed FGRs

The specific case of DOM 08006

DOM 08006 shows a unique FGRs microstructure which has not been previously observed in chondrites. Because the matrix appears to display the least altered phase assemblage, it is the best sample to discuss the pre-parent body nature of matrix and FGR. In this meteorite, FGRs consist of an assemblage comprising a smooth and chemically homogeneous amorphous silicate which cements small-sized granular pockets. These pockets contain Fe-rich olivine, amorphous silicate, Fe-sulfides and some porosity. The Fe-rich silicates are rare in pristine chondrites and CP-IDPs which are dominated by Mg-rich crystalline silicates (Brearley, 1993; Greshake, 1997; Keller and Messenger, 2011; Leroux et al., 2015). The presence of these Fe-rich olivines may hold valuable information about the FGR formation. These Fe-rich olivines are common in certain metamorphic samples and have been studied before, but with a focus on larger grains. Two types of scenarios have been proposed for the formation of these Fe-rich olivines, nebular and parent body. Formation in the nebula suggest that they are formed by condensation from a gas in a region with a dust and/or water content to obtain highly oxidant conditions (MacPherson et al., 1985; Peck and Wood, 1987; Hua et al., 1988; Palme and Fegley Jr, 1990; Weinbruch et al., 1990; Weinbruch et al., 1993; Murakami and Ikeda, 1994; Weisberg et al., 2006; Nozawa et al., 2009; Varela et al., 2012). The proposed models evoke the condensation of a gas rich in FeO at high temperature from a non-canonical gas. Thermodynamic models indicate that the condensation of Fe-rich olivines is only possible under highly oxidative conditions with a fO_2 that would be a hundred times greater than the canonical value (Grossman et al., 2008). To obtain such conditions, environments locally enriched with dust and / or water are necessary (Palme and Fegley Jr, 1990). In comparison, the parent body scenario favored a fluid-assisted

metasomatic event in the parent body (Housley and Cirlin, 1983; Brearley and Prinz, 1996; Kojima and Tomeoka, 1996; Krot et al., 1997; Krot et al., 1998a; Brearley, 1999; Imai and Yurimoto, 2003; Krot et al., 2004; Howard et al., 2010; Cuvillier et al., 2015). Thermodynamic models indicate that fayalite could be formed in the presence of fluid. This fluid could even facilitate the transformation by allowing a better mobility of the elements.

The coexistence of the Fe-rich olivines, Si-rich amorphous silicate and iron oxides (Fig. 5.17) could indicate the decomposition of an initial material (domains of amorphous silicates associated with nano sulfides (Fig. 5.17) into two reaction products.

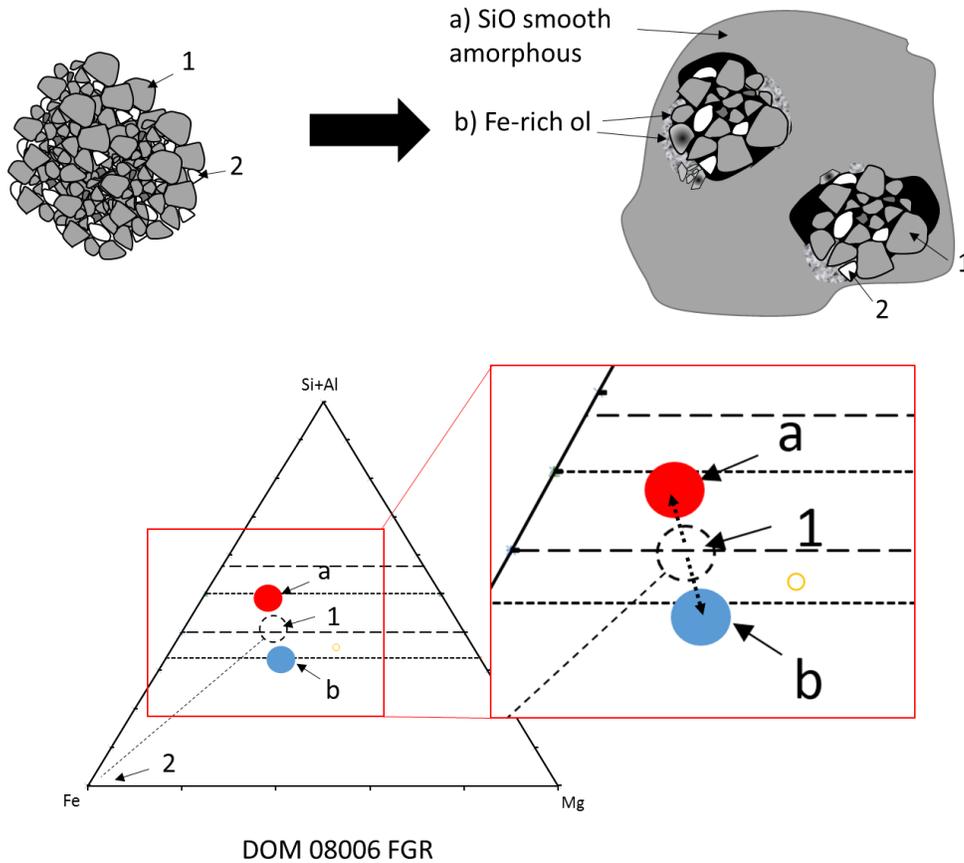


Figure 5.17 : Schematic view of the starting material and attached composition field confronted to the apparent texture and composition fields observed in the FGR of DOM 08006 (Fig 5.6 c and Fig 5.10 b).

We discuss below three scenarios for the formation of the microstructure and the association of Fe-rich olivine + SiO amorphous silicates + Fe-oxides in the FGR:

- (1) a metamorphism parent body process. To preserve the matrix, FGRs and chondrules are accreted together to form a first parent body (modified scenarios from (Metzler et al., 1992)) which encounters thermal metamorphism due to the Al^{26} decay. This metamorphism modifies the accreted dust to form Fe-rich olivines and produce a SiO rich residue as it is observed in Fig 5.17. This early parent body is then disrupted and re-accreted later together with additional clastic matrix material. After re-accretion, thermal metamorphism remains low enough so that no more Fe-rich olivine can form. However, two different scenarios are involved in forming the Fe-rich

olivines in parent body processes; a relatively low temperature scenario (< 350 °C (Zolotov et al., 2006)) where Fe-rich olivine are formed by fluid assisted metamorphism with low water rock ratio (0.1-0.2) (Brearley and Prinz, 1996; Kojima and Tomeoka, 1996; Krot et al., 1998b; Brearley, 1999; Imai and Yurimoto, 2003; Krot et al., 2004; Zolotov et al., 2006; Cuvillier et al., 2015) and a high temperature scenario where Fe-rich olivine crystallize directly from phyllosilicates material dehydration (Akai, 1988; Kojima and Tomeoka, 1996; Alexander N Krot et al., 1997). We already showed in the first section of this discussion that the FGRs of DOM 08006 does not exhibit usual aqueous alteration phases as phyllosilicates, carbonates or TCI which could be consistent with the first scenario. We also can rule out that Fe-rich olivine are formed by high temperature metamorphism (>500-700°C (Akai, 1988)) since the chromium in chondrule olivine should have been mobilized at such temperature which is inconsistent with the position of DOM 08006 in the mean Cr₂O₃ and σ -Cr₂O₃ in chondrule olivine diagram (Davidson et al., 2014).

- (2) A condensation from a nebular gas. The presence of smooth, amorphous, Si-Al enriched chemically homogenous silicate could be explained by the condensation of a SiO(+Al)-rich gas onto the dust in the nebula prior to accretion. This gas itself could originate from the vaporization of the dust of the disk near the region of the formation of the chondrules. The grainy regions would then be the residual dust that has not been vaporized. This scenario is based on a previous work (Weisberg and Prinz, 1998). They proposed a nebular vaporization-recondensation model in which vaporization of chondritic dust could produce a Fe-rich vapor, followed by the formation of the fayalitic olivine by epitactic growth on surfaces of existing forsterite and enstatite or direct recondensation from the vapor. Following their hypothesis, and based on experimental work of other authors (Mysen and Kushiro, 1988; Nagahara et al., 1988; Nagahara et al., 1994), they showed that the vaporization of a dust of CI composition associated with olivine and pyroxene (~1200 °C) will produce a Fe-rich vapor. The iron-rich olivine observed in the grainy regions of the FGRs of DOM 08006 could therefore condense in the first instance (at a temperature in the vicinity of 500 °C) followed by the condensation of the amorphous silicate rich in SiO that embeds both the nano-fayalite and the residual silicate-grains. This scenario explains well the smooth texture observed in the FGR, the presence of the Fe-oxides and Fe-rich olivines but also the Fe-rich rims around Mg-rich core olivines that are most likely due to epitactic growth or interdiffusion processes. The intermediate amorphous silicate associated with sulfides porosity observed in the grainy regions could represent the residual dust that has not been vaporized.
- (3) A hot chondrule scenario (Beitz et al., 2013; Soulié, 2014). The dust, made of sulfide-bearing individual domains of amorphous silicates, could have reacted in contact with chondrules while the latter had not completely cooled down after their formation. Chondrules cooling rates indicate that they could have remained in the temperature range 800°C-200°C for a few hours or few days (Radomsky and Hewins, 1990; Yu and Hewins, 1998; Desch and Connolly Jr, 2002; Hewins et al., 2005; Berlin et al., 2011; Desch et al., 2012; Perez et al., 2018). During this hot contact, the amorphous silicates associated with sulfides could have reacted to form oxides and Fe-rich olivines. The residual product of these two neo-formed phases would be an amorphous or a phyllosilicate material (depending on the conditions i.e. water/rock ratio, fO₂ etc.) enriched in Si and could explain the presence of SiO-rich smooth amorphous silicate.

We could not discriminate which scenario is the most likely to explain the FGRs formation for DOM 08006 between the scenario 2 or 3. Both these scenarios require that a heating mechanism took place in the nebula. In chapter 4 we proposed that the thermal modification of the internal FGR in the Paris

meteorite could be explained by chondrules acting heat source of dusts condensed close to their formation region. [Weisberg and Prinz, \(1998\)](#) also proposed that the vaporization of dust may have been simultaneous with the chondrule formation event, and that the same heating mechanisms could be responsible for the melting of nebular dust to form both chondrules and the Fe-rich olivines. However, we cannot rule out the possibility that another short heating episode took place in the nebula after the formation of the DOM 08006 chondrules that heated the dust particles in the disk independently of chondrule formation.

QUE 99177 and Semarkona

In QUE 99177, domains of nanosulfide-bearing amorphous silicates are more difficult to distinguish. However, the low porosity, the presence of Fe-rich olivines and the sulfide-rich/sulfide-poor domains are also consistent with the modification of the FGR at a higher temperature than the matrix, possibly near to the chondrule formation region. Indeed, this thermal event could have favored the compaction of the domains by sintering and the formation of few Fe-rich olivines as previously discussed. FGRs in QUE 99177 could have therefore been modified by a similar heating mechanism but at lower degree than DOM 08006. This microstructure seems to be closer to what is observed in the inner FGR of Paris ([previous chapter](#)).

In Semarkona, the microstructure of the FGR adjacent to the matrix in the two chondrules shows strong similarities with the DOM micro-structure: the same porous amorphous silicate domains associated with sulfides is observed. The composition of the smooth region displays very narrow composition fields. This microstructure is also consistent with an episode of higher temperature that would have favored the establishment of this microstructure. The secondary alteration on the parent body is manifest in the FGR and in the matrix indicating that this micro-texture has been reprocessed in a parent body environment after its establishments in the nebula. Nonetheless, the nano-crystallized phyllosilicates which constitute the smooth regions could also be due to different conditions (higher water content in the gas etc.) during the formation of the Fe-rich olivine + SiO rich silicate at high temperature.

The inner part of the chondrule CS2 in Semarkona displays a different microstructure and a different grain-size distribution. The amorphous silicate domains associated with nano-sulfides are no longer visible in this object. Numerous anhydrous silicate grains rich in Fe and Ca testify about the same mechanism but at higher degree to form larger grains. We suggest that the dust of this layer has been modified at a higher temperature (than the outer FGR) allowing the formation of anhydrous silicates and large sulfides by melting and/or by direct condensation of SiO (gas) ([Krot et al., 2004](#)). These successive layers (inner and outer) could therefore indicate that the FGRs and igneous rims could be genetically linked but transformed at different temperatures and physicochemical conditions.

5.2.4.4. A general scenario for the FGR formation in the different studied group.

In order to summarize our observations and conclusions, we propose a general scenario for the formation of the FGRs in the different studied chondrites groups (Fig. 5.18). (1) The fine-grained dust of the nebula is heated at different temperatures due to a high temperature event, most likely the chondrule formation. (2) If the accreted dust was in the environment close to the chondrule formation area, a part of the dust could be heated by the contact of still hot chondrule or vaporized, the temperature allows the formation Fe-rich olivine. If the dust is accreted farther away from the chondrules formation area, it is heated to a lower temperature (QUE 99177). (3) The still hot particles are accreted to the chondrules

favoring the compaction and the intercalation of the domains. (4) The dust that has not been processed and has been preserved constitutes the matrix. These three components (rimmed chondrules, chondrules, and matrix) are accreted together to form the chondrite parent bodies. Chondrules fragments are incorporated into the matrix and explain the large grains of silicates and sulfides.

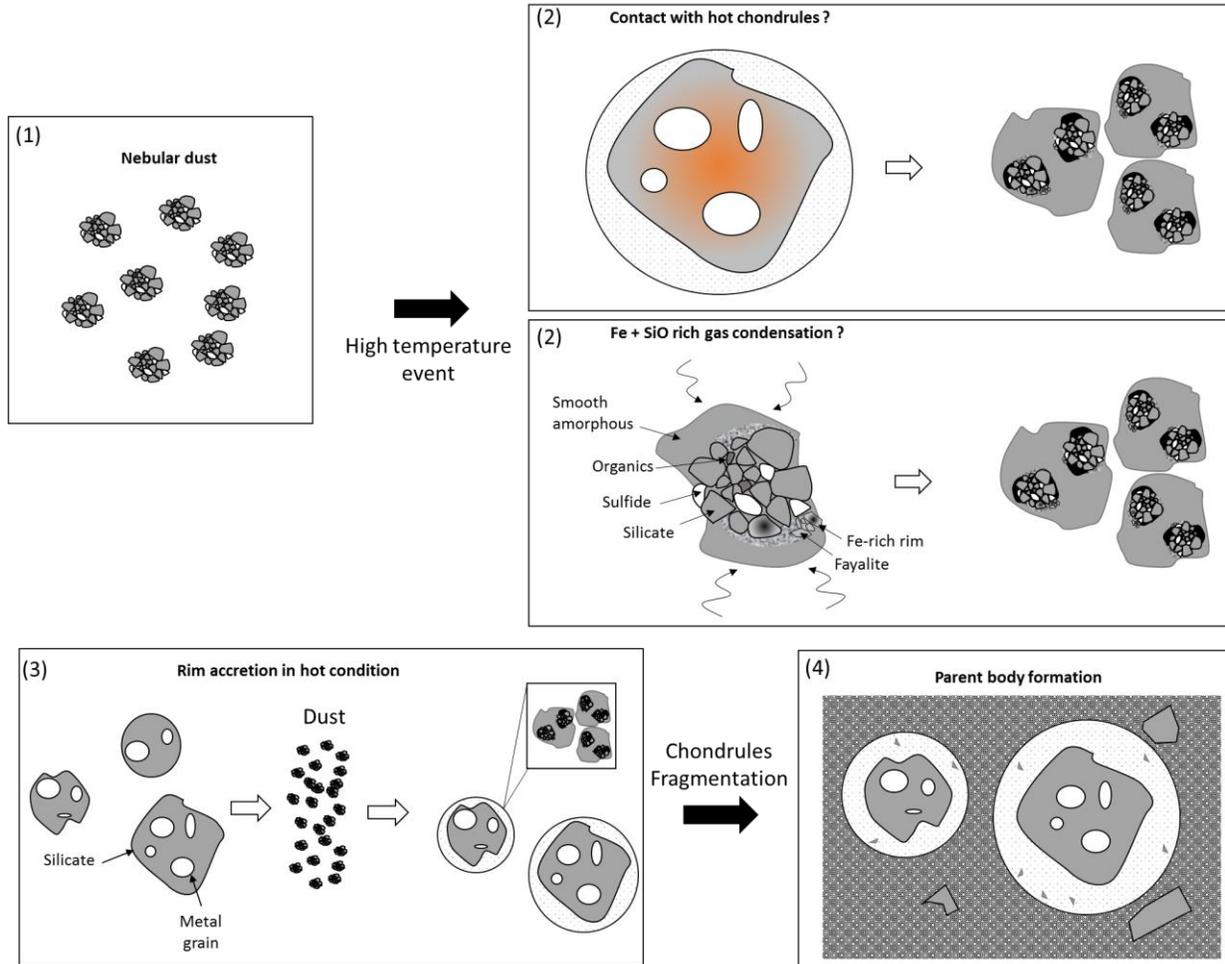


Figure 5.18 : Proposed scenario for the formation of the FGRs and the chondrites first parent bodies. The nebular dust is heated to various degrees due to a high temperature event like chondrule formation. This dust is transformed to various degrees and accreted to the surface of the chondrule. The temperature facilitates the compaction and the intercalation of the dust. The rimmed chondrules are then fragmented and accreted with a pristine dust of the nebula.

5.2.5. Conclusion

Thanks to the study of these three more pristine chondrites we were able to investigate the petrography of the FGRs and compare it with the adjacent matrix. Many characteristics specific to the FGRs and the matrix have been highlighted and allowed us to propose different conclusions. These differences could be more easily established thanks to the minor secondary modification that these chondrites experienced in comparison to more altered CM chondrites. Our inferences are summarized below:

- FGRs are different in terms of microstructure, mineralogy and in grain-size distribution of the phases in comparison to the adjacent matrix.
- The matrix has experienced only limited aqueous alteration and metamorphism
- The microstructure in the FGRs indicates a material much more transformed than the one observed in the adjacent matrix.
- Aqueous alteration on a parent body is unlikely to account for this difference, given the elevated abundance of amorphous silicate in most of the FGRs and the strong textural modification
- A nebular modification and accretion of the dust is the favored scenario to explain the formation of the FGRs in the three chondrites.
- The dust that constitutes FGRs have been thermally modified most likely near to the chondrule formation area
- Still hot dust has been accreted and compacted to the chondrule surface
- For each chondrite group, dusts accreted on chondrules at a different temperature, it might have led to different degrees of compaction/annealing of the sub-domains that explain the second order of textural differences observed between the FGRs in different groups
- The matrix has been accreted afterwards in a cooler environment and incorporates rimmed chondrules and chondrules fragments

Textural, chemical and mineralogical evidences support all of these conclusions. However, the proposed scenarios are complex, with multiple stages and can be therefore more debatable. We therefore would like to emphasize that the major conclusion of this article is that in the three chondrites, and following our previous work on the Paris meteorite ([previous chapter](#)), the FGRs implicate a thermal episode to explain the differences in microstructure observed between matrix and FGRs. Different scenarios can be involved in explaining this thermal episode.

5.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en évidence que des processus communs étaient à l'origine des couronnes à grains fins dans les différents groupes de chondrites. Les marqueurs de mécanisme thermique (texture, taille des sulfures, compaction des domaines de silicates amorphes) qui sont absent de la matrice des chondrites que nous avons étudiées confirment nos conclusions du chapitre 4. Les couronnes à grains fins se forment dans un environnement de plus haute température que la matrice, vraisemblablement proche de la région de formation des chondres. La matrice est accrétée plus loin/plus tard, dans un environnement plus froid et n'est pas affecté par ces processus thermiques. Nous avons pu confirmer aussi que cette matrice avait, à l'inverse des couronnes, été accrétée avec de larges fragments de chondres. Nous avons enfin pu confirmer que la matrice et les couronnes bien que différentes, provenaient à l'origine du même précurseur et qu'elles avaient prélevé le même réservoir au vu des similarités de composition chimique des amorphes, des distributions de taille de grains et des phases présentent dans ces deux assemblages.

Bien que le processus à l'origine des couronnes soit le même pour les différentes chondrites, des différences sont visibles entre les différents groupes. Ces différences reflètent manifestement des différences de localisation dans le disque et de condition dans lesquels se sont formées ces chondrites. Le fait que le mécanisme qui est à l'origine des couronnes à grains fins soit un mécanisme de compaction thermique à la surface des chondres indique aussi que les couronnes à grains fins et les couronnes ignées sont manifestement des objets formés par un processus commun, mais dans des conditions temps/température différentes.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude des couronnes à grains fins et de leurs liens avec la matrice dans des chondrites carbonées peu transformées, à l'aide d'une nouvelle méthodologie d'acquisition et de traitement des données de microscopie électronique. L'étude quantitative et simultanée de la chimie, de la minéralogie, de la porosité, des morphologies, des tailles de grains et de la microstructure nous a permis de mieux contraindre ces assemblages à grains fins qui constituent une fraction importante des chondrites. Cette méthodologie nous aura notamment permis de mieux définir les processus à l'origine de la formation des couronnes à grains fins et de proposer un scénario précisant certaines étapes d'accrétion des premiers astéroïdes.

Un nouvel outil d'analyse de la pétrographie des échantillons

Nous avons développé une méthodologie applicable à l'échelle de l'échantillon afin de mieux caractériser les assemblages submicrométriques qui constituent la matrice et les couronnes à grains fins des chondrites en termes de chimie et de minéralogie. Ces assemblages sont complexes à caractériser de par leur forte hétérogénéité et de leur faible granulométrie ($<10 \mu\text{m}$). Une question majeure qui a été adressée en début de ce mémoire est celle de la représentativité spatiale des analyses réalisées dans la matrice des chondrites. En effet, dans ces échantillons, en fonction de la section utilisée ou de la localisation dans l'échantillon, des différences importantes sont visibles ne serait-ce qu'en microscopie optique. Ces différences peuvent être héritées des caractéristiques primaires de la chondrite, mais sont aussi reliées à l'histoire secondaire sur le corps parent. Si les assemblages minéralogiques et la texture de l'échantillon sont différents d'une localisation à une autre, les analyses connexes qui peuvent être réalisées sur ces échantillons (chimie, signatures isotopiques, abondance de grains présolaires, état de la matière organique, etc.) pourront elles aussi varier fortement. La caractérisation de l'environnement pétrographique est donc primordiale et doit être réalisée en concomitance des autres techniques analytiques pour comprendre l'histoire de ces échantillons. En cela, cette méthodologie a démontré son potentiel. Les larges cartographies ($250 \times 250 \mu\text{m}$) obtenues avec des résolutions spatiales élevées (250 nm/pixel) apportent une vision statistique de la zone analysée, nous permettent de comparer des régions au sein d'une même section et délivrent une quantité d'information importante. Ces cartographies nous permettent de caractériser de façon complète et plus précise la zone d'analyse d'un point de vue chimique, minéralogique, et textural (i.e. taille de grain, porosité, etc.). L'exemple donné dans les deux lithologies de Paris démontre notamment la capacité à quantifier les différences, même faibles, entre deux régions présentant des histoires sur le corps parent différentes.

L'un des objectifs était également d'améliorer la précision de la quantification chimique de la matrice des chondrites. Le couplage avec la microsonde et la prise en compte de l'importance des paramètres de mesures (courant électronique, taille de sonde, etc.), des standards utilisés, de la préparation de l'échantillon, de la correction apportée et de la densité de chaque phase, a permis d'obtenir des résultats proches de ce qui est obtenu par voie chimique sur la météorite d'Orgueil. Notre méthode présente deux avantages : (1) elle permet d'obtenir des compositions plus précises que celles obtenues par microsonde électronique par faisceau defocalisé sur ces assemblages hétérogènes. (2) Ces compositions sont obtenues tout en conservant l'information géographique, celle-ci étant perdue dans le cas de la chimie par voie humide broyage de la roche. Les compositions chimiques des assemblages constituant la matrice et les couronnes à grains ont ainsi pu être comparées avec précision.

Cette méthodologie a aussi permis de décrire les modifications ayant affecté la matrice des chondrites grâce aux abondances de phases et aux distributions de taille des grains. Ces outils de minéralogie quantitative nous permettent de mieux contraindre l'importance des processus nébulaires et/ou corps parent. L'application de ces outils aux météorites d'Orgueil, de Murchison et de Paris nous a notamment permis de quantifier les évolutions minéralogiques liées à l'altération aqueuse dans ces trois météorites de type pétrologiques différent. Ce sont ces outils qui nous ont permis de comparer efficacement les couronnes et les matrices de ces trois chondrites et de remonter aux processus à l'origine de leur formation.

Les couronnes à grains fins dans les chondrites carbonées préservées

L'origine des couronnes à grains fins a été longuement (et est toujours) débattue. Le scénario invoquant la mise en place de ces couronnes dans un environnement nébulaire par accrétion de la poussière à la surface des chondres est cependant le plus couramment admis. Si ce scénario est exact, plus la météorite subira des processus secondaires intenses sur son corps parent, plus l'histoire pré-accrétionnelle de la poussière du disque protoplanétaire sera difficile à mettre en évidence. Ces couronnes à grains fins sont observées dans de nombreux groupe de chondrites (Krot et al., 2007). Ces objets viennent de corps parents différents, potentiellement formés à différents moments et à différents endroits du disque. Il est donc aussi important de comparer des chondrites de différents groupes, pour comprendre dans quelle mesure le processus de formation des couronnes à grains fins est un processus commun à l'ensemble des chondrites ou non. À l'inverse, les différences observées entre les couronnes à grains fins dans les différents groupes sont potentiellement reliées aux caractéristiques spécifiques à chaque groupe. Nous avons donc choisi de travailler sur les chondrites de Paris, de DOM 08006, de QUE 99177 et de Semarkona, car ce sont les chondrites les moins transformées sur leur corps parent et elles nous ont permis d'explorer ces similitudes de premier ordre, mais aussi leurs spécificités.

Les avancées méthodologiques résultant de notre travail en termes de représentativité spatiale, de quantification chimique et de minéralogie quantitative nous ont permis de mieux comprendre la nature et la genèse de ces assemblages sub-micrométriques. Nous avons pu mettre en évidence des caractéristiques bien distinctes entre la matrice et les couronnes à grains fins. Les couronnes à grains fins des chondrites que nous avons étudiées sont majoritairement constituées de silicates amorphes, qui présentent des micro-textures souvent différentes de celles qui sont observées dans la matrice, avec des régions sans nano-sulfures et avec nano-sulfures. Les couronnes sont plus compactes et ne contiennent pas de gros (> 5-10 μm) grains cristallins de silicates anhydres ou de sulfures. Nous avons aussi relevé la présence de marqueurs de processus thermiques dans les couronnes, tels que la croissance des sulfures, l'intercalation des domaines de silicates amorphes ou encore la présence d'un silicate amorphe lisse, riche en SiO, de composition homogène parfois associé avec des olivines riches en fer, marqueurs qui sont absents de la matrice. En comparaison, la matrice est plus poreuse, présente une population de grains plus grands et les phases d'altération y sont plus abondantes que dans les couronnes. Par ailleurs, des observations antérieures avaient mentionné des différences de porosité entre la matrice et les couronnes à grains fins, mais cela n'avait jamais été démontré de manière quantitative (Metzler et al., 1992; Brearley, 1993). La modélisation du fond continu dans nos cartes hyperspectrales nous a permis de quantifier ces variations de porosité, de comparer nos mesures à celles issues de manipulations expérimentales (Beitz et al., 2013) et de montrer qu'une évolution radiale de la porosité (delta $\sim 25\%$) dans la météorite de Paris était un argument en faveur d'une accrétion successive de particule du disque dans un environnement chaud à la surface des chondres.

Ces observations nous ont permis de proposer un scénario pour la mise en place des couronnes à grains fins. (1) L'omniprésence de silicates amorphes et l'abondance plus faible de phases d'altération dans les couronnes à grains fins, en comparaison avec la matrice, nous ont permis de conclure que ces couronnes n'étaient pas formées par circulation préférentielle de fluide à l'interface chondre/matrice et donc par l'altération différentielle du matériel au contact du chondre. (2) Bien qu'elles soient différentes, couronnes et matrice partagent des similarités en termes de composition des silicates amorphes, d'assemblages de phases et de taille de nano-sulfures. Elles doivent donc être formées initialement à partir d'un matériel assez proche, qui serait probablement la poussière dominante du disque protoplanétaire dans les régions concernées. (3) Les marqueurs de processus thermiques nous indiquent que cette poussière initiale a été transformée thermiquement et compactée dans les couronnes, mais pas dans la matrice. (4) Pour modifier la poussière qui constitue les couronnes à grains fins, mais pas la matrice, ce processus thermique doit être antérieur à l'accrétion du corps parent. Nous en avons conclu que les couronnes avaient été modifiées dans un contexte nébulaire avant d'être compactées à la surface des chondres. (5) La présence dans les matrices de gros grains de silicates cristallins ($> 5-10 \mu\text{m}$), que l'on ne retrouve pas dans les couronnes, nous indiquent que les chondres ont été partiellement fragmentés avant d'être mélangés avec de la poussière du disque contenant de la glace d'eau. Cette agglomération de chondres auréolés et de matrice formerait les premiers corps parents des météorites, conformément au scénario proposé par Metzler et al. (1992). (6) L'altération secondaire sur le corps parent agit en dernier lieu et modifie ces deux entités. La matrice plus poreuse et plus riche en eau est altérée plus efficacement.

Nos observations nous ont donc permis de reconstituer les premières étapes de la genèse de la matière primitive à l'origine des chondrites. Des différences existent cependant d'une chondrite à l'autre (degré de modification thermique des couronnes, extension et intensité de l'altération secondaire sur le corps parent, volume de matrice, épaisseur des couronnes, tailles des chondres, etc.) et ce scénario global doit être adapté au cas par cas. La météorite de Paris, par exemple, est la seule météorite qui contient des couronnes présentant une évolution radiale de la porosité, ainsi qu'une altération notable de la matrice en comparaison avec la couronne externe très poreuse et non altérée. Ces caractéristiques rendent compte des différences de processus primaires et secondaires qu'ont pu expérimenter les différentes chondrites.

Il est présumé que les couronnes ignées se sont formées par l'accrétion de poussière silicatée à la surface des chondres avant d'avoir été affecté par un second épisode thermique qui aurait modifié la matière à la surface du chondre parfois jusqu'à la fusion de celle-ci. La présence de marqueurs thermique dans les couronnes à grains fins des météorites 3.0 indique que les couronnes à grains fins et les couronnes ignées pourraient être formées par le même mécanisme, mais bien évidemment avec des intensités de chauffage différentes. Les couronnes à grains fins dans la météorite de DOM 08006 et de Semarkona représenteraient alors un matériel intermédiaire à ces deux types de couronnes. L'étude comparative des couronnes dans les différents groupes de chondrites nous donne accès à un large spectre de modifications de cette poussière primordiale, allant des couronnes n'ayant subi presque aucune transformation jusqu'à des couronnes ayant subi des épisodes de recristallisation ou de fusion.

Perspectives

Suites directes à donner à ce travail

La relation couronne/composant

Les couronnes à grains fins se situent à l'interface entre la matrice et les composants de haute température (inclusions réfractaires, grain de métal, chondres). Notre étude a porté plus particulièrement sur les couronnes à grains fins autour des chondres. Mais il serait très intéressant d'étudier les différences qu'il pourrait y avoir entre les couronnes à grains fins entourant les différents types de composants.

Dans le chapitre 5 de notre manuscrit, nous avons étudié les couronnes à grains fins autour de chondres de type I et de type II. Nous avons vu dans la météorite de DOM 08006 que la couronne autour du chondre de type II ne montrait que peu de différence avec la matrice adjacente. En comparaison, nous avons mis en évidence que le matériel constituant la couronne autour du chondre de type I avait été transformé à de plus hautes températures dans le disque. De façon similaire, dans la météorite de Semarkona, les chondres de type I et de type II présentaient de fortes similarités, mais seul le chondre de type I présentait une couronne interne avec des silicates anhydres et des sulfures de taille plus importante que dans la couronne externe. Ainsi, nos résultats n'excluent pas que des différences puissent exister entre les couronnes des chondres de type I et celles des chondres de type II, mais notre jeu de données n'est pas statistiquement représentatif. Ce sujet serait intéressant à étudier, car il est souvent admis que les chondres de type I et de type II ne se forment pas dans les mêmes conditions. Les chondres de type II se formeraient dans des conditions plus oxydantes que les types I, ce qui serait potentiellement relié à la pression partielle d'eau dans l'environnement de formation. Ceci qui laisse présumer que le processus thermique qui a modifié les couronnes ne s'est pas déroulé dans les mêmes conditions pour les deux types de chondres. Ceci serait en accord avec le fait que les compositions des couronnes ignées sont liées à celles des chondres qu'elles entourent : les chondres de type I ont des couronnes ignées qui sont pauvres en FeO, tandis que les chondres de type II présentent des couronnes riches en FeO ([Krot and Wasson, 1995](#)). Dans cette étude, ces auteurs ont aussi montré que les chondres de type I montraient des signes de fusion plus importante (surface des chondres résorbés, nodules de métal et de troilite plus arrondis, et un matériel à grains fins résiduel moins important) en comparaison des chondres de type II. Ces résultats pourraient donc être en accord avec nos observations et laissent présumer qu'une étude statistique, basée sur notre nouvelle méthodologie, de la composition et de la texture des couronnes associées avec ces deux types de chondres serait pertinente.

Nous n'avons pas étudié non plus les couronnes à grains fins entourant les inclusions réfractaires. Sachant que ces inclusions réfractaires se sont formées avant les chondres ([Bouvier and Wadhwa, 2010](#)), il est plausible que les couronnes à grains fins autour de ces inclusions soient différentes de celles retrouvées autour des chondres. Néanmoins on peut aussi supposer que ces inclusions étaient déjà présentes dans l'environnement de formation des chondres et qu'elles ont accréte de la poussière thermiquement modifiée à leur surface. Des travaux ont notamment proposé que les agrégats amiboïdes à olivines pouvaient être recyclés pour former les chondres dans les chondrites CV indiquant que ces inclusions devaient être présentes dans l'environnement de formation des chondres ([Marrocchi et al., 2019](#)).

Les implications sur les réservoirs et l'eau dans le système solaire

Bien que matrices et couronnes n'ont pas été soumises aux mêmes processus, elles partagent des similarités en termes de minéralogie et de distribution en taille des nanophases, similarités qui témoignent d'une origine commune. La composition chimique des amorphes est proche entre les couronnes et la matrice adjacente dans une chondrite donnée, mais diffère entre les différentes chondrites. Un autre argument en faveur de cette origine commune est la quantité d'eau présente dans les amorphes. Ces résultats très récents et novateurs demandent à être approfondis et ils n'ont pas été discutés dans les chapitres 4 et 5 du présent manuscrit. Ils semblent néanmoins confirmer que la quantité d'eau dans les amorphes est similaire entre ceux qui sont localisés dans la matrice et ceux des couronnes. Cette quantité est cependant différente d'une chondrite à l'autre (Figure 6.1). Par ailleurs, cette quantité d'eau est corrélée avec la quantité de soufre dans ces amorphes.

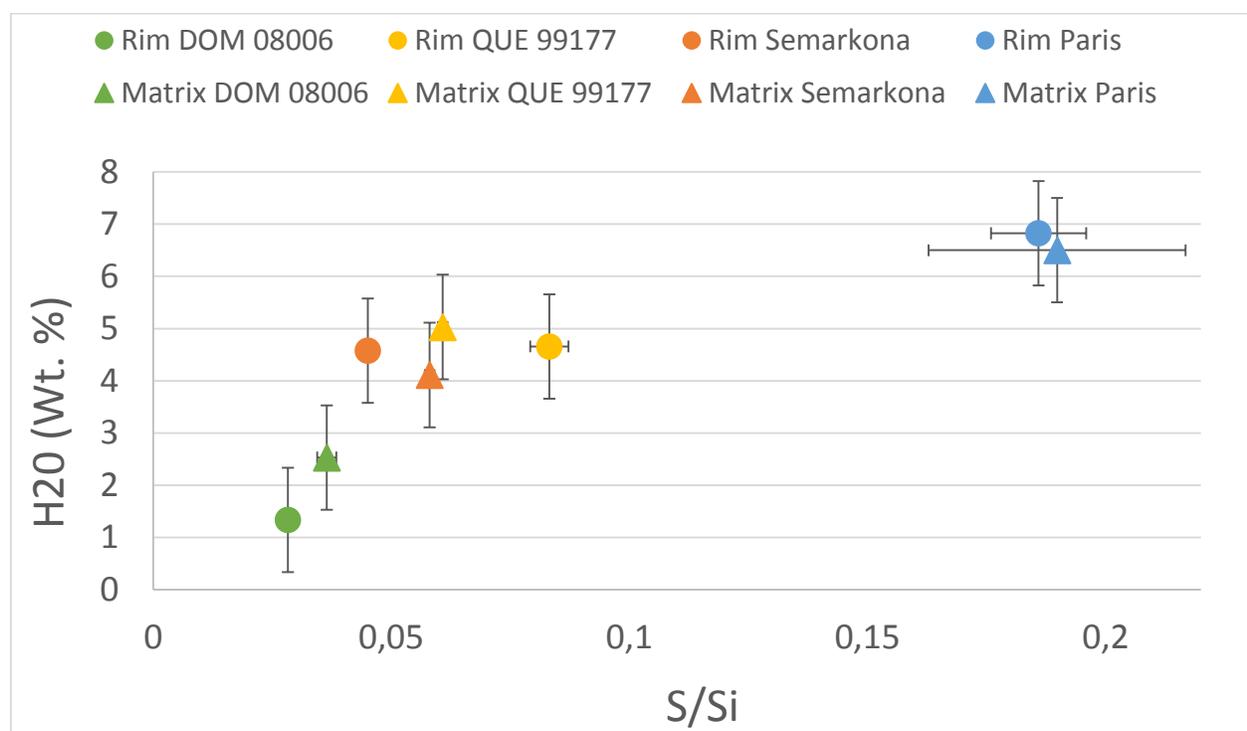


Figure 6.1: Corrélation entre l'abondance de l'eau et la quantité de soufre dans les silicates amorphes des différentes chondrites.

Collectivement ces résultats pourraient indiquer que les couronnes à grains fins et la matrice d'une même chondrite proviennent d'un réservoir commun et qu'ils ont dû être accrétés ensemble assez rapidement pour ne pas être mélangés avec d'autres réservoirs. Ce schéma pourrait expliquer pourquoi nous n'avons pas trouvé de différence de signature D/H pour ces deux entités (*analyses en cours avec L. Piani*). Malgré tout, Piani et al (2018) ont observés deux signatures distinctes, une interprétation possible serait que cette signature double soit portée d'un côté par l'eau déjà présente dans les silicates amorphes au moment de leur formation et d'autre part par les grains de glace accrétée avec la matrice, à l'origine de l'altération secondaire plus intense dans la matrice de Paris.

Une autre interprétation possible serait que l'abondance de l'eau dans les silicates amorphes soit acquise a posteriori par altération aqueuse sur le corps parent. Ce scénario expliquerait pourquoi les silicates amorphes de la matrice et des couronnes présentent des quantités d'eau similaires. Néanmoins, la microstructure à l'échelle MET de la couronne externe du chondre de type 1 étudié dans la météorite de Paris (chapitre 4) est très préservée. La préservation d'une microstructure aussi sensible à l'altération ne semble pas cohérente avec une hydratation généralisée résultant d'un épisode d'altération sur le corps parent. De plus, l'abondance et la taille des nano-sulfures dans cette même couronne externe ne semblent pas non plus être en adéquation avec son enrichissement en soufre (Figure 6.1), ce qui suggère que cet enrichissement en soufre est primordial et non acquis lors de l'altération. Ces observations semblent plutôt en accord avec le fait que le silicate amorphe de Paris était riche en eau et en soufre au moment de sa formation.

Poursuivre nos investigations sur la composition et les quantités d'eau dans les amorphes couplé aux signatures isotopiques est donc nécessaire et nous permettrait peut-être d'apporter des réponses sur ces questions de réservoirs. Ces études pourraient aussi apporter des éléments de réponse à d'autres problématiques comme l'origine des silicates amorphes, la complémentarité, les scénarios d'accrétion des premiers astéroïdes ou tout simplement à celle de la présence d'eau dans le système solaire interne tel qu'en témoignent les planètes telluriques [e.g. (Anders, 1964; Wood, 1985; Bland et al., 2005; Hezel and Palme, 2010; Jacquet et al., 2012; Zanda et al., 2012); (Desch and Connolly Jr, 2002; Ciesla et al., 2003; Cuzzi, 2004; Johansen et al., 2015a) et (Drake, 2005; Alexander, 2017)].

Les mesures EELS dans DOM 08006

Les silicates amorphes dans les différents groupes de chondrites montrent un rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ élevé (60-80 %) interprété comme résultant de l'hydratation (Le Guillou et al., 2015). Le silicate amorphe de DOM 08006 est très peu hydraté (entre 0 à 3 %), aussi bien dans les couronnes que dans la matrice. Cette météorite pourrait donc présenter un degré d'oxydation plus faible que les autres chondrites analysées jusqu'alors. Des mesures EELS pourraient être réalisées au seuil du fer pour déterminer son état de valence dans les silicates amorphes de cette chondrite.

Élargissement des thématiques de recherches

La matière organique dans les couronnes à grains fins

La matrice et les couronnes à grains fins contiennent également de la matière organique qui n'a pas été analysée au cours de ce travail. Les précurseurs de cette matière organique sont hérités du milieu interstellaire, puis transformés à divers degrés dans le disque protosolaire et dans les astéroïdes. La matière organique est généralement analysée soit en séparant la fraction insoluble après dissolution de la roche, soit en travaillant sur l'association de cette matière organique avec les phases environnantes par différentes méthodes in situ (STXM, micro-spectrométrie Raman, SIMS, NANO-SIMS, TEM-EELS). Différents travaux ont révélé que cette matière organique est elle aussi sensible aux processus hydrothermaux et au métamorphisme (Herd et al., 2011; Le Guillou et al., 2014; Howard et al., 2014; Bonal et al., 2016; Vinogradoff et al., 2017; Changela et al., 2018; Quirico et al., 2018). Lors de processus thermique, l'organisation structurale des macromolécules organiques est modifiée. Les chaînes aliphatiques peu résistantes sont hydrolysées ou cyclisées diminuant ainsi les rapports CH_2/CH_3 . Les couronnes à grains fins ont été thermiquement modifiées avant leur association avec la matrice qui a donc été préservée de cet épisode de plus haute température (mais pas de l'altération secondaire sur les corps

parents). Bien que cet épisode thermique soit vraisemblablement bref et se produise à des températures relativement basses, l'étude comparative de la matière organique pourrait révéler des différences dans la structure de ces macromolécules. Pour explorer cette question, il conviendrait de caractériser précisément la matière organique dans la matrice et dans les couronnes, et ceci pour un ensemble de chondrites, de groupes pétrologiques distincts et ayant connu avant l'accrétion des épisodes thermiques d'intensité variée.

Implications sur les modèles astrophysiques d'accrétion

L'accrétion des premiers astéroïdes (1 à 1 000 km) est une des étapes cruciales pour comprendre la formation des planètes. Cette question fondamentale est complexe, qu'elle soit abordée du point de vue de l'astrophysique ou de celui des météorites. Les travaux astrophysiques montrent que la fixation des particules du disque (quelques microns), par forces électrostatiques (Van der Waals), interactions chimiques et collage mécanique, permet l'accrétion de corps millimétriques (Chokshi et al., 1993; Dominik and Tielens, 1997). Pour des corps supérieurs à 15-60 cm (les « Pebbles »), c'est le mécanisme de « streaming instably » qui permet de concentrer aérodynamiquement ces particules et favorise l'agglomération de corps supérieur à 100 km. Néanmoins, ces modèles ne parviennent pas à expliquer comment les premières roches du système solaire ont pu grossir au-delà du centimètre (pour arriver à cette taille critique des « pebbles »), car aucun des mécanismes connus à l'heure actuelle ne semble pouvoir jouer le rôle moteur de l'accrétion dans cette gamme de taille. L'étude des météorites pourrait néanmoins apporter des éléments de réponse à cette question. En effet, dans les chondrites, des objets centimétriques sont observés, ce sont les chondres et les agglomérats de chondres. Il a été proposé que, les chondres pouvaient joué un rôle fondamental dans le franchissement de cette barrière et dans la formation des premiers astéroïdes (Morbidelli et al., 2012; Johansen et al., 2015a). Les couronnes à grains fins se sont vraisemblablement accrétées peu de temps après la formation des chondres et leur fixation a pu être facilitée par une température supérieure à celle moyenne du gaz (Beitz et al., 2013). Il serait intéressant d'explorer si la présence d'une couronne autour des chondres aurait pu faciliter l'accrétion d'autres poussières (à l'origine de la matrice) par fixation mécanique de la poussière. Il serait également pertinent de proposer de nouvelles expériences dans la continuité des travaux de (Beitz et al., 2013), afin de contraindre les paramètres fondamentaux des modélisations astrophysiques, comme le taux d'accrétion, la dépendance en température et l'épaisseur maximale de poussière qu'il est possible d'accréter en surface d'un chondre dans des conditions de températures supérieures à la température moyenne du disque.

Bibliographie

- Abreu N. M. and Brearley A. J. (2010)** Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1146–1171. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670370900708X>.
- Abreu N. M. (2016)** Why is it so difficult to classify Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites? – Implications from TEM observations of matrices for the sequences of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **194**, 91–122. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.031>.
- Akai J. (1988)** Incompletely transformed serpentine-type phyllosilicates in the matrix of Antarctic CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1593–1599.
- Alexander C. M. O. D., Barber D. J. and Hutchison R. (1989)** The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3045–3057.
- Alexander C. M. O. D., Grossman J. N., Ebel D. S. and Ciesla F. J. (2008)** The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science (80-.)*. **320**, 1617–1619.
- Alexander C. M. O. D., Howard K. T., Bowden R. and Fogel M. L. (2013)** The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 244–260. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.019>.
- Alexander C. M. O. D., Cody G. D., Kebukawa Y., Bowden R., Fogel M. L., Kilcoyne A. L. D., Nittler L. R. and Herd C. D. K. (2014)** Elemental, isotopic, and structural changes in Tagish Lake insoluble organic matter produced by parent body processes. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 503–525.
- Alexander C. M. O. D. (2017)** The origin of inner Solar System water. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **375**, 20150384. Available at: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2015.0384>.
- Alexander C. M. O. D., Greenwood R. C., Bowden R., Gibson J. M., Howard K. T. and Franchi I. A. (2018)** A mutli-technique search for the most primitive CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **221**, 406–420. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703717302442>.
- Anders E. (1964)** Origin, age, and composition of meteorites. *Space Sci. Rev.* **3**, 583–714.
- Barber D. J. (1981)** Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 945–970.
- Beitz E., Blum J., Mathieu R., Pack A. and Hezel D. C. (2011)** Experimental investigation of the nebular formation of chondrule rims and the formation of chondrite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **116**, 41–51. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670371200275X>.
- Beitz E., Blum J., Mathieu R., Pack A. and Hezel D. C. (2013)** Experimental investigation of the nebular formation of chondrule rims and the formation of chondrite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **116**, 41–51.
- Berlin J., Jones R. H. and Brearley A. J. (2011)** Fe-Mn systematics of type IIA chondrules in unequilibrated CO, CR, and ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 513–533.

- Bernatowicz T. J., Cowsik R., Gibbons P. C., Lodders K., Fegley B., Amari S. and Lewis R. S. (1996)** Constraints on stellar grain formation from presolar graphite in the Murchison meteorite. *Astrophys. J.* **472**, 760.
- Bischoff A. (2001)** Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planet. Space Sci.* **49**, 769–776.
- Bland P. A., Alard O., Benedix G. K., Kearsley A. T., Menzies O. N., Watt L. E. and Rogers N. W. (2005)** Volatile fractionation in the early solar system and chondrule/matrix complementarity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 13755–13760.
- Bland P. A., Howard L. E., Prior D. J., Wheeler J., Hough R. M. and Dyl K. A. (2011)** Earliest rock fabric formed in the Solar System preserved in a chondrule rim. *Nat. Geosci.* **4**, 244.
- Bockelée-Morvan D., Gautier D., Hersant F., Huré J.-M. and Robert F. (2002)** Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astron. Astrophys.* **384**, 1107–1118. Available at: <https://www.aanda.org/articles/aa/full/2002/12/aa1967/aa1967.right.html>.
- Van Boekel R., Min M., Leinert C., Waters L., Richichi A., Chesneau O., Dominik C., Jaffe W., Dutrey A., Graser U. and others (2004)** The building blocks of planets within the ‘terrestrial’ region of protoplanetary disks. *Nature* **432**, 479.
- Bonal L., Quirico E., Flandinet L. and Montagnac G. (2016)** Thermal history of type 3 chondrites from the Antarctic meteorite collection determined by Raman spectroscopy of their polyaromatic carbonaceous matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 312–337. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703716303477>.
- Borovička J. and Kalenda P. (2003)** The Morávka meteorite fall: 4. Meteoroid dynamics and fragmentation in the atmosphere. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1023–1043.
- Boss A. P. and Ciesla F. J. (2014)** The solar nebula. *Planets, Asteroids, Comets Sol. Syst.*, 37–53.
- Bouvier A. and Wadhwa M. (2010)** The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nat. Geosci.* **3**, 637.
- Bradley J. P., Brownlee D. E. and Veblen D. R. (1983)** Pyroxene whiskers and platelets in interplanetary dust: evidence of vapour phase growth. *Nature* **301**, 473.
- Bradley J. P. (1994)** Nanometer-scale mineralogy and petrography of fine-grained aggregates in anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2123–2134.
- Brearley A. J. and Geiger T. (1991)** Mineralogical and chemical studies bearing on the origin of accretionary rims in the Murchison CM2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics* **26**, 323.
- Brearley A. J. (1993)** Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307: Origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1521–1550.
- Brearley A. J. and Prinz M. (1996)** Dark inclusions in the Allende meteorite: New insights from transmission electron microscopy. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Brearley A. J. (1999)** Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the Allende meteorite. *Science (80-)*. **285**, 1380–1382.

- Brearley A. J. and Hutcheon I. D. (2002)** Carbonates in the Y791198 CM2 chondrite: zoning and Mn-Cr systematics. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **37**, A23.
- Brearley A. J. (2006)** The Action of Water. *Meteorites Early Sol. Syst. II*, 584–624.
- De Broglie L. (1924)** Recherches sur la théorie des quanta. Migration-université en cours d'affectation.
- Brown P. D. and Charnley S. B. (1990)** Chemical models of interstellar gas-grain processes. I-Modelling and the effect of accretion on gas abundances and mantle composition in dense clouds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **244**, 432–443.
- Browning L. B., McSween Jr H. Y. and Zolensky M. E. (1996)** Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621–2633.
- Burton A. S., Elsilá J. E., Callahan M. P., Martin M. G., Glavin D. P., Johnson N. M. and Dworkin J. P. (2012)** A propensity for n- ω -amino acids in thermally altered Antarctic meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 374–386.
- Buseck P. R. and Hua X. (1993)** Matrices of carbonaceous chondrite meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 255–305.
- Changela H. G., Le Guillou C., Bernard S. and Brearley A. J. (2018)** Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-type) chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 1006–1029.
- Chesley S. R., Ostro S. J., Vokrouhlický D., Čapek D., Giorgini J. D., Nolan M. C., Margot J.-L., Hine A. A., Benner L. A. M. and Chamberlin A. B. (2003)** Direct detection of the Yarkovsky effect by radar ranging to asteroid 6489 Golevka. *Science (80-.)*. **302**, 1739–1742.
- Chizmadia L. J. and Brearley A. J. (2008)** Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 {CM}2 carbonaceous chondrite: {TEM} observations and comparison to {ALHA}81002. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 602–625.
- Chokshi A., Tielens A. and Hollenbach D. (1993)** Dust coagulation. *Astrophys. J.* **407**, 806–819.
- Ciesla F. J. and Hood L. L. (2002)** The nebular shock wave model for chondrule formation: Shock processing in a particle–gas suspension. *Icarus* **158**, 281–293.
- Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A. and Hood L. L. (2003)** A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science (80-.)*. **299**, 549–552.
- Ciesla F. J. and Cuzzi J. N. (2006)** The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus* **181**, 178–204.
- Clayton R. N., Grossman L. and Mayeda T. K. (1973)** A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science (80-.)*. **182**, 485–488.
- Clayton R. N. and 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., Goswami J. N. and Olsen E. J. (1991)** Oxygen isotope studies of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2317–2337.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1996)** Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1999–2017.

- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999)** Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Cuvillier P., Leroux H., Jacob D. and Hirel P. (2015)** Fe-Mg interdiffusion profiles in rimmed forsterite grains in the Allende matrix: time--temperature constraints for the parent body metamorphism. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 1529–1545.
- Cuzzi J. N., Hogan R. C., Paque J. M. and Dobrovolskis A. R. (2001)** Size-selective Concentration of Chondrules and Other Small Particles in Protoplanetary Nebula Turbulence. *Astrophys. J.* **546**, 496–508.
- Cuzzi J. N. (2004)** Blowing in the wind: III. Accretion of dust rims by chondrule-sized particles in a turbulent protoplanetary nebula. *Icarus* **168**, 484–497.
- Cyr K. E., Sears W. D. and Lunine J. I. (1998)** Distribution and evolution of water ice in the solar nebula: Implications for solar system body formation. *Icarus* **135**, 537–548.
- Davidson J., Nittler L. R., Alexander C. M. O. D. and Stroud R. M. (2014)** Petrography of very primitive CO₃ chondrites: Dominion Range 08006, Miller Range 07687, and four others. In *Lunar and Planetary Science Conference* p. 1384.
- Davidson J., Alexander C. M. O. D., Stroud R. M., Busemann H. and Nittler L. R. (2019)** Mineralogy and petrology of Dominion Range 08006: A very primitive CO₃ carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.032>.
- Davisson C. and Germer L. H. (1927)** Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.* **30**, 705.
- Davoisne C., Djouadi Z., Leroux H., d’Hendecourt L., Jones A. and Deboffle D. (2006)** The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astron. Astrophys.* **448**, L1--L4.
- Desch S. J. and Connolly Jr H. C. (2002)** A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: Application to the cooling rates of chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 183–207.
- Desch S. J., Morris M. A., Connolly Jr H. C. and Boss A. P. (2012)** The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1139–1156.
- Dobrica E. (2010)** Micrométéorites concordia: des neiges antartiques aux glaces cométaires. Paris 11.
- Dobrica E., Engrand C., Leroux H., Rouzaud J.-N. and Duprat J. (2012)** Transmission electron microscopy of CONCORDIA ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs): mineralogical properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* **76**, 68–82.
- Dobrica E. and Brearley A. J. (2016)** Microchondrules in two unequilibrated ordinary chondrites: Evidence for formation by splattering from chondrules during stochastic collisions in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 884–905.
- Dobrica E., Nuth J. A., Rietmeijer F. and Brearley A. J. (2018)** Fayalite Formation During Hydrothermal Experiments: Constraints on Early Fluid-Assisted Hydration Processes on Asteroids. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Dominik C. and Tielens A. (1997)** The physics of dust coagulation and the structure of dust aggregates in space. *Astrophys. J.* **480**, 647.

- Drake M. J. (2005)** Origin of water in the terrestrial planets. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 519–527.
- Drouin D., Couture A. R., Joly D., Tastet X., Aimez V. and Gauvin R. (2007)** CASINO V2. 42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning* **29**, 92–101. Available at: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>.
- DuFresne E. R. and Anders E. (1962)** On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1085–1114.
- Ebel D. S. and Grossman L. (2000)** Condensation in dust-enriched systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 339–366.
- Ehrenfreund P. and Charnley S. B. (2000)** Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38**, 427–483.
- Engrand C. and Maurette M. (1998)** Carbonaceous micrometeorites from Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 565–580.
- Fedkin A. V and Grossman L. (2006)** The fayalite content of chondritic olivine: Obstacle to understanding the condensation of rocky material. *Meteorites early Sol. Syst. II*, 279–294.
- Fedkin A. V, Grossman L., Ciesla F. J. and Simon S. B. (2012)** Mineralogical and isotopic constraints on chondrule formation from shock wave thermal histories. *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 81–116.
- Floss C. and Stadermann F. J. (2009)** High abundances of circumstellar and interstellar C-anomalous phases in the primitive CR3 chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Astrophys. J.* **697**, 1242.
- Genge M. J., Engrand C., Gounelle M. and Taylor S. (2008)** The classification of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 497–515.
- Gonzalez J.-F., Laibe G., Maddison S. T., Pinte C. and Ménard F. (2015)** The accumulation and trapping of grains at planet gaps: effects of grain growth and fragmentation. *Planet. Space Sci.* **116**, 48–56.
- Gounelle M. and Meibom A. (2008)** The origin of short-lived radionuclides and the astrophysical environment of solar system formation. *Astrophys. J.* **680**, 781.
- Greshake A. (1997)** The primitive matrix components of the unique carbonaceous chondrite Acfer 094: A {TEM} study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 437–452.
- Grimm R. E. and McSween Jr H. Y. (1989)** Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* **82**, 244–280.
- Grossman J. N., Rubin A. E., Nagahara H. and King E. A. (1988)** Properties of chondrules. *Meteorites early Sol. Syst.*, 619–659.
- Grossman J. N. and Brearley A. J. (2005)** The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 87–122.
- Grossman L. and Clark Jr S. P. (1973)** High-temperature condensates in chondrites and the environment in which they formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 635–649.
- Grossman L., Beckett J. R., Fedkin A. V, Simon S. B. and Ciesla F. J. (2008)** Redox conditions in the solar nebula: Observational, experimental, and theoretical constraints. *Rev. Mineral. Geochemistry* **68**, 93–140.

- Le Guillou C., Remusat L., Bernard S. and Brearley A. J. (2011)** Redistribution and evolution of organics during aqueous alteration: NanoSIMS-STXM-TEM analyses of FIB sections from Renazzo, Murchison and Orgueil. In *Lunar Planet Sci Conf* p. 1996.
- Le Guillou C. and Brearley A. (2014)** Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine {CR}3.0 chondrite {MET} 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 344–367.
- Le Guillou C., Bernard S., Brearley A. J. and Remusat L. (2014)** Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 368–392. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>.
- Le Guillou C., Changela G. H. and Brearley A. J. (2015)** Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices: Implications for alteration conditions and H₂ degassing of asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **420**, 162–173. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X1500117X>.
- Le Guillou C., Leroux H., Zanetta P. M., Brearley A. J., De La Pena F. and Marinova M. (2018)** Water Content in Amorphous Silicates of Chondrite Matrices Determined by Advanced TEM Analysis---And Scanning Transmission X-Ray Microscopy. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Haenecour P., Floss C., Zega T. J., Croat T. K., Wang A., Jolliff B. L. and Carpenter P. (2018)** Presolar silicates in the matrix and fine-grained rims around chondrules in primitive CO_{3.0} chondrites: Evidence for pre-accretionary aqueous alteration of the rims in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **221**, 379–405.
- Hanna R. D. and Ketcham R. A. (2018)** Evidence for accretion of fine-grained rims in a turbulent nebula for {CM} Murchison. *Earth Planet. Sci. Lett.* **481**, 201–211.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2000)** Iron-rich aureoles in the CM carbonaceous chondrites Murray, Murchison, and Allan Hills 81002: Evidence for in situ aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1291–1308.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001)** Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700005524>.
- Harju Ellen R., Rubin A. E., Ahn I., Choi B.-G., Ziegler K. and Wasson J. T. (2014)** Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 267–292. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703714003160>.
- Harju Ellen R., Rubin A. E., Ahn I., Choi B. G., Ziegler K. and Wasson J. T. (2014)** Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 267–292. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.048>.
- Harker D. E. and Desch S. J. (2002)** Annealing of silicate dust by nebular shocks at 10 AU. *Astrophys. J. Lett.* **565**, L109.
- Herd C. D. K., Blinova A., Simkus D. N., Huang Y., Tarozo R., Alexander C. M. O. D., Gyngard F., Nittler L. R., Cody G. D., Fogel M. L. and Others (2011)** Origin and evolution of prebiotic organic matter as inferred from the Tagish Lake meteorite. *Science (80-.)*. **332**, 1304–1307.
- Hewins R. H. (1997)** CHONDRULES. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **25**, 61–83.

- Hewins R. H., Connolly H. C., Lofgren Jr G. E. and Libourel G. (2005)** Experimental constraints on chondrule formation. In *Chondrites and the protoplanetary disk* p. 286.
- 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. and others (2014)** The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* **124**, 190–222.
- Hezel D. C. and Palme H. (2010)** The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 85–93.
- Horan M. F., Smoliar M. I. and Walker R. J. (1998)** 182W and 187Re-187Os systematics of iron meteorites: Chronology for melting, differentiation, and crystallization in asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 545–554.
- Housley R. M. and Cirlin E. H. (1983)** On the alteration of Allende chondrules and the formation of matrix. In *Chondrules and their Origins* pp. 145–161.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2009)** Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576–4589.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2010)** Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5084–5097.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2011)** Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2735–2751.
- Howard K. T., Alexander C. M. O. D., Schrader D. L. and Dyl K. A. (2014)** Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **149**, 206–222. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.025>.
- Hua X., Adam J., Palme H. and El Goresy A. (1988)** Fayalite-rich rims, veins, and halos around and in forsteritic olivines in CAIs and chondrules in carbonaceous chondrites: Types, compositional profiles and constraints of their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1389–1408.
- Hua X., Wang J. and BUSECK P. R. (2002)** Fine-grained rims in the Allan Hills 81002 and Lewis Cliff 90500 CM2 meteorites: Their origin and modification. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 229–244.
- Huss G. R., Hutcheon I. D. and Wasserburg G. J. (1997)** Isotopic systematics of presolar silicon carbide from the Orgueil (CI) chondrite: Implications for solar system formation and stellar nucleosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5117–5148. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703797002998>.
- Huss G. R., Meshik A. P., Smith J. B. and Hohenberg C. M. (2003)** Presolar diamond, silicon carbide, and graphite in carbonaceous chondrites: Implications for thermal processing in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4823–4848.
- Huss G. R., Alexander C. M. O. D., Palme H., Bland P. A. and Wasson J. T. (2005)** Genetic relationships between chondrules, fine-grained rims, and interchondrule matrix. In *Chondrites and the protoplanetary disk* p. 701.

- Hutchison R., Alexander C. M. O. D. and Others (1987)** The Semarkona meteorite: First recorded occurrence of smectite in an ordinary chondrite, and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1875–1882.
- Imai H. and Yurimoto H. (2003)** Oxygen isotopic distribution in an amoeboid olivine aggregate from the Allende CV chondrite: Primary and secondary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 765–772.
- Jacquet E., Gounelle M. and Fromang S. (2012)** On the aerodynamic redistribution of chondrite components in protoplanetary disks. *Icarus* **220**, 162–173.
- Jäger C., Mutschke H., Begemann B., Dorschner J. and Henning T. (1994)** Steps toward interstellar silicate mineralogy. 1: Laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition. *Astron. Astrophys.* **292**, 641–655.
- Jäger C., Molster F. J., Dorschner J., Henning T., Mutschke H. and Waters L. (1998)** Steps toward interstellar silicate mineralogy. IV. The crystalline revolution. *Astron. Astrophys.* **339**, 904–916.
- Jarosewich E. (1990)** Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323–337.
- Jarosewich E. (2006)** Chemical analyses of meteorites at the Smithsonian Institution: An update. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1381–1382.
- Jilly-Rehak C. E., Huss G. R., Nagashima K. and Schrader D. L. (2018)** Low-temperature aqueous alteration on the CR chondrite parent body: Implications from in situ oxygen-isotope analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **222**, 230–252.
- Johansen A., Jacquet E., Cuzzi J. N., Morbidelli A. and Gounelle M. (2015a)** New paradigms for asteroid formation. *Asteroids IV*, 471–491.
- Johansen A., Mac Low M.-M., Lacerda P. and Bizzarro M. (2015b)** Growth of asteroids, planetary embryos, and Kuiper belt objects by chondrule accretion. *Sci. Adv.* **1**, e1500109.
- Keller L. P. (1998)** A transmission electron microscope study of iron-nickel carbides in the matrix of the Semarkona unequilibrated ordinary chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 913–919.
- Keller L. P. and Messenger S. (2009)** Equilibrated aggregates in cometary IDPs: Insights into the crystallization process in protoplanetary disks. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Keller L. P., Nakamura-Messenger K., Messenger S. and Walker R. M. (2009)** Amorphous silicates in primitive meteoritic materials: Acfer 094 and IDPs.
- Keller L. P. and Messenger S. (2011)** On the origins of GEMS grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5336–5365.
- Kerridge J. F. and Bunch T. E. (1979)** Aqueous activity on asteroids-Evidence from carbonaceous meteorites. *Asteroids*, 745–764.
- Kita N. T., Nagahara H., Togashi S. and Morishita Y. (2000)** A short duration of chondrule formation in the solar nebula: Evidence from ²⁶Al in Semarkona ferromagnesian chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3913–3922.

- Kojima T. and Tomeoka K. (1996)** Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body: Microtextures of a dark inclusion from Allende. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2651–2666.
- Kramers H. A. (1923)** XCIII. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 836–871.
- Krot A. N. and Wasson J. T. (1995)** Igneous rims on low-FeO and high-FeO chondrules in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4951–4966.
- Krot Alexander N., Zolensky M. E., Wasson J. T., Scott E. R. D., Keil K. and Ohsumi K. (1997)** Carbide-magnetite assemblages in type-3 ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 219–237.
- Krot Alexander N, Scott E. R. D. and Zolensky M. E. (1997)** Origin of fayalitic olivine rims and lath-shaped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 31–49.
- Krot A. N., Petaev M. I., Zolensky M. E., Keil K., Scott E. R. D. and Nakamura K. (1998a)** Secondary calcium-iron-rich minerals in the Bali-like and Allende-like oxidized CV3 chondrites and Allende dark inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 623–645.
- Krot A. N., Petaev M. I., Scott E. R. D., Choi B.-G., Zolensky M. E. and Keil K. (1998b)** Progressive alteration in CV3 chondrites: More evidence for asteroidal alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1065–1085.
- Krot A. N., Petaev M. I. and Bland P. A. (2004)** Multiple formation mechanisms of ferrous olivine in CV carbonaceous chondrites during fluid-assisted metamorphism. *Antarct. Meteor. Res.* **17**, 153.
- Krot A. N., Scott E. R. D. and Reipurth B. (2005a)** Chondrites and the protoplanetary disk. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*
- Krot A. N., Hutcheon I. D., Brearley A. J., Pravdivtseva O. V., Petaev M. I. and Hohenberg C. M. (2005b)** *Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites.*,
- Krot A. N., Keil K., Scott E. R. D., Goodrich C. A. and Weisberg M. K. (2007)** Treatise on Geochemistry 1.
- Krot A. N., Keil K., Scott E. R. D., Goodrich C. A. and Weisberg M. K. (2014)** Classification of meteorites and their genetic relationships. *Meteorites Cosmochem. Process.*, 1–63.
- Kvenvolden K., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnampuruma C., Kaplan I. R. and Moore C. (1970)** Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **228**, 923.
- de la Peña F., Prestat E., Fauske V. T., Burdet P., Jokubauskas P., Nord M., Ostasevicius T., MacArthur K. E., Sarahan M., Johnstone D. N., Taillon J., Lähnemann J., Migunov V., Eljarrat A., Caron J., Aarholt T., Mazzucco S., Walls M., Slater T., Winkler F., Quinn-Dls, Martineau B., Donval G., McLeod R., Høglund E. R., Alxneit I., Lundeby D., Henninen T., Zagonel L. F. and Garmannslund A. (2019)** hyperspy/hyperspy: HyperSpy v1.5.2. Available at: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3396791>.
- Laibe G., Gonzalez J.-F., Fouchet L. and Maddison S. T. (2008)** SPH simulations of grain growth in protoplanetary disks. *Astron. Astrophys.* **487**, 265–270.
- Lanari P., Vidal O., De Andrade V., Dubacq B., Lewin E., Grosch E. G. and Schwartz S. (2014)** XMapTools: A MATLAB-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Comput. Geosci.* **62**, 227–240.

- Larson R. B. (2003)** The physics of star formation. *Reports Prog. Phys.* **66**, 1651.
- Lauretta D. S., Hua X. and Buseck P. R. (2000)** Mineralogy of fine-grained rims in the ALH 81002 CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3263–3273.
- Lee M. R. and Greenwood R. C. (1994)** Alteration of calcium-and aluminium-rich inclusions in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite. *Meteoritics* **29**, 780–790.
- Lee M. R., Lindgren P. and 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.
- Leitner J., Vollmer C., Floss C., Zipfel J. and Hoppe P. (2016)** Ancient stardust in fine-grained chondrule dust rims from carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **434**, 117–128. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.11.028>.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B. and 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**, 247–265.
- Libourel G., Krot A. N. and Tissandier L. (2006)** Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 232–240.
- Liffman K. (2000)** Chondrule Fine-Grained Mantle Formation by Hypervelocity Impact of Chondrules with a Dusty Gas. *Icarus* **143**, 106–125.
- Lifshin E. and Gauvin R. (2001)** Minimizing errors in electron microprobe analysis. *Microsc. Microanal.* **7**, 168–177.
- Lodders K. and Palme H. (2009)** Solar system elemental abundances in 2009. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **72**, 5154.
- Lugmair G. W. and Shukolyukov A. (2001)** The Leonard Award Address: Presented 2000 August 30, Chicago, Illinois, USA: Early solar system events and timescales. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 1017–1026.
- MacPherson G. J., Hashimoto A. and Grossman L. (1985)** Accretionary rims on inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2267–2279.
- Mann C. R., Boley A. C. and Morris M. A. (2016)** Planetary embryo bow shocks as a mechanism for chondrule formation. *Astrophys. J.* **818**, 103.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014)** The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1232–1249.
- Marrocchi Y. and Chaussidon M. (2015)** A systematic for oxygen isotopic variation in meteoritic chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.* **430**, 308–315.
- Marrocchi Y., Euverte R., Villeneuve J., Batanova V., Welsch B., Ferrière L. and Jacquet E. (2019)** Formation of CV chondrules by recycling of amoeboid olivine aggregate-like precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **247**, 121–141.
- Mathieu R., Libourel G., Deloule E., Tissandier L., Rapin C. and Podor R. (2011)** Na₂O solubility in CaO–MgO–SiO₂ melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 608–628.
- McCoy T. J., Mittlefehldt D. W. and Wilson L. (2006)** Asteroid differentiation. *Meteorites early Sol. Syst. II*.

- McKee C. F. and Ostriker E. C. (2007)** Theory of star formation. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **45**, 565–687.
- McSween Jr H. Y. and Richardson S. M. (1977)** The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1145–1161.
- McSween Jr H. Y. (1979)** Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1761–1770.
- Metzler K., Bischoff A. and Stöffler D. (1992)** Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2873–2897.
- Monnereau M., Toplis M. J., Baratoux D. and Guignard J. (2013)** Thermal history of the H-chondrite parent body: Implications for metamorphic grade and accretionary time-scales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **119**, 302–321.
- Morbidelli A., Lunine J. I., O'Brien D. P., Raymond S. N. and Walsh K. J. (2012)** Building terrestrial planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 251–275.
- Morbidelli A., Bitsch B., Crida A., Gounelle M., Guillot T., Jacobson S., Johansen A., Lambrechts M. and Lega E. (2016)** Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus* **267**, 368–376.
- Morfill G. E., Durisen R. H. and Turner G. W. (1998)** An Accretion Rim Constraint on Chondrule Formation Theories. *Icarus* **134**, 180–184.
- Mulvey T. (1962)** Origins and historical development of the electron microscope. *Br. J. Appl. Phys.* **13**, 197.
- Murakami T. and Ikeda Y. (1994)** Petrology and mineralogy of the Yamato-86751 CV3 chondrite. *Meteoritics* **29**, 397–409.
- Mysen B. O. and Kushiro I. (1988)** Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula; experimental data in the system MgO-SiO₂-H₂ to 1.0 X10⁻⁹ bar and 1870 degrees C with variable oxygen fugacity. *Am. Mineral.* **73**, 1–19.
- Nagahara H., Kushiro I., Mysen B. O. and Meri H. (1988)** Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. *Nature* **331**, 516.
- Nagahara H., Kushiro I. and Mysen B. O. (1994)** Evaporation of olivine: Low pressure phase relations of the olivine system and its implication for the origin of chondritic components in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1951–1963.
- Nakamura-Messenger K., Clemett S. J., Messenger S. and Keller L. P. (2011)** Experimental aqueous alteration of cometary dust. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 843–856.
- Nelson V. E. and Rubin A. E. (2002)** Size-frequency distributions of chondrules and chondrule fragments in LL3 chondrites: Implications for parent-body fragmentation of chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1361–1376.
- Newbury D. E. and Ritchie N. W. M. (2014)** Rigorous quantitative elemental microanalysis by scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectrometry (SEM/EDS) with spectrum processing by NIST DTSA-II. In *Scanning Microscopies 2014* p. 92360H.

- Nguyen A. N., Nittler L. R., Stadermann F. J., Stroud R. M. and Alexander C. M. O. D. (2010)** Coordinated analyses of presolar grains in the Allan Hills 77307 and Queen Elizabeth Range 99177 meteorites. *Astrophys. J.* **719**, 166.
- Nittler L. R., Alexander C. M. O. D., Davidson J., Riebe M. E. I., Stroud R. M. and Wang J. (2018)** High abundances of presolar grains and ¹⁵N-rich organic matter in CO₃. 0 chondrite dominion range 08006. *Geochim. Cosmochim. Acta* **226**, 107–131.
- Norris T. L., Gancarz A. J., Rokop D. J. and Thomas K. W. (1983)** Half-life of ²⁶Al. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **88**.
- Nozawa J., Tsukamoto K., Kobatake H., Yamada J., Satoh H., Nagashima K., Miura H. and Kimura Y. (2009)** AFM study on surface nanotopography of matrix olivines in Allende carbonaceous chondrite. *Icarus* **204**, 681–686.
- Nuth III J. A., Brearley A. J. and Scott E. R. D. (2005)** Microcrystals and amorphous material in comets and primitive meteorites: Keys to understanding processes in the early solar system. In *Chondrites and the protoplanetary disk* p. 675.
- Nuth III J. A. and Johnson N. M. (2006)** Crystalline silicates in comets: How did they form? *Icarus* **180**, 243–250.
- Nuth III J. A., Charnley S. B. and Johnson N. M. (2006)** Chemical Processes in the Interstellar Medium : Source of the Gas and Dust in the Primitive Solar Nebula. *Meteorites Early Sol. Syst. II*, 147–167.
- Olinger C. T., Maurette M., Walker R. M. and Hohenberg C. M. (1990)** Neon measurements of individual Greenland sediment particles: Proof of an extraterrestrial origin and comparison with EDX and morphological analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **100**, 77–93.
- Ormel C. W., Cuzzi J. N. and Tielens A. (2008)** Co-accretion of chondrules and dust in the solar nebula. *Astrophys. J.* **679**, 1588.
- Orthous-Daunay F.-R. (2011)** Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées. Université de Grenoble.
- Orthous-Daunay F.-R., Quirico E., Beck P., Brissaud O., Dartois E., Pino T. and Schmitt B. (2013)** Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus* **223**, 534–543. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019103513000109>.
- Palme H. and Fegley Jr B. (1990)** High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.* **101**, 180–195.
- Palmer E. E. and Lauretta D. S. (2011)** Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 1587–1607.
- Peck J. A. and Wood J. A. (1987)** The origin of ferrous zoning in Allende chondrule olivines. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1503–1510.
- Perez A. M., Desch S. J., Schrader D. L. and Till C. B. (2018)** An Experimental Investigation of the Planetary Embryo Bow Shock Model as a Chondrule Formation Mechanism. In *Lunar and Planetary Science Conference*

- Piani L., Robert F. and Remusat L. (2015)** Micron-scale D/H heterogeneity in chondrite matrices: A signature of the pristine solar system water? *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 154–164.
- Piani L., Yurimoto H. and Remusat L. (2018)** A dual origin for water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites. *Nat. Astron.* **2**, 317–323. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-018-0413-4>.
- Pignatale F. C., Charnoz S., Chaussidon M. and Jacquet E. (2018)** Making the Planetary Material Diversity during the Early Assembling of the Solar System. *Astrophys. J. Lett.* **867**, L23.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F. and Gounelle M. (2017)** Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in {CM} chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **209**, 106–122.
- Pizzarello S., Cooper G. W. and Flynn G. J. (2006)** The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites early Sol. Syst. II* **1**, 625–651.
- Quirico E., Orthous-Daunay F.-R., Beck P., Bonal L., Brunetto R., Dartois E., Pino T., Montagnac G., Rouzaud J.-N., Engrand C. and Duprat J. (2014)** Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: New clues, new questions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **136**, 80–99. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703714001902>.
- Quirico E., Bonal L., Beck P., Alexander C. M. O. D., Yabuta H., Nakamura T., Nakato A., Flandinet L., Montagnac G., Schmitt-Kopplin P. and Herd C. D. K. (2018)** Prevalence and nature of heating processes in CM and C2-ungrouped chondrites as revealed by insoluble organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **241**, 17–37. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703718304733>.
- Radomsky P. M. and Hewins R. H. (1990)** Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3475–3490.
- Rasmussen M. G., Evans B. W. and Kuehner S. M. (1998)** Low-temperature fayalite, greenalite, and minnesotaite from the Overlook gold deposit, Washington; phase relations in the system FeO-SiO₂-H₂O. *Can. Mineral.* **36**, 147–162.
- Remusat L., Guan Y., Wang Y. and Eiler J. M. (2010)** Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula. *Astrophys. J.* **713**, 1048.
- Rietmeijer F. J. M., Nuth III J. A. and Nelson R. N. (2004)** Laboratory hydration of condensed magnesiosilica smokes with implications for hydrated silicates in IDPs and comets. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 723–746.
- Ritchie N. W. M. (2009)** Spectrum Simulation in DTSA-II. *Microsc. Microanal.* **15**, 454–468.
- Rubin A. E. and Wasson J. T. (1987)** Chondrules, matrix and coarse-grained chondrule rims in the Allende meteorite: Origin, interrelationships and possible precursor components. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1923–1937.
- Rubin A. E. (1996)** 18: Multiple Heating of Chondrules. *Chondrules protoplanetary Disk*, 173.
- Rubin A. E. (1997)** Mineralogy of meteorite groups. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 231–247.
- Rubin A. E., Trigo-Rodriguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007)** Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.

- Russell S. S., Connolly Jr H. C. and Krot A. N. (2018)** *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes.*, Cambridge University Press.
- Sanders I. S. and Taylor G. J. (2005)** Implications of ²⁶Al in nebular dust: Formation of chondrules by disruption of molten planetesimals. In *Chondrites and the protoplanetary disk* p. 915.
- Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A., Sellgren K., Tapia M. and Pendleton Y. (1991)** The interstellar CH stretching band near 3.4 microns-Constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.* **371**, 607–620.
- Sargent B. A., Forrest W. J., Tayrien C., McClure M. K., Watson D. M., Sloan G. C., Li A., Manoj P., Bohac C. J., Furlan E. and others (2009)** Dust processing and grain growth in protoplanetary disks in the Taurus-Auriga star-forming region. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **182**, 477.
- Schrader D. L. and Davidson J. (2017)** CM and CO chondrites: A common parent body or asteroidal neighbors? Insights from chondrule silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **214**, 157–171.
- Schrader D. L., Fu R. R., Desch S. J. and Davidson J. (2018)** The background temperature of the protoplanetary disk within the first four million years of the Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* **504**, 30–37. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X18305697>.
- Scott E. R. D., Barber D. J., Alexander C. M. O. D., Hutchinson R. and Peck J. A. (1988)** Primitive material surviving in chondrites-Matrix. *Meteorites early Sol. Syst.*, 718–745.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2003)** Chondrites and their components. *Treatise on geochemistry* **1**, 711.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2014)** *Treatise on Geochemistry*, ed. AM Davis.
- Sears D. W. G., Benoit P. H. and Jie L. (1993)** Two chondrule groups each with distinctive rims in Murchison recognized by cathodoluminescence. *Meteoritics* **28**, 669–675.
- Sephton M. A. (2002)** Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Nat. Prod. Rep.* **19**, 292–311.
- Sewell D. A., Love G. and Scott V. D. (1985)** Universal correction procedure for electron-probe microanalysis. II. The absorption correction. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **18**, 1245.
- Sewell D. A., Love G. and Scott V. D. (1985)** Universal correction procedure for electron-probe microanalysis. I. Measurement of X-ray depth distributions in solids. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **18**, 1233–1243.
- Simon J. I., Cuzzi J. N., McCain K. A., Cato M. J., Christoffersen P. A., Fisher K. R., Srinivasan P., Tait A. W., Olson D. M. and Scargle J. D. (2018)** Particle size distributions in chondritic meteorites: Evidence for pre-planetesimal histories. *Earth Planet. Sci. Lett.* **494**, 69–82. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X18302243>.
- Simon J. I., Cuzzi J. N., McCain K. A., Cato M. J., Christoffersen P. A., Fisher K. R., Srinivasan P., Tait A. W., Olson D. M. and Scargle J. D. (2018)** Particle size distributions in chondritic meteorites: Evidence for pre-planetesimal histories. *Earth Planet. Sci. Lett.* **494**, 69–82. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.021>.
- Smyth J. R. (1974)** Experimental study on the polymorphism of enstatite. *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* **59**, 345–352.
- Soulié C. (2014)** Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins.

- Stintzing H. (1929)** Method and equipment for the automatic detection, measurement and counting of individual particles of any kind, shape and size.'. *Ger. Pat. DRP 485*.
- Takayama A. and Tomeoka K. (2012)** Fine-grained rims surrounding chondrules in the Tagish Lake carbonaceous chondrite: Verification of their formation through parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **98**, 1–18. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.015>.
- Taylor G. J., Okada A., Scott E. R. D., Rubin A. E., Huss G. R. and Keil K. (1981)** The occurrence and implications of carbide-magnetite assemblages in unequilibrated ordinary chondrites. In *Lunar and Planetary Science Conference* pp. 1076–1078.
- Thomson G. P. and Reid A. (1927)** Diffraction of cathode rays by a thin film. *Nature* **119**, 890.
- Tielens A., Waters L., Molster F. J. and Justtanont K. (1998)** Circumstellar silicate mineralogy. In *Astrophysics and space science* Springer. pp. 415–426.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985)** Indicators of aqueous alteration in {CM} carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Tomeoka K. and Tanimura I. (2000)** Phyllosilicate-rich chondrule rims in the vigarano cv3 chondrite: evidence for parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1971–1988.
- Tomeoka K. and Ohnishi I. (2014)** Olivine-rich rims surrounding chondrules in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite: Further evidence for parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **137**, 18–34.
- Toppani A., Libourel G., Engrand C. and Maurette M. (2001)** Experimental simulation of atmospheric entry of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 1377–1396.
- Toppani A. and Libourel G. (2003)** Factors controlling compositions of cosmic spinels: Application to atmospheric entry conditions of meteoritic materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4621–4638.
- Trigo-Rodriguez J. M., Rubin A. E. and Wasson J. T. (2006)** Non-nebular origin of dark mantles around chondrules and inclusions in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1271–1290.
- Urey H. C. and Craig H. (1953)** The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 36–82.
- Vacher L. (2018)** Hydratation et évolution isotopique précoce des astéroïdes carbonés: approches expérimentale et isotopique. Université de Lorraine.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Verdier-Paoletti M. J., Villeneuve J. and Gounelle M. (2016)** Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar protoplanetary disk. *Astrophys. J. Lett.* **827**, L1.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Villeneuve J., Verdier-Paoletti M. J. and Gounelle M. (2018)** Collisional and alteration history of the CM parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **239**, 213–234.
- Varela M. E., Zinner E., Kurat G., CHU H.-T. and Hoppe P. (2012)** New insights into the formation of fayalitic olivine from Allende dark inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 832–852.

- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2015)** Replacement of olivine by serpentine in the Queen Alexandra Range 93005 carbonaceous chondrite (CM2): Reactant–product compositional relations, and isovolumetric constraints on reaction stoichiometry and elemental mobility during aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **148**, 402–425. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703714006152>.
- Verdier-Paoletti M. J., Nittler L. R. and Wang J. (2019)** First Detection of Presolar Grains in Paris, the Most Preserved CM Chondrite. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Vernazza P., Marsset M., Beck P., Binzel R. P., Birlan M., Brunetto R., Demeo F. E., Djouadi Z., Dumas C., Merouane S. and others (2015)** Interplanetary dust particles as samples of icy asteroids. *Astrophys. J.* **806**, 204.
- Vinogradoff V., Guillou C. Le, Bernard S., Binet L., Cartigny P., Brearley A. J. and Remusat L. (2017)** Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in {CM} chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **212**, 234–252.
- Warren P. H. (2011)** Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **311**, 93–100. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.08.047>.
- Wasson J. T. (2008)** Evaporation of nebular fines during chondrule formation. *Icarus* **195**, 895–907.
- Watanabe M. and Williams D. B. (2006)** The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new $\delta\delta$ -factor methods. *J. Microsc.* **221**, 89–109.
- Weinbruch S., Palme H., Müller W. F. and El Goresy A. (1990)** FeO-rich rims and veins in Allende forsterite: Evidence for high temperature condensation at oxidizing conditions. *Meteoritics* **25**, 115–125.
- Weinbruch S., Zinner E. K., El Goresy A., Steele I. M. and Palme H. (1993)** Oxygen isotopic composition of individual olivine grains from the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2649–2661.
- Weisberg M. K. and Prinz M. (1998)** Fayalitic olivine in CV3 chondrite matrix and dark inclusions: A nebular origin. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1087–1099.
- Weisberg M. K., McCoy T. J. and Krot A. N. (2006)** Systematics and evaluation of meteorite classification. *Meteorites early Sol. Syst. II*.
- Williams D. B. and Carter C. B. (1996)** The transmission electron microscope. In *Transmission electron microscopy* Springer. pp. 3–17.
- Wilson L., Keil K., Browning L. B., Krot A. N. and Bourcier W. (1999)** Early aqueous alteration, explosive disruption, and reprocessing of asteroids. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 541–557.
- Wood J. A. (1985)** Meteoritic constraints on processes in the solar nebula. In *Protostars and planets II* pp. 687–702.
- Xiang C., Carballido A., Hanna R. D., Matthews L. S. and Hyde T. W. (2019)** The initial structure of chondrule dust rims I: Electrically neutral grains. *Icarus* **321**, 99–111.
- Young E. D., Ash R. D., England P. and Rumble D. (1999)** Fluid flow in chondritic parent bodies: Deciphering the compositions of planetesimals. *Science (80-.)*. **286**, 1331–1335.

- Yu Y. and Hewins R. H. (1998)** Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 159–172.
- Zanda B., Bourot-Denise M., Perron C. and Hewins R. H. (1994)** Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites. *Science (80-.)*. **265**, 1846–1849.
- Zanda B., Humayun M. and Hewins R. H. (2012)** Chemical composition of matrix and chondrules in carbonaceous chondrites: Implications for disk transport. In *Lunar and Planetary Science Conference*
- Zanda B., Lewin E. and Humayun M. (2018)** The chondritic assemblage. In *Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes* Cambridge University Press. pp. 122–150.
- Zanetta P. M., Le Guillou C., Leroux H., Zanda B., Hewins R. H., Lewin E. and Pont S. (2019)** Modal abundance, density and chemistry of micrometer-sized assemblages by advanced electron microscopy: Application to chondrites. *Chem. Geol.* **514**, 27–41. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.025>.
- Zega T. J. and Buseck P. R. (2003)** Fine-grained-rim mineralogy of the Cold Bokkeveld CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1711–1721.
- Zinner E. K. (2003)** Presolar grains. *Treatise on Geochemistry* **1**, 711.
- Zolensky M., Barrett R. and Browning L. (1993)** Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3123–3148.
- Zolensky M. E., Bourcier W. L. and Gooding J. L. (1989)** Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411–425.
- Zolotov M. Y., Mironenko M. V and Shock E. L. (2006)** Thermodynamic constraints on fayalite formation on parent bodies of chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1775–1796.
- Zolotov M. Y. (2012)** Aqueous fluid composition in CI chondritic materials: chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus* **220**, 713–729.

Table des illustrations

Figure 1.1 : Les grands nuages de la nébuleuse Carina que la densité importante de matière rend opaque dans certains domaines de longueur d'onde, révélant la prédominance de grains submicrométriques. Crédit : Image Hubble: NASA, ESA, N. Smith (University of California, Berkeley), and The Hubble Heritage Team (STScI/AURA); Credit for CTIO Image: N. Smith (University of California, Berkeley) and NOAO/AURA/NSF.....	24
Figure 1.2 : Disque protoplanétaire en rotation autour de l'étoile HL Tau. Crédit : ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array).	26
Figure 1.3 : Schéma représentant les environnements thermiques du disque comparé aux observations spectrales du télescope du MIDI (Van Boekel et al., 2004; Sargent et al., 2009).	27
Figure 1.4 : classification des principaux groupes de météorites. La principale distinction se situe entre les météorites différenciées et non différenciées. Crédit : Adi Bischoff, (Bischoff, 2001).	29
Figure 1.5 : schéma montrant la distinction entre les chondrites et les météorites différenciés. La partie gauche de la figure illustre une météorite n'ayant pas été modifiée texturalement et chimiquement, tandis que la partie droite illustre la migration de liquide de densité et d'affinité chimique différente dans un corps massif. Crédit : Les cahiers du Règne Minéral, 2013, 3.	30
Figure 1.6 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) de la météorite de Paris. Les différents composants sont indiqués. À gauche les composants de haute température qui forment les plus gros grains sont indiqués par des flèches rouges. À droite, la matrice à grains fins.	32
Figure 1.7 : Table représentant le type pétrographique des groupes de chondrites et les températures approximatives des modifications secondaires associées. Adapté de (Sephton, 2002).	34
Figure 1.8 : Schéma représentant différentes sources de chaleur pouvant transformer les astéroïdes primitifs. a) Fonte des grains de glace suite à la désintégration de l' Al^{26} . b) Impact entre deux corps. Crédit : Lionel Vacher (Vacher et al., 2018).	35
Figure 1.9 : Figure extraite de (Velbel et al., 2015) montrant le remplacement pseudomorphique par une réaction de dissolution-précipitation à l'interface chondre de type I / matrice. Le cristal est peu à peu remplacé par de la serpentine.	37
Figure 1.10 : Figure extraite de (Zolotov, 2012) montrant l'effet de la température sur les domaines de stabilité des phases secondaires pouvant être produites à partir d'un fluide en équilibre avec un analogue d'une chondrite CI. ..	38
Figure 1.11 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) d'une zone de matrice présentant à quelques microns d'écart une zone homogène sombre sans nanosulfures montrant une texture de feuillets « entrecroisés » et zone plus fraîche avec de nombreux nanosulfures et une plus grande porosité. Image issue de la météorite NWA12563	41
Figure 1.12 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) d'un carbonate précipité dans la matrice de Paris. Les sulfates ayant précipité en dernier sont retrouvés sur le pourtour du minéral. Ce grain est aussi associé à des sulfures.	42
Figure 1.13 : Image de microscopie en transmission (HAADF) de la matrice de la chondrite NWA 12563. Des phyllosilicates bien cristallisés sont juxtaposés à des silicates amorphes plus poreux et associés à des nano-sulfures.	43
Figure 1.14 : À gauche, comparaison de la composition chimique d'Orgueil mesuré en chimie par voie humide à la composition de la photosphère solaire. Ces deux objets ont la même composition aux éléments volatils près. À droite, Fractionnement chimique observé pour les différents groupes de chondrites en comparaison de la composition chondritique. Crédit : Les cahiers du Règne Minéral, 2013, 3. Et (Lodders and Palme, 2009).	45
Figure 1.15 : Figure extraite de (Hezel and Palme, 2010). Les rapports Mg/Si de la matrice des chondrites sont inférieurs au rapport solaire, tandis que ceux des chondres sont supérieurs. La roche totale donne un rapport solaire.	46
Figure 1.16 : Image en microscopie électronique à balayage (BSE) du contact d'un chondre avec la matrice dans la météorite de Paris. Les deux composants sont séparés par une couronne à grains fins (FGR).	47

Figure 1.17 : Schéma représentant deux scénarios proposés pour la formation des couronnes à grains fins. À gauche l'accrétion nébulaire sur la surface du chondre. À droite l'altération du chondre dont la couronne serait le produit secondaire. Crédit : (Hanna and Ketcham, 2018).....	49
Figure 1.18 : Valeurs obtenues pour la météorite d'Orgueil à la microsonde. La valeur moyenne est indiquée par un triangle bleu. Celle-ci est comparée à la valeur chondritique en rouge (Zanda et al., 2018).	50
Figure 1.19 : Figure représentant le faible volume prélevé pour la préparation d'un échantillon MET. La technique employée dans ce cas est la préparation FIB.	52
Figure 1.20 : Image HAADF (STEM) de la matrice d'une chondrite 3.0, ici DOM 08006. Ces matrices sont caractérisées par une forte abondance de silicates amorphes dans lequel sont dispersés des grains de métal, des oxydes ou des sulfures de fer nanométriques.	59
Figure 1.21 : Abondance en grains présolaires dans les quatre météorites sélectionnées. La figure est extraite et modifiée depuis (Haenecour et al., 2018). Les données pour Paris ont été superposées (Verdier-Paoletti et al., 2019). À gauche, les abondances de grains présentant des anomalies-C sont normalisées à Orgueil (Huss et al., 1997). À droite les abondances des grains présentant des anomalies-O (silicates et oxydes) sont données en ppm. L'abondance des oxydes est faible (<10 ppm), les anomalies en O sont donc majoritairement représentées par les silicates présolaires, sensibles à l'altération.	60
Figure 1.22 : À droite, récapitulatif de la localisation des quatre échantillons primitifs sélectionnés pour cette étude dans le diagramme de (Grossman and Brearley, 2005; Schrader and Davidson, 2017). Les météorites les moins métamorphiques sont situés en bas à droite du graphique.	61
Figure 1.23 : Paramètres des spectres Raman obtenus dans des météorites de type 2 et de type 3. À gauche, les types 3 montrent une corrélation claire en fonction de leur degré de métamorphisme. À gauche les types 2 et les types 3 sont découplés. Paris et QUE 99177 sont au début de la corrélation des météorites de « type 2 » (Quirico et al., 2014; Bonal et al., 2016).	61
Figure 2.1 : Illustration du critère de Rayleigh. En haut la tâche d'Airy montre que deux objets trop rapprochés peuvent être confondus en un seul si la longueur d'onde est plus grande que leur distance de séparation. En bas illustration du problème de la longueur d'onde : lorsque la distance entre les objets α est inférieure à la longueur d'onde ϑ les deux signaux se superposent.	65
Figure 2.2 : Schéma de la constitution d'un microscope électronique à balayage.....	66
Figure 2.3 : Schéma d'un détecteur SDD. Crédit : SDD explained Oxford.....	70
Figure 2.4 : Le schéma de gauche illustre la formation d'un trou électronique dans une couche interne d'un atome, suivi d'une cascade d'électrons en provenance des couches périphériques et de l'émission d'un photon X. L'illustration de droite montre les possibilités de désexcitation, chacune étant associée à l'émission d'un rayon X caractéristique. En bas, la vue schématique des niveaux d'énergies discrets pour le cas d'un atome isolé.....	68
Figure 2.5 : Spectre des émissions X obtenu par dispersion d'énergie sur un échantillon d'olivine avec un faisceau incident de 15 keV.....	69
Figure 2.6 : Schéma illustrant l'obtention d'une carte élémentaire à partir de l'intégration du pic du Mg puis du Fe et Ca pour la visualisation des phases présentes.	71
Figure 2.7 : illustration schématique d'un détecteur WDS à la microsonde. Crédit : modifié depuis Cameca.....	72
Figure 2.8 : Schéma de la distribution des émissions X en fonction de la profondeur massique (pz). La forme simplifiée obtenue par le modèle de Love & Scott est superposée à une courbe plus réaliste (D A Sewell et al., 1985).	73
Figure 2.9 : Schéma représentant la distance d'absorption dans l'échantillon et l'angle solide de collection du détecteur.....	74
Figure 2.10 : À gauche ; schéma représentant la profondeur de provenance des différents rayonnements quantifiés. À droite ; Modélisation Monte-Carlo montrant les distributions aléatoires des électrons dans une cible de quartz (densité 2.62 g/cm ³).....	75
Figure 2.11 : Schéma simplifié d'un microscope électronique en transmission. Les deux modes imagerie et diffraction sont illustrés par les plans conjugués utilisés. Ici le trajet des électrons présenté correspond à un mode image.	77
Figure 2.12 : À gauche ; schéma représentant les différents détecteurs utilisés en mode STEM. Crédit : William & Carter 2009. À droite ; image haute résolution en HAADF d'une lamelle de TiO ₂ est incluse dans une magnétite (météorite	

<i>martienne NWA7533). La différence de numéro atomique moyen et structural permet de différencier les deux composants. Crédit : Maya Marinova</i>	78
<i>Figure 2.13 : Simulation Monte-Carlo illustrant la faible diffusion des électrons dans le volume analysé d'un quartz ($\rho=2.62 \text{ g/cm}^3$) au MET.</i>	79
<i>Figure 2.14 : Illustration du phénomène d'ombrage au MET-EDX.</i>	79
<i>Figure 2.15 : Schéma de la détermination des k-facteurs au MET. Les différentes épaisseurs permettent d'extrapoler le k-facteur à une épaisseur nul afin de s'affranchir des problématiques de nombre d'ionisation.</i>	80
<i>Figure 2.16 : Traitement matriciel des cartes élémentaires obtenues en EDX. Les cartes sont affichées en champs de composition où chaque point correspond à un pixel. La sélection d'un cluster permet de travailler sur un autre champ de composition et d'afficher la localisation de ces pixels.</i>	82
<i>Figure 2.17 : Illustration des environnements de travail matlab et python.</i>	83
<i>Figure 2.18 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une sonde ionique. Les différentes parties de l'instrument sont indiquées par des numéros.</i>	85
<i>Figure 2.19 : Schéma de fonctionnement d'un microscope FTIR en mode réflexion. Crédit : modifié depuis la thèse de Orthous-Daunay (Orthous-Daunay, 2011).</i>	86
<i>Figure 3.1 : En haut, simulation Monte-Carlo de la diffusion des électrons dans un phyllosilicate en utilisant le logiciel Casino (Drouin et al., 2007). À plus faible tension, le volume échantillonné diminue. En bas les spectres correspondants. À plus basse tension, les pics de hautes énergies ($>3 \text{ keV}$) ne sont plus émis.</i>	93
<i>Figure 3.2 : Abondance des silicates amorphes/phyllosilicates comparés à l'abondance des silicates anhydres dans les différentes chondrites utilisée dans l'article. En fonction du degré d'altération, les abondances de phases vont évoluer.</i>	133
<i>Figure 3.3 : Distribution de la taille des grains de silicate anhydre dans la matrice préservé de Paris. Une rupture de pente autour de $5 \mu\text{m}$ est visible.</i>	134
<i>Figure 3.4 : (a) Ici seuls les pyroxènes et les olivines sont affichés, mais toutes les tailles de grains sont considérées. (b) Cartographie des silicates anhydres (olivine et pyroxène) après une sélection en taille [$0.5 - 4 \mu\text{m}$]. Une fois cette sélection appliquée, il est possible d'analyser cette population indépendamment. Les analyses illustrées sont : (c) la composition moyenne de chaque grain est superposée au champ de composition Mg-Si. Chaque point est coloré en fonction de sa taille. (d) Distribution en taille pour les deux familles de minéraux. Les distributions sont assez similaires, mais les petits pyroxènes ($<1\mu\text{m}$) sont plus fréquents que les olivines (de même taille). En moyenne les grains d'olivines sont plus grands que les pyroxènes.</i>	135
<i>Figure 4.1 : FGRs surrounding different high temperature components. The orange line underlines the contact with the components and the dashed white line represents the interface with the matrix.</i>	148
<i>Figure 4.2 : (a) BSE image of two layered FGR of a pristine type I chondrule. The chondrule exhibits large metal grains with thin oxidized edges. (b) BSE Image of a FGR in the more altered lithology of the Paris chondrite. The interface between the internal and external rim is not visible in this lithology. The orange squares correspond to the localization of EDX maps shown below.</i>	150
<i>Figure 4.3 : Phase map of two nearby rimmed type I chondrules. The delimitations between external rims and matrix and between internal and external rims, clearly visible in BSE images, are underlined with dashed white lines.</i>	151
<i>Figure 4.4 : Modal abundances of alteration phases in matrix and rim portions. The matrix is always enriched in these phases compared to the rims. The abundances of 3 phases map were averaged.</i>	152
<i>Figure 4.5: (a) Size distribution of anhydrous silicates. The diagram superimposes data obtained from EDX chemical maps (small grains) and from a BSE montage (for the larger grains). The two sets of data share a range of grains sizes (brown part). The number of grains analyzed is 9380 for the blue part and 76000 for the orange part, the surface probed are $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ and 1 cm^2 respectively. (b) Grain size distribution of anhydrous silicates in the external rim, internal rim and matrix. The dashed line represents the threshold in size applied on the figure 4.5 c and d. Largest grains ($>4 \mu\text{m}$) are principally located in the matrix (orange bars). (c) Phase map showing the spatial distribution of the grains with sizes smaller than to $4 \mu\text{m}$. The limits of the regions are underlined with white lines and the color bar represents the grains size between 1 and $4 \mu\text{m}$. (d) Modal abundances of anhydrous silicates (mostly Mg-rich olivine</i>	

and pyroxene) after the 4 μm size thresholding (averaged on the 3 phases maps). The external rim exhibits significantly higher abundances..... 153

Figure 4.6 :Density map constructed using the ACADEMY method. Only the finest-grained part of the matrix is shown (mix of amorphous material/phyllsilicates with nano-inclusions). The external rim exhibits an apparent lower density while the bulk average compositions are similar in the matrix and in both rim portions. In the bottom part, lines of the image are vertically summed to give the average profile and the mean value. 154

Figure 4.7 : Porosity distribution in rims deduced from density measurements. (a) Porosity estimation measured around a chondrule of Paris. (b) micro-CT measurement from (Beitz et al., 2013) of the accreted dust onto a heated chondrule analog. The two plots show the evolution of the porosity as a function of radial distance to the chondrule. 154

Figure 4.8 : Normalized averaged compositions of matrix and rims as a function of the 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data are normalized to Si and normalized to Cl composition according to (Lodders and Palme, 2009). (a) Average of all maps in the least altered lithology. (b) Single map quantification from the more altered areas. 155

Figure 4.9 : (a) SEM-BSE image of the rimmed chondrule selected for the TEM study. The white line shows the limits of the external rim. The location of the extracted FIB sections is indicated. (b, c, d) HAADF-STEM low magnification view of sections extracted in the matrix and the two portions of the rim. The FIB 1 is sampled in the darkest areas of the matrix based on the SEM-BSE image, FIB 2 was extracted in the external rim and the FIB 3 in the internal rim. 156

Figure 4.10 :STEM-HAADF images of the microstructure of the matrix, the external and the internal rim. (a) Matrix: Fibrous phyllosilicates areas next to amorphous silicates domains associated with nano-sulfides. (b) Matrix: Coarse-grained tochilinite surrounded by rolled up nanometric sheets of cronstedtite intermingled with tochilinite. (c) External rim: the area is almost entirely made of individual domains of amorphous silicates bearing nano-sulfides, separated by an important porosity. (d) External rim: the same amorphous material associated with nano-sulfides than in the Fig. 4.10. c is visible. The orange arrows points to rare indications of alteration of the pyroxene grains. (e) Internal rim: sulfides-rich domains of amorphous silicates associated surrounded by a homogeneous, texturally continuous and sulfides-poor amorphous silicate. (f) Internal rim: compact sulfide-poor and sulfide-rich domains showing low porosity. A few small metal grains are present. The green arrows indicate Fe-enriched surfaces. The red and blue rectangles represent the area that have been quantified by EDX (supplementary material 8). The abbreviations are: Fo = forsterite, ol=olivine with Fe-content between 5- 10 %, Nano-cro = nano-crystalline cronstedtite, AmS+Fe-sulf = amorphous silicates associated with nano-sulfides, Toc = tochilinite, TCI = tochilinite-cronstedtite intergrowth, Fe-sulfides= Fe-rich sulfides (i.e. troilite or pyrrhotite), Pent= Pentlandite, Pyrox= pyroxene..... 158

Figure 4.11 : HAADF images of the contact between the chondrule (on the left) and the internal rim (Sample 4). .. 159

Figure 4.12 : Phase map on the external rim fib section obtained by MLLS fitting. The resolution is 50 nanometers/pixels. The number of counts is between 1000 and 3000 counts per pixel. Principal phases are indicated by colors. 159

Figure 4.13 : Volume distribution of the sulfides associated with amorphous silicates. A small peak is visible in the larger size side of the plot. 160

Figure 4.14 : Fe-Si+Al-Mg ternary diagrams showing the composition field of the amorphous silicates in the matrix, the external rim and the internal rim. Colorbar indicates the number of points in the neighborhood (point density). This type of ternary diagram is obtained by using the triplot module of XmapTools (Lanari et al., 2014). The chondritic composition (orgueil (Lodders and Palme, 2009)) is indicated by a red triangle. The different lines represent diverse solid solutions. From the bottom to the top : olivine, serpentine, pyroxene, saponite. 160

Figure 4.15 : Schematic representation of a possible scenario explaining the features found in the Paris chondrite. In this scenario the FGRs are formed in a nebular environment through the accretion of incoming grains that are not associated with ice grains, unlike the matrix, which contains a significant amount of ice. The differential alteration is explained by this difference of abundance..... 166

Figure 4.16 : Exemple des paramètres morphologique qu'il est possible d'obtenir à partir de l'imagerie quantitative 178

Figure 4.17 : Analyse morphologique des silicates anhydres présents dans les trois régions (i.e. matrice, couronne externe et couronne interne). Ces analyses sont basées sur des images BSE (accompagné d'analyse EDX) de haute résolution (25 nm/pixel) avec un nombre de pixels plus important (4096*3328) dans le but de mieux distinguer et quantifier la forme de chaque grain inférieur à 4 µm. Les paramètres physiques explorés sont : la circularité, la rondeur, la solidité et le rapport des axes principaux de chaque grain..... 179

Figure 4.18 : Nombre de coups du pic ($K\alpha$) dur Fer dans les silicates anhydres inférieur à 4 µm en fonction de la localisation matrice/couronne. À gauche, carte de la localisation des grains. La « colorbar » indique le nombre de coups des cartes EDX. La majorité des grains présente un nombre de coups constant en Fer (~40 coups). Certains des grains les plus fins montrent un léger enrichissement en Fer. Cet enrichissement est attribué à un artefact de mesure liée au mélange de phases sous le faisceau, car les silicates amorphes sont riches en fer. À droite, histogramme du nombre de pixels en fonction du nombre de coups en Fer présent dans les grains. Les populations se recouvrent largement..... 180

Figure 4.19 : Exemple du modèle utilisé pour un pixel donné. En vert le fond continu polynomial et en bleu le modèle final. Deux gaussienne de différentes amplitudes ont été utilisées à : 3599 et 3400 cm^{-1} en raison de la multiplicité des bandes liées aux liaisons OH. 183

Figure 4.20 : Cartographie de la profondeur de bande des OH obtenue par le modèle ajusté aux données brutes. La couronne autour du chondre montre en général une profondeur de bande plus faible (en valeur absolue) que la matrice. 183

Figure 4.21 : Exemple de localisations de point de sonde ionique obtenues à Nancy avec Laurette Piani dans un échantillon de Paris non enrobé..... 185

Figure 4.22 : Graphique du C/H en fonction du D/H dans le matériel à grains fins de la météorite de Paris. Nos valeurs peu reproductibles ne montrent pas de différence entre matrice et couronne. Les valeurs de D/H extrapolées sont identiques à celle obtenue dans les échantillons pressés dans l'indium (1.10^{-4}) visible sur la figure de droite (données : (Piani et al., 2018))...... 186

Figure 5.1 : BSE images of the rimmed chondrules selected for the study. Each sample is identified by two letters. CQ1 is for QUE 99177 chondrule number 1. CD stands for DOM 08006 chondrules and CS stands for Semarkona chondrules. The orange line marks the border of the chondrule while the green line represents the matrix/FGR delimitation. Different types of chondrules have been considered but all of these chondrules are taken in the most pristine areas of the chondrites. 195

Figure 5.2 : SEM-EDS images and corresponding phase maps of the selected rimmed chondrules (CQ2, CD1 and CS1 chondrules). Delimitation of the different components (chondrules, FGR and matrix) are indicated by a white line. The colorscale variation represents the percentage of each given phase at each pixel. This visualization allows us to represent the degree of mixing which is significant for the finest material. Fe-rich sulfides regroup Fe-rich sulfides (troilite or pyrrhotite) and pentlandite. Olivine and pyroxene are mostly Mg-rich but few grains of pyroxene are enriched in Fe and Ca. The localization of six selected FIB samples (two for each of the 3 chondrules) are indicated. The images of the FIB section are shown in figure 5.6..... 197

Figure 5.3 : Anhydrous silicates and sulfides size-distribution for the three chondrites. The grains extracted from the FGRs and the matrices are compared at the SEM scale. Matrix grains are in blue while FGRs grains are in orange.198

Figure 5.4 : Modal abundances of the main components (silicate groundmass, sulfides and anhydrous silicates) for the FGRs and their adjacent matrix. The histograms are plotted using a logarithm scale. The abundances (vol.%) are written in white. Since not all the phases are considered here, the total is sometimes slightly below 100 %. The porosity has been removed for this calculation. TCI patches in QUE 99177 have been integrated to the amorphous/phylosilicates material..... 199

Figure 5.5 : Normalized averaged compositions of matrix and FGRs for the three chondrites as a function of the 50% equilibrium condensation temperature from (Lodders and Palme, 2009). Data are normalized to Si and normalized to Cl composition accordingly to (Lodders and Palme, 2009). Compositions are quantified from EDX-SEM spectra. Error bars are not estimated since the academy method calculations are based on EPMA accuracy..... 200

Figure 5.6 : HAADF images of the FGRs and their adjacent matrix. (a) The matrix of QUE 99177 mainly consists of an amorphous silicate groundmass enclosing anhydrous silicates (mainly olivine). Large TCI patches are present (b) The

FGR of QUE 99177 consists essentially of amorphous silicates. The nano-sulfides are not distributed homogeneously but are concentrated locally, leading to a bimodal distribution of amorphous domains (sulfides-bearing and sulfide-free). (c) The matrix of DOM 08006 is more porous. It consists of amorphous silicates embedding nano-sulfides inclusions. The sample also contains numerous submicrometric grains of olivine and oxides. (d) The associated FGR is made of a chemically homogeneous smooth amorphous silicate that encloses more porous domains of sulfide-bearing amorphous silicate, oxides and small olivines (contoured by white lines). (e) The matrix of Semarkona (close to the CS1 chondrule) is highly porous and is dominated by sulfide and Fe-oxide bearing amorphous silicates. Small (50-100 nm) localized patches of phyllosilicates sometimes surround amorphous silicates. (f) The associated FGR is constituted by a chemically homogeneous nano-crystallized phyllosilicate groundmass. It is devoid of porosity and encloses some domains of amorphous silicates containing nano-sulfides (contoured by white lines). (b, d, f) blue and red rectangles delimit the analyzed zones shown in the figure 5.7. ol: olivine, py: pyroxene, Fo: Forsterite, TCl: Tochilinite-Cronstedtite intergrowth, amph: (Fe-Mg) amorphous silicates, Mg-amph: Mg-rich amorphous silicates, phyll: phyllosilicate. ... 202

Figure 5.7 : Detailed image of the QUE 99177 meteorite (CQ2). (a) HAADF image showing the TCl patches observed in the matrix of QUE 99177. (b) HAADF image showing the compacted domains observed in QUE 99177. Ol=olivine, Py=pyroxene, TCl= tochilinite-cronstedtite intergrowths. 203

Figure 5.8 : Detailed image of the DOM 08006 meteorite (CD1). (a) HAADF image showing the Fe oxy-hydride needles observed in the matrix (but also in the FGR) of DOM 08006. (b) HAADF image showing the presence of nano Fe-rich olivine and olivine with Mg-rich core and Fe-rich rim observed in the FGR of DOM 08006. Fo=Forsterite, Ol=Olivine. 204

Figure 5.9 : Detailed image of the Semarkona meteorite (CS1). (a) HAADF image showing the patch of nano-crystallized phyllosilicate. (b) HAADF image showing the detail of the smooth nano-crystallized phyllosilicate which embed amorphous silicates region associated with sulfides and oxides grains. ol=olivine. 205

Figure 5.10 : Fe, Mg, Si+Al ternary diagrams showing the composition fields of the FGR samples in the three chondrites (at%). Data are extracted from the blue and red rectangles of the figure 5.6 that are larger in size than 500nm*500nm with more than 300 quantified spectra. The red triangles represent the quantified pixels from the red rectangle (smooth regions). The blue circles represent the quantified spectra from the blue rectangle (granular regions). The number indicates the center of the three identified "end-members". 205

Figure 5.11 : (a) BSE image the multilayered chondrule in Semarkona (see also Fig. 5.12). FIB 3 has been extracted at the interface between the inner and the outer part. (b) Size distribution of the anhydrous silicates of the three different regions of the chondrule CS2. This chondrule exhibits an evolution of the texture with an increase of the grain size and of the abundance of the crystalline phases. 206

Figure 5.12 : Representative HAADF images of three regions in Semarkona CS2 chondrule. (a,b) The matrix and the outer FGR are comparable to the CS1 chondrule (Fig. 5.6 e,f). (b) The blue and red rectangles represent the quantified areas used for the figure 5.13 a. (c) Larger grains of olivine and sulfides characterize the zone 3. The red rectangle represents the quantified area used for the figure 13 b. ol: olivine, py: pyroxene, phyll: phyllosilicate, amph: amorphous silicates. 207

Figure 5.13 : Fe, Mg, Si+Al composition field (at%). Points are extracted from the blue and red rectangle of the figure 5.12. The red triangles represent the quantified areas from the red rectangle (smooth regions). The blue circles represent the quantified pixels from the blue rectangle (grainy regions). The end-members are indicated by black arrows. 208

Figure 5.14 : Phase map of the FGRs surrounding CQ2, CD1 and CS1 chondrules. In QUE 99177 the domains are compacted and the sulfides-rich/sulfides-poor delimitation is difficult to draw. In DOM 08006, the granular regions are constituted by an amorphous silicate material intimately associated with nano Fe-rich olivine, sulfides and metal grains. The porosity is concentrated in these granular regions. In Semarkona, the granular regions are constituted by an amorphous silicates associated with Fe-rich sulfides and oxides. AmS = Amorphous Silicates. 210

Figure 5.15 : Ternary diagram showing the average composition of the amorphous silicate or phyllosilicate material. A circle indicates the compositions from the FGR while a star/triangle indicates those coming from the matrix. The numbers represent the number of the chondrule (i.e CD1, CD2 etc.) and the associated FGR. The numbers 3 and 4 used

for the semarkona FGR represent the FIB3 & 4 of the CS2 chondrule. The composition of Orgueil is also indicated as a reference point (Lodders and Palme, 2009). 210

Figure 5.16 : Ternary diagram illustrating the composition of the olivines and the pyroxenes found in the different FIB sections of the CQ2, CD1 and CS1 chondrules. Fe-rich olivine observed in the FGR of DOM 08006 and discussed in the Fig 5.8.b could not be analyzed due to their size. Each point represents averaged composition of different grains (of similar compositions) among one FIB section. 211

Figure 5.17 : Schematic view of the starting materiel and attached composition field confronted to the apparent texture and composition fields observed in the FGR of DOM 08006 (Fig 5.6 c and Fig 5.10 b). 214

Figure 5.18 : Proposed scenario for the formation of the FGRs and the chondrites first parent bodies. The nebular dust is heated to various degrees due to a high temperature event like chondrule formation. This dust is transformed to various degrees and accreted to the surface of the chondrule. The temperature facilitates the compaction and the intercalation of the dust. The rimmed chondrules are then fragmented and accreted with a pristine dust of the nebula. 217

Figure 6.1: Corrélation entre l'abondance de l'eau et la quantité de souffre dans les silicates amorphes des différentes chondrites..... 226

Index des Tableaux

<i>Tableau 1.1 : Abondance des différents composants en fonction du groupe de chondrite. D'après (Scott and Krot, 2014).</i>	32
<i>Tableau 1.2 : Table récapitulative des phases observées dans la matrice des différents groupes de chondrite. Les chondrites CM présentent des degrés d'altération divers et les chondrites CV, qui ont été chauffées, présentent le plus de richesse minéralogique (Brearley, 2006).</i>	40
<i>Tableau 2.1 : Liste des k-facteurs des éléments majeurs utilisés pour la quantification des phases au TITAN Themis.</i>	81
<i>Tableau 3.1 : Tableau des abondances des olivines et des pyroxènes inférieur à 4 µm. Le ratio olivine/pyroxène est calculé et comparé au degré d'altération.</i>	136
<i>Tableau 4.1 Abundances and types of high temperature components and of FGRs deduced from BSE image (30 mm²) analysis using QGis®, in the least altered region.</i>	149
<i>Tableau 4.2 : Rapports olivines/pyroxènes dans les trois cartographies de la lithologie peu altérée de Paris.</i>	180
<i>Tableau 5.1 : Summary of the main characteristics observed in the matrix and in the FGR at the TEM scale for the three meteorites.</i>	206

Annexes

Code implémenter dans Hyperspy pour la modélisation du fond continu

```
import numpy as np
from hyperspy.component import Component
from hyperspy.misc.material import _mass_absorption_mixture as
mass_absorption_mixture
from hyperspy.misc.material import mass_absorption_coefficient as
mass_absorption_coefficient
from hyperspy.misc import elements as element_db
from hyperspy.external.mpfite import mpfite
from hyperspy.misc.material import atomic_to_weight
from hyperspy.misc.eds.detector_efficiency import detector_efficiency
from scipy.interpolate import interp1d

def Wpercent(model,E0,quantification):
    """
    Return an array of weight percent for each elements

    Parameters
    -----
    model: EDS model
    E0: int
        The Beam energy
    quantification: None or a list or an array
        if quantification is None, this function calculate an
approximation of a quantification based on peaks ratio thanks to the function
s.get_lines_intensity().
        if quantification is the result of the hyperspy quantification
function. This function only convert the result in an array with the same
navigation shape than the model and a length equal to the number of elements
        if quantification is already an array of weight percent, directly
keep the array
    """

    if quantification is None :
        model.signal.set_lines([])
        intensity=model.signal.get_lines_intensity(only_one=True)
        if len(np.shape(intensity[0]))>1 and np.shape(intensity[0])[1]>1 :
#for 3D Data
            u=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],np.shape(intensity[0])[1],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
            for i in range (0,len(intensity)):
                if "Ka" in intensity [i].metadata.General.title :
                    u[:, :,i] =intensity[i].data
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, :,i] =intensity[i].data*2.5
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, :,i] =intensity[i].data*2.8

    weight=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],np.shape(intensity[0])[1],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
```

```

        for i in range
(0,len(model._signal.metadata.Sample.elements)):
            weight[:, :, i] =(u[:, :, i]/(np.sum(u,axis=-1))) *100

        elif len(np.shape(intensity[0]))==1 and np.shape(intensity[0])[0]>1 :
#for 2D Data
            u=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
            for i in range (0,len(intensity)):
                if "Ka" in intensity [i].metadata.General.title :
                    u[:, i] =intensity[i].data
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, i] =intensity[i].data*2.5
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, i] =intensity[i].data*2.8
            weight=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
            for i in range (0,len(model._signal.metadata.Sample.elements)):
                weight[:, i] =(u[:, i]/(np.sum(u,axis=-1))) *100

        elif len(np.shape(intensity[0]))>1 and np.shape(intensity[0])[1]==1 :
#for 2D Data
            u=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],np.shape(intensity[0])[1],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
            for i in range (0,len(intensity)):
                if "Ka" in intensity [i].metadata.General.title :
                    u[:, :, i] =intensity[i].data
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, :, i] =intensity[i].data*2.5
                elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                    u[:, :, i] =intensity[i].data*2.8

weight=np.ones([np.shape(intensity[0])[0],np.shape(intensity[0])[1],
len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
            for i in range
(0,len(model._signal.metadata.Sample.elements)):
                weight[:, :, i] =(u[:, :, i]/(np.sum(u,axis=-1))) *100

    else:
        u=np.ones([len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] ) #for 1D
        for i in range (0,len(intensity)):
            if "Ka" in intensity [i].metadata.General.title :
                u[i] =intensity[i].data
            elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                u[i] =intensity[i].data*2.5
            elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
                u[i] =intensity[i].data*2.8
        weight=np.ones([len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )
        t=u.sum()
        for i in range (0,len(u)):
            weight[i] =u[i] /t*100

    elif quantification == 'Mean':
        model.signal.set_lines([])
        intensity=model.signal.sum().get_lines_intensity(only_one=True)
        u=np.ones([len(model._signal.metadata.Sample.elements) ] )

```

```

for i in range (0,len(intensity)):
    if "Kα" in intensity [i].metadata.General.title :
        u[i] =intensity[i].data
    elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
        u[i] =intensity[i].data*2.5
    elif "La" in intensity [i].metadata.General.title:
        u[i] =intensity[i].data*2.8
weight=np.ones([len(model._signal.metadata.Sample.elements)] )
t=u.sum()
for i in range (0,len(u)):
    weight[i] =u[i] /t*100

elif type(quantification) is np.ndarray:
    weight=quantification

else:
    result=quantification
    if 'atomic percent' in result[0].metadata.General.title:
        result=atomic_to_weight(result)
    else:
        result=result

    if len(np.shape(result[0]))>1 and np.shape(result[0])[1]>1 : # for 3D
        weight=np.ones([np.shape(result[0])[0],np.shape(result[0])[1],
len(model._signal.metadata.Sample.elements)] )
        for i in range (0,len(result)):
            weight[:, :, i] =result[i].data

    elif len(np.shape(result[0]))==1 and np.shape(result[0])[0]>1 : #for
2D
        weight=np.ones([np.shape(result[0])[0],
len(model._signal.metadata.Sample.elements)] )
        for i in range (0,len(result)):
            weight[:, i] =result[i].data

    else: #for 1D
        weight=np.ones([len(model._signal.metadata.Sample.elements)] )
        for i in range (0,len(result)):
            weight[i] =result[i].data

return weight

##def MeanZ (model, quanti):
##
##     w=quanti
##     z=0
##     for i in range (0,len(model._signal.metadata.Sample.elements)):
##
##     z+=(element_db.elements[model._signal.metadata.Sample.elements[i]]['General_pr
operties']['Z'])*(w[i]/100)
##     return z

def Mucoef(model, quanti): # this function calculate the absorption coefficient
for all energy. This, correspond to the Mu parameter in the function
"""

```

Calculate the mass absorption coefficient for all energy of the model axis for each pixel. Need the weight percent array defined by the Wpercent function
Return the Mu parameter as a signal (all energy) with same number of elements than the model

```

    This parameter is calculated at each iteration during the fit
    Parameters
    -----
    model: EDS model
    quanti: Array
        Must contain an array of weight percent for each elements
        This array is automatically created through the Wpercent function
    """
    weight=quanti

    if np.sum(quanti)==0:
        raise ValueError("The quantification cannot be nul, but an an array
with all weight percents set to 0 have been provided" )
    else:
        t=(np.linspace(model._signal.axes_manager[-
1].offset,model._signal.axes_manager[-1].size*model._signal.axes_manager[-
1].scale,model._signal.axes_manager[-1].size))
        t=t[model.channel_switches]

Ac=mass_absorption_mixture(elements=model._signal.metadata.Sample.elements
,weight_percent=weight, energies=t)

    return Ac

```

```

def Cabsorption(model): # this function calculate the absorption coefficient
for all energy. This, correspond to the MuC parameter in the function
    """
    Calculate the mass absorption coefficient due to the coating layer for all
energy
    Parameters
    -----
    model: EDS model

    """

    t=(np.linspace(model._signal.axes_manager[-
1].offset,model._signal.axes_manager[-1].size*model._signal.axes_manager[-
1].scale,model._signal.axes_manager[-1].size))
    Acc=mass_absorption_coefficient(element='C' , energies=t)
    #b=(model._signal.axes_manager.signal_axes[-1].axis)
    #Acc=np.interp(b,t,Acc) # Interpolation allows to gain some time

    return Acc

```

```

def Windowabsorption(model,detector):
    """
    Return the detector efficiency as a signal based on a dictionnary (create
from personal data) and the signal length. This correspond to the Window
parameter of the physical background class
    To obtain the same signal length compare to the model, data are
interpolated

    Parameters

```

```

-----
model: EDS model
detector: str or array
    The Acquisition detector which correspond to the Dataset
    String can be 'Polymer_C' / 'Super_X' / '12µm_BE' / '25µm_BE' /
'100µm_BE' / 'Polymer_C2' / 'Polymer_C3'
    Data are contain in a dictionary in hyperspy repository

    An array with values of detector efficiency can be used if
personal data are needed
"""
if type(detector) is str:
    a=np.array(detector_efficiency[detector])
    b=(model._signal.axes_manager.signal_axes[-1].axis)
    x =a[:,0]
    y = a[:,1]
    Accc=np.interp(b, x, y)

else :
    a=detector
    b=(model._signal.axes_manager.signal_axes[-1].axis)-0.04
    x =a[:,0]
    y = a[:,1]
    Accc=np.interp(b, x, y)

return Accc

class Physical_background(Component):

    """
    Background component based on kramer's law and absorption coefficients
    Attributes
    -----
    coefficients : float (length = 2)
        The only two free parameters of this component. If the function
fix_background is used those two coefficients are fixed
    E0 : int
        The beam energy of the acquisition
    Window : int
        Contain the signal of the detector efficiency (calculated thanks to the
function Windowabsorption())
    quanti: dictionary
        Contain the referenced variable quantification (none, result of CL
quantification or an array)
    This dictionary is call in the function Wpercent() to calculate an
array of weight percent with the same dimension than the model and a length
which correspond to the number of elements filled in the metadata
    """

    def __init__(self, E0, detector, quantification,
absorption_model,TOA,coating_thickness,Phase_map):

Component.__init__(self,['coefficients','E0','quanti','teta','coating_thicknes
s'])

        self.coefficients._number_of_elements = 2

```

```

self.coefficients.value = (1,100)

self.E0.value=E0
self.teta.value=TOA
self.teta.value=np.radians(self.teta.value)
self.teta.value=(1/np.sin(self.teta.value))

self.coating_thickness.value=coating_thickness

self._whitelist['quanti'] = quantification
self._whitelist['detector'] = detector
self._whitelist['absorption_model'] = absorption_model
self._whitelist['carto'] = Phase_map
self.quanti.value=1

self.E0.free=False
self.coefficients.free=True
self.teta.free=False
self.coating_thickness.free=False
self.quanti.free=False

self.isbackground=True

# Boundaries
self.coefficients.bmin=0
self.coefficients.bmax=1e6

def initialize(self): # this function is necessary to initialize the quant
map

E0=self.E0.value
Cthickness=self.coating_thickness.value

self.coefficients._number_of_elements=2
self.coefficients._create_array()
self.coefficients.map['values'][:,] = (1,100)

self.quanti._number_of_elements=len(self.model._signal.metadata.Sample.elements)
self.quanti._create_array()

if len(self.model.axes_manager.shape)==1:

self.quanti.value=Wpercent(self.model,E0,self._whitelist['quanti'])
elif len(self.model.axes_manager.shape)==2:
self.quanti.map['values'][:,] =
Wpercent(self.model,E0,self._whitelist['quanti'])
self.quanti.map['is_set'][:,] = True
self.quanti.value=self.quanti.map['values'][0,:]
else:
self.quanti.map['values'][:,] =
Wpercent(self.model,E0,self._whitelist['quanti'])
self.quanti.map['is_set'][:,] = True
self.quanti.value=self.quanti.map['values'][0,0,:]

```

```

self._whitelist['Window_absorption']=np.array(Windowabsorption(self.model,self
._whitelist['detector']),dtype=np.float16)

    if self.coating_thickness.value>0:
        self._whitelist['Coating_absorption']=(np.exp(-
Cabsorption(self.model)*1.3*Cthickness*10**-7))# absorption by the coating
layer (1.3 is the density)

    if self._whitelist['quanti']=='Mean':
        Mu=Mucoef(self.model,self.quanti.value)
        self._whitelist['Mu']=Mu

    carto=self._whitelist['carto']
    if carto is not None:
        Mu=[]
        for i in range (1,int(np.max(carto)+1)):

Mu.append(Mucoef(self.model,np.mean(self.quanti.map['values'][carto==i],axis=0
)))
        self._whitelist['Mu']=np.array(Mu,dtype=np.float16)

    return {'Quant map and absorption correction parameters have been
created'}

def function(self,x):

    b=self.coefficients.value[0]
    a=self.coefficients.value[1]
    #Z=MeanZ(self.model,self.quanti.value)

    E0=self.E0.value
    teta=self.teta.value

    carto=self._whitelist['carto']
    if carto is not None:
        index=self.model._signal.axes_manager.indices
        phaseN=carto[int(index[1]),int(index[0])]
        Mu=self._whitelist['Mu'][int(phaseN-1)]
        Mu=np.array(Mu,dtype=float)
        Mu=Mu[self.model.channel_switches]
    elif self._whitelist['quanti']=='Mean':
        Mu=self._whitelist['Mu']
        Mu=np.array(Mu,dtype=float)
        Mu=Mu[self.model.channel_switches]
    else:
        Mu=Mucoef(self.model,self.quanti.value)
        Mu=np.array(Mu,dtype=float)

    Window=self._whitelist['Window_absorption']
    Window=Window[self.model.channel_switches]

    if self.coating_thickness.value>0 :

coating=np.array(self._whitelist['Coating_absorption'],dtype=float)
    coating=coating[self.model.channel_switches]
    else :

```

```

        coating=1

        cosec=self.teta.value

        emission=(a*((E0-x)/x)) #kramer's law
        absorption=((1-np.exp(-2*Mu*b*10**-5*cosec))/((2*Mu*b*10**-5*cosec)))
#love and scott model.
        METabsorption=(np.exp(-Mu*b*10**-5*cosec)) #CL model

        #Backscatter=1/(1+(0.008*(1-(x-E0))*(Z)))

        if self._whitelist['absorption_model'] is 'quadrilateral':
            f=np.where((x>0.17) &
(x<(E0)), (emission*absorption*Window*coating), 0)
            if not np.all(np.isfinite(f)): #avoid "residuals are not finite in
the initial point"
                self.coefficients.value=(0,0)
                self.coefficients.store_current_value_in_array()
                return 1
            else:
                return f

        if self._whitelist['absorption_model'] is 'CL':
            f=np.where((x>0.17) &
(x<(E0)), (emission*METabsorption*Window*coating), 0)
            if not np.all(np.isfinite(f)): #avoid "residuals are not finite in
the initial point"
                self.coefficients.value=(0,0)
                self.coefficients.store_current_value_in_array()
                return 1
            else:
                return f

```

Projets de diffusion scientifique

Les p'tits cueilleurs d'étoiles

L'association, les P'tits Cueilleurs d'Étoiles, créée le 23 mars 2016, est née à la suite d'une discussion entre Luc LABENNE et Sylvain BOULEY qui se connaissaient déjà depuis quelques années. C'est en effet, grâce à Brigitte Zanda (partie prenante de l'association) et les rencontres pour Fripon/Vigie-Ciel (réseau de 100 caméras pour surveiller le ciel de France afin de retrouver des météorites), projet alors en gestation, désormais en place sous le nom de Fripon / Vigie-Ciel, que cette rencontre entre Luc et Sylvain a eu lieu et que finalement cette association a été fondée ! Luc Labenne, médecin généraliste ayant exercé pendant plus de 20 ans, dont le quotidien désormais entièrement dédié aux météorites à travers sa Sté Labenne Météorites, sentait le besoin de se rendre utile et d'intervenir, sans sa « casquette de médecin », en milieu hospitalier auprès des enfants. L'envie de partager sa passion pour ces pierres voyageuses que sont les météorites et d'amener ainsi les enfants vers le domaine de l'astronomie et de la géologie.

Le pôle lillois de l'association fût le premier à donner des animations à l'hôpital Jeanne de Flandres. Ce pôle a été développé par Sylvain Bouley, Mathilde Ferrand et moi-même. Des animations ont été données tous les mois pendant les trois années de cette thèse et m'ont permis de transmettre mes connaissances aux plus jeunes.



L'association UniverSciel

L'association UniverSciel a été créée en 2012 afin d'organiser du festival Astro-jeunes et de développer de nouvelles activités de médiation scientifique pour les établissements scolaires. Astro-Jeunes est depuis devenu un rendez-vous incontournable pour tous les enfants passionnés d'astronomie. À ce titre, il a été reconnu en 2013 comme le plus grand rassemblement d'enfants en Europe autour des thématiques de l'astronomie et du spatial par l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Il a également reçu, cette même année, le Prix des Jeunes de la Cité de l'Espace, récompensant le meilleur événement de médiation scientifique en astronautique. Aujourd'hui, UniverSciel continue de se développer en accueillant parmi ses membres de plus en plus de doctorants et docteurs en provenance de différentes universités et laboratoires. L'association participe désormais à de nombreux autres événements tels que le festival scientilivre et organisera des activités ouvertes au grand public en marge de l'European Science Open Forum 2018

(ESOF2018). Universciel répond, de même, à l'appel aux secours des enseignants qui souhaitent montrer la beauté de la science aux élèves ! En 2015, l'association UniverSciel a reçu le prix « Lucien Babonneau » de l'Académie des Sciences, Inscriptions et Belles-Lettres de Toulouse qui récompense les actions de diffusion du savoir scientifique.

Dans le cadre de cette thèse, je me suis investi dans la médiation scientifique en participant aux éditions 2018 et 2019 du festival AstroJeunes à Fleurance dans le Gers durant le mois d'Aout en tant qu'animateur. J'ai aussi participé à des journées thématiques sur le système solaire et l'espace comme à l'école Chanteloup dans les Yvelines (98) en Mai 2019.



Annexe du chapitre 5

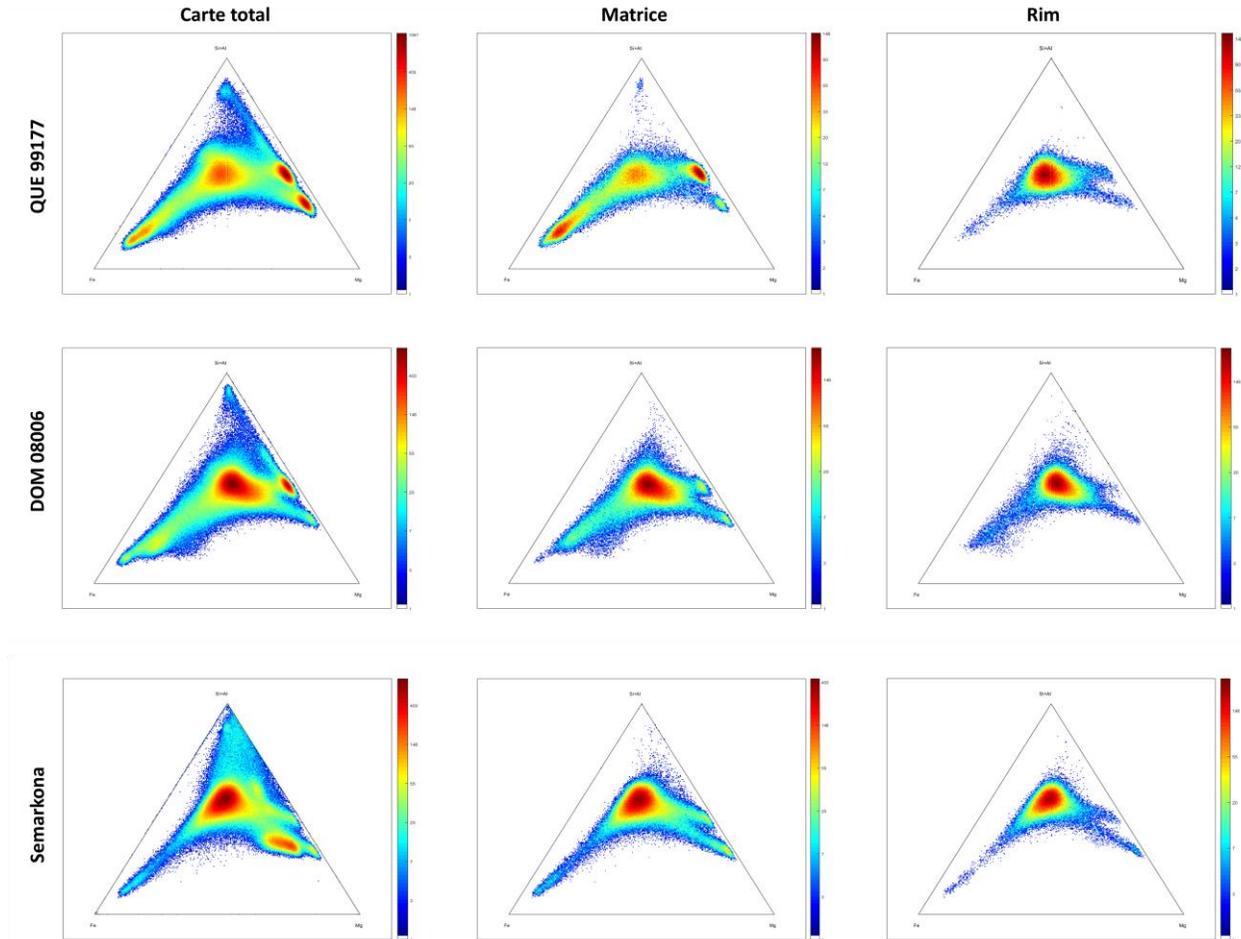


Figure 1 : Champs de composition en nombre de coups de carte élémentaire extraite du logiciel Aztech. Les points ne vont pas jusqu'aux pôles purs dus aux mauvais traitements du background du logiciel. La comparaison carte totale/matrice/rim permet de monter néanmoins que la matrice est plus riche en grains cristallins qui dessinent des clusters autour du silicate moyen de la matrice au centre. La forme et l'extension de ce large cluster au centre est similaire entre la matrice et le rim. Cette forme de cluster peut être utilisée pour différencier les matrices d'une météorite à une autre. Bien que cette information est relativement peu mise en avant dans ce manuscrit, ce genre de champs de composition a été énormément utilisé pour avoir un premier lot d'information quant à la cartographie analysée. Pour une personne expérimentée, les phases et leurs abondances sont déjà représentées sur ce simple ternaire.

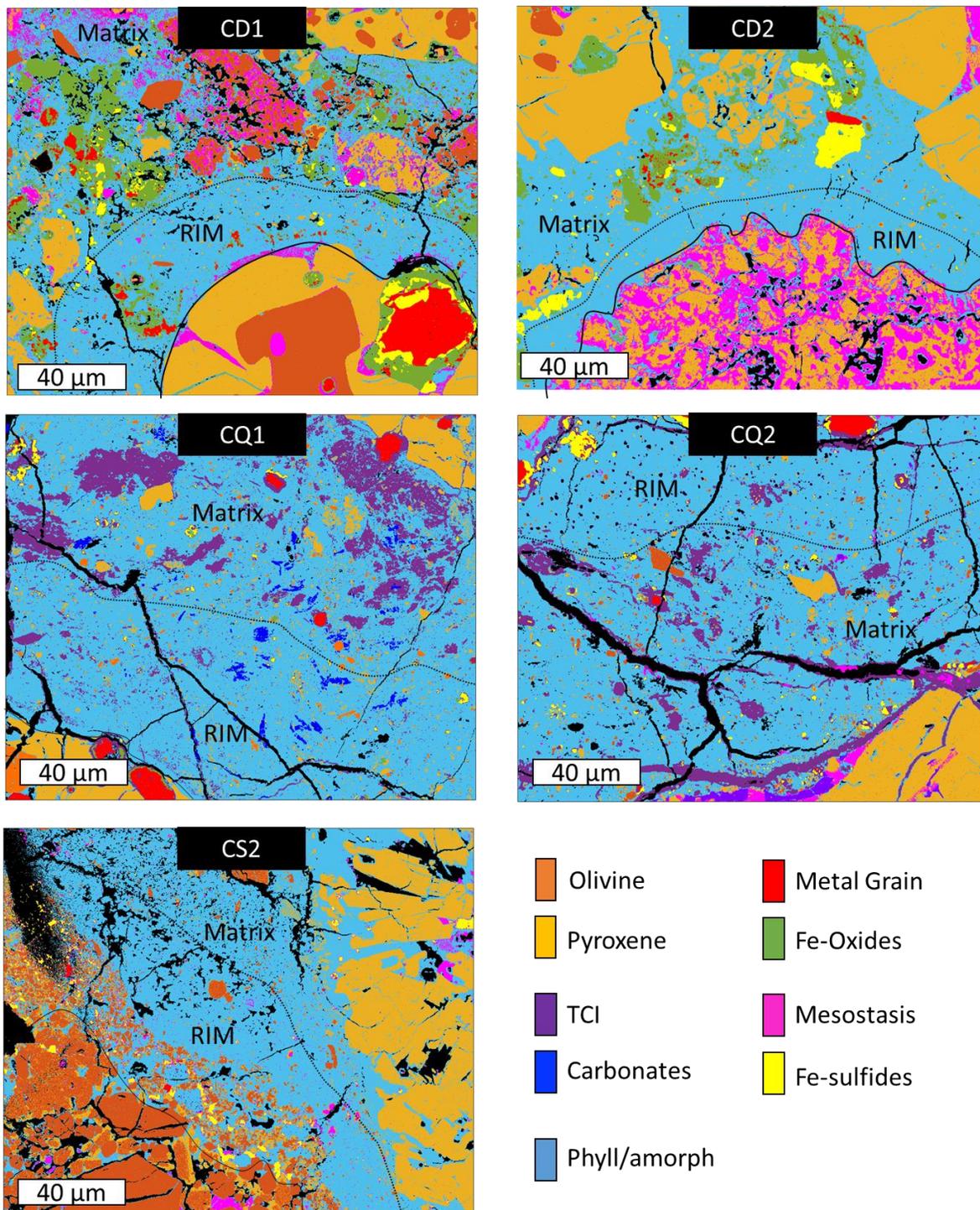


Figure 2 : Cartographies de phases simplifiées obtenues dans les différentes chondrites du chapitre 5 à l'échelle MEB.

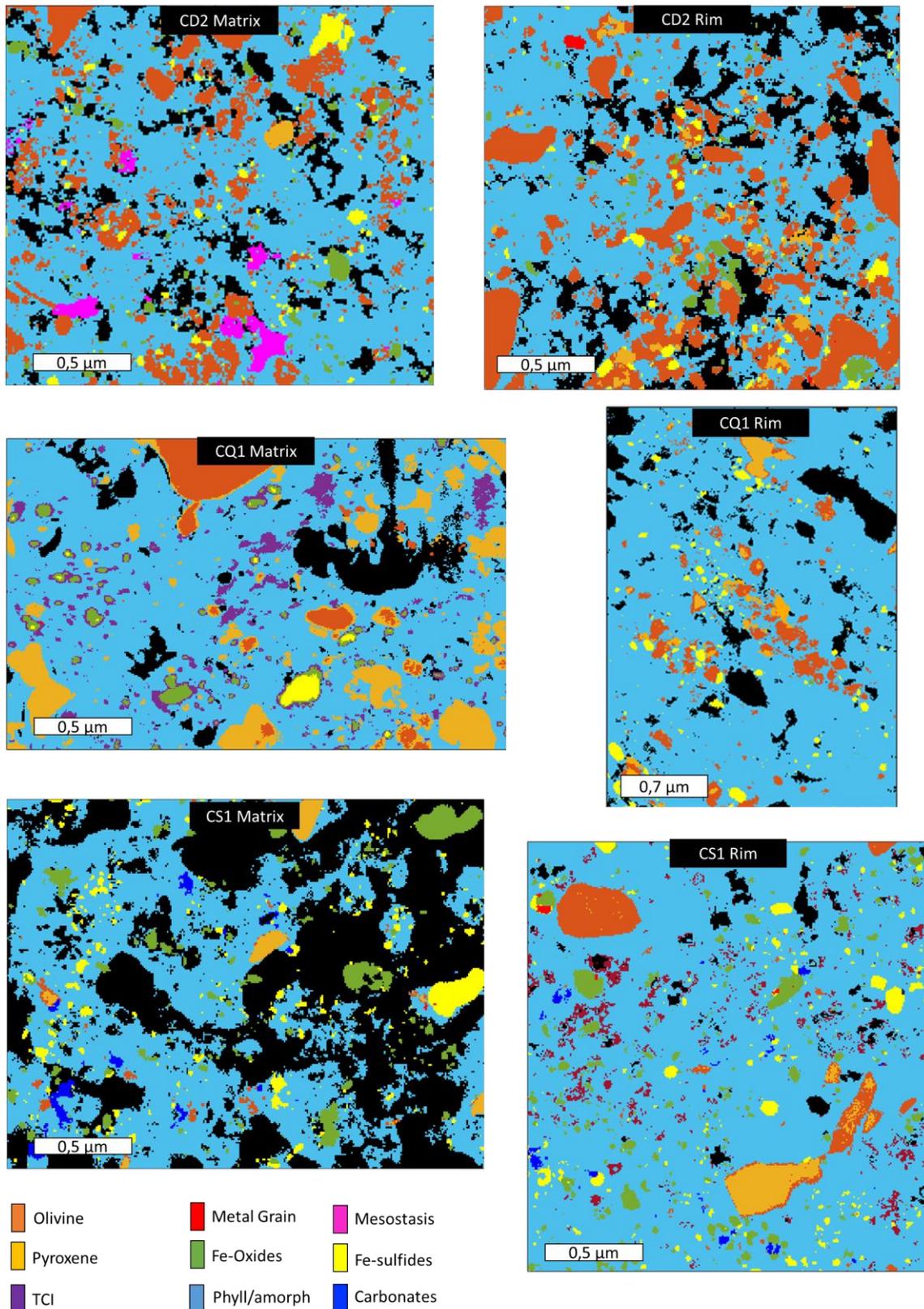


Figure 2 : Une partie des cartographies de phases simplifiées obtenues dans les différentes chondrites du chapitre 5 à l'échelle MET.

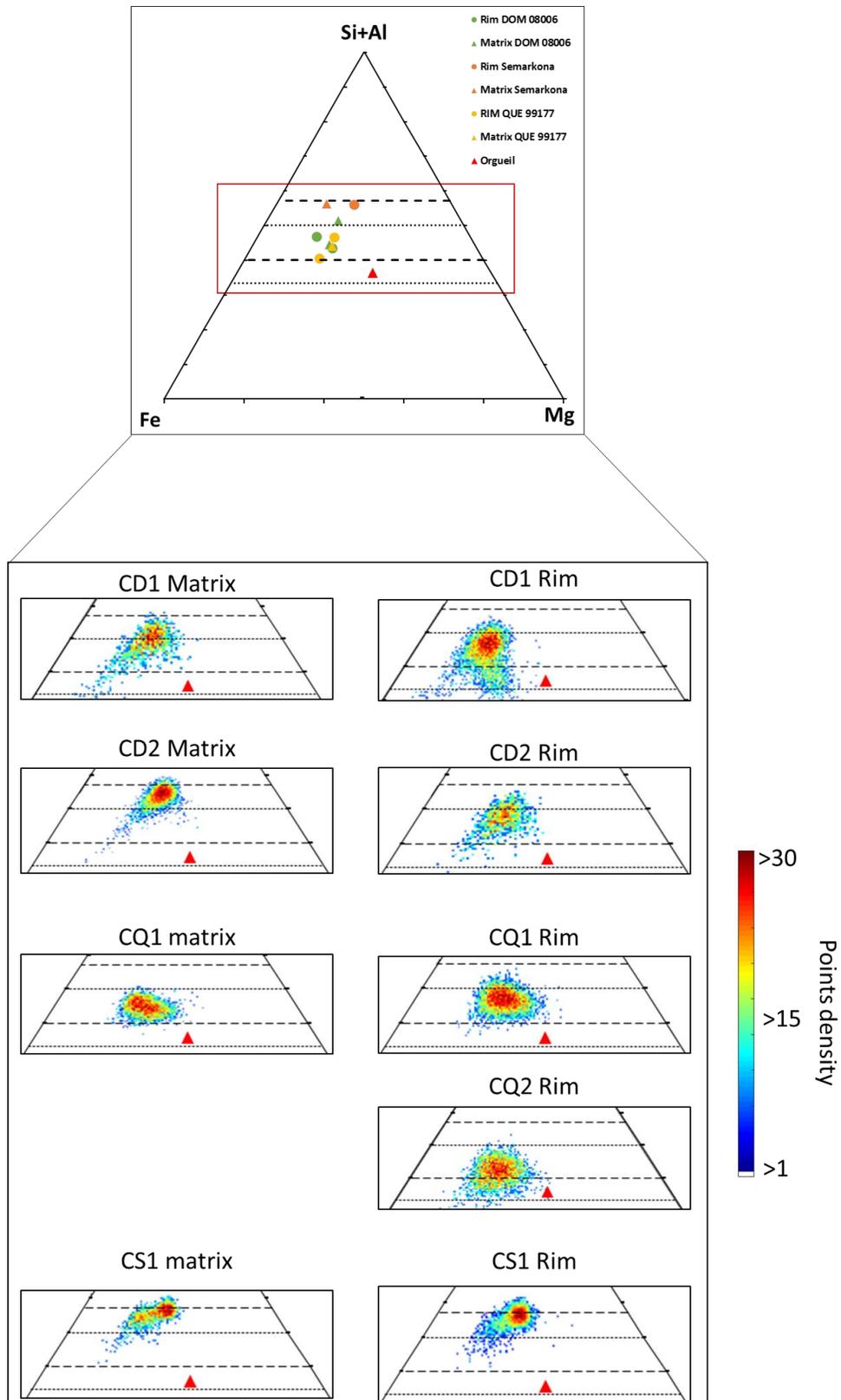


Figure 3 : Champs de compositions en Fe, Mg, Si+Al des silicates amorphes et des phyllosilicates obtenus pour les différentes sections FIBs (excepté pour le chondre CS2 dans Semarkona).

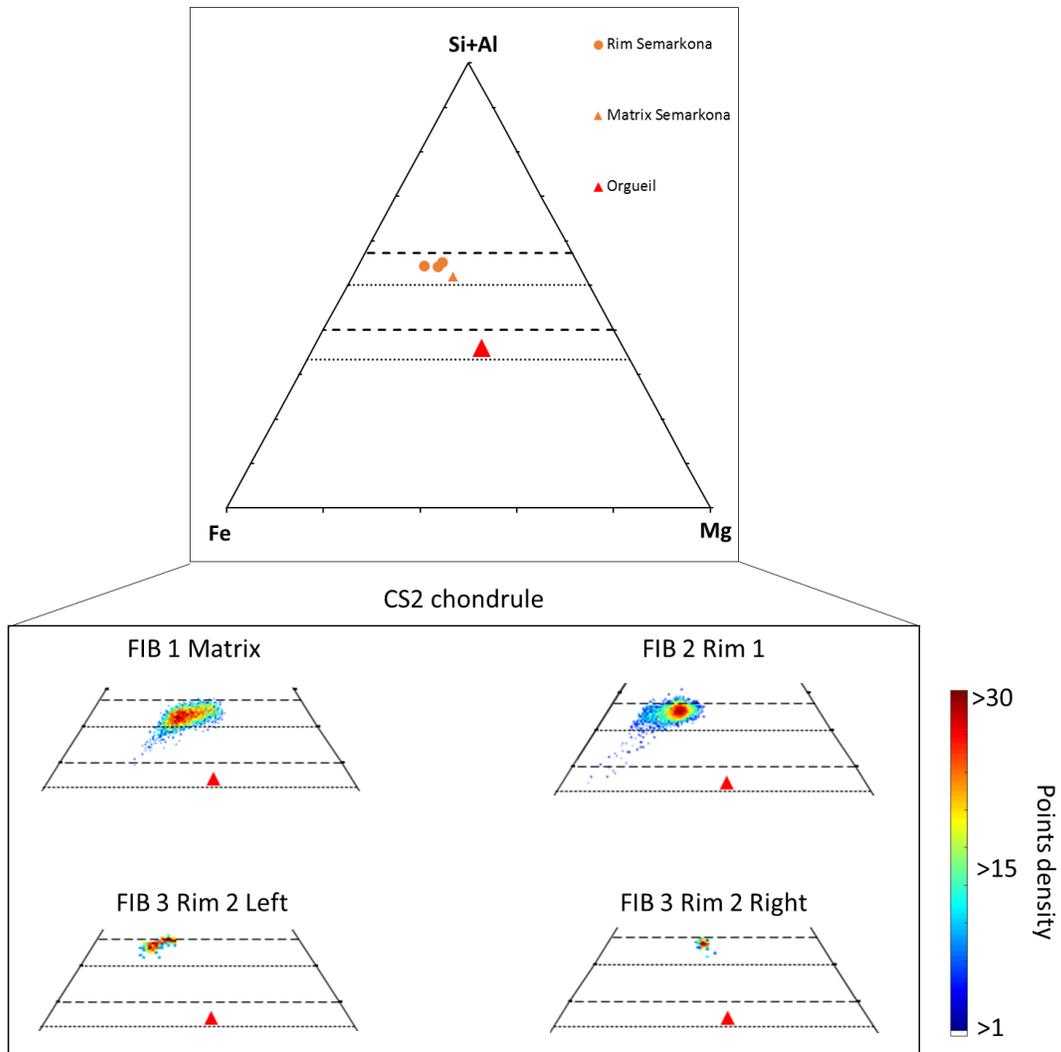


Figure 4 : Champs de composition en Fe, Mg, Si+Al des silicates amorphes et des phyllosilicates obtenus pour les différentes sections FIBs du chondre CS2 dans Semarkona.