

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

Thèse de doctorat

Université de Lille

Altération spatiale de l'astéroïde Ryugu : modifications
morphologiques, chimiques et structurales à la nano-échelle

Présentée et soutenue le 20 septembre 2024 par

Sylvain LAFORET

Pour obtenir le grade de :

Docteur en chimie des matériaux

Présenté devant la commission d'examen composée de :

D.R.	Anne-Magali Seydoux-Guillaume	Univ. Saint-Étienne – CNRS	Présidente du jury
Pr.	Cécile Hébert	EPFL Lausanne	Rapporteuse
D.R.	Yves Marrocchi	CRPG Nancy – CNRS	Rapporteur
MCF	Cateline Lantz	IAS – Univ. Paris Saclay	Examinatrice
Pr.	Hugues Leroux	UMET – Univ. Lille	Directeur de thèse
C.R.	Corentin Le Guillou	UMET – CNRS	Co-encadrant de thèse
MCF	Francisco de la Peña	UMET – Univ. Lille	Co-encadrant de thèse

Unité Matériaux Et Transformations (UMET)
UMR 8207 – Université de Lille

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été le lieu de multiples rencontres aussi riches les unes que les autres, où chacun, de près ou de loin, a participé et contribué à cette formidable expérience.

Je souhaiterais remercier sincèrement l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer ce travail de thèse. Merci à **Cécile Hébert** et **Yves Marrocchi**, de rapporter et juger l'ensemble du manuscrit. Et merci à **Anne-Magali Seydoux-Guillaume** et à **Cateline Lantz** d'avoir accepté le rôle d'examinatrices.

Je souhaiterais dédier de chaleureux remerciements à mes encadrants de thèse, **Hugues Leroux**, **Corentin Le Guillou** et **Francisco de la Peña**, qui chacun à votre manière, avez su véhiculer et transmettre vos savoirs et vos valeurs bien au-delà du simple cadre de la recherche.

Hugues, tu as été, et resteras pour moi le directeur de thèse idéal. Dès le premier jour, ta confiance a été totale alors que je n'étais qu'un novice absolu. Tu as immédiatement perçu mon envie de partager notre quotidien à travers des actions de vulgarisation et pour mon plus grand plaisir, tu m'as lancé sur l'*Xpérium* alors que je venais à peine d'arriver. Et puis j'ai un jour suggéré l'idée de participer à *MT180*, et tout de suite j'ai ressenti un fort enthousiasme grandir en nous en évoquant cette idée. Quel bonheur de se sentir porté et encouragé dans ces expériences qui sortent du quotidien. Il n'en fallait pas plus pour lancer la machine. La suite n'a été que le résultat de ce que tu as semé. Alors merci, merci de m'avoir aussi bien compris et merci de m'avoir laissé autant de libertés pour vivre ces expériences. Merci également pour les nombreuses et longues discussions que nous avons régulièrement dans ton bureau, à parler de sciences et d'autres choses, alors que ton temps était une denrée rare pendant ces années. Tu as su, grâce à cela, rendre ces trois années inoubliables pour moi, et je ne te remercierai probablement jamais assez pour cela.

Corentin, nous nous souviendrons longtemps de cette journée du 4 janvier 2023, riche en émotion de par le grand huit émotionnel qu'elle nous a fait vivre. Et alors qu'elle aurait pu relativement mal tourner, ton calme et ton assurance en toutes circonstances ont permis de faire de cette journée un souvenir heureux. Et des souvenirs heureux avec toi j'en ai, entre les multiples sessions à Soleil et les discussions endiablées au détour d'un verre en conf, nous avons tissé des liens qui dépassent ce que l'on peut attendre d'un encadrant de thèse. Tu m'as poussé à me remettre en question chaque jour, et les résultats que nous avons acquis ensemble ont pu, grâce à cela, prendre une toute autre dimension. Alors merci à toi pour chaque instant passé au cours de ces trois ans, toi qui venais tout juste d'ouvrir un nouveau chapitre de ta vie lors de mon arrivée à Lille.

Francisco, ces trois années à tes côtés m’ont appris, à travers tes ambitions, à avoir confiance en ce que je faisais au quotidien et à mettre en avant les résultats que nous avons acquis ensemble. Grâce à ton expertise en traitement des données et à tes conseils, j’ai pu, tout au long de cette thèse, apprendre les subtilités de cet aspect si important de la microscopie.

Tous les trois, vous m’avez vu et fait considérablement grandir. Merci du fond du cœur.

Maya, toutes ces heures partagées autour du microscope resteront gravées en moi. Merci pour tout le temps que tu as dédié à ma formation et pour ta pédagogie. Tout ce que tu as pu faire m’a apporté une telle autonomie que cette thèse n’aurait pas pu aboutir sans toi. Alors merci pour tout. **Adrien**, que dire... En plus de m’avoir accompagné tout au long de la thèse tel un quatrième encadrant, tu auras été un inégalable acolyte de rigolade. Bon vol (ou plutôt bon rail) à Toulouse, où je ne doute pas une seule seconde que tu trouveras rapidement ton bonheur. Merci à **Damien** pour les conseils que tu as pu m’apporter en diffraction électronique, ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et qui sortaient régulièrement du cadre de la science. Merci également à **Julien** pour son impeccable tutoriel de micromanipulation qui m’a ô combien servi pour déplacer les nombreux et précieux grains de Ryugu. Une grosse pensée pour **Jean-Christophe**, avec qui les discussions autour de cette fameuse bille amorphe prenaient une ampleur particulière. Merci à **Anne-Marie** pour toutes ces belles préparations ultramicrotomes d’échantillons, qui ont grandement participé à la belle réussite des analyses réalisées au MET. Pour continuer sur la thématique de la préparation des échantillons, je souhaiterais remercier **David** pour toutes ces sublimes coupes FIB des échantillons de Ryugu ainsi que pour m’avoir accueilli lors de ces séances de prépa. Tu as su attraper et extraire des zones remarquables, et je pense forcément à cette bille silicatée qui nécessitait une approche toute particulière et qui a ouvert un volet inattendu à cette thèse. **Ahmed** et **Alexandre**, entre discussions microscopie électronique et parties de fléchettes haletantes, j’aurais passé de superbes années à vos côtés. Je retiendrai la bonne humeur communicative d’Ahmed et le talent d’Alexandre pour donner vie à nos clichés de microscopie électronique. Merci du fond du cœur à vous deux. Merci également à l’ensemble des collègues de l’équipe MTP, **Adrien, Sébastien, Nadège, Jannick, Mario** et **Adeline** pour toutes les interactions que nous avons pu avoir au cours de ces années. Un chaleureux merci à **Isabelle et Corinne** qui rendez, par votre travail et votre humeur, la vie au laboratoire si agréable et simple. **Jean, Julien, Adrien** (encore toi) et **Caroline**, vous êtes de très loin les meilleurs joueurs de coinche que le labo ait connus. Chaque midi (ou presque), vous avez toujours été au top pour, en plus de partager une p’tite partie, poser des questions et prendre soin du jeune doctorant que j’étais.

Et que dire de tous les doctorants rencontrés au cours de ces riches années ? Bien que souvent nous soyons arrivés (et partis) en décalé, nous avons beaucoup (beaucoup) partagé. I would like to start by the legendary trio **Jeff-Tommaso-Konstantinos**, and the numerous chicken and hot sauce we have shared at **Prince’s** restaurant with **Amélie**. Powerful memories with all of you five. **Maxime**, tu as été pour moi le parrain de cette thèse, tu m’as accueilli et guidé au fil des années et le doctorat n’aurait décidément pas eu la même couleur sans toi, merci du fond du cœur. **Dan**, I’ll never forget the great discussions we had together about space weathering, Ryugu and other space missions. I have been honoured to have you as an ice-skating coach and I hope you are doing good in your Canadian hometown. **Mouloud**, je crois bien dire que *QEM2022* a été une révélation pour nous deux, et quelle personne incroyable j’ai pu découvrir ! Tu es extraordinaire par bien des points, si drôle et si singulier. Je suis heureux d’avoir partagé tous ces moments avec toi et je ne doute pas une seule seconde que ton avenir sera aussi radieux que ta personnalité. Enfin, que dire des copains du 210 ? **Mélanie, Thibaut,**

Michèle, Hélène, Hau et Estelle, chaque jour, entre parties de fléchettes, matchs de Roland Garros et j'en passe, cette thèse a été un plaisir à vivre grâce à vous, merci.

Cette thèse a également été l'occasion de m'essayer à l'enseignement, et je dois dire que je ne pouvais pas espérer meilleur accueil et encadrement que celui que m'ont fourni **Mathieu Guérain, Yannick Guinet** et **Alexandre Mussi**. Dès les premiers moments, le courant est extrêmement bien passé, et cela a grandement contribué au bon déroulé de ces deux années d'encadrement des TP de matériaux de l'IUT Mesures Physiques. Je tiens également à remercier **l'ensemble des étudiants** pour leur curiosité et leur spontanéité, j'ai pris un grand plaisir à partager ces moments avec vous tous.

Du côté de la vulgarisation scientifique, je souhaiterais premièrement remercier chaleureusement l'équipe de l'*Xperium*, **Sophie Picart** et **Jean Cosleou** pour leur implication sans faille dans les projets qu'ils portent et l'énergie qu'ils y mettent. Animer le stand « Voir l'infiniment petit pour comprendre l'infiniment grand » lors de la Saison 4 a été un grand plaisir, et cela a été l'élément déclencheur d'une longue série d'actions de vulgarisation. Merci à **Frédéric Luginsland** et **Géraldine Besson** pour leur conseils justes et rigoureux lors de la préparation de « *Ma thèse en 180 secondes* ». Vous m'avez aidé à repousser mes limites et à rendre cette expérience unique. En dernière année de thèse, l'équipe des *Sciences Infusent* a fortement contribué à notre sélection pour l'ouvrage de BD *Sciences en Bulles* dans le cadre de la *Fete de la Science 2024*. **Camille de Visscher, Aline Fréminet** et **Pauline Leroy**, merci de m'avoir accompagné dans ce voyage plein de découvertes inattendues, entre rencontres au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et organisation de conférences grand public, ce volet de la thèse en aura été de loin le plus singulier. Merci à toutes pour cela. Et *Sciences en Bulles* ne s'arrête pas là, réaliser une bande dessinée c'est aussi écrire un texte qui est transposable en dessin, et pour cela, **Annalisa Plaitano** a été d'une aide précieuse. Pour ce qui est de la mise en image, le remarquable travail d'illustration a été fait par **Héloïse Chochois**, et a été rendu possible grâce aux multiples (je ne les compte plus) échanges avec **Nathalie Brousse**. Plus localement, l'animation de médiation et de vulgarisation scientifique a été en essor au sein du laboratoire grâce au dynamisme de **Maxime Traineau**, avec qui j'ai pu participer à un podcast de son émission de radio *Maté'Radio*, en plus de peaufiner la mise en forme du dossier pour *Sciences en Bulles*. Merci beaucoup pour tout cela.

J'ai une pensée particulière envers tous les collègues de Soleil et de la ligne Hermes avec qui j'ai partagé de superbes moments (**Corentin, Sylvain, Valentine, Chloé, Jean-Christophe, Pierre, Van, Julien**). J'ai découvert avec vous le monde à part entière du synchrotron que je ne soupçonnais pas avant d'entamer cette thèse. Je me souviendrai d'ailleurs du tout premier jour de cette thèse passé à vos côtés à Soleil.

Merci aux collègues du LPS, **Michael** et **Luiz**, avec qui nous avons pu collaborer pour étudier les échantillons de Ryugu avec leur superbe microscope électronique en transmission.

Je souhaiterais également porter un chaleureux remerciement aux personnes qui m'ont ouvert les portes de la recherche et encouragé à m'y lancer. En premier lieu, c'est en école d'ingénieur que mon professeur et maintenant ami **Cédric** m'a fait part de sa confiance lorsque j'évoquais avec lui l'idée de me lancer dans un doctorat. Et puis, c'est **Aurélié** et **Frédérico** qui m'ont ouvert leurs portes à l'IJCLab pour un stage alors que le confinement éclatait. J'y ai découvert la microscopie électronique en

transmission et ce fut le véritable élément déclencheur de ce doctorat. Tous les trois, vous avez été l'effet papillon de mon parcours, et je vous en suis extrêmement reconnaissant.

Je ne sais pas si je trouverais les mots pour décrire à quel point **ma mère et mon père** ont contribué à tout cela. Depuis mon plus jeune âge, vous avez tous les deux, à votre façon, construit la personne que je suis aujourd'hui. Vous m'avez toujours poussé à être moi-même, à développer ma curiosité, à aller de l'avant et à suivre mes envies. Cette liberté que vous m'avez donnée au travers de votre éducation m'a indirectement conduite ici, à Lille, pour vivre une expérience humaine et scientifique d'une richesse rare. Et comment parler de ses parents sans parler de ceux que j'ai par adoption. **Stéphane, Florence et Anne**, vous êtes autant de personnes formidables qui ont bâti le chemin sur lequel je suis aujourd'hui.

Marie, je pourrais écrire une deuxième thèse pour décrire le rôle que tu portes dans ma vie depuis bientôt dix ans. À tes côtés, chaque jour a sa nouveauté, son lot de surprises et d'apprentissages. Tu as traversé ces trois années de thèse avec moi, les moments heureux, tout comme ceux de doutes et de questionnements. Toujours, tu as su m'orienter et m'encourager. Si chaque jour de ces trois années ont été un bonheur à vivre, c'est grandement grâce à toi. Merci d'être qui tu es.

Je tiens également à remercier toute **ma famille, grands-parents, cousins, oncle**, sans qui rien de tout cela aurait eu la même saveur. Mes grands-parents, pour leurs multiples questions et interrogations par rapport à ce sujet quelque peu exotique, et pour l'intérêt que vous y avez porté tout au long de ces trois années. À **Mamilou**, éternelle poète et rêveuse, à qui ce sujet de thèse aurait très certainement mis des étoiles dans les yeux et aurait alimenté des conversations passionnantes. Un grand merci à la famille **Kessler-Garrido**, pour m'avoir accompagné et encouragé tout au long de ces années. Cette thèse est pour vous tous.

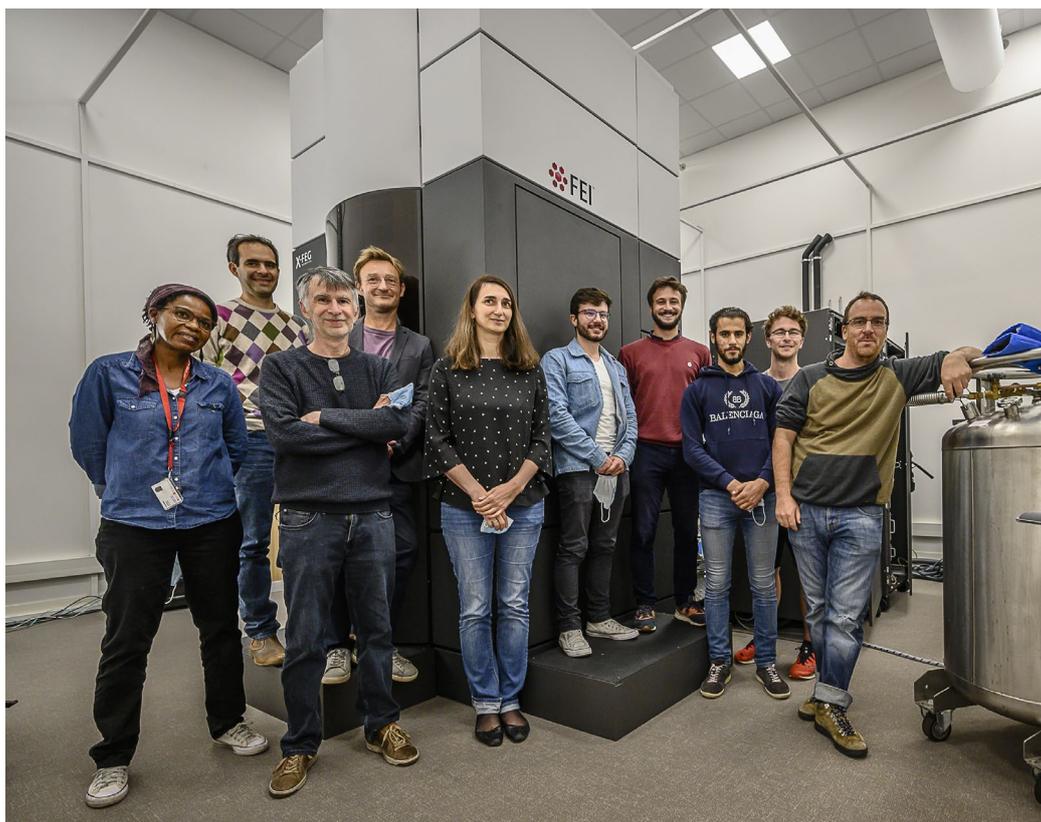
Merci à mon cher **Guillaume « Bobby »** pour m'avoir accueilli au sein de ton équipe du TLM, c'était tout particulier de pouvoir continuer à faire durer le plaisir de jouer avec toi après toutes ces années depuis nos débuts à Talence. Merci également à tout ton équipage de jeunes joueurs avec qui j'ai passé de bons moments de décompression.

L'accueil chaleureux du Nord n'était donc pas qu'une légende, **Benjamin, Virginie, leurs enfants Hadrien et Simon** ainsi que **Charline et Gérard** nous l'ont confirmé. Merci pour l'accueil que vous nous avez fait à Anstaing, comment rêver d'un meilleur environnement pour s'épanouir dans une nouvelle région. Merci à vous.

Gastronomie du Nord oblige, merci à Pic'Nic pour m'avoir régulièrement mis du baume au cœur grâce à vos frites qui resteront gravées en moi (pour le meilleur et pour le pire).

Last but not least, je souhaiterais clôturer ces remerciements en portant une attention toute particulière à **mes amis** qui m'ont sans cesse encouragé dans ce projet. Merci à ce formidable groupe du volley, aux copains de l'école, ceux de la prépa, du lycée et d'avant. Merci à ceux qui viendront le jour de la soutenance, à ceux qui seront là par la pensée, à ceux qui sont venu découvrir cette belle région qu'est le nord et à ceux qui étaient derrière leur écran lors de MT180. Je vous dois tant.

À tous, vous êtes tous autant de personnes qui me sont indescriptiblement chères. Merci.



À tous, un immense merci.

Résumé / Abstract

Résumé :

La mission Hayabusa2, menée par l'agence spatiale japonaise (JAXA), a rapporté quelques grammes de la surface de l'astéroïde carboné Ryugu. Ces échantillons, en plus de contenir des informations précieuses concernant la formation et l'évolution du système solaire, présentent à la surface de certains grains des textures modifiées qui n'avaient jamais été observées dans les collections de chondrites carbonées. Il s'agit de couches fondues d'épaisseur micrométrique formées par des impacts de micrométéorites sur la surface de l'astéroïde. Ces modifications, auxquelles s'ajoutent celles associées à l'irradiation par le vent solaire, sont dénommées *altération spatiale*. Afin de comprendre les mécanismes de formation de ces microstructures, l'utilisation d'outils permettant d'accéder aux échelles sub-micrométriques est fondamentale. La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'atteindre des résolutions atomiques en imagerie et un couplage avec de l'analyse chimique par les spectroscopies en dispersion d'énergie (EDS) et de perte d'énergie des électrons (EELS).

Les analyses MET-EDS ont révélé que la minéralogie de la matrice de Ryugu est composée principalement de phyllosilicates, de sulfures de fer et de nickel, de magnétites, de carbonates et de matière organique. Les couches fondues, sont quant à elles constituées d'un silicate amorphe contenant une fine dispersion de nanosulfures et de vésicules. Cette étude suggère que le matériau a atteint une température supérieure à 1300 °C avant de subir un refroidissement bref ($< 10^{-6}$ s). Ces conditions ont conduit à la perte des éléments les plus volatils (H, O, C, S) ainsi qu'à la fusion/précipitation des sulfures dont la taille a été divisée par trois par rapport à ceux présents dans la matrice. À l'échelle de l'astéroïde, l'ensemble de ces changements chimiques et structuraux peuvent engendrer de fortes modifications de la signature spectrale de l'astéroïde dans l'infrarouge. Afin de les identifier à l'échelle nanométrique, cette thèse exploite le développement récent de monochromateurs permettant d'accéder en EELS à une gamme spectrale équivalente à celle sondée par les télescopes (environ 400 nm – 15 μ m ; faibles pertes d'énergie, i.e. quelques meV). Les résultats mettent en évidence une perte des groupements hydroxyles ainsi que de la matière organique dans les couches fondues. Mis en comparaison avec les observations infrarouges réalisées par télédétection sur la surface de l'astéroïde et ensuite par l'étude des grains collectés, nous confirmons que l'altération spatiale contribue fortement aux modifications de la signature spectrale des astéroïdes carbonés hydratés. En masquant -en partie- la minéralogie sous-jacente, l'altération spatiale peut entraîner une sous-estimation du nombre d'astéroïdes carbonés et hydratés dans le système solaire.

L'utilisation de la MET pour l'analyse de tels échantillons nécessite néanmoins une approche précautionneuse. Certaines phases présentes dans Ryugu, telles que la matière organique et les phyllosilicates, sont hautement sensibles au faisceau électronique et s'endommagent rapidement lors de leur analyse. Cette thèse propose donc aussi un travail expérimental de caractérisation de l'endommagement de polymères de référence et de la matière organique insoluble de la chondrite Orgueil par spectroscopie EELS. Par ailleurs, l'apparition récente des détecteurs à détection directe d'électrons permet, entre autres, d'optimiser les conditions expérimentales pour maximiser le signal sur bruit des spectres tout en limitant l'exposition de l'échantillon au faisceau électronique. Ce travail permettra à terme l'analyse de la distribution moléculaire de la matière organique de Ryugu en lien avec les phyllosilicates à l'échelle nanométrique, et donc de remonter au rôle de l'altération spatiale et de l'altération aqueuse sur son évolution.

Abstract:

The JAXA-led Hayabusa2 space mission returned to Earth with a few grams of material from the surface of the carbonaceous asteroid Ryugu. These samples exhibit modified surface textures due to space weathering, which have not been observed before in carbonaceous chondrites. The micrometric molten layers are believed to be the result of micrometeorite impacts, resulting in chemical and structural transformations of the underlying material. In order to comprehend the origin of such structures, it is essential to employ characterization instruments capable of reaching the submicrometric scale. The scanning transmission electron microscope (STEM) enables the coupling of several techniques, including imaging and chemical analyses using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron energy-loss spectroscopy.

First, imaging and chemical (EDX) analyses were conducted on several molten layers of Ryugu of varying sizes and textures in order to estimate their conditions of formation as well as the nature of their precursors. This study indicates that high temperatures above 1300 °C were attained in melt layers, which were then rapidly cooled and solidified ($< 10^{-6}$ s). Such extreme conditions permitted the escape of the most volatile elements (H, C, O, S) from melt layers as well as the diminution in size of the nanosulfides by a factor of three. In order to access the mid-infrared spectral signature of such regions, this thesis work takes profit of the recent development of a new generation of monochromators, thereby opening the door to sub-micrometric vibrational spectroscopy acquisitions at low energy losses, i.e. few meV. This technique enables the isolation of the spectral contributions of the molten layers from the rest of Ryugu's mineralogy, allowing for comparison with larger-scale infrared observations performed in laboratories as well as on the asteroid surface by remote sensing. Our findings indicate that space weathering has a profound impact on the spectral signature of carbonaceous asteroids, obscuring some of the underlying carbon-rich and hydrated matrix.

The utilization of electron microscopy for the study of such unique samples necessitates a meticulous methodology. Certain phases, including organic matter and phyllosilicates, are particularly sensitive to the electron beam and can be quickly damaged when exposed to it. Accordingly, this thesis work proposes an experimental study of beam damage on reference polymers using EELS. In addition, the development and utilisation of direct electron detectors significantly enhances the signal-to-noise ratio of the acquired spectra, thereby facilitating the limitation of the samples' exposure to the beam. The perspective of this work is to investigate the nanoscale speciation of Ryugu organic matter by employing the panel of experimental conditions (accelerating voltage, current, scan rate, and electron detection) proposed in this study, which have been demonstrated to prevent major beam damage on the most sensitive phases.

Table des matières

Introduction	17
1 Contexte de l'étude	21
1.1 Le Système Solaire primitif.....	23
1.1.1 Formation du disque protoplanétaire.....	23
1.1.2 L'accrétion des premiers solides	24
1.2 Les météorites	24
1.2.1 Généralités.....	24
1.2.2 Les deux grandes familles de météorites.....	24
1.2.3 Les chondrites carbonées.....	26
1.2.4 Les minéralogies des chondrites carbonées.....	27
1.2.5 La matière organique dans les matrices de chondrites carbonées	30
1.3 Les astéroïdes	32
1.3.1 Généralités.....	32
1.3.2 Classification des astéroïdes.....	32
1.3.3 Les astéroïdes de type-C.....	34
1.4 Les processus d'altération spatiale	36
1.4.1 Les mécanismes d'altération spatiale	36
1.4.2 Les effets de l'altération spatiale.....	37
1.4.3 Simulations expérimentales de processus d'altération spatiale.....	38
1.4.4 Implication de ces modifications sur leurs signatures spectrales	40
1.5 La mission spatiale Hayabusa2.....	43
1.5.1 Contexte et objectifs scientifiques.....	43
L'astéroïde Ryugu	45
1.5.2 Retour d'échantillons et analyses préliminaires	47
1.6 Inventaire des techniques analytiques employées pour l'étude d'échantillons astéroïdaux.....	49
1.7 Les résultats des analyses préliminaires des échantillons de Ryugu	51
1.7.1 Descriptif de la minéralogie de Ryugu.....	51
1.7.2 Les effets d'altération spatiale dans les échantillons de Ryugu	54
1.7.3 La matière organique de Ryugu	57
Problématique.....	59
Démarche scientifique	60

2	La microscopie électronique.....	61
2.1	Les interactions électrons-matière	64
2.1.1	Les interactions élastiques.....	64
2.1.2	Les interactions inélastiques.....	65
2.1.3	La désexcitation d'atomes.....	66
2.1.4	Volumes d'interaction	67
2.2	La microscopie électronique à balayage.....	68
2.2.1	Architecture générale et principes de fonctionnement de base du MEB.....	68
2.2.2	Les modes d'imagerie et d'analyse chimique.....	69
2.2.3	Les MEBs utilisés durant le doctorat.....	70
2.3	La microscopie électronique en transmission.....	71
2.3.1	Principe de fonctionnement d'un MET	71
2.3.2	Les modes d'imagerie électronique.....	72
2.3.3	La nanoanalyse par rayons-X.....	74
2.3.4	La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	75
2.3.5	Les METs monochromatés.....	76
2.4	La détection des électrons.....	78
2.4.1	Les capteurs CCD.....	78
2.4.2	Les Détecteurs d'Électrons Directs (DED) : cas de la Medipix3	79
2.5	Les outils de traitement des données : le module Python HyperSpy.....	80
2.6	La préparation d'échantillons de l'astéroïde Ryugu par faisceau ionique focalisé pour la microscopie électronique en transmission	80
2.7	Les METs utilisés au cours du doctorat.....	81
2.7.1	Le FEI Titan Themis 300 (Université de Lille – Institut Chevreul).....	81
2.7.2	Le NION ChromaTEM (Université Paris-Saclay – LPS).....	82
2.8	Les techniques analytiques complémentaires utilisées.....	82
2.8.1	La microscopie par transmission de rayons-X (STXM) et la spectroscopie d'absorption des rayons-X (XANES).....	82
3	Les échantillons de l'astéroïde Ryugu et les effets d'altération spatiale.....	83
3.1	Introduction au chapitre.....	85
3.2	Résumé de l'article	91
3.3	Article soumis dans <i>Meteoritics and Planetary Science (MAPS)</i>	92
3.3.1	Abstract	92
3.3.2	Introduction	92
3.3.3	Materials and Methods	94
3.3.4	Results	95
3.3.5	Discussion	108

3.3.6	Conclusion.....	116
3.4	Conclusions du chapitre.....	120
4	Contributions spectrales des couches fondues de Ryugu	121
4.1	Introduction au chapitre.....	123
4.2	Résumé de l'article	126
4.3	Article publié dans <i>The Astrophysical Journal Letters (ApJL)</i>	127
4.3.1	Abstract	127
4.3.2	Introduction	128
4.3.3	Materials and Methods	129
4.3.4	Results	131
4.3.5	Discussion	136
4.3.6	Conclusions	137
4.4	Conclusions du chapitre.....	142
5	L'endommagement électronique d'échantillons organiques en STEM-EELS	143
5.1	Introduction au chapitre.....	145
5.1.1	Les phénomènes d'endommagement sous le faisceau électronique.....	145
5.1.2	Les signatures des effets d'endommagement électroniques en spectroscopie EELS..	146
5.1.3	La minimisation des effets d'endommagements électroniques en mode STEM.....	150
5.2	Résumé de l'article	152
5.3	Article à soumettre dans <i>Ultramicroscopy</i>	153
5.3.1	Abstract	153
5.3.2	Introduction	153
5.3.3	Methods.....	155
5.3.4	Results	162
5.3.5	Discussion	174
5.3.6	Conclusions	182
5.4	Conclusions du chapitre.....	185
	Conclusions et perspectives	187
	Bibliographie	195
	Annexes	209

Introduction

Introduction

Les centaines de milliers d'astéroïdes peuplant le système solaire sont tout autant d'indices précieux concernant la formation et l'évolution de ce dernier. Ces objets, contrairement aux planètes, ont préservé de nombreuses informations sur le disque de gaz et de poussière dans lequel ils se sont formés. Chaque objet céleste raconte donc une histoire qui lui est propre, traduisant des conditions physico-chimiques ainsi que des processus d'altération divers. Leurs études, jusqu'alors principalement basées sur des observations télescopiques, permettent de classer ces astéroïdes dans différentes familles. Dans ce contexte, le développement récent de télescopes de nouvelle génération, symbolisés par le célèbre *James Webb Space Telescope*, ouvre désormais la porte à des analyses par spectroscopie de réflectance dans des gammes de l'infrarouge moyen. De tels instruments donnent des informations sur la minéralogie de la surface des astéroïdes, et sont des outils clés pour y détecter notamment la présence d'eau et de matière organique.

Afin de se plonger dans l'histoire de ces astéroïdes, les minéralogistes et cosmochimistes du monde entier ont à leur disposition des collections riches de météorites, dont la majorité ont pour origine de petits astéroïdes situés dans la ceinture principale. Leurs analyses ont notamment permis de créer des liens entre ces météorites et leurs éventuels astéroïdes parents, ou du moins leur famille. Néanmoins, l'étude de tels objets présente certains inconvénients, tels que : l'incertitude concernant leur parentalité, leur potentielle contamination par les conditions terrestres, ou encore le faible nombre de météorites liées aux astéroïdes les plus primitifs (dont les astéroïdes carbonés).

Dans le but de se défaire de ces limitations, les agences spatiales du monde entier ont mis et mettent actuellement au point des missions dédiées à rapporter des échantillons collectés à la surface d'astéroïdes carbonés. La *Japan Aerospace Exploration Agency* (JAXA) et sa mission Hayabusa2 est la première à réaliser l'exploit, en décembre 2020, de rapporter quelques grammes de poussière d'un astéroïde carboné, récemment suivie par la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) et sa mission Osiris-REx (retour en septembre 2023). Les précieux échantillons rapportés de l'astéroïde Ryugu par Hayabusa2 sont assimilés à la famille des météorites CI, connue pour avoir une composition très proche de la photosphère solaire. Leur minéralogie est principalement constituée de phyllosilicates (silicates hydratés), de matière organique, ainsi que d'autres minéraux minoritaires (sulfures, oxydes de fer et carbonates pour les plus fréquents).

Bien que ces échantillons soient décrits comme primitifs, ils ont tout de même été soumis à des modifications hydrothermales au cours de leur histoire, comme suggérées par l'omniprésence de phyllosilicates observés dans Ryugu. Ainsi, l'étude de cette minéralogie à la nano-échelle doit permettre de retracer les événements s'étant produits au sein de l'astéroïde, et plus largement dans le disque protoplanétaire.

Ces modifications hydrothermales ne sont pas les seuls phénomènes d'altération prenant place sur l'astéroïde. Les échantillons rapportés par Hayabusa2 présentent des structures fondues encore jamais observées au sein des collections de chondrites carbonées. Attribuées à de l'altération spatiale, ces structures suggèrent que la surface de l'astéroïde a subi divers épisodes intenses entraînant des modifications considérables de sa minéralogie surfacique.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte de caractérisation de l'altération spatiale de Ryugu à l'échelle du nanomètre, dans le but de mieux appréhender les conditions physiques impliquées ainsi que les conséquences sur la façon de percevoir les astéroïdes lorsqu'ils sont analysés par télédétection. Pour ce faire, ce travail s'est largement appuyé sur la microscopie électronique en transmission (MET) grâce à la polyvalence des techniques analytiques qu'elle propose (imagerie, analyse chimique, spectroscopie de perte d'énergie de électrons, diffraction électronique...).

Le premier chapitre de cet ouvrage est consacré au contexte général de cette étude, et donne les grandes lignes des connaissances actuelles sur la formation et l'évolution de la matière dans le système solaire. Il propose également un état des lieux de ce que l'on sait sur l'astéroïde Ryugu, allant de la préparation de la mission spatiale Hayabusa2 jusqu'aux résultats des analyses préliminaires suite au retour des échantillons. Enfin, ce chapitre introductif présente quelques questionnements scientifiques encore ouverts qui permettraient de parfaire notre compréhension de la minéralogie de Ryugu, et donc de son histoire.

Le second chapitre est dédié à un état des lieux concernant la microscopie électronique en transmission, technique qui est le socle de ce travail de caractérisation des échantillons de l'astéroïde Ryugu. Cette partie détaille la plupart des informations qu'il est possible de collecter avec cet outil ainsi que les façons de traiter les données qui y sont générées.

Le chapitre 3 est centré sur la nano-caractérisation des couches fondues de Ryugu résultant des phénomènes d'altération spatiale. Ce tour d'horizon propose notamment de comparer leur chimie avec celle de la minéralogie non altérée de l'astéroïde, de quantifier les tailles des structures les constituant pour en estimer des conditions de formation (origine, temporalité, températures, refroidissement).

Le quatrième chapitre met à profit le récent développement de METs permettant de réaliser de la spectroscopie vibrationnelle dans la gamme du moyen infrarouge, à des échelles nanométriques jusqu'alors inatteignables par les techniques de spectroscopies photoniques. Cette évolution technique permet d'extraire la signature spectrale des couches fondues de Ryugu, et de les placer dans le contexte large de la télédétection, qui analyse la surface des astéroïdes dans cette même gamme de l'infrarouge.

Enfin, le dernier chapitre de cet ouvrage est consacré à l'étude des phénomènes d'endommagement d'échantillons organiques sous le faisceau électronique du MET. Cet instrument, bien que présentant de multiples avantages pour l'analyse d'échantillons nanométriques, peut également les détériorer irréversiblement. Or, les échantillons de Ryugu, en plus d'être précieux pour la communauté scientifique, sont hautement sensibles au faisceau électronique du microscope car principalement constitués de phyllosilicates et de matière organique. Afin de s'assurer que leurs analyses au MET peuvent être menées sans risques, un volet de la thèse vise à analyser l'endommagement de différents polymères ainsi que de la matière organique insoluble de la chondrite Orgueil, connue pour être la météorite possédant des caractéristiques similaires à Ryugu. Le but de ce travail, réalisé avec une caméra à détection directe d'électrons, est de proposer des conditions opératoires optimales pour l'étude future de la matière organique de Ryugu en spectroscopie de perte d'énergie des électrons au MET.

En parallèle de ces études scientifiques, cette thèse de doctorat a été l'occasion pour moi de m'impliquer dans de nombreuses activités de vulgarisation et de médiation scientifique en lien avec ce sujet de recherche. L'ensemble de ces actions de vulgarisation sont présentées en annexes de cet ouvrage.

Chapitre 1 :

Contexte de l'étude

1. Contexte de l'étude

1.1 Le Système Solaire primitif

Les connaissances liées à la formation du système solaire (4,57 milliards d'années) ainsi qu'à son évolution reposent sur une multitude d'études et de découvertes dont le rythme s'est accéléré au cours de ces dernières décennies. L'avènement de télescopes de nouvelle génération, symbolisé par le *Hubble Space Telescope*, puis plus récemment par le *James Webb Space Telescope*, permet à présent d'observer la formation d'autres systèmes stellaires et leurs exoplanètes, ailleurs dans la Voie Lactée. D'autre part, la formation de notre système solaire peut être étudiée par le biais des astéroïdes qui peuplent la ceinture d'astéroïde et le milieu interplanétaire et par les météorites (fragments de ces astéroïdes). Ces astéroïdes, de par leur taille relativement petite (entre 500 m et 10 km pour la plupart), ont peu évolué au cours du temps, faisant d'eux de véritables trésors pour comprendre les différentes étapes de formation et d'évolution du système solaire.

1.1.1 Formation du disque protoplanétaire

Le milieu interstellaire de la Voie Lactée, comme celui des autres galaxies, est généralement très peu dense. Localement, ce milieu interstellaire est constitué de structures géantes de gaz et de poussières, dont la taille peut atteindre une centaine d'années-lumière. Elles sont appelées *nuages moléculaires*, et on leur prête également le surnom de *pouponnières d'étoiles* en raison de leur faculté à présenter des conditions favorables à la formation d'une étoile.



Figure 1.1 : « Les piliers de la création », au cœur de la Nébuleuse de l'Aigle, immortalisés par le télescope spatial James Webb. Crédits : NASA

Les instabilités régnantes au cœur de ces structures provoquent localement leur effondrement. Les pressions et températures augmentent alors drastiquement, jusqu'à entraîner la naissance de protoétoiles. Durant l'effondrement de ce nuage, la conservation de l'énergie cinétique entraîne la mise en rotation de ce dernier et la matière adopte alors une forme discoïde (Boss and Ciesla, 2014).

Les observations télescopiques et spectroscopiques d'autres systèmes stellaires en formation permettent d'appréhender les processus responsables de la formation de notre disque protoplanétaire. Elles révèlent que la matière est présente en grande majorité sous forme gazeuse, et constituée d'hydrogène et d'hélium sous forme atomique ou moléculaire. Le reste de la matière (environ 1%) est constitué de poussières sub-micrométriques de silicates, de glaces et de matière organique (Jäger et al. 1994, 1998, Tielens et al. 1998).

1.1.2 L'accrétion des premiers solides

À la suite de l'effondrement d'une région d'un nuage moléculaire, les mouvements générés occasionnent des collisions entre les gaz et les particules, entraînant l'accrétion d'agrégats de poussières millimétriques, voire centimétriques. En revanche, les forces de gravité sont encore trop faibles pour dépasser ce seuil. Des scénarii de concentration de la matière par turbulence ont permis d'expliquer la formation progressive d'objets de plus grande taille, les astéroïdes.

Au fil de l'évolution du disque protoplanétaire, la matière est redistribuée radialement. Les silicates (O, Si, Mg, Fe, Al, Ca) et les phases porteuses de fer (Fe, Ni, S) occupent ses régions internes. Les glaces (H₂O, CO₂, CH₄, NH₃), quant à elles, ne peuvent exister que dans les régions froides du système solaire, derrière les lignes de glaces, au-delà de 5 A.U.

1.2 Les météorites

1.2.1 Généralités

Chaque jour, entre 100 et 1 000 tonnes de matière extraterrestre pénètre l'atmosphère terrestre, mais seulement 1 % d'entre elle atteint la surface du globe avec une taille suffisante pour être identifiée et classifiée (Dodds, 1981) : ce sont les météorites. La plupart de ces météorites sont d'origine astéroïdale. Néanmoins, certaines d'entre elles sont issues de corps cométaires, voire planétaires (Mars et Lune) (Krot *et al.*, 2007).

Les premières classifications des météorites ont eu lieu au cours du XIX^{ème} siècle. Elles étaient alors regroupées en fonction de leurs caractéristiques visuelles telles que leurs couleurs, leurs poids ou leurs textures. C'est vers le milieu des années 1950, et grâce au développement de techniques de mesures chimiques, que la première classification de météorites que nous connaissons aujourd'hui voit le jour. Elle permet premièrement de discerner deux grandes familles : les météorites non différenciées (chondrites) et les météorites différenciées (achondrites).

1.2.2 Les deux grandes familles de météorites

Les météorites différenciées, ou achondrites

Au sein des astéroïdes massifs et des planètes, la fusion partielle ou totale des solides entraîne leur différenciation. Parmi les différentes sources de chaleur existantes, l'une résulte de l'énergie accrétionnelle due à la collision entre deux corps. L'autre source majeure correspond aux effets de

désintégration radioactive des éléments de courte vie tels que l' ^{26}Al et le ^{60}Fe (McCoy, Mittlefehldt and Wilson, 2006). Lorsque ces éléments se font rares suite à leurs désintégrations, la chaleur interne est entretenue par les désintégrations d'éléments à demi-vie plus longue, tels que l'uranium ou le thorium. Sous les effets importants de la gravité, les phases les plus denses, telles que les liquides métalliques plongent vers le cœur du planétésimal, tandis que les phases les moins denses restent en surface. Les corps célestes ayant subi cette différenciation sont alors formés de couches concentriques de densité et de chimie différentes. Les météorites issues de corps parents différenciés ont perdu les signatures chimiques et minéralogiques des premiers instants du système solaire. Dans ce manuscrit, nous focaliserons notre propos sur les chondrites qui n'ont pas connu d'épisode de différenciation.

Les météorites non différenciées, ou chondrites

Les météorites non différenciées sont issues de petits corps n'ayant pas subi de chauffe importante (Fig. 1.2). De ce fait, leurs compositions chimiques et isotopiques sont fidèles à celles des corps parents dont elles proviennent. Leurs abondances relatives en éléments reflètent celles de la nébuleuse solaire dont elles sont issues, à l'exception d'une grande partie de l'hydrogène, de l'hélium et des éléments les plus volatils (Scott and Krot, 2007). Les assemblages minéralogiques constituant ces chondrites sont également porteurs d'informations sur le disque protoplanétaire, sur les processus que ces derniers ont subi lors de leur accréation il y a 4.5 Ga d'années, et pour la plupart d'entre elles durant la période post-accréation (métamorphisme thermique ou altération aqueuse). Ces objets offrent donc la possibilité de faire un lien entre les familles de météorites, et celles de leurs astéroïdes parents, ceci afin de mieux comprendre les origines de la matière du disque protoplanétaire ainsi que son évolution.

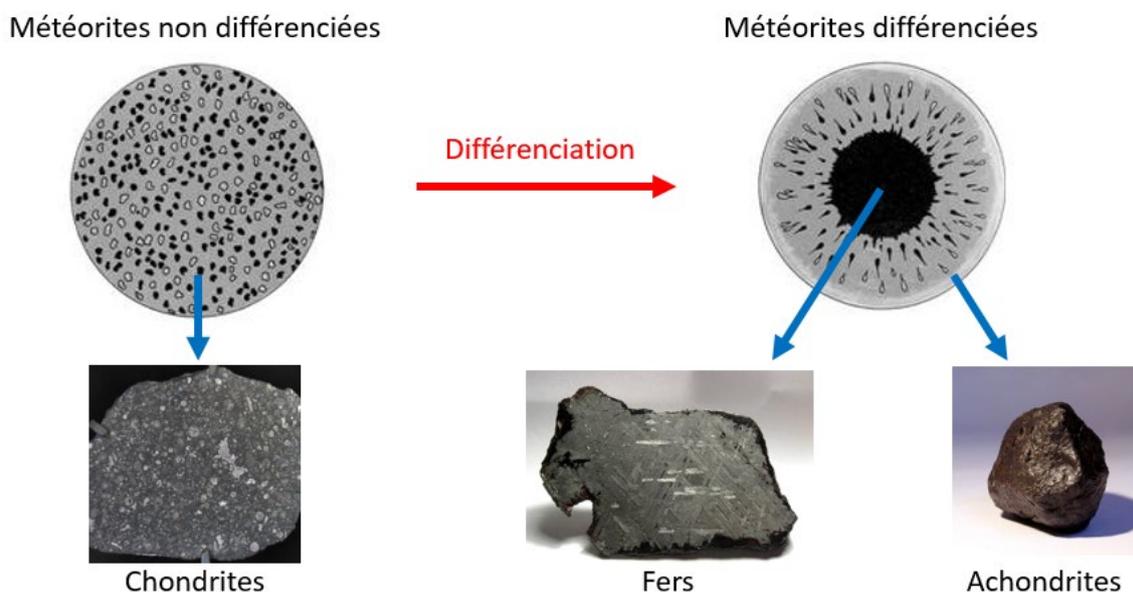


Figure 1.2: Illustration des différences texturales entre chondrites et achondrites (modifié d'après Zanetta (2019))

Des analyses isotopiques, chimiques, pétrographiques et minéralogiques ont permis de classifier les chondrites (i.e. chondrites carbonées, ordinaires...), et de les grouper (i.e. CI, CM, CR...) (Fig. 1.3). Cette classification a pour but de regrouper les météorites possédant une chimie, une minéralogie et une isotopie similaires. Son objectif est de remonter à leur lieu et moment de formation dans le système solaire ainsi qu'aux matériaux primitifs qui ont participé à leur accréation.

importante altération aqueuse. Le scénario de l'altération aqueuse sur l'astéroïde parent est le scénario généralement admis, faisant des phyllosilicates des phases secondaires résultant de l'hydratation de minéraux initialement anhydres en présence d'eau initialement accrétée sous forme de glace dans l'astéroïde.

Néanmoins, les chondrites carbonées ne représentent qu'environ 5 % des chutes de chondrites. Le rapport entre le nombre de chutes de chondrites carbonées (CC) et de chondrites ordinaires (CO) semble corrélé avec la masse de la météorite. Pour des micrométéorites de faibles masses (i.e. 10^{-8} à 10^{-12} kg), ce rapport CC/CO atteint une valeur d'environ 0.9 (Rubin, 2018). Ce dernier tend à diminuer plus la masse de la météorite est grande, jusqu'à atteindre 0.04-0.05 pour des objets de masse comprise entre 10 g et 20 kg. Chaque année, il tombe approximativement 60 000 unités de ces derniers, mais seulement une faible partie de ces chutes sont observées et récoltées (Duprat *et al.*, 2006). Nombreuses sont les météorites qui ont été découvertes des années après leur chute sur le sol terrestre, bien souvent lors de missions de recherches dans les différents déserts du globe (Sahara, Antarctique, Atacama). Ces trouvailles présentent néanmoins un inconvénient, celui de l'altération terrestre. L'environnement atmosphérique terrestre (pluie, pression partielle d'oxygène élevée, ...), ainsi que les conditions de stockage de la météorite peuvent entraîner une modification de sa minéralogie initiale. Par exemple, Gounelle & Zolensky (2001) ont émis l'hypothèse d'une altération terrestre pour expliquer la présence de sulfates au sein de la chondrite carbonée du groupe CI Orgueil.

1.2.4 Les minéralogies des chondrites carbonées

1.2.4.1 Généralités

Les chondrites carbonées sont formées à partir de phases témoignant de différentes conditions de température. Parmi elles, les chondres, les grains métalliques et les inclusions réfractaires sont les principaux composants témoignant d'épisodes de haute température. Ces derniers sont généralement contenus dans une matrice à la minéralogie de granulométrie plus fine, constituée de matière organique, de silicates anhydres, de silicates amorphes, de phyllosilicates, d'éléments volatils et de grains présolaires. La nature de la matrice fine des chondrites carbonées révèle des informations non seulement sur les conditions chimiques du début du système solaire, mais également sur les processus d'évolution que cette dernière a subi au cœur de son astéroïde parent (Fig. 1.5).

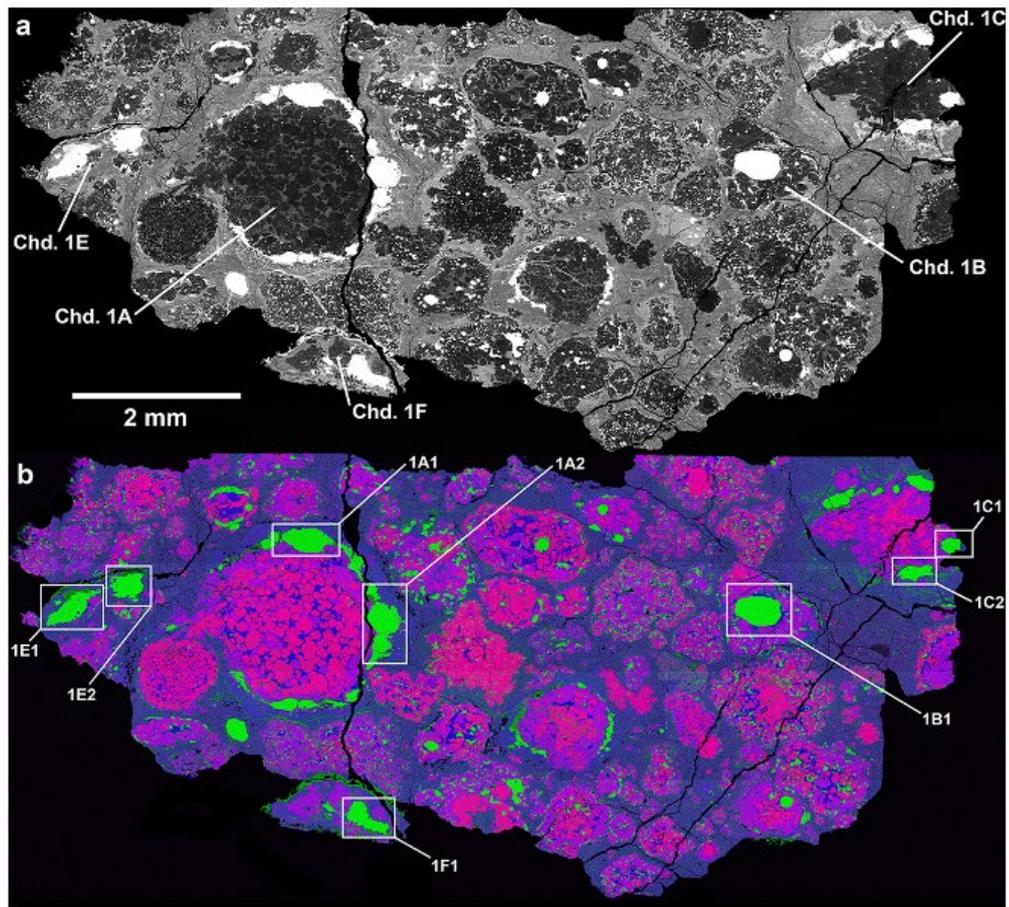


Figure 1.5 : (a) Image de microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'une coupe de la météorite Renazzo (CR2). (b) Carte de couleur issue d'une cartographie de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons-X de cette même coupe : Rouge=Mg, Vert=Fe, Bleu=Si. Les chondres, de forme sphérique, sont principalement constitués d'olivines (violet), de pyroxènes (mauve) et de métaux (vert). La matrice, qui apparaît en bleu, est un assemblage complexe de silicates amorphes, de phyllosilicates, d'oxydes, de sulfures et de carbonates. D'après Chaumard *et al.* (2018)

La teneur élevée d'éléments volatils au sein de cette matrice traduit qu'elle n'a pas ou peu subi d'épisode de haute température. La minéralogie de la matrice d'une chondrite carbonée sera donc significativement modifiée en fonction des processus d'altération que cette dernière aura vécu, et donc de son type pétrographique (Fig. 1.4, Tab. 1.1).

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des phases minéralogiques observées dans les matrices de différentes familles de chondrites. D'après Brearley (2006).

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> fayalite hedenbergite diopside wollastonite andradite <i>grossular</i> <i>monticellite</i> <i>kirschsteinite</i> nepheline sodalite	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>	Carbonates <i>calcite</i>			Carbonates <i>calcite</i>
Sulfates gypsum epsomite <i>loedite</i> <i>Ni loedit</i>	Tochilinite tochilinite	Oxides magnetite			Oxides <i>maghemite</i>
Sulfides pyrrhotite <i>pentlandite</i> <i>cubanite</i>	Carbonates calcite dolomite <i>aragonite</i>	Sulfides pyrrhotite pentlandite			Sulfides pyrrhotite pentlandite
Oxides magnetite ferrihydrite	Sulfates <i>gypsum</i> <i>hemihydrate</i> <i>anhydrite</i> thenardite				Halides <i>halite</i>
Native elements <i>sulfur</i>	Oxides <i>magnetite</i>		Carbonates <i>calcite</i>		
	Hydroxides <i>brucite</i>		Sulfides pyrrhotite pentlandite		
	Halides <i>halite</i> <i>sylvite</i>		Oxides magnetite ferrihydrite		

1.2.4.2 *Processus d'altération aqueuse*

L'altération aqueuse (ou hydrothermale) correspond à la modification minéralogique, chimique et isotopique d'une roche due à des interactions avec de l'eau à l'état liquide ou gazeux. Ces modifications entraînent la disparition de certaines phases dites primaires, comme les silicates anhydres, les silicates amorphes ou encore les grains métalliques, au profit de phases stables dans ces conditions physico-chimiques, comme les phyllosilicates, les oxides, les sulfures et les carbonates (Brearley, 2006). Cette altération aqueuse ne peut avoir lieu que si de l'eau à l'état solide a été accrétée au moment de la formation du corps parent. Plus cette quantité d'eau est importante, plus le degré d'altération aqueuse sera grand. C'est la matrice qui est principalement porteuse d'éléments volatils, et donc d'eau. De manière générale, plus une chondrite est riche en matrice, plus elle a subi de l'altération aqueuse.

1.2.4.3 *Le cas des chondrites CI*

Les chondrites CI telles qu'Orgueil et Ivuna sont singulières en raison de l'absence de phase primaire au sein de leur minéralogie, telle que les chondres par exemple. Elles sont exclusivement constituées de phases issues de l'altération. Ainsi, ces chondrites traduisent une accréation où le rapport eau/roche est élevé, permettant une importante altération aqueuse. De plus, l'omniprésence des phases secondaires telles que les phyllosilicates et de sulfures ainsi que leur haute teneur en éléments volatils suggèrent que ces chondrites n'ont pas subi d'épisode de métamorphisme suite à l'altération aqueuse.

Les chondrites CI ont une composition chimique moyenne identique à celle de la photosphère solaire, à l'exception des éléments les plus volatils (H, C, O, N) (Lodders, 2003). Cette observation suggère que les différents épisodes d'altération se sont faits dans des environnements fermés, permettant la conservation de l'ensemble de ces éléments chimiques. Ainsi, les CI servent de référence lors de comparaisons avec les autres groupes pétrochimiques (et les planètes).

1.2.5 La matière organique dans les matrices de chondrites carbonées

La teneur en matière organique dans les chondrites carbonées fluctue entre ~0,1 % en masse dans les CK et ~5 % en masse dans les CI. La majeure partie de cette matière est insoluble (~ 70 %) (Fig. 1.6) (Pizzarello *et al.* 2006), tandis que le reste est un assemblage complexe et diversifié de molécules solubles, incluant des aliphatiques, des hydrocarbures, des acides carboxyliques, des acides aminés, des amines, et autres (Sephton, 2014). C'est la fraction insoluble de cette matière (IOM pour *Insoluble Organic Matter*) qui a été le plus étudiée : le grain de météorite est dissous dans l'acide, et le résidu restant est alors constitué presque uniquement de MO. Les techniques de caractérisation *in situ* à l'échelle nanométrique telles que la microscopie électronique et la microscopie par rayons-X permettent d'observer l'association de phases inorganiques avec l'ensemble de la matière organique (soluble et insoluble).

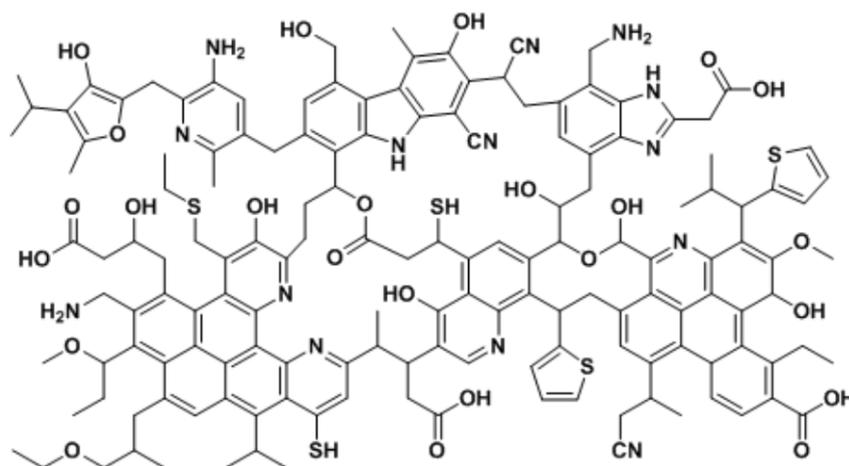


Figure 1.6 : Identification d'une macromolécule de la matière organique insoluble de la chondrite carbonée Murchison (CM2) construite à partir de la combinaison de multiples techniques analytiques (spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire, résonance paramagnétique électronique, spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X – XANES, microscopie électronique en transmission) (Derenne and Robert, 2010; Glavin *et al.*, 2018)

La diversité moléculaire et isotopique observée au sein de la MO reflète des origines distinctes (nuage moléculaire, disque protosolaire), et/ou des évolutions différentes lors de processus d'altération sur le corps parent (Pizzarello *et al.*, 2006; Kebukawa *et al.*, 2017).

Au sein des matrices des chondrites carbonées, telle que celle de la CI Orgueil, cette matière organique est mêlée aux phyllosilicates à l'échelle nanométrique. Ceux-ci sont présents sous forme de clusters de grosse taille dominés par la serpentine (Fig. 1.7, *domaines en pointillés blancs*), mais aussi d'agrégats de plus petite taille au sein desquels on retrouve de la ferrihydrite finement dispersée (Tomeoka and Buseck, 1988; Leroux *et al.*, 2023). Ces régions plus fines sont généralement plus riches en matière organique.

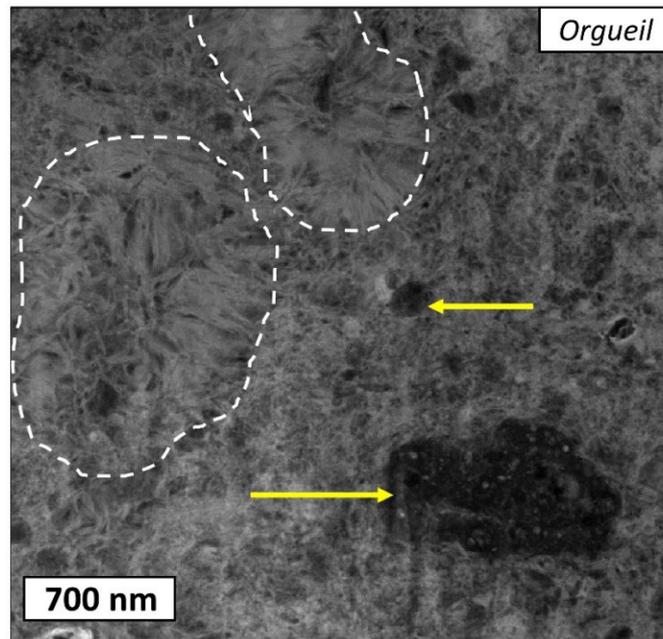


Figure 1.7 : Image STEM-HAADF à faible grandissement de la matrice de la chondrite Orgueil (CI), où la matrice est constituée majoritairement de phyllosilicates (serpentine et saponite). Les serpentines ont souvent des textures un peu plus grossières (domaines en pointillés blancs). Cette matrice contient aussi des grains riches en matière organique (flèche jaune). D'après Leroux *et al.*, 2023.

L'étude de la spéciation du carbone au sein de la matière organique d'Orgueil montre une grande variabilité. Alors que la matière organique contenue dans les gros patchs de carbone (Fig. 1.7, flèches jaunes) est majoritairement aromatique, celle qui est diffuse et intimement mélangée avec les phyllosilicates présente plus de groupements aliphatiques et carboxyliques ainsi que de carbonates (Fig. 1.8) (Le Guillou *et al.*, 2014). Il existe donc des variations de la spéciation du carbone au sein de cette MO, traduisant différents historiques de formation et d'évolution de la matière au cours des épisodes d'altération qu'a subi la chondrite Orgueil.

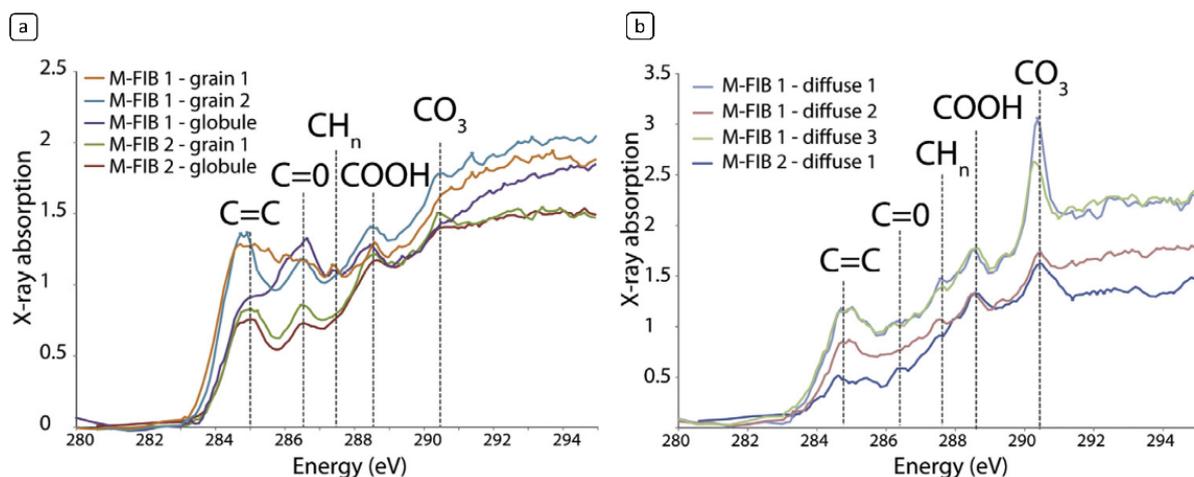


Figure 1.8 : Détails de la distribution de la matière organique contenue dans la météorite Orgueil (CI), analysée par microscopie à rayons-X en transmission (XANES-STXM) (Le Guillou *et al.*, 2014). (a) La MO contenue dans les globules de taille micrométriques montre une signature plutôt aromatique. (b) la MO diffuse à l'échelle nanométrique possède une structure plus aliphatique, avec des groupements carboxyliques et ainsi qu'une teneur variable en carbonates.

1.3 Les astéroïdes

Depuis l'hypothèse formulée par Chladni durant les années 1790 selon laquelle les météorites seraient originaires du système solaire (Marvin, 1996), il est désormais acquis que la plupart d'entre elles ont un lien de parenté avec les astéroïdes qui le peuplent. Ainsi il est primordial, afin de mieux appréhender l'histoire de notre système, de créer un lien entre une météorite et son astéroïde parent.

1.3.1 Généralités

Les astéroïdes sont des objets n'ayant jamais atteint les tailles importantes des planètes. Les plus petits d'entre eux ont ainsi pu être épargnés des effets de différenciation et sont donc considérés comme des marqueurs de la genèse du Système Solaire (Michel, 2014). Ils orbitent essentiellement dans la ceinture principale d'astéroïdes, localisée entre Mars et Jupiter, celle-ci s'étendant entre 2 et 4.5 Unités Astronomiques (UA) du Soleil (Marcia L., Britt and Lebofsky, 1993), où plus de 700 000 astéroïdes ont aujourd'hui été recensés. Depuis leur accréation, certains d'entre eux ont pu connaître une perturbation de leur orbite suite à des collisions et des interactions gravitationnelles avec un corps massif voisin (Walsh *et al.*, 2013). Les fragments issus de ces collisions ont alors pu être expulsés de la ceinture interne, pour se ré-accréter en décrivant une orbite comprise entre 1 et 1.5 UA, prenant ainsi le titre d'*astéroïde géocroiseur*. Aujourd'hui, plus de 25 000 de ces astéroïdes ont été recensés.

Historiquement, le premier astéroïde détecté fut Cérés, en 1801, dont le diamètre est de 950 km et dont la masse représente un tiers de la masse totale de la ceinture principale. S'en est suivies les découvertes successives de Pallas (545 km de diamètre) et de Vesta (525 km de diamètre), respectivement en 1802 et 1807. Ces trois objets massifs ne sont néanmoins pas représentatifs de la population moyenne des astéroïdes de la ceinture principale, puisque le nombre d'astéroïdes plus grands qu'un kilomètre y a été estimé à $1,2 \pm 0,5$ millions.

1.3.2 Classification des astéroïdes

Naturellement, la première façon de classer les astéroïdes a été de se référer à leurs orbites. Puis, dans le courant des années 1970, et grâce au développement de techniques telles que la spectroscopie télescopique par réflectance, il a été possible de caractériser la surface de ces corps. Un nouveau système de classification des astéroïdes voit le jour (Chapman *et al.*, 1975). Trois familles d'astéroïdes sont alors instaurées : le type C, pour les astéroïdes dits « carbonés », le type S pour les objets « silicatés », et le type U, pour ceux ne correspondant à aucun des types précédents. Avec le développement progressifs de spectromètres de plus en plus précis, la définition de ces groupes C, S et U s'affine, et de nouveaux groupes émergent, avec notamment le groupe E (spectralement similaire aux météorites à enstatite), le M pour les astéroïdes métalliques, et le R pour des objets aux aspects plus « rouges » et à forts albédos (Bowell *et al.*, 1978). En 1984, David J. Tholen (1984) se base sur des mesures spectrales dans le visible et d'albédos obtenues durant le début des années 1980. 978 astéroïdes furent étudiés afin de construire une classification qui sera largement utilisée durant la décennie suivante.

Au début du XXI^{ème} siècle, des télescopes permettant de réaliser des analyses dans le proche infrarouge se développent, comme le télescope SpeX situé à l'Infrared Telescope Facility (IRTF) de la NASA (Rayner *et al.*, 2003). Leur développement entraîne un accroissement du nombre de données spectrales dans le visible et le proche infrarouge (Vis-NIR), ceci complexifiant le nombre de taxons d'astéroïdes. Les plus largement utilisées sont les taxonomies de Bus & Binzel (2002a, 2002b), qui

définirent 26 classes taxonomiques dans la gamme spectrale située entre 0.44 et 0.95 μm , et celle de DeMeo et al. (2009), qui en définit 24 entre 0.45 et 2.45 μm . Cette gamme spectrale permet notamment d'estimer la minéralogie existant à la surface d'astéroïdes, grâce à la présence de modes à 1 et 2 μm attribués à la présence de silicates anhydres (olivine et de pyroxène) (DeMeo *et al.*, 2009). De la même manière, chaque classe taxonomique est caractérisée par une signature spectrale (pentes et absorptions) dans le Vis-NIR qui lui est propre (Fig. 1.9). Parmi, les différentes classes taxonomiques, certaines sont regroupées dans des complexes, comme illustré par la figure 1.10.

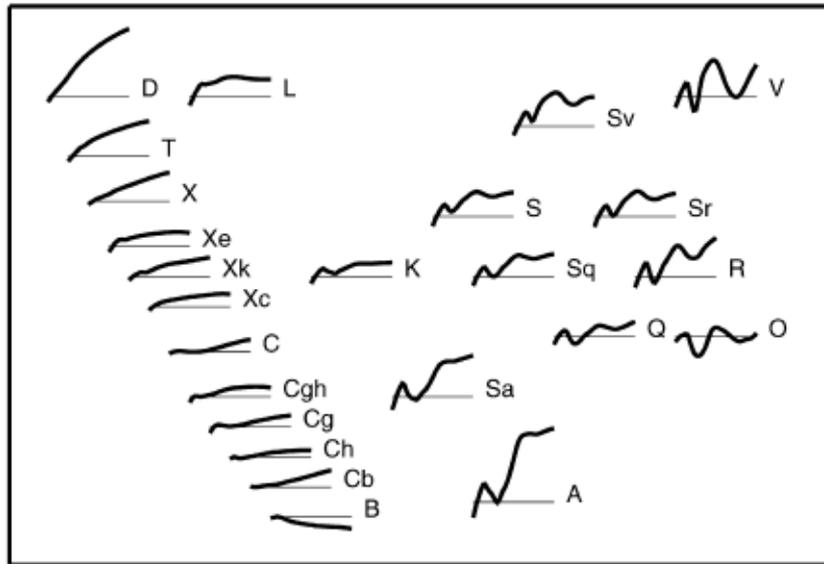


Figure 1.9 : Récapitulatif des tendances spectrales des 24 classes taxonomiques développées par Bus et al. (1999, 2002a, b), puis reprises par DeMeo et al. (2009) dans le Vis-NIR (0.45-2.45 μm). Extrait de DeMeo et al. 2009.

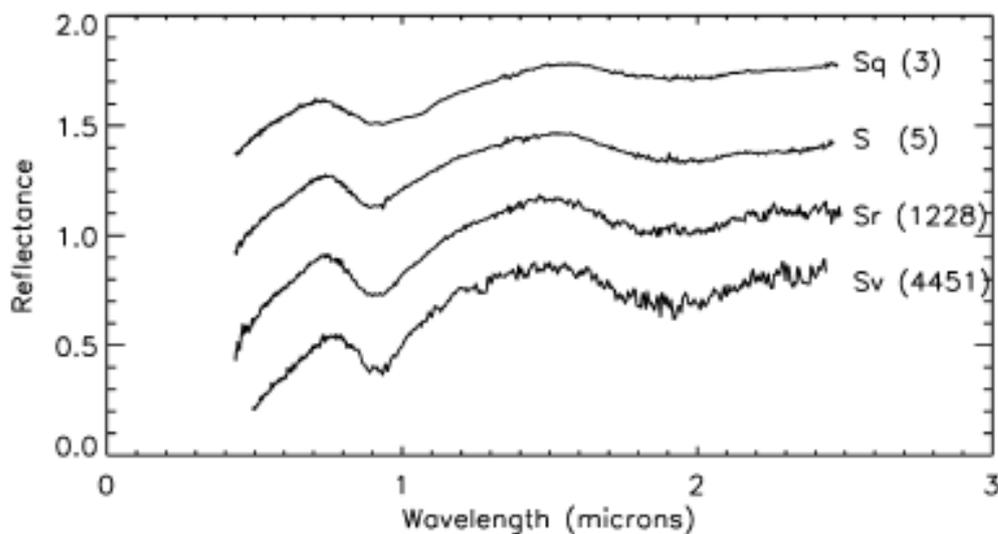


Figure 1.10 : Exemple de spectres de réflectance d'astéroïdes appartenant au complexe-S dans le Vis-NIR (0.45-2.45 μm). DeMeo et al. 2009.

Plus récemment, le développement d'une nouvelle génération de télescopes (i.e., James Webb Space Telescope, JWST) permet de réaliser de la spectroscopie par réflectance dans le moyen-infrarouge (MIR, 2.5-25 μm) avec des résolutions spatiales permettant de sonder des petits objets du système solaire. Le JWST, et ses spectromètres NIRSpec (0.6-5.3 μm) (Birkmann *et al.*, 2016; Giardino *et al.*, 2022) et MIRI (5-28 μm) (Wright et al., 2023) permettent notamment d'analyser un objet à 2 A.U dans

la gamme de $\sim 10 \mu\text{m}$ avec une résolution spatiale de $\sim 15 \text{ km}$ (Rivkin *et al.*, 2016). Il est désormais possible d'étudier les signatures spectrales d'un grand nombre d'astéroïdes dans une gamme spectrale où sont présents de nombreux modes vibrationnels caractéristiques de minéraux (voir tableau 1.2) :

Tableau 1.2 : Inventaire des modes vibrationnels présents dans la gamme du MIR pour un échantillon constitué de silicates hydratés et de matière organique

Mode vibrationnel	Longueur d'onde (μm)
Étirement Si-O	~ 10
Étirement C-C et C-O	~ 8.0
Étirement C=C	6.25
Pliage H_2O	6.1
Étirement CO_2	4.25
Étirement C- H_n	3.3-3.5
Étirement N-H	3.05
Étirement H_2O (glace)	3.0
Étirement -OH (hydroxyles)	2.7

Parmi les modes vibrationnels présentés ci-dessus, nombreux sont ceux portant une information primordiale concernant l'histoire de l'astéroïde étudié, de part notamment la détection d'éléments légers (C, O, N). La position et la structure de la bande Si-O à $10 \mu\text{m}$, la présence de modes liés à la matière organique, la présence de la bande des hydroxyles, traduisent toutes d'effets d'altération divers, et permettent d'affiner la compréhension de ces objets.

En laboratoire, nombreuses études spectroscopiques de météorites et d'analogues se font dans le MIR (ATR, $(\mu\text{-})\text{FTIR}$, AFM-IR). La possibilité de sonder des astéroïdes à distance dans cette gamme spectrale permet notamment une taxonomie encore plus précise, tout en affinant le lien existant entre les météorites et leur corps parent, les astéroïdes.

1.3.3 Les astéroïdes de type-C

Parmi les différentes familles d'astéroïdes, le type-C représente 66% en masse ($\sim 38\%$ lorsque Cérés, Pallas, Vesta et Hygeia sont exclus) (DeMeo and Carry, 2014). Ils sont généralement identifiés comme étant être les corps parents des chondrites carbonées (Vernazza *et al.*, 2017). Les sous-classes *Ch* et *Cgh* ont notamment été rapprochées des chondrites CM, leurs signatures spectrales dans le MIR correspondant de façon très étroite avec celles de ces chondrites (Rivkin *et al.*, 2015; Vernazza *et al.*, 2016). Nous avons précédemment souligné l'importance de ces familles de météorites pour tenter de retracer leur histoire ainsi que celle du système solaire auquel elles appartiennent. L'étude de ces astéroïdes, à savoir leurs tailles, compositions, trajectoires, albédos et minéralogie est donc primordiale pour espérer répondre à ces questions.

Signature spectrale dans le Vis-NIR des astéroïdes de type C

Les astéroïdes de type C présentent dans la gamme du Vis-NIR une évolution linéaire, avec une pente nulle voire légèrement positive (figure 1.11). Peu de pics d'absorption sont visibles dans cette gamme, hormis le mode lié aux transferts de charge des cations $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ dans les phyllosilicates, observés vers $0.7 \mu\text{m}$. Au sein du complexe-C, seul les *Ch* et *Cgh* présentent cette bande d'absorption. La présence de cette dernière dans d'autres sous-classes n'est pas exclue en raison de la faible précision des spectres à disposition.

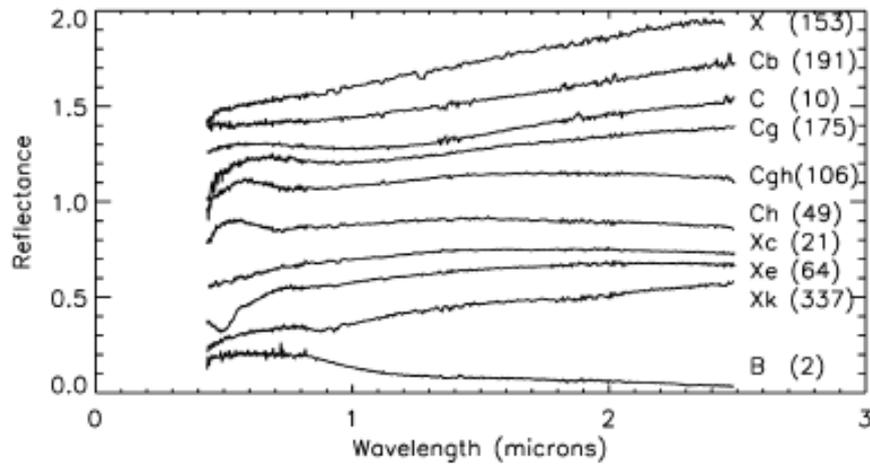


Figure 1.11 : Comparaison des spectres de réflectance d'astéroïdes appartenant au complexe-C et X dans le Vis-NIR (0.45-2.45 μm). Depuis DeMeo *et al.* (2009).

L'astéroïde Ryugu (Hayabusa2, JAXA) a été classé dans le sous-groupe Cb, et ne présente pas de pic d'absorption à 0.7 μm , tandis qu'il a été observé à la surface de l'astéroïde Bennu (OSIRIS-Rex, NASA) (DellaGiustina *et al.*, 2020). Ce dernier est classé dans le sous-groupe B, dû à sa pente négative (ou bleue). Ryugu et Bennu, ainsi que les autres météorites contenant des phyllosilicates, présentent le pic caractéristique du mode d'étirement des hydroxyles, à 2.7 μm (Fig. 1.12). Après étude des échantillons des deux astéroïdes, Ryugu et Bennu sont tous deux associés aux chondrites CI (DellaGiustina *et al.*, 2020; Yokoyama *et al.*, 2022). Cette différence taxonomique entre les deux astéroïdes, associés à une même famille météoritique, souligne le fait que les classifications par réflectance dans le Vis-NIR présente des limites.

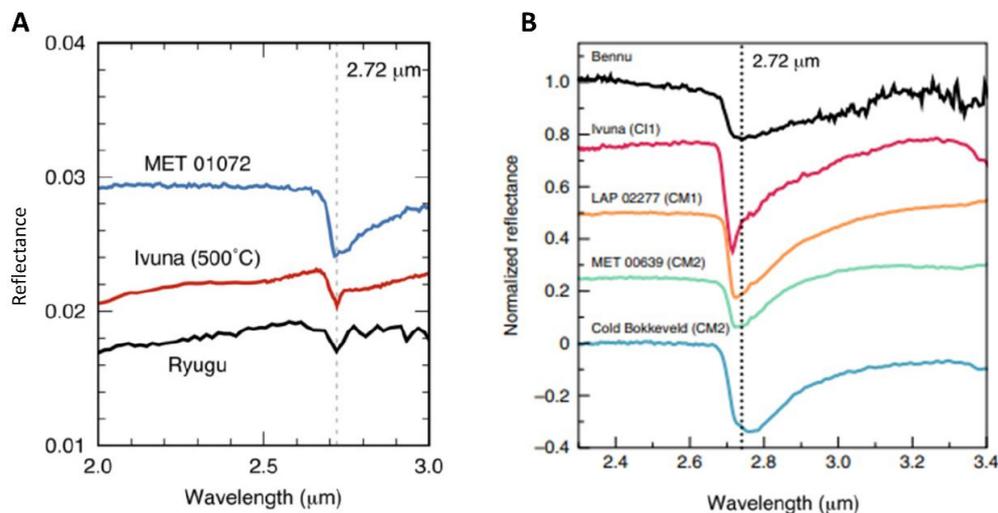


Figure 1.12 : Spectres de réflectance de Ryugu et Bennu, comparés à des spectres de chondrites carbonées. (A) Spectre moyen de la surface de Ryugu acquis par NIRS3 entre 2.0 et 3.0 μm (Kitazato *et al.*, 2019). (B) Spectre moyen de Bennu acquis par OVYRS entre 2.3 et 3.5 μm (Hamilton *et al.*, 2019). Ces données permettent d'illustrer les différences de pentes entre les deux astéroïdes. Entre 2 et 2.5 μm , Ryugu présente une pente positive tandis que cette dernière est négative sur Bennu, d'où la classification B de ce dernier. Ces spectres permettent également de mettre en lumière la présence de phyllosilicates, avec le pic d'absorption à 2.72 μm correspondant au mode d'étirement des groupements hydroxyles dans les phyllosilicates.

1.4 Les processus d'altération spatiale

Les astéroïdes sont dépourvus d'atmosphère. Tandis que cette dernière protège les planètes de l'environnement spatial (à l'exception de Mercure), la surface des astéroïdes y est directement exposée. Le phénomène d'altération spatiale de la surface de corps célestes dépourvus d'atmosphère est généré par deux principaux mécanismes : l'irradiation par le vent solaire, et les impacts de micrométéorites (Fig. 1.13).

1.4.1 Les mécanismes d'altération spatiale

Les vents solaires sont des éjectas de plasma de composition solaire expulsés depuis le Soleil à des vitesses supérieures à 500 km.s^{-1} (Brandt and Hardorp, 1970). Les flux associés à ces vents solaires sont inversement proportionnels à la distance au Soleil. À une unité astronomique, ce flux est estimé à environ $10^8 \text{ H}^+.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ accompagné d'un plus faible flux d'ions He^{2+} et d'ions plus lourds (Hapke, 2001). Le flux total fluctue également avec l'activité du Soleil (Hapke, 2001). En parallèle des irradiations par le vent solaire, les impacts de micrométéorites déploient une énergie significativement supérieure aux irradiations. Ces micrométéorites peuvent être issues de fragments d'astéroïdes ou de nuages cométaires croisant la trajectoire des corps célestes.

Généralement, les corps célestes situés proche du soleil sont significativement plus sensibles à l'altération spatiale. Mercure en est l'exemple typique : sa proximité avec le soleil entraîne une forte altération de sa surface. À titre de comparaison, Cintala (1992) a estimé que la surface de Mercure reçoit un flux ionique environ 5,5 fois plus important que celle de la Lune. Logiquement, les astéroïdes de la ceinture principale, plus lointains, sont moins sujets à ces phénomènes. D'autres phénomènes tels que les irradiations par rayonnements cosmiques, peuvent également contribuer à l'altération de la surface d'astéroïdes.

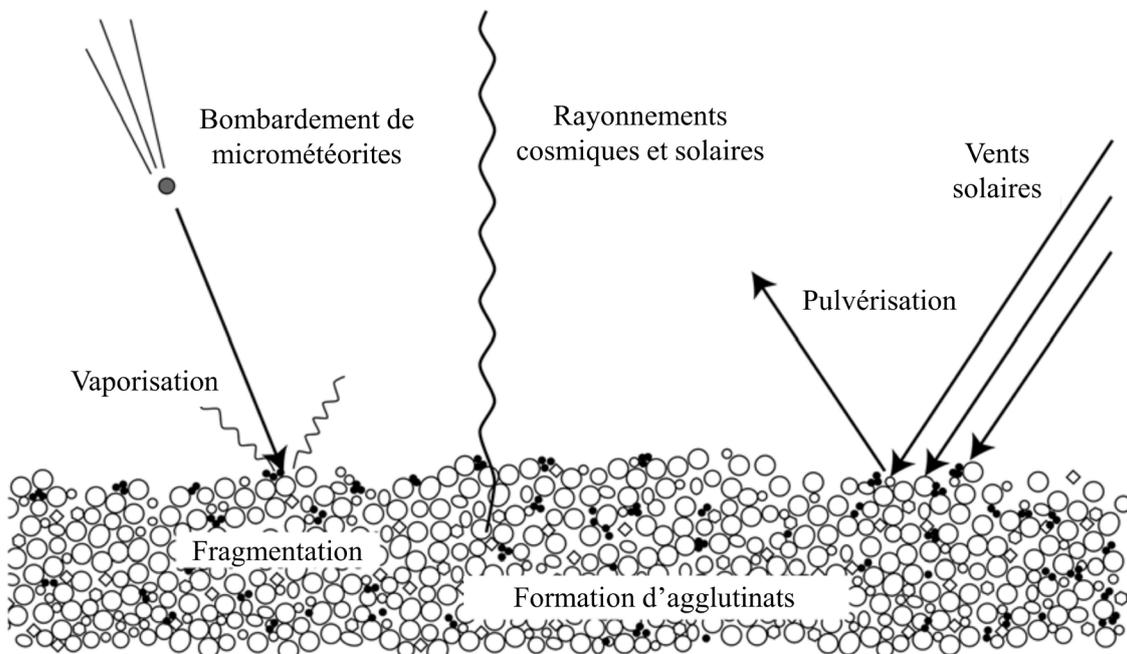


Figure 1.13 : Représentation schématique des différents mécanismes d'altération spatiale prenant place à la surface d'objets célestes dépourvus d'atmosphère (d'après Noble, 2004).

De façon générale, le degré d'altération d'une surface est intimement lié à la durée d'exposition de cette dernière à l'environnement spatial. Dans le cas d'un objet dont la surface n'est pas ou peu renouvelée, les modifications engendrées par les irradiations et les impacts peuvent être significatives, jusqu'à ce que l'ensemble de la surface d'un corps céleste soit potentiellement totalement recouverte de produits d'altération spatiale.

1.4.2 Les effets de l'altération spatiale

L'altération spatiale dans les échantillons lunaires

Durant les années 1970, les missions Apollo ont permis de nombreux retours d'échantillons lunaires. En plus d'apporter des informations concernant la minéralogie générale du sol lunaire, certains échantillons ont révélé la présence de couches amorphes à leur surface de certains grains, résultant d'effets d'altération spatiale. Ces couches altérées consistent en un assemblage de silicate amorphe contenant une fine dispersion de nano-phases de fer métallique (npFe^0) dont les tailles fluctuent généralement entre 0.5 et 25 nm (Fig. 1.14) (Hapke, 1973, 2001; Housley, Grant and Paton, 1973; Hapke, Cassidy and Wells, 1975; Keller and McKay, 1993, 1997). Il a également été montré que des npFe^0 de plus grande taille (~ 100 nm) pouvaient exister dans ces couches fondues.

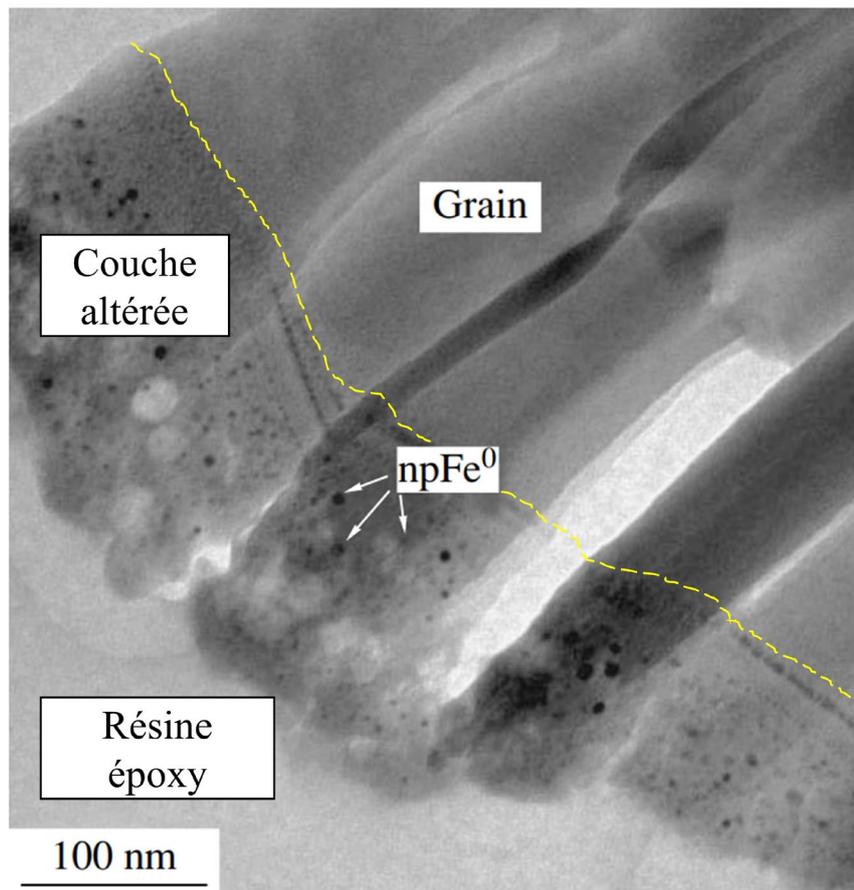


Figure 1.14 : Image MET en champ clair d'un grain lunaire présentant une surface modifiée par de l'altération spatiale. Cette couche altérée contient notamment des nano-phases de fer (npFe^0). Depuis (Noble and Pieters, 2003).

Plus récemment, la mission de retour d'échantillons lunaires Chang'e-5, menée par l'agence spatiale chinoise (CNSA), a permis de confirmer ces observations nano-structurales liées à l'altération spatiale du sol lunaire (Gu *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2022).

L'altération spatiale dans les échantillons de l'astéroïde de type-S Itokawa

Des signes d'altération spatiale ont également été observés dans les échantillons de la mission Hayabusa, menée par l'agence spatiale japonaise (JAXA) entre 2003 et 2010. L'astéroïde ciblé, Itokawa, est de type S et présente, comme dans le cas de la Lune, des npFe^0 résultant de phénomènes d'altération spatiale (Noguchi *et al.*, 2011, 2014). Chaves & Thompson (2022) décrivent en détail les modifications chimiques engendrées par ces phénomènes d'altération par vents solaires, en mettant en lumière une perte significative de soufre dans les sulfures, ainsi que des fluctuations de la concentration en Fe et en Mg des olivines.

1.4.3 Simulations expérimentales de processus d'altération spatiale

Simuler expérimentalement les processus d'altération spatiale sur des échantillons analogues aux astéroïdes permet d'appréhender les modifications structurales et chimiques que ces derniers peuvent subir. L'exposition aux vents solaires est simulée par des irradiations d'ions H^+ et He^{2+} , avec des énergies et des fluences appropriées pour représenter les échelles temporelles d'exposition (Dukes, Baragiola and McFadden, 1999; Loeffler, Dukes and Baragiola, 2009; Christoffersen *et al.*, 2012; Keller *et al.*, 2015; Lantz *et al.*, 2015a, 2017; Thompson *et al.*, 2019). En parallèle, les effets générés par les impacts de micrométéorites sont simulés grâce à la propulsion de petits impacteurs lancés à haute vitesse, ainsi qu'avec des impulsions laser à la nanoseconde (Sasaki *et al.*, 2001; Christoffersen *et al.*, 2017; Hallatt *et al.*, 2022). Ces différentes expériences ont mis en lumière les modifications chimiques et les formations de structures analogues à ce qui a pu être observé dans les échantillons lunaires et astéroïdaux d'Itokawa, incluant des couches de silicates amorphes contenant des npFe^0 finement dispersées. Les expériences d'irradiation sur des chondrites carbonées, ainsi que sur des analogues phyllosilicatés, ont mis en lumière l'apparition d'une structure supplémentaire après irradiation : des vésicules (Fig. 1.15). Leur présence est attribuée au dégazage des groupements hydroxyles présents dans les phyllosilicates (Thompson *et al.*, 2019; Rubino *et al.*, 2020, 2024; Hallatt *et al.*, 2022).

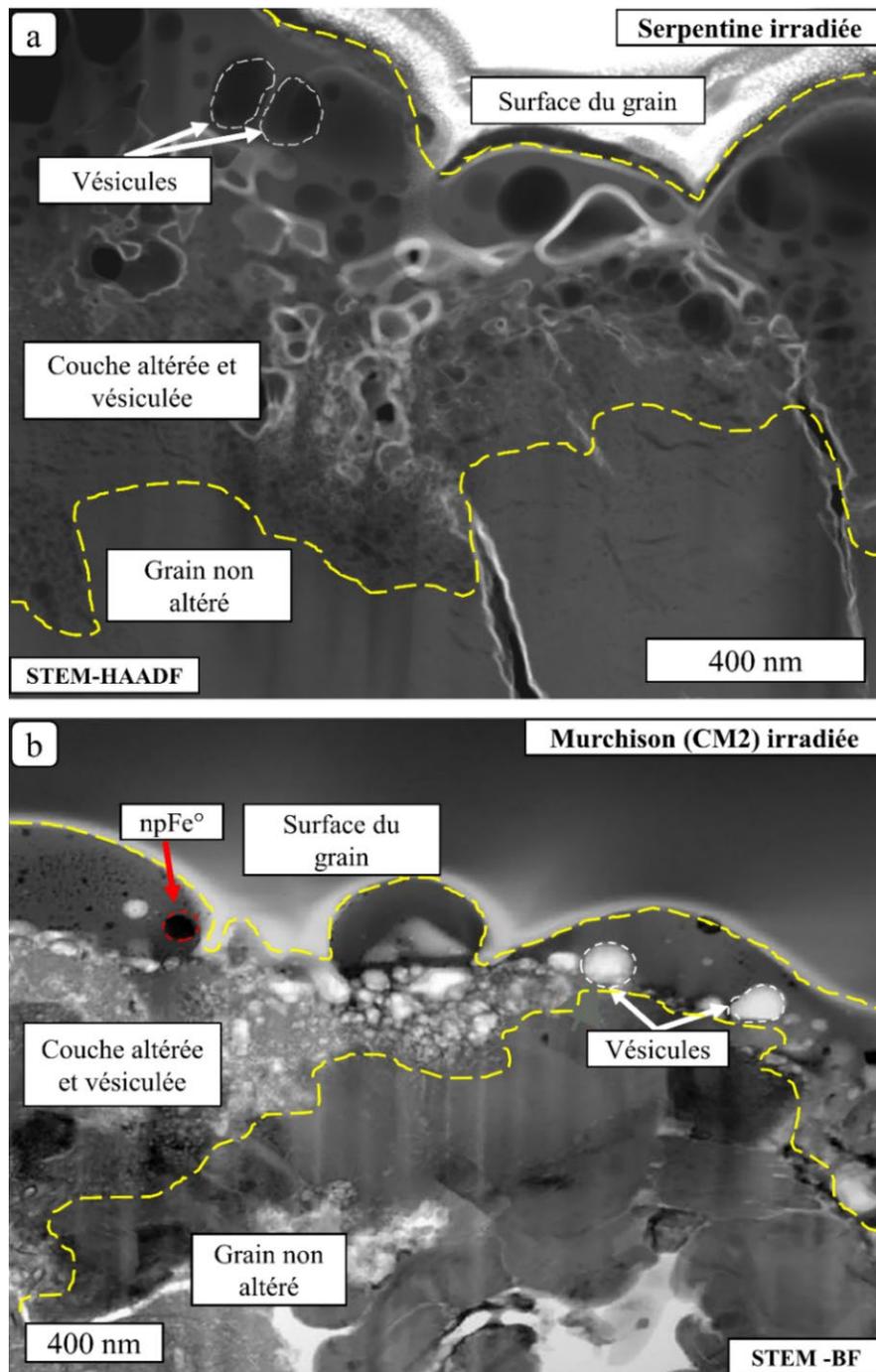


Figure 1.15 : (a) Image MET High Angle Angular Dark Field (HAADF) d'une serpentine irradiée avec un laser pendant 300 femtosecondes à 180 MW. L'échantillon se divise en une couche altérée amorphe, contenant un grand nombre de vésicules, et une région sous-jacente non modifiée par l'irradiation (avec la courtoisie de D. Hallatt). (b) Image en MET en champ clair de la matrice de la chondrite Murchison après irradiation, décrivant la présence de vésicules et de nanophases de fer métallique dans un silicate amorphe. D'après Thompson *et al.*, 2019.

Les modifications structurales et chimiques à la surface des corps célestes entraînent des évolutions de leurs propriétés optiques et donc de leur signature spectrale à large échelle. Dès lors, il est indispensable de caractériser et d'interpréter au mieux ces changements afin d'être en capacité de clairement identifier un corps céleste à distance.

1.4.4 Implication de ces modifications sur leurs signatures spectrales

Dans le cas de la Lune et d'Itokawa, les études montrent aussi que la présence de $npFe^0$ entraîne un changement de leur signature spectrale. Les spectres en réflectance de grains lunaires provenant de la surface montrent un assombrissement (ou *darkening*) en comparaison des grains basaltiques sous-jacents (Fig. 1.16) (Hapke, 1973, 2001; Housley, Grant and Paton, 1973; Hapke *et al.*, 1975; Keller and McKay, 1993, 1997). De plus, les profondeurs de bandes d'absorption sont amoindries. Comme illustré dans la figure 1.16, ces observations sont confirmées par les analyses à distance de la surface lunaire. L'intérieur des cratères lunaires, plus « frais », a été moins exposé à l'environnement spatial et présentent de ce fait des absorptions plus intenses que les régions exposées plus longtemps.

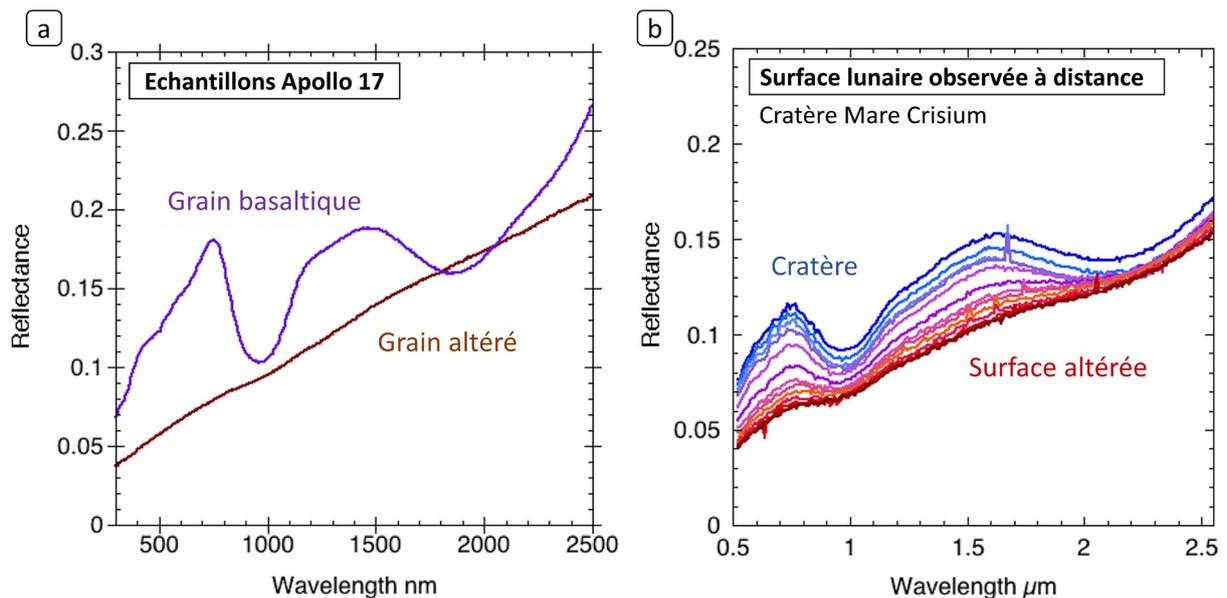


Figure 1.16 : (a) Spectres par réflectance d'échantillons lunaires illustrant les différences entre les grains « frais » et les grains altérés. (b) Spectres de réflectance de la surface de la Lune observée à distance par la sonde Moon Mineralogy Mapper. Les régions observées vont du centre du cratère Mare Crisium, où la surface a peu été exposée à l'environnement spatial (en bleu), jusqu'à l'extérieur du cratère, où cette surface a longtemps été soumise à cet environnement (en rouge). Figure modifiée depuis Pieters & Noble (2016).

En parallèle de ces modifications spectrales de la Lune et d'Itokawa, les nombreuses expériences d'irradiation des chondrites Murchison (CM2), Alais (CI) et Tagish Lake (C2) ont également mis en évidence des modifications spectrales dans l'infrarouge de ces dernières. Notamment, l'intensité du pic associé à la présence d'hydroxyles dans les phyllosilicates diminue après irradiation ($2.7 \mu\text{m}$) (Fig. 1.17a) (Keller *et al.*, 2015; Matsuoka *et al.*, 2020). Il a également été observé une légère modification de la position de ce pic vers de plus grandes longueurs d'ondes après irradiation (Fig. 1.17b) (Lantz *et al.*, 2017; Brunetto *et al.*, 2018, 2020).

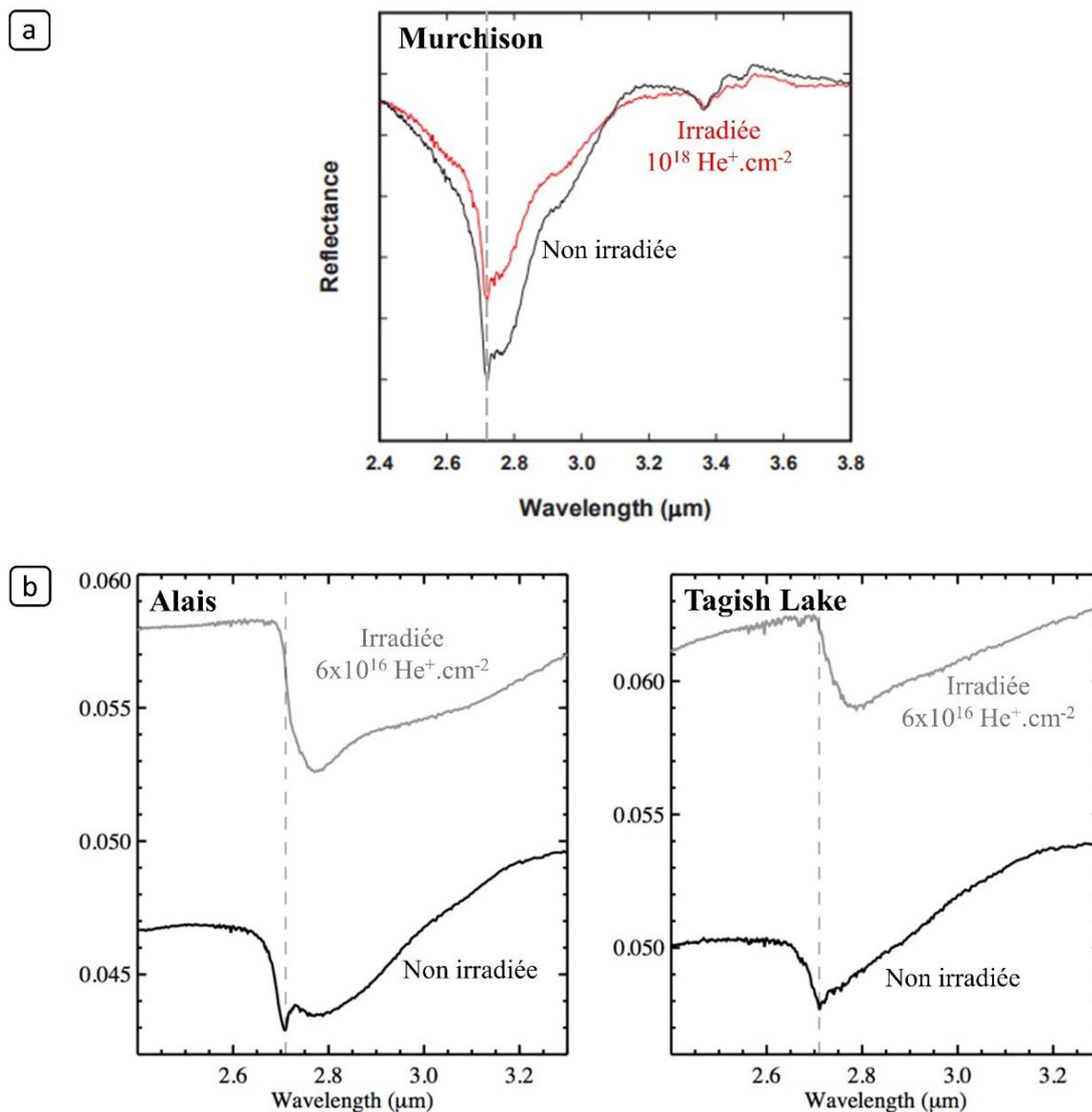


Figure 1.17 : (a) Spectres de réflectance (FTIR) comparant l'intensité de la bande d'absorption des groupements hydroxyles dans la météorite Murchison, avant et après irradiation. Les spectres sont normalisés à l'intensité de la bande des silicates à $10 \mu\text{m}$ (Si-O) (figure modifiée depuis Keller et al., 2015). (b) Spectres de réflectance dans le proche infrarouge illustrant l'impact des irradiations sur la bande d'absorption des -OH dans les deux chondrites carbonées Alais et Tagish Lake (figure modifiée depuis Lantz et al., 2017).

Concernant le pic d'absorption lié au mode d'étirement des liaisons Si-O ($\sim 10 \mu\text{m}$), une modification similaire de sa position vers de plus grandes longueurs d'onde a aussi été observé (Fig. 1.18a) (Lantz *et al.*, 2017; Brunetto *et al.*, 2020). Ce décalage en longueur d'onde augmente avec la fluence. De plus, les silicates anhydres semblent plus sujets à ce décalage de la Si-O que les silicates hydratés (phyllosilicates) (Fig. 1.18b)

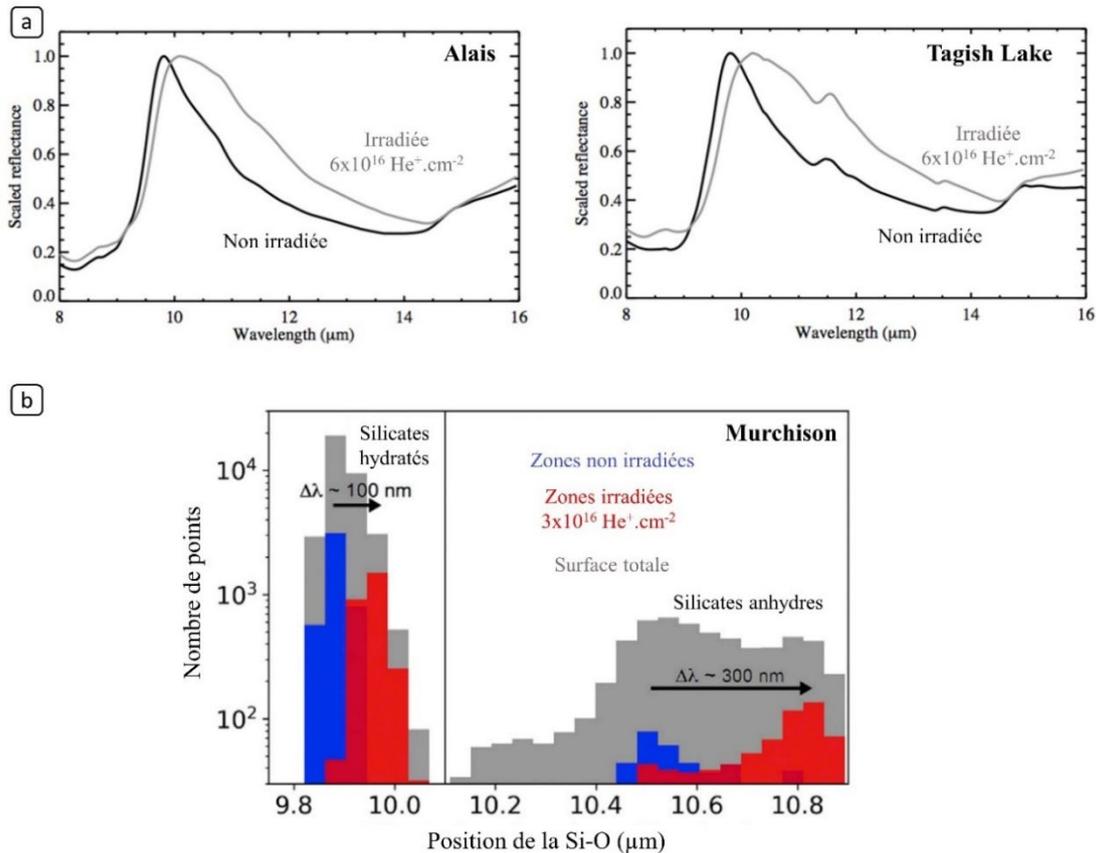


Figure 1.18 : (a) Spectres de réflectance dans le moyen infra-rouge d'Alais et de Tagish Lake avant et après irradiation. Les spectres sont normalisés au max de la bande d'absorption des liaisons Si-O pour faciliter la comparaison (figure modifiée depuis Lantz et al., 2017). (b) Histogrammes illustrant les variations en position de la bande Si-O dans des zones irradiées et non irradiées de la météorite Murchison. Différentes familles de bandes Si-O sont détectées en fonction de la nature du silicate (anhydre ou hydraté) (figure modifiée depuis Brunetto et al., 2018).

Lorsque les spectres de réflectance de ces météorites sont observés sur une large gamme spectrale (Vis-NIR), leurs intensités diminuent drastiquement (effet d'assombrissement, ou *darkening*). Comme l'a montré Cloutis et al. (2011), cet assombrissement est dû à l'amorphisation et à la décomposition des phyllosilicates initialement présents dans ces météorites. De plus, la présence de nanophases de fer dans les régions irradiées, comme dans les échantillons de la Lune et d'Itokawa, participent à l'assombrissement de la surface. D'un autre côté, il a été montré que ces expériences d'irradiation sur des chondrites carbonées entraînaient une perte de la matière organique, ce qui entraînerait un éclaircissement de leur surface (Lantz *et al.*, 2017). Dès lors, deux tendances sont en compétition, l'une plutôt assombrissante, l'autre éclaircissante. C'est une fois que la surface irradiée est en équilibre stationnaire que la tendance finale se dégage. Avec de fortes irradiations, certaines chondrites carbonées vont devenir plus sombres, tandis que les chondrites carbonées les plus primitives (les plus riches en matrice et en matière organique) vont s'éclaircir (Lantz *et al.*, 2017).

Pour ce qui est de l'influence de cette irradiation sur la pente des spectres de réflectance, les études montrent que dans le Vis-NIR, un même échantillon peut voir sa pente devenir plus rouge (pente positive) ou plus bleue (pente négative) en fonction de la nature de l'irradiation ainsi que de la méthode de préparation des échantillons (Vernazza *et al.*, 2013; Lantz *et al.*, 2015b, 2017). Cloutis et al. (2011) décrivent l'influence de la rugosité de la surface sur la pente résultante. Ainsi les surfaces rugueuses

présenteront généralement des pentes plus bleues tandis que les plus lisses seront plus rouges. Ainsi, en fonction des modifications de structure et de rugosité induites par les effets de space weathering, les pentes seront affectées en conséquence. De ce fait, il est difficile de s'appuyer sur des comparaisons de pentes pour identifier la présence ou l'absence de space weathering à la surface d'un corps céleste. De plus, la géométrie de la surface étudiée peut également entraîner des décalages artificiels dans la position des pics observés (Rubino *et al.*, 2020, 2022).

Les astéroïdes de type C, considérés comme porteurs d'informations clés concernant les prémices du Système solaire, sont, avant fin 2020 et le retour de la mission spatiale Hayabusa2, encore peu étudiés et les conséquences de l'altération spatiale sur leur signature spectrale peu comprises. Afin de pallier ce manque d'informations, deux missions de retours d'échantillons de vers des astéroïdes carbonés se sont succédées : *Hayabusa2* vers l'astéroïde Ryugu (retour en décembre 2020), et *OSIRIS-Rex* vers l'astéroïde Bennu (retour en septembre 2023). Ce travail de thèse s'est focalisé sur les échantillons rapportés par la JAXA et la mission *Hayabusa2*.

1.5 La mission spatiale Hayabusa2

1.5.1 Contexte et objectifs scientifiques

Suite à la réussite de sa première mission *Hayabusa*, qui a réussi l'exploit de retourner des échantillons de la surface de l'astéroïde de type S Itokawa (retour en juin 2010), la JAXA lance dans la foulée une mission « petite sœur », intitulée *Hayabusa2*. La cible, l'astéroïde carboné Ryugu (type Cb) mesure ~ 1 km de diamètre. Il est riche en minéraux hydratés et en matière organique. En conséquence, il doit permettre d'apporter des éléments de réponses concernant la formation et l'évolution du système solaire tout en tentant d'affiner le lien entre astéroïdes de type-C et chondrites carbonées. Sa proximité avec l'orbite terrestre en fait donc un candidat de premier choix pour une mission de retour d'échantillons. Les objectifs sont multiples pour la JAXA : Premièrement, c'est l'opportunité de confirmer son expertise en matière de retour d'échantillons. Les missions Hayabusa sont, jusqu'au retour de la mission *OSIRIS-REx* en septembre 2023 (NASA), les deux seules ayant réussi à rapporter des échantillons d'astéroïde sur Terre. *Hayabusa2* est aussi l'occasion de développer de nouvelles techniques de collecte.

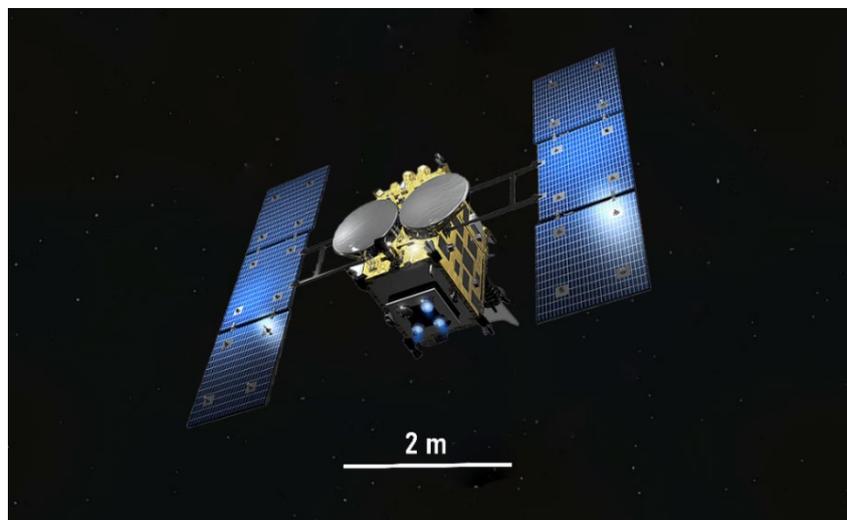


Figure 1.19 : Représentation de la sonde spatiale Hayabusa2 (source : JAXA).

Lancée le 3 décembre 2014, la sonde spatiale (Fig. 1.19) est dotée de différents impacteurs, dont les rôles sont de faciliter la mise en suspension de la matière astéroïdale pendant la collecte, rendant cette dernière plus simple et efficace. Mais avant tout, *Hayabusa2*, à l'instar de sa grande sœur, est un projet international, à la fois pour la conception de la mission et pour l'étude préliminaire des échantillons collectés. Cette collaboration internationale, orchestrée par la JAXA, inclut les agences spatiales française (CNES) et allemande (DLR), toutes deux responsables du développement de l'atterrisseur « MASCOT », ayant pour but de fouler le sol de l'astéroïde visé par *Hayabusa2* afin d'y effectuer diverses mesures. Cet atterrisseur comprend notamment un microscope hyperspectral proche-infrarouge (MicrOmega, Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay) permettant de couvrir une gamme spectrale allant de 0.95 à 3.65 μm . Ces caractéristiques permettent notamment de détecter la présence d'eau et de minéraux hydratés (2.7 μm) ainsi que de matière organique ($\sim 3.4 \mu\text{m}$) (Bibring *et al.*, 2017). En orbite de l'astéroïde, les instruments à bord d'*Hayabusa2* permettent d'avoir des informations clés concernant la surface de l'astéroïde, notamment pour le choix des sites de collecte d'échantillons. Des caméras de navigation (ONC-T) et un spectromètre proche-infrarouge (NIRS3, 1,8-3,2 μm) sont utilisés pour cela, et permettent à la JAXA de réaliser une première collecte de la surface de l'astéroïde, le 21 février 2019. Dans la foulée, une deuxième collecte est envisagée, utilisant cette fois-ci des techniques de prélèvements différentes. *Hayabusa2* a pour objectif de former un cratère, grâce à l'aide d'un impacteur (SCI) de 2,5 kg et propulsé à 2 km/s sur la surface de l'astéroïde. L'objectif de cette manœuvre est de prélever des échantillons n'ayant a priori pas été exposé aux phénomènes d'altération spatiale. De plus, l'étude de la morphologie du cratère formé par l'impact permet de mieux appréhender les phénomènes d'impacts sur ces petits objets célestes. Le cratère formé mesure une vingtaine de mètres de diamètre, pour une profondeur de ~ 1.7 m, ce qui dépasse les estimations de la JAXA d'un facteur 2 (Arakawa *et al.*, 2020). Suite à cette seconde collecte du 11 juillet 2019, la sonde a repris son chemin vers la Terre, afin d'y larguer, le 6 décembre 2020, une capsule contenant les 5.4 grammes d'échantillons astéroïdaux récoltés à la surface de Ryugu. Le chemin d'*Hayabusa2* ne s'arrête pas là pour autant, puisque la sonde poursuit son périple en direction de l'astéroïde 1998 KY₂₆, dont la rencontre est prévue pour juillet 2031. Cet astéroïde d'une trentaine de mètres semble être également de type C, et permettra de mettre en perspective les résultats obtenus sur Ryugu et Bennu (OSIRIS-Rex, NASA).

L'astéroïde Ryugu

L'astéroïde géocroiseur (162173) Ryugu a été découvert le 10 mai 1999 par le projet Lincoln Near-Earth Asteroid Research (LINEAR, USA).

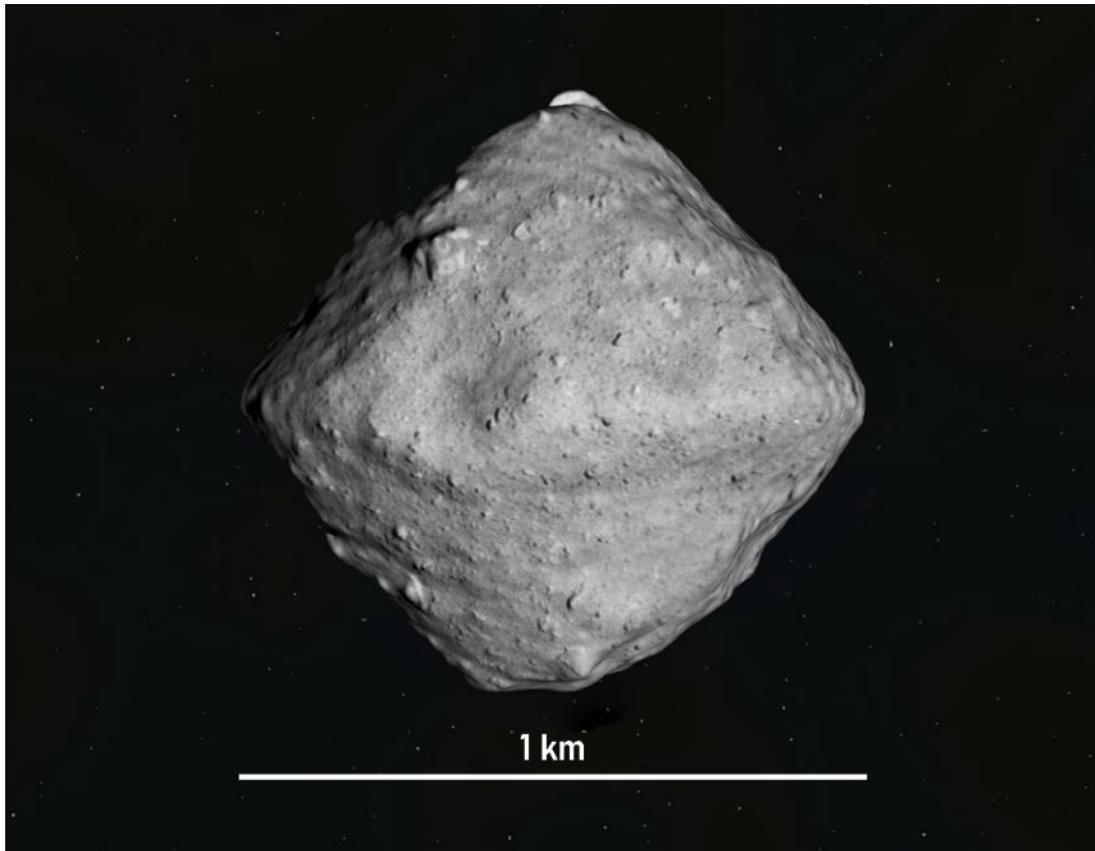


Figure 1.20 : Représentation de l'astéroïde Ryugu (source : JAXA).

Les propriétés physiques de Ryugu ont été d'abord déterminées grâce à des observations télescopiques depuis la Terre, puis ont ensuite été affinées grâce aux mesures de la sonde *Hayabusa2*. L'orbite elliptique de l'astéroïde se situe entre celle de Vénus et de Mars, s'approchant relativement proche de l'orbite terrestre. L'astéroïde d'un kilomètre de diamètre présente une forme de toupie (Fig. 1.20). Cette forme, suggère que sa vitesse de rotation de 7h38min était plus élevée par le passé (Watanabe *et al.*, 2019). Sa densité, évaluée à 1.19 g.cm^{-3} , est inférieure à celle des autres astéroïdes de type C hydratés (Vernazza *et al.*, 2015), et indique une forte porosité, supérieure à 50%. Ces caractéristiques suggèrent que l'astéroïde est formé d'un agrégat de blocs rocheux de petite taille liés par leur faible effets gravitationnels (Watanabe *et al.*, 2019). Par ailleurs, l'étude des propriétés thermiques des roches a mis en évidence que cette porosité est également présente à petite échelle, au sein même de ces blocs rocheux (Grott *et al.*, 2019). Ryugu serait donc un astéroïde secondaire, réagrégré suite à la violente collision et fragmentation d'un ou plusieurs astéroïdes parents qui appartiendraient au complexe Polana-Eulalia (Fig. 1.21) (Sugita *et al.*, 2019; T. Nakamura *et al.*, 2022).

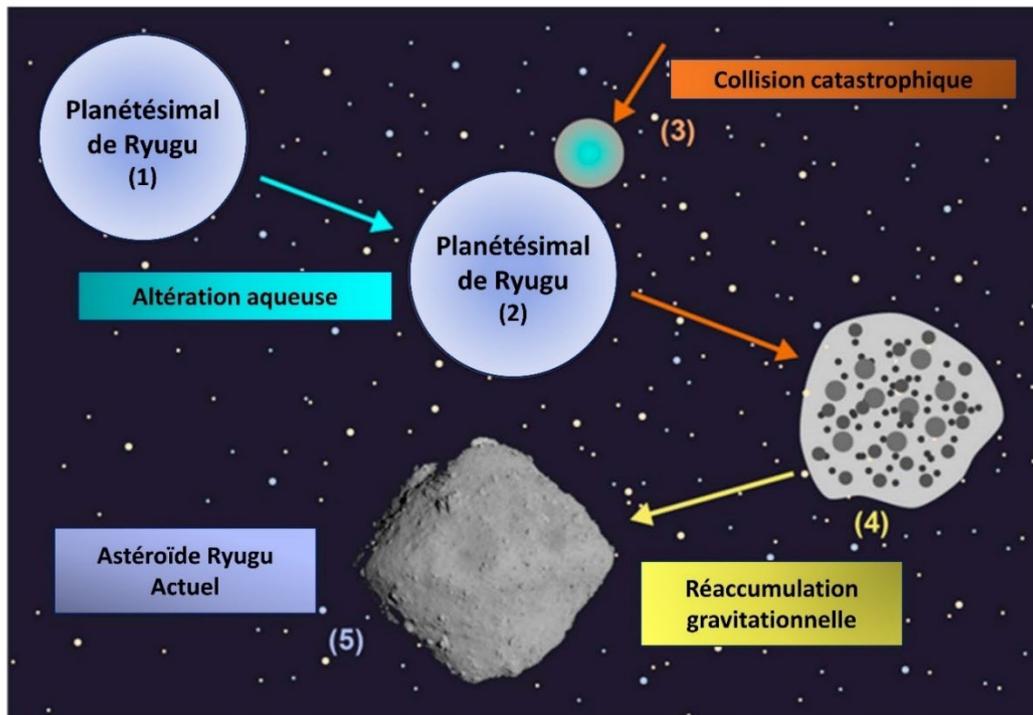


Figure 1.21 : Illustration du modèle de réaccumulation gravitationnelle de l'astéroïde Ryugu après une collision catastrophique ayant réduit le corps parent en débris. D'après Potiszil *et al.*, 2023.

L'étude par réflectance de l'astéroïde révèle une surface très sombre, dont l'albédo ne dépasse pas 4.5% (Okada *et al.*, 2017, 2020; Sugita *et al.*, 2019), ce qui fait de Ryugu un des objets les plus sombres jamais observés dans le système solaire. Les analyses spectroscopiques dans le proche infrarouge de sa surface par MASCOT (MicrOmega) et NIRS3 révèlent que l'astéroïde est riche en silicates hydratés (phyllosilicates) de par la présence de la bande caractéristique du mode d'étirement des liaisons hydroxyles (-OH) observée à 2.7 μm . Ils suggèrent ainsi des processus d'altération aqueuse au sein de l'astéroïde. La signature spectrale de l'astéroïde est globalement homogène, suggérant que sa composition chimique l'est aussi. La présence de groupements hydroxyles et de matière organique indique que Ryugu s'est formé derrière la ligne des glaces, permettant à l'eau d'être accrétée sous forme solide au sein de l'astéroïde avant de fondre et d'être à l'origine de l'altération aqueuse.

Ryugu est un candidat de premier choix pour étudier la formation et l'évolution des premiers solides du système solaire. Sa faible densité (1.19 g.cm^{-3}) est n'a pas d'équivalent dans les collections de météorites. La matière constituant cet astéroïde, faiblement cohésive, ne survivrait probablement pas à une entrée atmosphérique et ne pourrait donc jamais être observée et collectée comme météorite. L'unicité de tels échantillons rend donc encore plus judicieux le choix de la JAXA de se tourner vers Ryugu.

1.5.2 Retour d'échantillons et analyses préliminaires

Le 6 décembre 2020, la sonde spatiale Hayabusa2 a largué, au-dessus du désert Australien, la capsule contenant les échantillons rapportés de la surface de Ryugu (Fig. 1.22a, b). Sur place, les équipes de la JAXA procédèrent à sa récupération (Fig. 1.22c) et à son rapatriement vers les laboratoires d'analyses préliminaires de l'agence spatiale pour son ouverture (Fig. 1.22d).

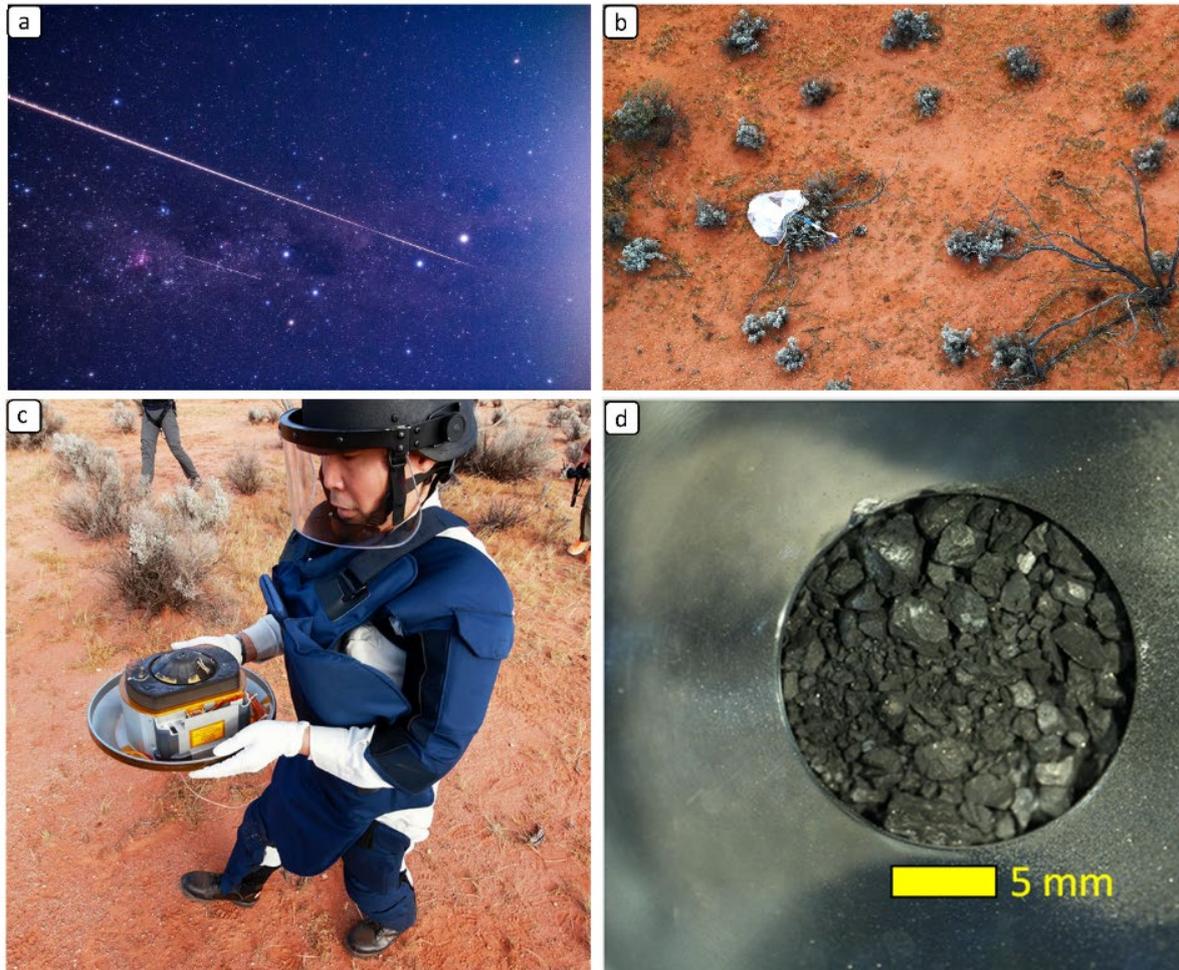


Figure 1.22 : Images de la phase de retour des échantillons d'Hayabusa2 sur Terre : (a) entrée atmosphérique de la capsule, (b) photo du parachute ayant permis l'atterrissage, (c) récupération de la capsule et (d) intérieur d'un des sas contenant une partie de la collecte (source : JAXA).

Avant de partager les échantillons à la communauté scientifique à travers le monde, ils sont tout d'abord imagés puis catalogués. Au total, 5.42 g ont été collectés à la surface de Ryugu (Yada *et al.*, 2022), répartis entre la chambre A (3.24 g) et la chambre C (2.02 g), avec une densité moyenne évaluée à 1.28 g.cm^{-3} , bien inférieure à celle des chondrites CI (2.11 g.cm^{-3} , Britt & Consolmagno, 2003). Un ensemble de mesures non destructives ont été menées, notamment par le biais d'une copie du microscope infrarouge MicrOmega, utilisé sur la sonde Hayabusa2, permettant une comparaison directe des résultats obtenus à la surface de l'astéroïde avec ceux du centre de curation (Fig. 1.23).

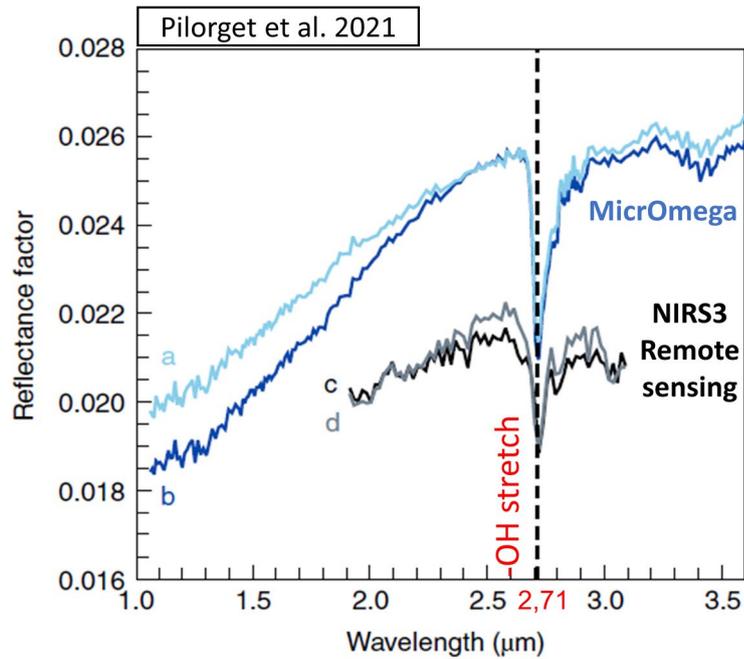


Figure 1.23 : Spectres de grains de la chambre A (a) et C (b) obtenus avec MicrOmega, comparés avec les spectres NIRS3 de la surface 'standard' de Ryugu (c), et proche du cratère d'impact (d). La ligne en pointillés marque la position de la bande attribuée au mode d'étirement des liaisons hydroxyles dans les phyllosilicates. D'après Pilorget et al. (2022).

Des similarités spectrales avec les données d'analyse à distance, telle que l'omniprésence de la présence de la bande à 2,71 μm (mode d'étirement des liaisons -OH) sont à noter (Le Pivert-Jolivet *et al.*, 2023). Cette signature spectrale montre de légères variations entre les grains de la chambre A (première collecte), présentant une bande des -OH centrée à 2.718 μm, et ceux de la chambre C (seconde collecte), dont la position de cette même bande varie entre 2.717 et 2.725 μm (Fig. 1.24).

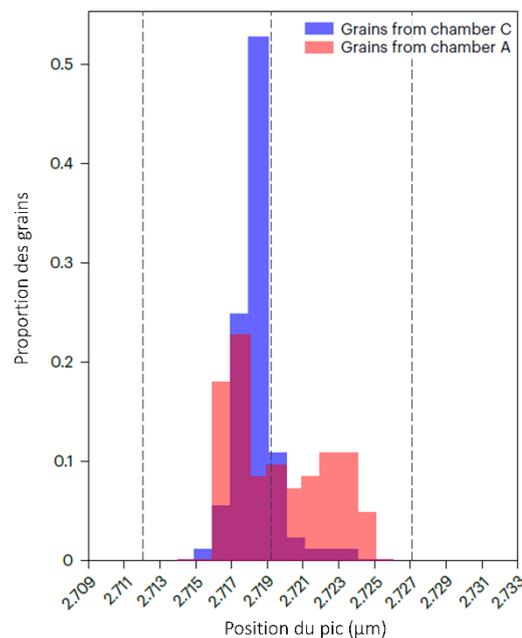


Figure 1.24 : Distribution de la position du pic d'étirements des liaisons -OH obtenus avec MicrOmega entre les grains de la chambre A et de la chambre C. D'après Le Pivert-Jolivet *et al.* (2023).

En revanche, des différences significatives de profondeur de bandes sont à noter entre NIRS3 et MicrOmega. La bande à 2,71 μm est deux fois moins intense lors des observations en orbite autour de Ryugu que dans les spectres MicrOmega des grains de la curation (Fig. 1.23) (Pilorget *et al.*, 2022; Matsuoka *et al.*, 2023). Cette différence d'intensité d'absorption fut premièrement interprétée comme résultant d'un effet d'ombrage et de relief due aux irrégularités de la surface de l'astéroïde, ceci entraînant un biais instrumental (Pilorget *et al.*, 2022). Dans un second temps, les analyses des grains rapportés par Hayabusa2 ont montré la présence de couches fondues, attribuées à du *space weathering*, qui pourraient elles aussi contribuer à ces différences spectrales (Noguchi *et al.*, 2022).

Plus largement, les mesures de MicrOmega ont permis de confirmer l'homogénéité en composition des échantillons à l'échelle millimétrique. C'est localement, à l'échelle submillimétrique, que des hétérogénéités apparaissent, avec des grains présentant des signatures de carbonates (3.32 et 3.45 μm), et de matière organique (modes d'étirement des liaisons C-H_n entre 3.3 et 3.5 μm).

Une fois ces analyses préliminaires terminées, une partie des échantillons sont distribués à travers le monde dans le cadre d'un consortium international d'études. 6 équipes sont formées par thématiques d'études pour une période d'analyses préliminaires, dirigées par Pr. Shogo Tachibana :

- Équipe d'analyses chimiques (H. Yurimoto)
- Équipe d'analyses des matériaux « rocheux » (T. Nakamura)
- Équipe d'analyses des grains fins (T. Noguchi)
- Équipe d'analyses des éléments volatiles (R. Okazaki)
- Équipe d'analyses de la matière organique insoluble (H. Yabuta)
- Équipe d'analyses de la matière organique soluble (H. Naraoka)

L'Université de Lille et le laboratoire UMET faisaient partie de l'équipe d'analyses de grains fins (ou *sand team*) coordonnée par Pr. Takaaki Noguchi, qui visait à faire descriptif détaillé des échantillons de Ryugu à l'échelle sub-micrométrique, principalement par microscopie électronique. Les premiers échantillons furent reçus à l'Université de Lille ainsi que dans les laboratoires partenaires à la fin de l'été 2021.

1.6 Inventaire des techniques analytiques employées pour l'étude d'échantillons astéroïdaux

Dans le but d'obtenir un large panel d'informations concernant ces grains astéroïdaux, de multiples techniques analytiques sont employées. Elles permettent de couvrir plusieurs échelles (du millimètre au nanomètre) tout en apportant des informations complémentaires, allant de la taille et la forme des grains, leurs propriétés physiques, leur composition chimique ou encore leur structure cristallographique.

Résolution spatiale	Technique analytique	Nature de l'information
mm	- Spectroscopie d'émission de rayons-X muoniques → ND	→ Mesures des abondances chimiques des éléments chimiques majoritaires
	- Analyses thermogravimétriques + spectrométrie de masse → D	→ Perte de masse des échantillons en fonction de la température et identification des éléments perdus et leur abondance
	- Spectroscopie hyper-spectrale par réflectance (UV-Vis-IR) → ND	→ Informations chimiques (distribution des minéraux, composition de la matière organique) + propriétés optiques
	- Tests de vitesse élastique, d'expansion thermique, de force cohésive et de dureté → D	→ Propriétés mécaniques et thermiques des échantillons (module d'Young, coefficient de dureté, de flexion, de diffusion thermique, de capacité thermique, et autres)
	- Spectroscopie Mössbauer → ND	→ Informations minéralogiques liées aux phases porteuses de Fe
	- Micro-tomographie 3D par rayons X (μXCT) → ND	→ Analyses de lithologies et de porosités
	- Diffraction des rayons-X (DRX) → ND	→ Information cristallographique (identification de lithologies)
	- Spectroscopie Raman → ND	→ Spéciation du carbone
	- Spectroscopie infrarouge hyper-spectrale par transmission (μ-FTIR) → ND	→ Information chimique (distribution des minéraux, composition de la matière organique) + propriétés optiques
	μm	- Micro-fluorescence par rayons-X (μ-XFR) → ND
- Time-of-flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) → ND		→ Détection de composés moléculaires et de groupements ioniques à la surface de grains (ex : OH ⁻ , CO ⁻ , CN ⁻ ...)
- Nano-SIMS → D		→ Information isotopique
- Nano-tomographie (nXCT) → ND		→ Distribution spatiale de nano-porosités
- Microscopie électronique à balayage (MEB) + spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (EDS) → D		→ Analyses de surfaces de grains (topographie et composition chimique)
nm	- Spectroscopie IR en microscopie à force atomique (AFM-IR) → D	→ Information chimique + propriétés optiques à la nano-échelle
	- Microscopie par transmission de rayons-X (STXM) → ND	→ Spéciation chimique (C, Fe, O, N) et leur distribution spatiale
	- Microscopie électronique par transmission (MET) : STEM-EDS, EELS, diffraction électronique, tomographie → D	→ Informations morphologiques, compositions et spéciations chimiques, cristallographie, propriétés optiques

Figure 1.25 : Inventaire multi-échelle non exhaustif des principales techniques analytiques employées pour l'analyse des échantillons de Ryugu. La destructivité des techniques sont renseignées : non destructives (→ ND) et destructives (→ D).

1.7 Les résultats des analyses préliminaires des échantillons de Ryugu

1.7.1 Descriptif de la minéralogie de Ryugu

Les études préliminaires ont permis de réaliser un large tour d'horizon des caractéristiques de Ryugu. Elles ont notamment montré que la minéralogie de l'astéroïde est principalement constituée de phyllosilicates, qui représentent environ 70% de son volume (Fig. 1.26). On y trouve également des sulfures de fer et nickel, des oxydes de fer, des carbonates (Ca, Mg) et des phosphates. L'astéroïde contient également une quantité significative de carbone, évaluée à hauteur de 4.6 % en masse, partagés entre carbonates et matière organique (Yokoyama *et al.*, 2022). La composition chimique de Ryugu est relativement homogène à l'échelle millimétrique. C'est à plus basse échelle, entre 10 et 500 μm que des variations en sodium et en magnésium sont observées (T. Nakamura *et al.*, 2022). Plus localement, les sulfures de fer (pyrrhotites), de fer-nickel (pentlandite) et de fer-zinc (sphalérite) sont observés. Les carbonates sont présents sous forme de dolomites et de breunnerites. Comme pour les chondrites CI, les phyllosilicates consistent en un assemblage de saponite et de serpentine. Les régions phyllosilicatées de grande taille présentent un rapport $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ plus grand que dans les régions plus fines (1.15 contre 1.0). Cette différence traduit le fait que les régions fines sont plutôt constituées de saponite, tandis que les régions les plus grossières sont plutôt de la serpentine.

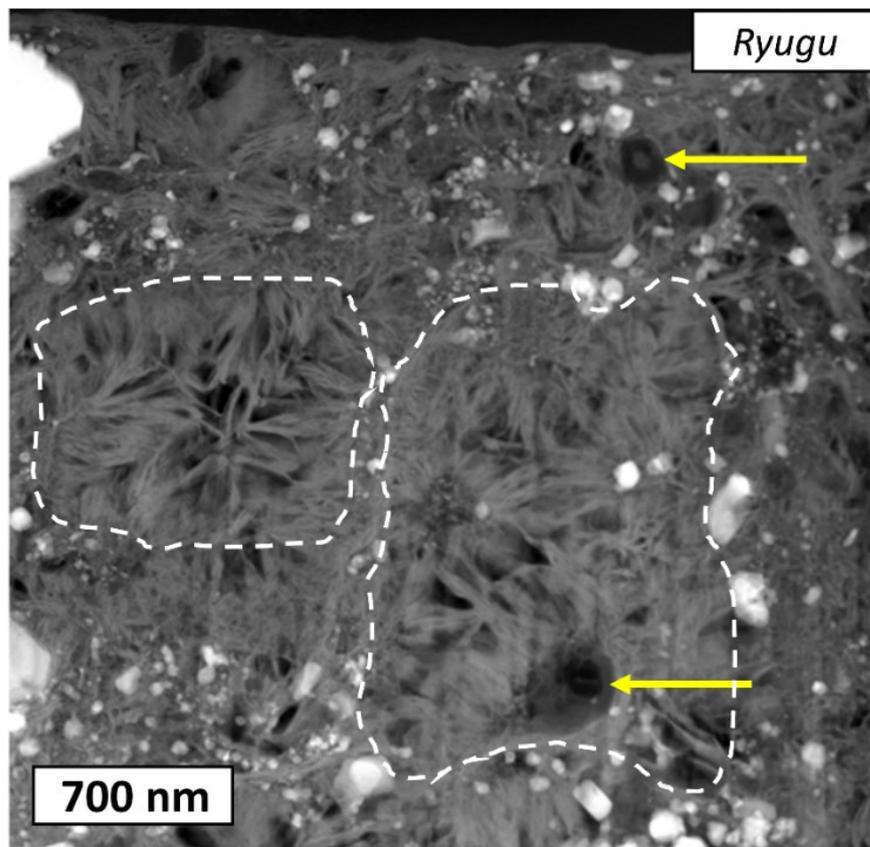


Figure 1.26 : Image MET HAADF à faible grossissement de la matrice de Ryugu, où sont présent des domaines riches en phyllosilicates (en points tillés blancs), ainsi que des zones riches en matière organique (flèche jaune).

En contraste clair apparaissent les nombreuses phases riches en fer uniformément dispersées au sein de la matrice (sulfures et magnétites). D'après Leroux *et al.*, 2023.

Cette minéralogie a été identifiée comme étant similaire à celle des chondrites carbonées CI, attestant du lien entre ces chondrites carbonées et leurs astéroïdes parents de type C (T. Nakamura *et al.*, 2022; Yada *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023; Yamaguchi *et al.*, 2023). La microstructure de Ryugu suggère qu'une forte altération aqueuse a eu lieu en son sein, modifiant sa structure initiale, tout en n'ayant pas été chauffée au-delà de 100 °C (T. Nakamura *et al.*, 2022). Cette altération aqueuse se traduit par l'omniprésence de phyllosilicates, ainsi que de larges carbonates, de magnétites et de pyrrhotites. Contrairement aux chondrites CI, les analyses thermogravimétriques de Ryugu confirment que l'astéroïde ne contient que très peu d'eau sous forme moléculaire (Fig. 1.27). L'eau est donc essentiellement présente sous forme de groupements hydroxyles dans les phyllosilicates (Yokoyama *et al.*, 2022). En complément, les analyses de diffraction des rayons X ont permis de mettre en lumière un pic autour de 10 Å, caractéristique d'une saponite dépourvue d'eau moléculaire dans son espace inter-feuillets (T. Nakamura *et al.*, 2022). En revanche, les météorites analogues à Ryugu, Orgueil et Ivuna, présentent une quantité importante d'eau sous forme moléculaire. En plus de cette différence de teneur en eau moléculaire, les phyllosilicates d'Orgueil apparaissent plus oxydés ($\sim 70\% \text{Fe}^{3+}$) que ceux de Ryugu ($\sim 50\% \text{Fe}^{3+}$) (Leroux *et al.*, 2023).

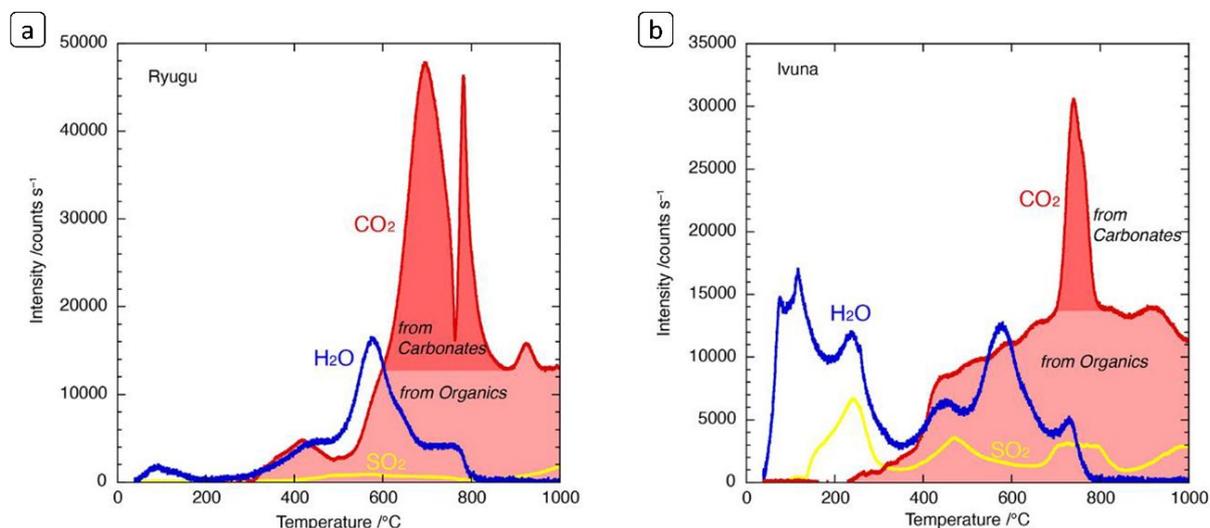


Figure 1.27 : Analyses thermogravimétriques couplées à la spectroscopie de masse pour (a) Ryugu et (b) la chondrite CI Ivuna. D'après Yokoyama *et al.* (2022).

Toujours en comparaison par rapport aux météorites CI, les mesures bulk des isotopes de l'oxygène dans ces différents objets se superposent, synonyme que ces objets ont été formés à partir de réservoirs semblables (Fig. 1.28) (Ito *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022; Greenwood *et al.*, 2023). Néanmoins, des hétérogénéités sont à noter entre les deux sites de collectes, A et C. La première présentant une déviation par rapport à la ligne de fractionnement terrestre plus importante ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{chambre A}} = 0.68 \pm 0.05 \text{‰}$) que la seconde ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{chambre C}} = 0.44 \pm 0.05 \text{‰}$), cette dernière étant plus proche du fractionnement d'Orgueil ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{Orgueil}} = 0.42 \text{ à } 0.53 \text{‰}$). Ces différences peuvent être dues à des hétérogénéités dans les réservoirs ayant permis la formation de Ryugu. Les mesures isotopiques de l'oxygène dans les CI sont à nuancer en raison de potentielles contaminations dues à l'exposition prolongée à l'atmosphère terrestre.

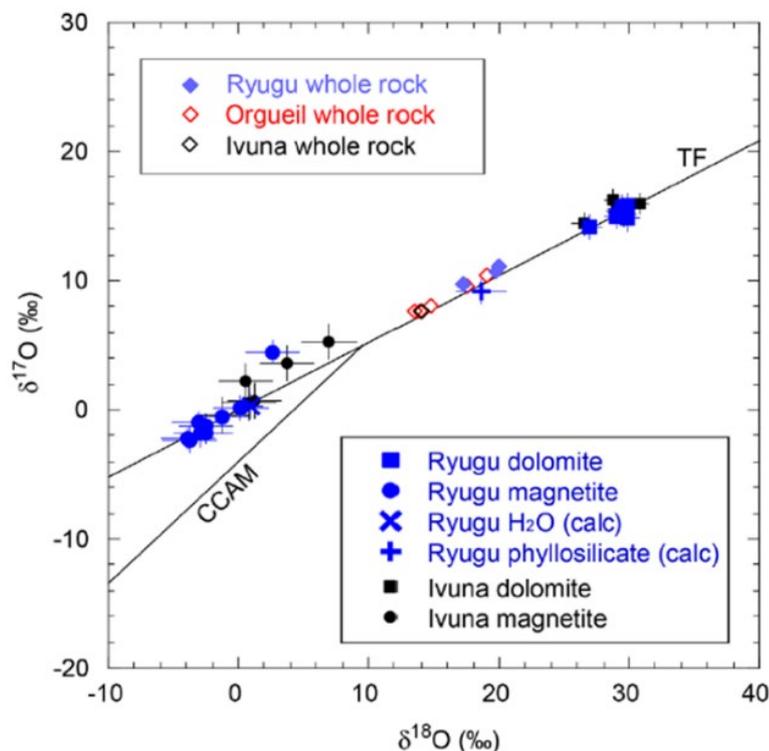


Figure 1.28 : Quantification des isotopes de l'oxygène dans Ryugu, Ivuna et Orgueil. Ces isotopes dans les échantillons de Ryugu sont similaires à ceux mesurés dans les chondrites de type CI. TF : Ligne de fractionnement terrestre. CCAM : Ligne des minéraux anhydres de chondrites carbonées. D'après Yokoyama et al. (2022).

Ryugu ne présente pas de chondres de grande taille (i.e. $> 100 \mu\text{m}$ de diamètre). En revanche, certains fragments moins altérés contiennent des structures micrométriques similaires à des chondres et indiquent qu'un épisode de fusion a pris place dans un environnement particulièrement réducteur en raison de la présence de fer métallique et d'olivine magnésienne (T. Nakamura *et al.*, 2022). Dans certaines lithologies moins altérées de Ryugu peuvent être observées des forstérites dont la taille dépasse rarement quelques micromètres (Fig. 1.29). Toujours dans ces régions les moins altérées, des silicates amorphes de quelques centaines de nanomètres de diamètre contenant des sulfures de fer (principalement des pyrrhotites) (T. Nakamura *et al.*, 2022). Ces objets sont similaires à des GEMS (*Glass with Embedded Metal and Sulfides*), qui sont généralement observés dans des matériaux chondritiques anhydres tels que les IDPs (*Interplanetary Dust Particles*). Bien que Ryugu soit relativement homogène en structure et en composition, l'observation ponctuelle de tels objets (chondres, silicates anhydres, silicates amorphes) suggère que certaines lithologies de l'astéroïde ont été mieux préservées de l'altération aqueuse que d'autres.

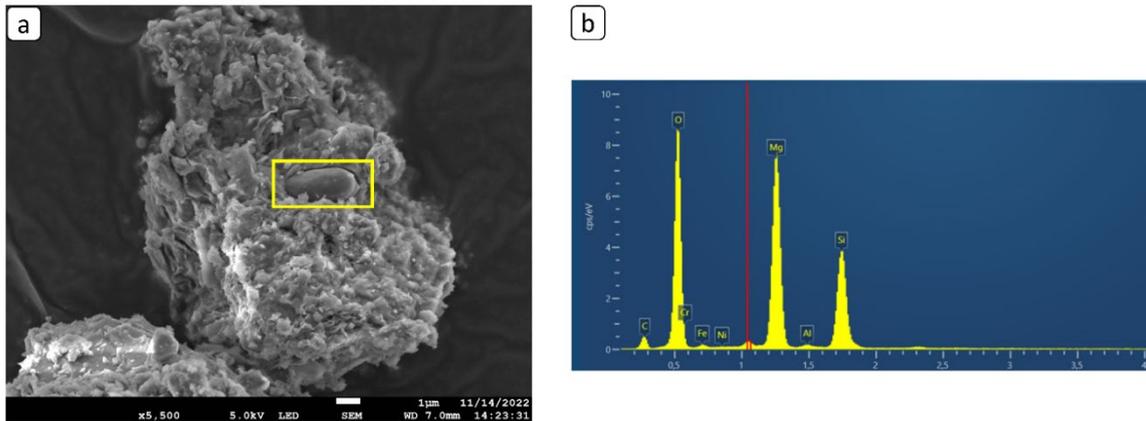


Figure 1.29 : (a) Observation au microscope électronique à balayage d'une olivine à la surface d'un grain micrométrique de Ryugu, ici encadrée en jaune. (b) La composition chimique de cette olivine, obtenue par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons-X, montre un rapport Si/Mg de $\frac{1}{2}$, et peu de fer, caractéristique des forstérites. À noter que l'intensité du pic de l'O-K (0.52 keV) ne correspond pas à l'intensité attendue dans une olivine (Mg_2SiO_4) en raison de la forte réabsorption des rayons-X de faible énergie dans des échantillons volumineux (plus de détail en Chapitre 2.3.3).

Deux différences majeures entre les minéralogies de Ryugu et d'Orgueil est la présence de sulfates et de ferrihydrite dans cette dernière, absents dans Ryugu. Ils ont été identifiés comme étant le fruit de modifications minéralogiques dues à la longue exposition à l'atmosphère terrestre (Gounelle and Zolensky, 2001; Leroux *et al.*, 2023). Ainsi, l'importance des échantillons de Ryugu réside donc également dans le fait qu'ils ont été préservés de toute contamination terrestre et de toute potentielle modification minéralogique découlant de cette exposition. Leur caractère primitif et leur excellente préservation font d'eux des échantillons uniques parmi les collections d'échantillons extra-terrestres.

1.7.2 Les effets d'altération spatiale dans les échantillons de Ryugu

Alors que la plupart des grains de la collection d'Hayabusa2 présente une surface fibreuse, due aux phyllosilicates qui constituent majoritairement la minéralogie de l'astéroïde, cette phase d'études préliminaires a permis de mettre en lumière la présence de surfaces aux textures modifiées (Fig. 1.30). Ces dernières ont été observées sur environ 6% des grains de la collection, et sont identifiées comme étant le fruit de processus d'altération spatiale (Noguchi *et al.*, 2022). Ces études préliminaires ont également permis d'identifier les différents processus responsables de ces modifications. Les couches modifiées les plus fines, d'environ une centaine de nanomètres, sont identifiées comme le fruit d'une irradiation par le vent solaire (appelées *smooth layers*), tandis que les couches plus épaisses, allant jusqu'à quelques microns (appelées *melt layers* ou *frothy layers*), résultent plutôt d'impacts de micrométéorites à la surface de l'astéroïde.

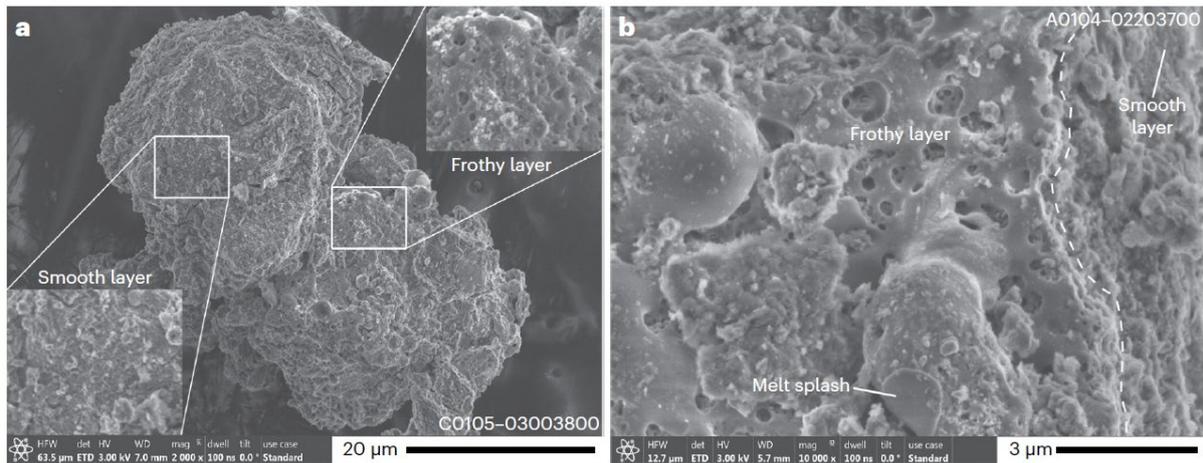


Figure 1.30 : (a) Observation au microscope électronique à balayage d'un grain de Ryugu présentant des aspects modifiés de sa surface. (b) Identification des différentes textures observées, à savoir les *frothy layers* pour les zones ayant subi un impact de micrométéorite, les *melt splashes* pour les zones où un éjecta liquide s'est déposé à la surface du grain. Les *smooth layers* résultent plutôt d'une exposition prolongée aux irradiations par vent solaire. D'après Noguchi *et al.* (2022).

Ces surfaces modifiées consistent toutes d'un assemblage de silicate amorphe, contenant de fines dispersions de nanosulfures sphériques (Fig. 1.31) (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; Matsumoto *et al.*, 2023). Dans la plupart des cas, et contrairement à ce qui a été observé dans les échantillons de la Lune et d'Itokawa, ces couches fondues possèdent également des vésicules, dont la présence suggère un processus de dégazage résultant probablement de la matrice phyllosilicatée de Ryugu.

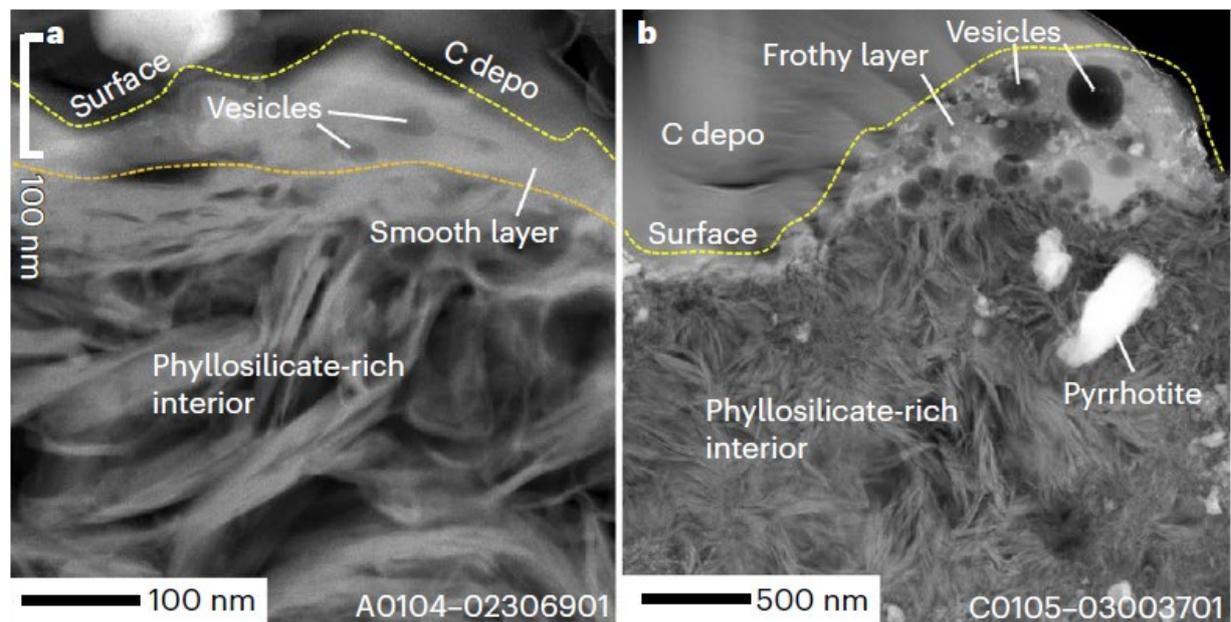


Figure 1.31 : Observation au microscope électronique en transmission de coupes transverses de deux différents grains de Ryugu présentant des aspects de surfaces modifiées. (a) La surface modifiée, appelée *smooth layer*, est constituée de silicate amorphe et fait une centaine de nanomètre d'épaisseur. (b) Ce *melt layer* fait plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur et contient de nombreux nanosulfures sphériques ainsi que des vésicules emprisonnées dans un silicate amorphe. D'après Noguchi *et al.* (2022).

Ces observations rejoignent les expériences d'irradiation et d'impact réalisées sur des chondrites carbonées et des phyllosilicates de référence, qui présentent ces mêmes structures bullées (Thompson *et al.*, 2019; Matsuoka *et al.*, 2020; Laczniak *et al.*, 2021; Hallatt *et al.*, 2022). Ces expériences d'irradiation ont également été menées sur des échantillons de Ryugu, donnant naissance à des structures de surface similaires aux *smooth layers* (Fig. 1.32) (Noguchi *et al.*, 2022).

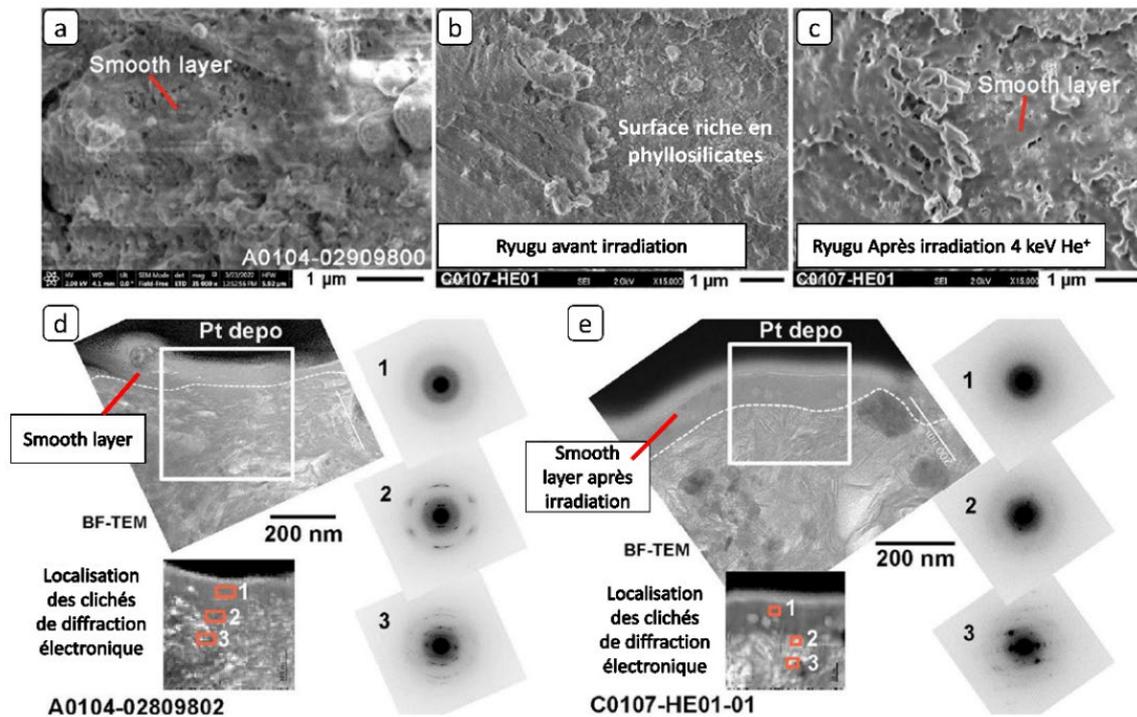


Figure 1.32 : (a) *Smooth layer* observée à la surface d'un grain de Ryugu au microscope électronique à balayage, comparé à une surface (b) avant et (c) après irradiation avec 4 keV d'ions He^+ . Les images en microscopie électronique en transmission en champ clair (d) et (e) permettent d'observer une couche de silicate amorphe d'une centaine de nanomètres dans les deux échantillons ayant subi une irradiation, l'une naturelle (d), l'autre artificielle (e). Les clichés de diffraction électronique associés à ces régions permettent de confirmer le caractère amorphe du silicate. D'après Noguchi *et al.* (2022).

Ces couches fondues résultant de l'altération spatiale à la surface de Ryugu, notamment celles résultant d'impacts de micrométéorites, changent considérablement sa topographie. De nombreuses questions restent en suspens pour plus largement comprendre l'ensemble des changements induits par cette altération spatiale : Quel est le devenir des éléments volatils dans ces couches fondues ? Comment cela va modifier l'état d'oxydation de certains éléments ? Comment appréhender les températures et les constantes de temps permettant la formation de telles structures ?

À une échelle plus large, ces couches fondues peuvent avoir une incidence sur la signature spectrale par réflectance de l'astéroïde, tel qu'observé à distance avec des télescopes. Un des travaux de cette thèse est axé sur la caractérisation de ces modifications spectrales induites par ces phénomènes d'altération spatiale dans la gamme de l'infrarouge moyen. Leur taille nanométrique dans les échantillons de Ryugu nécessite l'emploi de microscopes électroniques en transmission, car capables de dépasser la « limite de diffraction ». Cette limite empêche les spectroscopies photoniques classiquement utilisées de descendre sous la barre du micromètre en résolution spatiale.

1.7.3 La matière organique de Ryugu

Un des éléments déterminant dans le choix de la destination de la sonde Hayabusa2 était la possibilité que Ryugu contienne une grande quantité de matière organique. Ainsi, les échantillons rapportés de cet astéroïde permettraient de renforcer le lien entre les astéroïdes de type C et les chondrites carbonées.

Le carbone organique représente environ 3 % en masse de Ryugu, répartie en une fraction insoluble, et une fraction soluble (Yokoyama *et al.*, 2022). Les études au microscope électronique à balayage (MEB) ont révélé que cette matière organique était principalement concentrée dans des zones de tailles micrométriques, parfois distinctement observée sous formes de globules (Fig. 1.25). Il a également été montré par spectroscopie Raman que ces organiques sont riches en aromatiques (Yabuta *et al.*, 2023). En revanche, les échantillons de Ryugu présentent une signature C=O associée aux groupements cétones, aldéhydes et amines que les météorites analogues ne montrent pas (Yabuta *et al.*, 2023). De plus, le rapport CH₂/CH₃, évalué à 1,9 dans l'IOM des échantillons de Ryugu, est significativement plus important que ceux mesurés dans la CI Ivuna (1.3) et dans la CM2 Murchison (1.2). Des hétérogénéités grain à grain sont à noter puisque certains peuvent avoir des rapports CH₂/CH₃ descendant jusqu'à 0.77 (E. Nakamura *et al.*, 2022). Ces hétérogénéités suggèrent que cette matière organique a pu se former à partir de sources provenant d'environnements distincts, et a évolué non uniformément.

À l'échelle nanométrique, la microscopie électronique en transmission a confirmé la présence de nanoglobules de MO, ainsi que des organiques finement mêlés à la matrice phyllosilicatée (Fig. 1.33). La microscopie par transmission de rayons-X (STXM) a également permis de classer la MO de Ryugu en quatre familles : (i) une hautement aromatique, (ii) une aromatique, (iii) une similaire à l'IOM de chondrites carbonées, et (iv) une diffuse, moins aromatique (E. Nakamura *et al.*, 2022; Stroud *et al.*, 2024). La comparaison des groupes fonctionnels de l'IOM entre Ryugu et les chondrites carbonées analogues révèlent donc que Ryugu contient significativement plus d'aromatiques (E. Nakamura *et al.*, 2022; Stroud *et al.*, 2024). Cette observation suggère que Ryugu a soit accrété une MO différentes des autres chondrites carbonées, soit que cette MO a subi des processus d'altérations sensiblement différents. La formation et l'histoire de cette MO est diverse. Les frontières bien délimitées des nanoglobules suggèrent qu'ils peuvent s'être formés avant l'altération aqueuse des silicates primaires (Fig. 1.33a). Ils pourraient être des produits issus de réactions prenant place à des températures inférieures à celle de la fusion de glace d'eau, principalement menées par la fusion de glaces de CO₂ (Stroud *et al.*, 2024). Il n'est pas exclu que ces globules se soient formés dans le nuage moléculaire dense, voire que leur origine soit nébulaire. Cette idée est supportée par les analyses isotopiques de ces nanoglobules qui ont montré des anomalies élevées en deutérium ($\delta D = 6700 \pm 500 \text{ ‰}$) et en azote ($\delta N^{15} = 358 \pm 30 \text{ ‰}$), ce qui implique une origine dans le nuage moléculaire. Par ailleurs, les nanoglobules présentant des frontières diffuses avec les phyllosilicates peuvent avoir été modifiés par des mécanismes d'altération aqueuse (Fig. 1.33b). En parallèle, Viennet *et al.* (2023) ont mis en évidence la présence de matière organique dans l'espace interfoliaire des smectites de Ryugu, suggérant que des interactions entre les phyllosilicates et la MO ont pris place sur le corps parent. Quant à la MO diffuse de Ryugu, elle est souvent intimement associée aux phyllosilicates et contient des groupements carbonates qui sont absents dans les globules de MO (Stroud *et al.*, 2024).

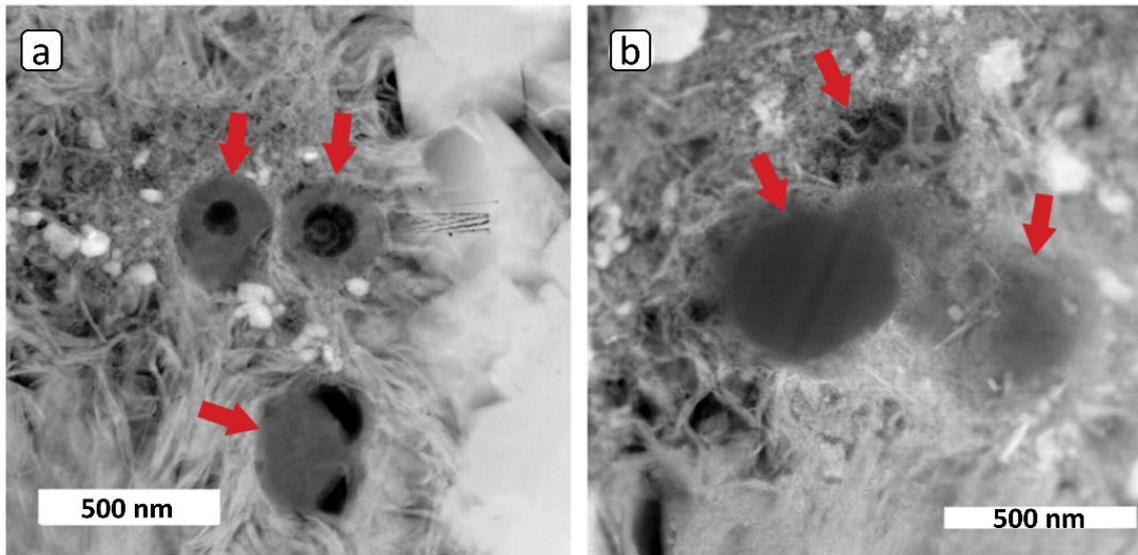


Figure 1.33 : Images de microscopie électronique en transmission de nanoglobules de matière organique dans les échantillons de Ryugu, indiqués par des flèches rouges. (a) Image de trois nanoglobules aux frontières bien délimitées. (b) Le nanoglobule de gauche présente également des frontières distinctes avec les phyllosilicates, tandis que celui présent à droite de l'image semble plus diffusé et mêlé avec les phyllosilicates. D'après Stroud *et al.* (2024).

De façon générale, il semble clair que divers chemins de formation et d'évolution ont forgé la structure complexe de la MO et des phyllosilicates de Ryugu (Vinogradoff *et al.*, 2020; Viennet *et al.*, 2022, 2023; Yabuta *et al.*, 2023; Stroud *et al.*, 2024). La distinction des différents groupements fonctionnels qui la constitue requiert l'emploi de techniques spectroscopiques permettant d'atteindre l'échelle nanométrique (Ito *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022; Yada *et al.*, 2022). Parmi les méthodes présentées précédemment (Fig. 1.24), la microscopie électronique est un outil de choix grâce aux multiples types d'informations qu'elle peut obtenir simultanément (structurales, texturales, chimiques), pour des échelles allant de la centaine de micromètres à l'atome.

Problématique

Depuis la Terre, l'observation d'astéroïdes et leur classification se fait à l'aide de télescopes capables d'analyser la lumière réfléchiée à leur surface. Historiquement, ces mesures étaient réalisées dans la gamme du visible et du proche infrarouge, mais récemment, le développement de télescopes de nouvelle génération, tel que le James Webb Space Telescope (JWST), permet maintenant d'accéder à la gamme du moyen infrarouge. Cette gamme spectrale est riche en information concernant la minéralogie de l'astéroïde observé, et permet notamment de détecter la présence de silicates, de matière organique et d'eau. Néanmoins, la spectroscopie par réflectance ne permet que de sonder les premiers micromètres de la surface d'un corps céleste. De ce fait, les phénomènes d'altération spatiale prenant place à la surface des corps célestes dépourvus d'atmosphère peuvent potentiellement changer la signature spectrale de l'astéroïde étudié.

Par ailleurs, les échantillons de Ryugu présentent des structures modifiées qui n'ont préalablement jamais été observées dans les collections de chondrites carbonées. Attribuées à des phénomènes d'altération spatiale, elles entraînent des modifications chimiques et structurales des premiers micromètres de certains grains de la collection d'Hayabusa2 (~ 6 %). La compréhension de ces phénomènes, ainsi que de leurs effets sur l'assemblage phyllosilicate-sulfure-matière organique est essentielle afin d'estimer les conditions thermodynamiques qui règnent lors de tels événements. À l'échelle de l'astéroïde, comment ces modifications chimiques et structurales peuvent affecter la signature spectrale de Ryugu dans le moyen infrarouge ? Comme présenté dans les résultats des analyses préliminaires de la mission Hayabusa2, les régions présentant des effets d'altération spatiale dans Ryugu sont de taille sub-micrométrique. Leur contribution spectrale en spectroscopie photonique ne peut être isolée du grain intact car la profondeur de pénétration du faisceau est supérieure au micron. Ainsi, d'autres techniques de spectroscopie à résolution nanométrique doivent être mises en œuvre.

En parallèle, la compréhension des différents processus d'altération que l'astéroïde Ryugu a subi au cours de son histoire passe par une étude approfondie l'assemblage MO-phyllosilicates dans la matrice de Ryugu. Les analyses préliminaires des échantillons rapportés par Hayabusa2 indiquent que les hétérogénéités chimiques de cet assemblage se trouvent à l'échelle du nanomètre. Il est donc nécessaire d'employer des moyens analytiques permettant d'atteindre ces résolutions. Dans ce contexte, le microscope électronique en transmission se présente comme un outil de choix de par la complémentarité des analyses qu'il propose (imagerie, analyse chimique, diffraction des électrons, tomographie...). Néanmoins, le MET présente un inconvénient majeur, celui de l'endommagement électronique. Les phases telles que la matière organique et les phyllosilicates sont connues pour être extrêmement sensibles au faisceau électronique. L'exemple le plus marquant de cet endommagement est l'impossibilité, à l'heure actuelle, de réaliser une image à résolution atomique de certains phyllosilicates en mode STEM. Ces phénomènes d'endommagement engendrent des modifications chimiques par divers mécanismes de radiolyse, de recombinaison et d'échauffement. L'étude à l'échelle nanométrique de ces phases au MET requiert donc une connaissance préalable des phénomènes d'endommagement sur ces dernières de façon à les minimiser.

Plus largement, l'ensemble des connaissances accumulées lors des analyses de Ryugu permettront d'apporter des éléments de comparaison pour l'étude à venir des échantillons de la mission spatiale Osiris-REx (NASA), et réciproquement. Les résultats préliminaires des analyses des

échantillons de Bennu ont souligné de fortes similarités entre Bennu, Ryugu et les chondrites CI (Keller *et al.*, 2024a). Une compréhension large de ces corps célestes, de leur minéralogie ainsi que de leurs propriétés spectrales requiert donc une grande variété de résultats, notamment à l'échelle du nanomètre. La microscopie électronique se présente comme un outil de choix pour de telles études.

Démarche scientifique

Cette thèse propose premièrement une caractérisation multi-échelle des effets d'altération spatiale dans les échantillons de l'astéroïde Ryugu. Pour ce faire, un tour d'horizon de la centaine de grains micrométriques reçus l'Université de Lille par microscopie électronique à balayage est présenté. La surface des grains y est minutieusement analysée, à la recherche de structures inhabituelles qui pourraient faire référence à des effets d'altération spatiale. Une fois identifiées, des lames minces sont extraites de ces régions afin de permettre leur étude à plus petite échelle au MET. Ce volet consistera à finement caractériser ces régions modifiées grâce à l'aide des divers outils du MET, mêlant imagerie et spectroscopie de dispersion en énergie des rayons-X. Les modifications chimiques et minéralogiques permettent pour la première fois de proposer une contextualisation cosmochimique des effets d'altération spatiale sur la surface d'un astéroïde carboné et hydraté.

Récemment, le développement de METs hautement monochromatisés permet d'accéder à des gammes spectrales équivalentes au moyen-infrarouge (2-15 μm) avec une résolution spatiale sub-micrométrique. De tels instruments ouvrent donc la porte à des comparaisons avec les observations spectroscopiques par réflectance de l'astéroïde réalisées à large échelle par la sonde spatiale Hayabusa2 et par les télescopes de nouvelle génération. Dans ce contexte, une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS - Orsay) a été menée afin de mettre à profit les caractéristiques de leur MET (ChromaTEM) pour la réalisation de spectroscopie vibrationnelle dans les échantillons de Ryugu. L'objectif de cette démarche est de mettre en regard les signatures spectrales des différents composants de la minéralogie de Ryugu à l'échelle nanométrique vis-à-vis des analyses réalisées à plus large échelle, allant du millimètre au mètre.

Afin de pallier au mieux les inconvénients du MET liés à l'endommagement électronique sur la matière organique de Ryugu, une première étude propose de mener une caractérisation des effets d'endommagement par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) sur divers échantillons de polymères servant de références. Cette quantification de l'endommagement repose tout d'abord sur une compréhension des interactions électrons-matière prenant place dans un MET, ainsi que de l'instrument lui-même. Ce travail consiste à trouver des conditions opératoires du microscope permettant de minimiser ces effets d'endommagement. En d'autres termes, l'objectif est de maximiser le signal détecté, tout en minimisant la dose d'électrons reçue par l'échantillon.

L'un des enjeux majeurs réside donc dans la façon dont les électrons sont détectés. Récemment, le développement d'une nouvelle génération de détecteurs, utilisant une comptabilisation dite « directe » des électrons bouleverse le monde de la microscopie électronique et ouvre la porte à des sensibilités de détection accrues comparé à leurs prédécesseurs CCD. Ce travail de minimisation de l'endommagement électronique est ici réalisé à l'aide d'un de ces détecteur directs, la Merlin Medipix3, implémentée sur le microscope FEI TITAN Themis 300 de l'Université de Lille.

L'objectif final de ce travail consiste à appliquer les conditions opératoires identifiées lors de cette étude aux échantillons de Ryugu et à leur matière organique.

Chapitre 2 :

La microscopie électronique

L'ensemble des études menées durant ce doctorat ont été réalisées à l'aide de microscopes électroniques ainsi que des divers outils analytiques qu'ils intègrent. Afin de correctement appréhender les résultats présentés au cours de ce manuscrit, il est important de poser les bases de la microscopie électronique ainsi que des phénomènes physiques prenant place lors des interactions électrons-matière, ce que propose de faire ce chapitre dédié à la microscopie électronique.

2. La microscopie électronique

La microscopie photonique ne permet pas d'imager et d'étudier des échantillons sub-micrométriques car la lumière visible utilisée pour sonder la matière induit une limite de résolution infranchissable pour le microscope en raison des longueurs d'ondes qui la constitue. Pour un microscope optique, cette limite, communément appelée « limite de diffraction », est définie par la formule d'Abbe et est proportionnellement dépendante à cette longueur d'onde :

$$\delta = \frac{0,61 \lambda}{n \sin(\alpha)}$$

où λ est la longueur d'onde (nm), n l'indice de réfraction du matériau, et α le demi-angle de collection. La résolution ultime pour un microscope optique est théoriquement de 100 nm.

En 1924, Louis de Broglie théorise pour la première fois le caractère ondulatoire des particules, dont les électrons, et dont les longueurs d'ondes seraient bien inférieures à celles des photons (De Broglie, 1924). Quelques années plus tard, en 1932, le premier microscope électronique en transmission voyait le jour, suivi en 1938 du premier microscope électronique à balayage. Les électrons y sont uniformément accélérés par l'application de hautes tensions. Les longueurs d'ondes associées à ces tensions s'expriment selon la loi de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où h est la constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et p la quantité de mouvement d'une particule (en kg.m.s⁻¹).

La vitesse des électrons est déterminée par la tension d'accélération appliquée à ces derniers, d'où :

$$eV = \frac{1}{2} m_e v^2 \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}}$$

où e est la charge de l'électron ($e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C), m_e sa masse ($m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg) et V la tension d'accélération (en V), donnant lieu à :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

À titre d'exemple, la vitesse des électrons au sein d'un microscope électronique, opérant à 200 kV, approche les 70% de la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹). Les effets relativistes de ces électrons doivent donc être pris en considération afin de correctement exprimer leur longueur d'onde.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_e c^2}}}$$

La longueur d'onde d'un faisceau électronique accéléré à 200 kV est de 2.50 pm. Théoriquement, les microscopes électroniques en transmission permettent donc d'accéder à des résolutions spatiales de l'ordre de l'angström, ce qui est plus petit que celle du microscope optique d'un facteur 1000. En pratique, diverses aberrations dues au système de lentilles électromagnétiques détériorent la résolution exprimée théoriquement, la rendant inaccessible. Néanmoins, certaines de ces aberrations peuvent être corrigées, permettant d'atteindre la résolution atomique.

Premièrement utilisée comme outil d'imagerie, la microscopie électronique est devenue un moyen de caractérisation chimique, cristallographique ou encore topographique, grâce au développement progressif de cette technique. Elle se présente aujourd'hui comme un outil de choix pour imager et caractériser des échantillons à l'échelle nanométrique et est désormais utilisée comme un outil de routine dans les laboratoires du monde entier. Sa force principale est, entre autres, de pouvoir toucher une multitude de champs d'applications, allant de la biologie, à la métallurgie, en passant par la géologie et l'étude d'échantillons extra-terrestres.

Afin de pleinement appréhender ce qu'il est possible d'observer avec des microscopes électroniques, il est essentiel de comprendre les interactions électrons-matière qui ont lieu lors de la rencontre entre le faisceau électronique et l'échantillon.

2.1 Les interactions électrons-matière

Au sein de microscopes électroniques, les électrons interagissent avec l'échantillon. Cette rencontre conduit à de multiples interactions, qui amènent les électrons soit à perdre une partie de leur énergie incidente (interactions inélastiques), soit à la conserver (interactions élastiques).

2.1.1 Les interactions élastiques

Les interactions élastiques entre un électron et un échantillon n'entraînent pas, par définition, de perte d'énergie de cet électron incident, bien que sa trajectoire puisse être modifiée. Les interactions élastiques sont les principales responsables des déviations des électrons.

Il existe deux phénomènes de diffusion élastique, représentés schématiquement dans la figure 2.1 (Hammond 1997) :

- La diffusion élastique aux grands angles ($> 5^\circ$), aussi connue comme la diffusion de Rutherford, résulte de l'interaction coulombienne entre l'électron incident et le noyau d'un atome. Lorsque l'électron passe proche de ce noyau, il est fortement dévié. Plus la masse du noyau atomique est élevée, plus l'angle de déviation sera important (fonction de Z^2).
- La diffusion élastique aux petits angles ($< 1^\circ$) résulte de l'interaction entre l'électron incident et le cortège électronique de l'atome rencontré. Cette diffusion est très largement influencée par la nature périodique de l'arrangement atomique au sein de l'échantillon sondé, et permet notamment d'obtenir des informations cristallographiques sur ce dernier.

Interactions electron-matière élastiques

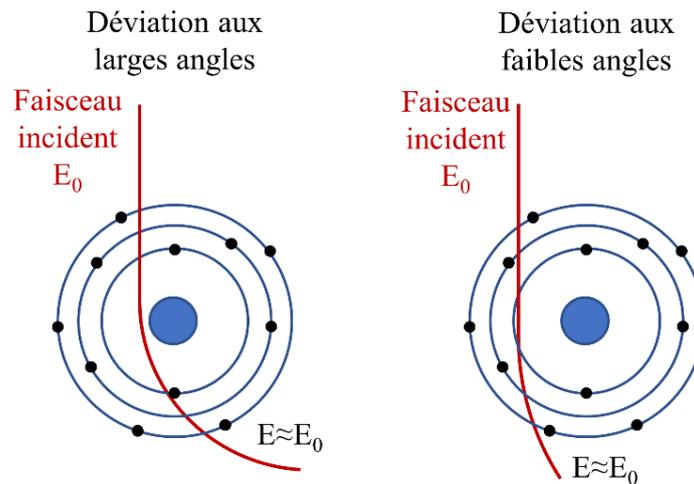


Figure 2.1 : Schéma simplifié des deux différents types d'interactions élastiques : à gauche, les diffusions aux larges angles, et à droite, les diffusions aux faibles angles.

2.1.2 Les interactions inélastiques

Contrairement aux interactions élastiques, les interactions inélastiques entraînent une perte l'énergie de l'électron incident. Il existe de multiples phénomènes pouvant causer cette perte :

L'excitation phononique

L'électron incident excite les atomes de l'échantillon ce qui entraîne une vibration atomique. La perte d'énergie associée à ce phénomène est faible, typiquement entre ~ 80 meV et 1 eV.

L'excitation plasmonique

L'électron incident entraîne l'oscillation des électrons de valence des atomes de l'échantillon sondé. L'énergie perdue lors de telles interactions fluctue entre 5 et 30 eV. Ce type d'interaction inélastique est la plus fréquente statistiquement et contribue fortement aux spectres de perte d'énergie. L'intensité de cette contribution des plasmons décroît avec l'énergie selon une loi puissance.

Les excitations mono-électroniques

L'électron incident cède une partie de son énergie à un électron de l'atome rencontré, ce qui entraîne l'ionisation de ce dernier (Fig. 2.2). Les électrons de valence faiblement liés à cet atome peuvent facilement être éjectés hors de l'échantillon pour ainsi être détectés pour de l'imagerie. Ce sont des électrons secondaires. Typiquement, les énergies associées à ces pertes d'énergie sont de l'ordre de la dizaine d'eV.

Formation d'électrons secondaires

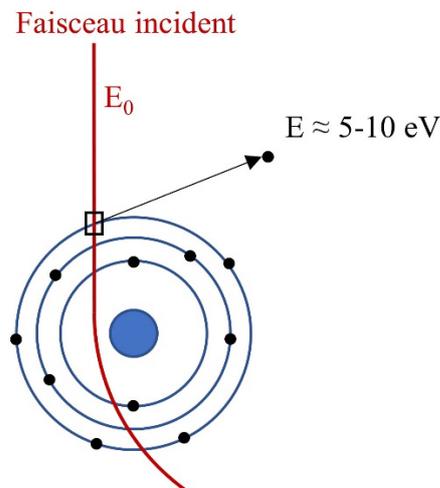


Figure 2.2 : Schéma simplifié de la formation d'électrons secondaires lors d'une interaction électron-matière.

Il se peut en revanche que l'électron ionisé appartienne à une couche de cœur de l'atome sondé, cette énergie sera significativement plus grande. Par exemple, dans le cas du carbone, il faudra céder 285 eV pour ioniser un électron de sa couche K. Ainsi chaque élément possède un ou plusieurs seuils d'ionisation (K, L, M...). Au sein de ces seuils peuvent être observées de fines variations en énergie de l'ordre de quelques eV. Elles traduisent des différents états de spéciation de l'élément chimique sondé, c'est-à-dire la nature des liaisons avec ses proches voisins (σ ou π), ainsi que son état d'oxydation. Par exemple, dans le cas du seuil K du carbone, si ce dernier est présent au sein d'un groupement aromatique, un pic sera présent 284.8 eV ($1s-\pi^* \text{ C=C}$), tandis qu'un pic apparaîtra à 286.3 eV si ce dernier est impliqué dans un groupement aldéhyde ($1s-\pi^* \text{ O=C-H}$) (Garvie and Buseck, 2007; De Gregorio *et al.*, 2011; Le Guillou *et al.*, 2014). Une variation de la valence de l'élément chimique sondé peut entraîner des décalages en énergie du seuil associé à cet élément. Par exemple, le seuil $L_{2,3}$ du fer présentera respectivement des pics à 708 ou 710 eV si son état d'oxydation est +II ou +III.

Les pertes d'énergie par freinage

Les électrons incidents, rapides, peuvent également perdre de l'énergie suite à leur décélération au sein d'un échantillon solide. Ce freinage entraîne une émission de photon, connue sous le nom de *Bremstrahlung*.

2.1.3 La désexcitation d'atomes

Suite à l'ionisation d'un électron d'une couche de cœur d'un atome, cet atome va alors passer d'un état excité, instable, à son état énergétique fondamental. Cela passe par la migration d'un électron d'une couche de valence vers la couche de cœur de ayant été excitée. Ce processus génère un rayon X dont l'énergie est propre à la transition. Cette énergie dépend à la fois de l'atome et des sous-couches concernées dans cette transition (Fig. 2.3).

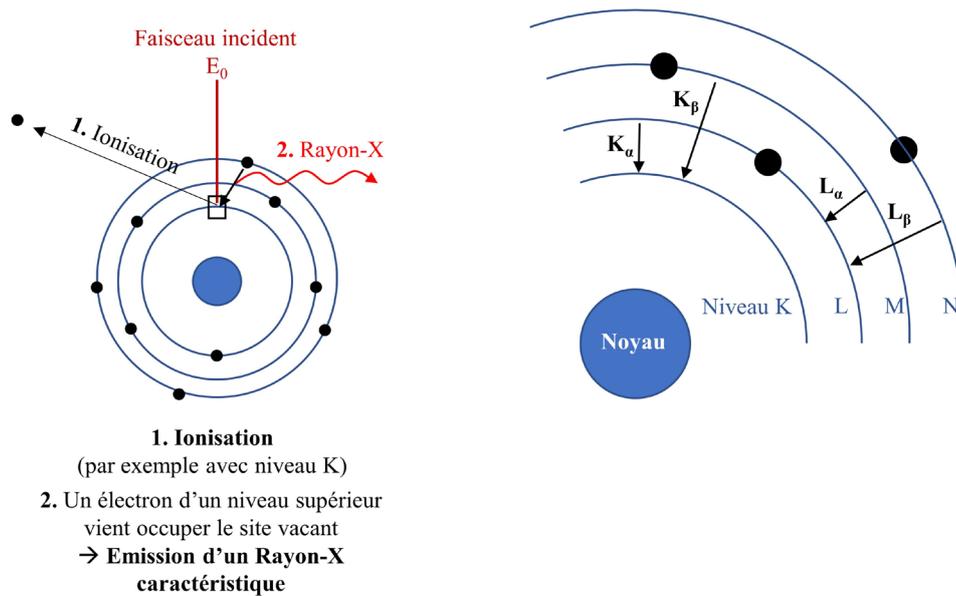


Figure 2.3 : Le schéma simplifié de gauche détaille la formation d'un trou électronique au sein d'une couche de cœur d'un atome, suivi de transitions en cascades d'électrons venant des couches externes, engendrant la formation de rayons-X caractéristiques. À droite sont illustrées les différentes possibilités de désexcitations, auxquelles sont associées des énergies de rayons-X caractéristiques.

Des pics caractéristiques de chaque élément présent au sein d'un échantillon sont donc obtenus par détection et comptage successif des rayons-X. Pour un seul et même élément, différents pics caractéristiques peuvent être obtenus. Ils correspondent aux différents sauts possibles entre les différentes couches électroniques de l'atome.

Les microscopes électroniques, couplés à ces spectromètres à dispersion en énergie des rayons-X (EDX) permettent de réaliser des cartographies chimiques des échantillons étudiés. En chaque pixel, un spectre EDX est acquis. Dans le but d'obtenir un signal exploitable, de multiples passages sont réalisés. Il en résulte une carte hyperspectrale comportant l'information spatiale et chimique. Il est ainsi possible de construire des cartes chimiques de l'échantillon en intégrant le signal spectral des éléments à cartographier.

2.1.4 Volumes d'interaction

Qu'elles soient élastiques ou inélastiques, chacune des interactions présentées jusqu'ici résulte d'interactions provenant de différentes profondeurs au sein de l'échantillon (Fig. 2.4). Dans échantillon épais, les électrons secondaires proviennent des premiers nanomètres de la surface de l'échantillon, les rétrodiffusés et les rayons-X sont issus de plus gros volumes d'interactions (jusqu'à quelques dixièmes de micromètres). Les volumes sondés par les électrons sont directement liés à la tension d'accélération utilisée et à la densité de l'échantillon étudié. Plus la tension est élevée et la densité faible, plus les profondeurs sondées seront grandes. Dans le cas d'un échantillon mince ces paramètres de densité et de tension d'accélération conditionnent le *libre parcours moyen*, qui décrit distance moyenne que parcourt un électron entre deux interactions.

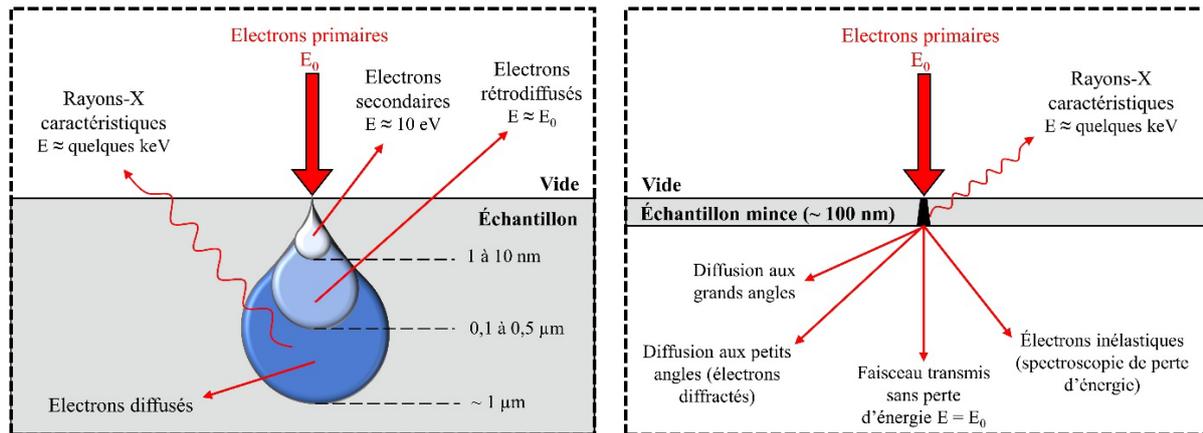


Figure 2.4 : Schémas illustrant les différentes interactions électron-matière dans un échantillon épais (à gauche) et dans une lame mince (à droite).

La connaissance de ces diverses interactions électrons-matière a permis de concevoir différents instruments permettant de les sonder. Ainsi le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET) furent élaborés. Le premier permettant de sonder la surface d'échantillons volumineux, et l'autre, comme son nom l'indique, d'étudier des échantillons minces en les traversant. Les deux instruments sont donc complémentaires de par les différentes interactions qu'ils peuvent sonder.

2.2 La microscopie électronique à balayage

2.2.1 Architecture générale et principes de fonctionnement de base du MEB

Les électrons sont générés et accélérés par une source d'électrons dont la tension d'accélération peut aller de 1 à 30 kV. Afin d'obtenir un faisceau cohérent, l'ensemble de la colonne est mis sous vide afin d'éviter les phénomènes de dispersion du faisceau dus aux interactions entre les électrons et les molécules présentes dans l'environnement (Fig. 2.5 La focalisation du faisceau se fait grâce à différentes lentilles électromagnétiques (lentille condenseur). Une série de bobines défectrices permet de dévier ce faisceau pour lui permettre de scanner l'échantillon. Suite à cela, il est focalisé et grossi grâce à la lentille objective avant d'arriver sur l'échantillon. Divers détecteurs sont disposés autour de ce dernier afin de récupérer les différents signaux émis durant les interactions électrons-matière.

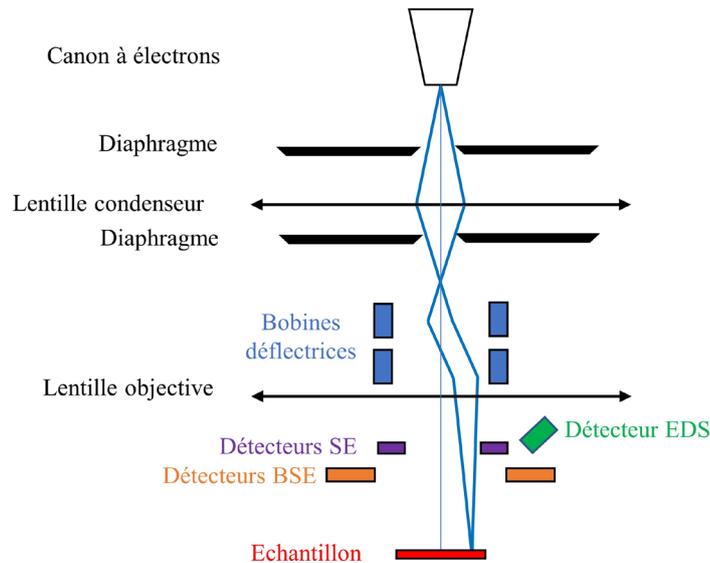


Figure 2.5 : Schéma simplifié de la constitution d'un microscope électronique à balayage.

Les sources électroniques : Jusqu'à récemment, les MEB étaient conventionnellement équipés de canons à électrons dont les électrons étaient extraits par la chauffe d'un matériau (filaments en tungstène ou source LaB_6). Au cours des dernières décennies, des canons à effet de champs de type Schottky (FEG) se sont démocratisés. Ils utilisent un champ électrique intense ainsi qu'une chauffe pour permettre l'émission des électrons. Ce type de canons permet une émission plus intense d'électrons que les canons conventionnels, tout en assurant une meilleure stabilité de cette dernière. Le faisceau généré est également de plus petite taille et moins dispersé en énergie.

2.2.2 Les modes d'imagerie et d'analyse chimique

L'imagerie en microscopie électronique à balayage repose sur la détection de deux types de rayonnements distincts, qui apportent deux types d'informations : les électrons secondaires (SE) et les électrons rétrodiffusés (BSE).

L'imagerie SE : Les électrons du faisceau incident ionisent des électrons initialement situés dans les bandes de conduction des atomes de l'échantillon (Fig. 2.2). Ces électrons secondaires sont peu énergétiques (~ 10 eV) et permettent de sonder les premiers nanomètres d'un échantillon donné. Ce type d'imagerie permet d'obtenir une information topographique de l'échantillon car le contraste des images est contrôlé par son état de surface.

L'imagerie BSE : Le signal BSE provient d'une interaction quasi élastique entre un électron primaire et un noyau atomique de l'échantillon. Cet électron incident est alors dévié dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie (Fig. 2.1). De ce fait, les BSE ont une énergie bien supérieure aux SE, pouvant aller jusqu'à celle du faisceau incident (1 à 30 kV). Du fait de cette énergie plus importante, les BSE permettent de sonder un échantillon plus en profondeur que les SE, de l'ordre du micromètre. De plus, les BSE sont sensibles au numéro atomique des atomes présents dans l'échantillon. Plus un atome est lourd, plus il émettra de BSE. De ce fait, l'image collectée présentera un contraste de phase qualitatif lié à la composition chimique du matériau.

La microanalyse par rayons-X : Le MEB offre également la possibilité de réaliser de l'analyse chimique par rayons-X grâce à l'obtention de spectres caractéristiques (Fig. 2.6). Dans le cadre de l'analyse de grains micrométriques de Ryugu, cet outil de microanalyse permet de prendre connaissance des différentes phases observées à leur surface.

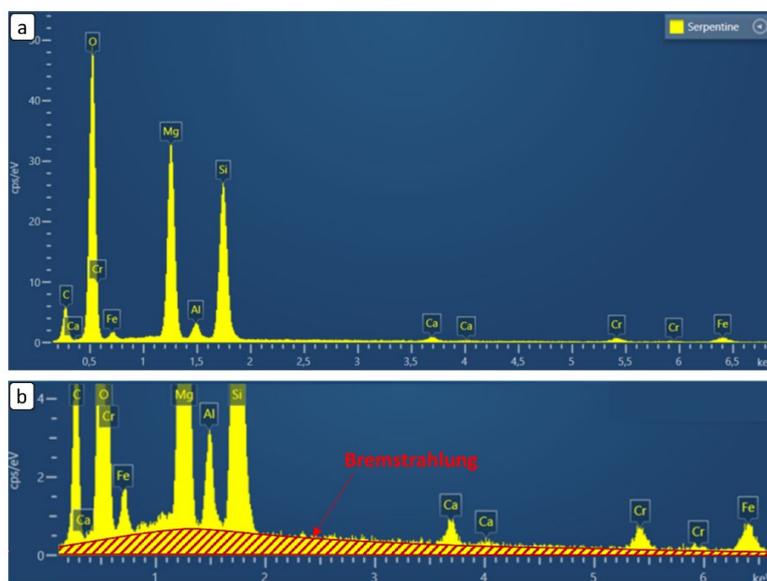


Figure 2.6 : (a) Exemple d'un spectre EDX d'un échantillon de serpentine obtenu au MEB avec une tension d'accélération de 15 keV, et (b) illustration du fond continu (Bremsstrahlung) dû au freinage des électrons (en rouge).

Lors de l'analyse de grains micrométriques de Ryugu, le MEB permet donc dans un premier temps d'analyser leurs topographies grâce aux différents modes d'imagerie à disposition et d'obtenir une information chimique de leur surface. Une fois qu'une zone d'intérêt a été identifiée, il est possible de réaliser un prélèvement de cette dernière afin de l'observer à plus petite échelle, au MET.

2.2.3 Les MEBs utilisés durant le doctorat

Les microscopes électroniques à balayage utilisés au cours de cette thèse sont localisés au sein de la Plateforme de Caractérisation Avancée de l'Institut Chevreul (Université de Lille). Leurs caractéristiques, présentées ci-après, sont notamment adéquates pour repérer des zones d'intérêt à la surface de grains de Ryugu.

2.2.3.1 *Hitachi SU 5000*

Le MEB Hitachi SU 5000 a été utilisé pour les toutes premières observations de grains astéroïdaux. L'avantage majeur de cet instrument est sa capacité à fonctionner avec un faible vide dans la colonne (mode « low vacuum »). Cette caractéristique permet d'imager ces échantillons sans les avoir recouverts d'un dépôt conducteur. Le faible vide de cette colonne permet d'évacuer les charges et compense l'absence de dépôt métallique à la surface des échantillons.

2.2.3.2 *JEOL JSM-7800F LV*

Le MEB JEOL JSM-7800 LV fut utilisé après « métallisation » des échantillons. Ses hautes qualités d'imagerie et d'analyse chimique (EDS) ont permis d'analyser en détails les grains millimétriques et micrométriques de Ryugu afin d'y repérer des régions d'intérêt en vue de futures extractions de lames minces pour le MET.

2.3 La microscopie électronique en transmission

2.3.1 Principe de fonctionnement d'un MET

Comme son analogue, le MEB, le microscope électronique en transmission fonctionne en accélérant un faisceau électronique dans une colonne mise sous vide. En revanche, les tensions d'accélération utilisées au sein d'un MET permettent, comme son nom l'indique, d'étudier des échantillons en transmission. De ce fait, ces échantillons doivent être assez fins pour être transparents au faisceau électronique incident (environ 100 nm d'épaisseur).

Le MET se constitue de divers constituants, récapitulés dans le schéma suivant :

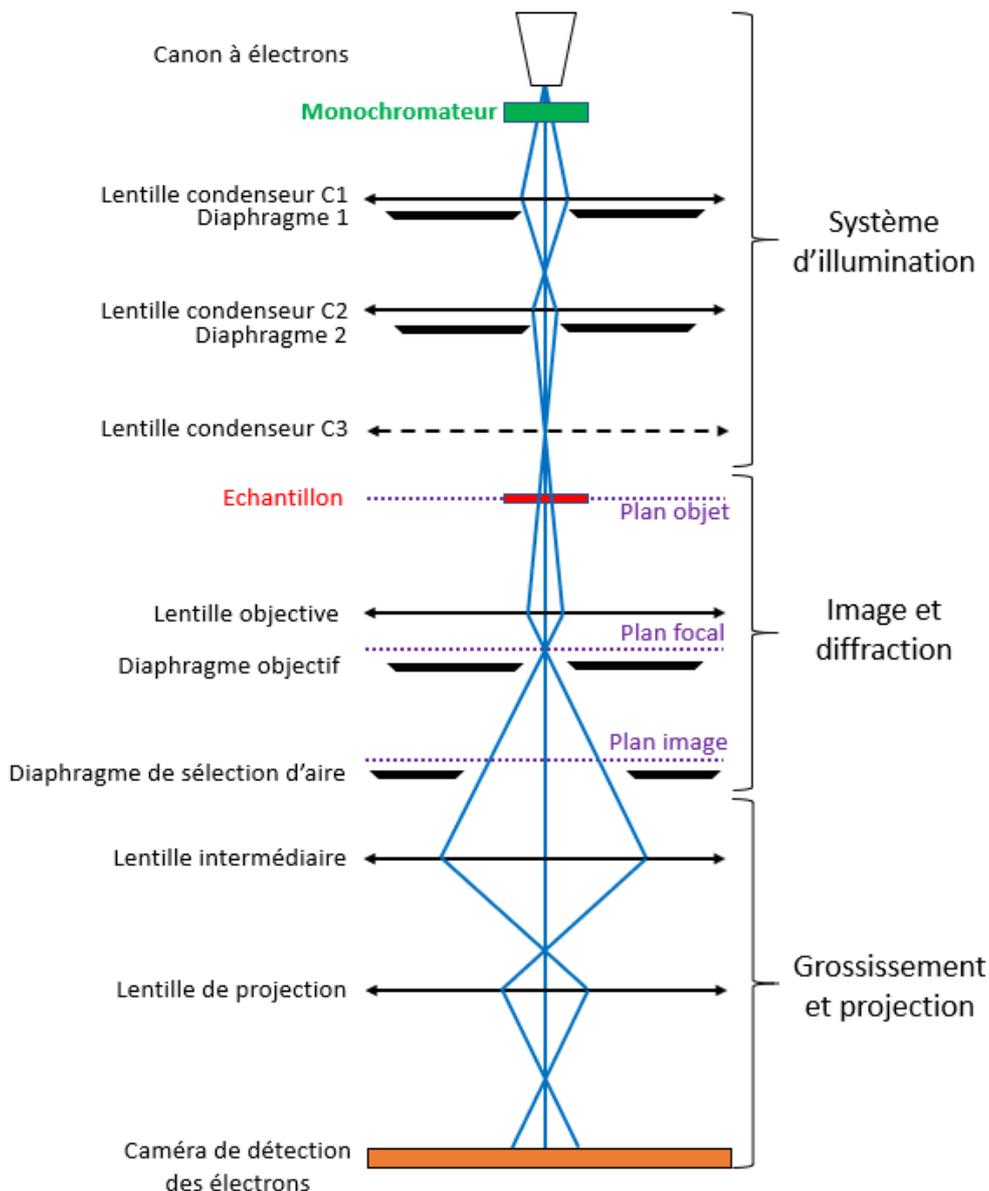


Figure 2.7 : Schéma simplifié de la colonne d'un microscope électronique en transmission, illustrant la trajectoire du faisceau électronique.

Système d'illumination et de monochromation

Les électrons sont générés grâce à un canon à électrons, pouvant être de différents types. Les premiers canons développés furent en filament tungstène, puis vinrent les pointes LaB₆, étant plus

stables. Certains MET sont équipés de source FEG (pour Field Emission Gun), permettant d'accéder à de meilleures densités de courant ainsi qu'à une meilleure cohérence du faisceau (i.e. minimisation des phénomènes d'interférences au sein du microscope). Récemment, certains microscopes sont même équipés de FEGs opérant à des niveaux de vide avancés, appelés *cold FEG*, et qui permettent d'encore améliorer la qualité du faisceau électronique généré. À la sortie de la source, la présence éventuelle d'un monochromateur permet la filtration en énergie des électrons incident (décrits en 2.3.5). Tous les METs n'en sont pas nécessairement équipés, en raison de leur coût élevé.

Les électrons sont ensuite focalisés en passant à travers deux ou trois lentilles condenseur. Les lentilles C1 et C2 sont couplées à des diaphragmes bloquant les électrons trop éloignés de l'axe optique, qui pourraient détériorer la cohérence globale du faisceau. Lorsque le microscope est équipé d'une lentille C3, celle-ci permet entre-autres de choisir l'angle de convergence du faisceau sur l'échantillon.

Image et diffraction

L'image et les clichés de diffraction de l'échantillon sont obtenus grâce à la lentille objective. Le plan focal accueille le cliché de diffraction tandis que l'image se forme dans le plan image de cette lentille. Des diaphragmes sont disposés de part et d'autre de cette lentille objective : le diaphragme objectif a pour rôle de sélectionner le faisceau d'électrons transmis dans le plan focal. Le diaphragme de sélection d'aire permet de sélectionner une aire de diffraction dans le plan image.

Grossissement et projection

Deux lentilles électromagnétiques permettent de contrôler le grossissement du microscope, et de projeter l'image, ou le cliché de diffraction sur le détecteur.

Alors que le MEB permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres sur des échantillons épais. Le MET permet lui d'atteindre une bien meilleure résolution, ceci étant principalement dû à la finesse des échantillons étudiés, mais aussi aux tensions d'accélération employées. Tandis que le MEB utilise des tensions allant de 3kV à 25kV, le MET accélère les électrons entre 60kV et 300kV.

2.3.2 Les modes d'imagerie électronique

Imagerie conventionnelle :

En imagerie conventionnelle, le faisceau électronique traverse l'échantillon en mode parallèle, qui illumine de façon homogène la zone à observer. Le faisceau parallèle est à distinguer du faisceau dit « convergent » qui est focalisé sur un point donné de l'échantillon. Deux types de contrastes sont obtenus en imagerie conventionnelle :

- Le contraste de diffraction : Les zones cristallines de l'échantillon diffractent les électrons selon des angles caractéristiques (diffusion élastique aux petits angles). Ainsi, un cristal correctement orienté vis-à-vis du faisceau présentera des contrastes dus à cette diffraction. En sélectionnant le faisceau transmis, les électrons diffractés par ce cristal ne seront pas détectés, et le cristal apparaîtra donc plus sombre que les zones non cristallines, ou hors du contraste de diffraction apparaîtront plus claires. Le contraste de diffraction est donc adapté pour détecter la présence de phases cristallines ainsi que de défauts cristallins.

- Le contraste de masse-épaisseur : Plus une phase est dense et épaisse, plus elle diffusera les électrons qui la traverse. Il en résultera un contraste plus sombre que sur une phase moins épaisse et moins dense.

Mode STEM et imagerie HAADF :

Là où l'imagerie conventionnelle utilise un faisceau parallèle, le mode STEM, pour « Scanning Transmission Electron Microscope » fait converger le faisceau électronique sur l'échantillon, tout en le scannant. Ce balayage permet notamment de réaliser des cartographies hyperspectrales (i.e. information spectrale pixel par pixel) des échantillons étudiés.

En mode STEM, il existe plusieurs types de détection des électrons permettant de réaliser de l'imagerie (Fig. 2.8) :

- L'imagerie du faisceau transmis : Les électrons non diffusés sont détectés pour construire une image en champ clair (ou BF pour Bright Field) de l'échantillon.
- L'imagerie du signal diffusé : Les électrons diffusés élastiquement sont captés grâce à des détecteurs annulaires. Les détecteurs sont disposés en fonction de l'angle de diffusion de ces électrons. Ainsi, le détecteur ADF capte les électrons diffusés aux petits angles, et l'HAADF aux grands angles. Ce dernier permet donc d'obtenir une information relative sur la chimie de l'échantillon, car l'angle de diffusion est directement lié au numéro atomique Z de l'atome rencontré, comme expliqué en partie 2.1.1. De plus, l'imagerie HAADF permet d'obtenir des contrastes suffisants pour réaliser de l'imagerie atomique. De par sa polyvalence, ce sera donc le mode d'imagerie le plus utilisé lors de ce travail de thèse.

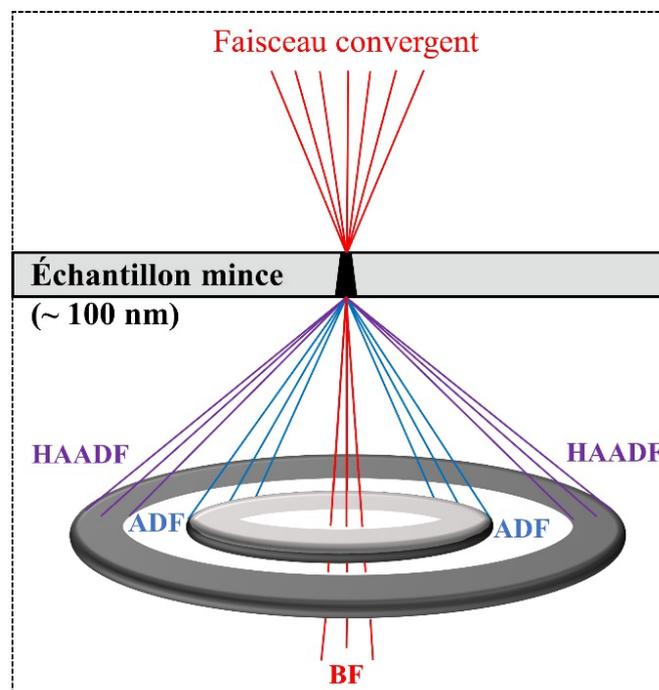


Figure 2.8 : Schéma représentant les différents détecteurs utilisés pour de l'imagerie STEM en fonction de l'angle de diffusion des électrons.

2.3.3 La nanoanalyse par rayons-X

De façon analogue au MEB, il est possible de réaliser de l'analyse chimique par détection de rayons-X dans le MET. En revanche, du fait que l'échantillon étudié soit transparent aux électrons, les volumes d'interactions sont significativement plus petits car ils ne décrivent plus une forme de poire comme illustré dans la figure 2.4. Ceci, couplé à des tensions d'accélération plus élevées au MET qu'au MEB, permet d'améliorer significativement la résolution spatiale de ces analyses par rayons-X, allant jusqu'au nanomètre. Néanmoins, ce faible volume d'interaction réduit grandement le rendement d'émissions de rayons-X, ce qui oblige l'utilisateur à accumuler du signal sur de plus longues durées qu'au MEB.

Une fois émis, les photons-X doivent traverser l'échantillon pour arriver jusqu'au détecteur. Au cours de ce trajet, une proportion de ces photons sera absorbée par l'échantillon. Cette réabsorption suit une loi de Beer-Lambert.

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho t}$$

Où I est l'intensité du signal après avoir traversé une distance t (cm) dans un échantillon de masse volumique ρ ($g.cm^{-3}$). Nous appellerons *mass-thickness* (en $g.cm^{-2}$) le produit de cette distance t et de la masse volumique de l'échantillon. I_0 est l'intensité du signal lors de l'émission du photon X, et μ_m est le coefficient d'atténuation de masse (en $cm^2.g^{-1}$). Ainsi, plus la *mass-thickness* de l'échantillon est importante, plus le phénomène de réabsorption sera intense. De ce fait, les photons X émis d'éléments légers (C, N, O), moins énergétiques, seront d'avantage réabsorbés que les éléments plus lourds (Fe, Ni). Il est ainsi nécessaire de prendre en compte cette réabsorption afin de correctement quantifier la composition chimique d'un échantillon donné (Morris, 1980; Horita, Sano and Nemoto, 1987). Naturellement, ce phénomène de réabsorption est moins intense dans le MET que dans le MEB en raison de la faible épaisseur des échantillons étudiés.

La quantification chimique d'un échantillon donné nécessite également de passer d'une intensité relative des éléments chimiques mesurés à une concentration en volume de ces derniers. Pour passer de l'un à l'autre, des standards de compositions, de densités et d'épaisseurs variables sont utilisés. Les formes biseautées de ces standards permettent de graduellement passer de 1 μm d'épaisseur à quelques nanomètres. L'étude de la variation du rapport des intensités détectées entre un standard et un échantillon permet de mesurer un facteur de correction, appelé « k-facteur ». Ce dernier est obtenu par extrapolation de ce rapport pour une *mass-thickness* théoriquement nulle.

$$\frac{C_x^{éch}}{C_x^{std}} = k_x \frac{I_x^{éch}}{I_x^{std}}$$

Les k-facteurs mesurés prennent en compte la sensibilité des détecteurs aux différentes énergies et sont donc propres au microscope utilisé. Leurs valeurs ont été déterminées expérimentalement sur différents standards (fayalite, basalte, forstérite, rhyolite, serpentine, wollastonite, pyrite, calcite et carbure de silicium) (Le Guillou *et al.*, 2018, 2021; Zanetta *et al.*, 2021). Suite à l'estimation de ces k-facteur, l'ensemble des éléments chimiques présents dans un échantillon donné peuvent être correctement quantifiés. La qualité de la quantification d'un échantillon inconnu réside néanmoins dans la correcte estimation de sa *mass-thickness*.

2.3.4 La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Comme décrit en partie 2.1.2, les électrons incidents peuvent céder de l'énergie lors d'interactions inélastiques avec l'échantillon. Du fait que ce dernier soit transparent aux électrons, le MET peut détecter ces électrons suite à leurs interactions inélastiques. Ce type de spectroscopie de perte d'énergie des électrons est réalisable grâce à un dispositif (prisme magnétique) placé en fin de colonne du MET, destiné à disperser en énergie les électrons transmis à travers l'échantillon (Fig. 2.9). Un champ magnétique homogène est appliqué, ayant pour objectif de dévier la trajectoire des électrons proportionnellement à leur énergie incidente. Ainsi, plus un échantillon aura interagi inélastiquement avec l'échantillon, plus sa vitesse résultante sera faible, et donc plus il sera dévié. Un détecteur d'électrons, situé après ce dispositif de dispersion en énergie permettra de comptabiliser ces électrons, comme illustré dans la figure ci-dessous.

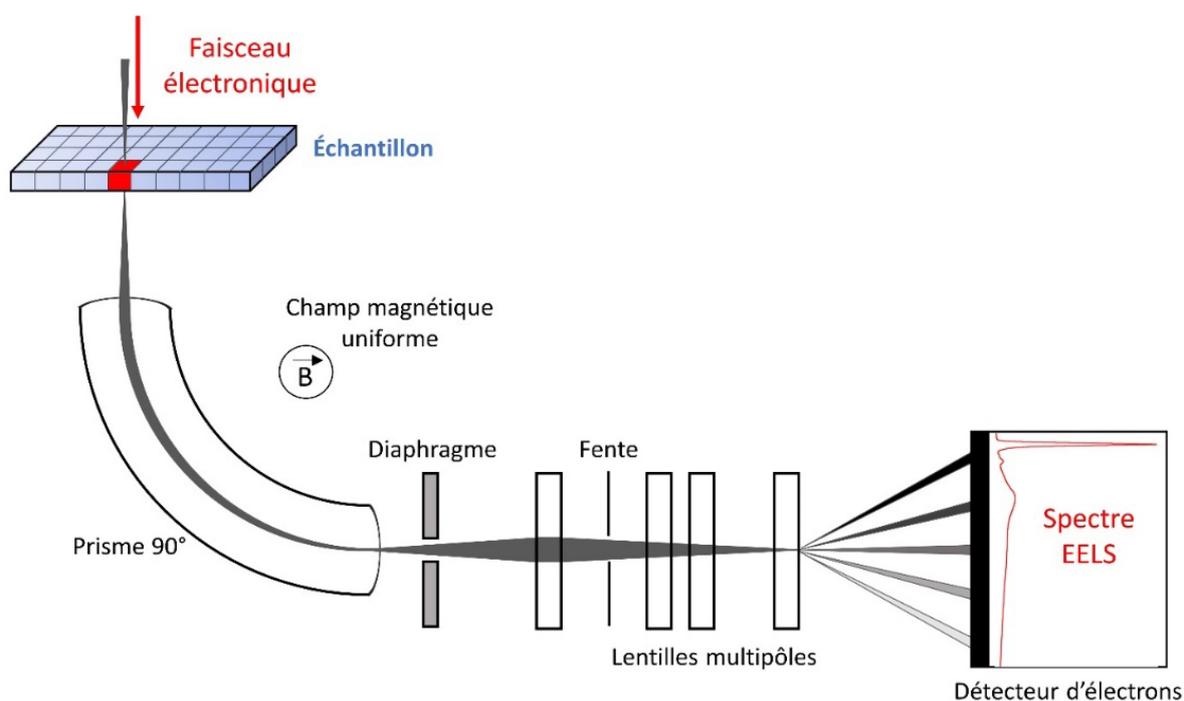


Figure 2.9 : Schéma simplifié d'un spectromètre EELS au sein d'un MET fonctionnant en mode STEM. Le faisceau incident scanne l'échantillon. En sortie de colonne, les électrons transmis rentrent dans un prisme coudé à 90° où est appliqué un champ magnétique uniforme entraînant leur dispersion en énergie. Un système de diaphragmes et de lentilles multipôles condense et dispersent successivement ce faisceau avant qu'il ne rencontre le détecteur d'électrons. En mode STEM, il est ainsi possible d'obtenir un spectre EELS pour chaque pixel de l'échantillon scanné.

Après avoir traversé ce dispositif de dispersion, les électrons atteignent le système de détection permettant la construction de spectres par contage successif de ces derniers. Ainsi, les différentes interactions inélastiques présentées en partie 2.1.2 peuvent être observées sur un même spectre EELS (Fig. 2.10). Chacune de ces interactions sera visible sur une gamme d'énergie donnée, comme explicité dans la figure suivante.

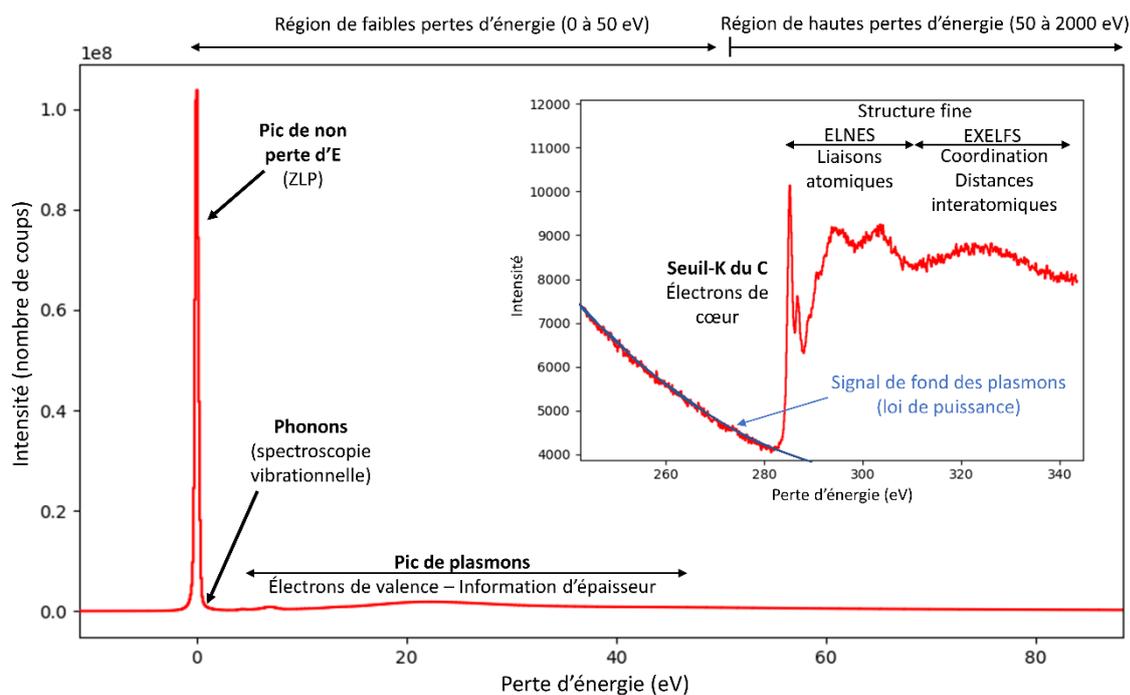


Figure 2.10 : Représentation d'un spectre EELS et des différentes interactions inélastiques sondées. Ici obtenu sur un échantillon de polymère (poly-éther-éther-kétone).

2.3.5 Les METs monochromatés

La spectroscopie EELS repose sur la mesure d'une perte d'énergie de l'électron incident. Dès lors, la précision de la détection de cette perte d'énergie, i.e. la résolution spectrale, dépend de la qualité d'extraction des électrons en tête du MET. Autrement dit, plus ces électrons incidents sont homogènes en énergie, meilleure sera la résolution spectrale. Ainsi ont été développés des monochromateurs, qui permettent de filtrer en énergie les électrons émis par le canon. Sur un spectre EELS, il en résulte une réduction de la largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour Full Width at Half Maximum) du faisceau transmis (ou ZLP pour Zero-Loss Peak). C'est cette largeur à mi-hauteur qui détermine la résolution spectrale du spectre acquis. Ainsi, un microscope non monochromaté tel que le FEI TITAN-Themis 300 (Schottky-FEG) sera limité à une résolution spectrale d'environ 1.2 eV pour une tension d'accélération de 80keV. Ce même microscope monochromaté pourra descendre cette FWHM à 80 meV, permettant notamment de détecter de fines variations d'énergies dans les structures fines des seuils d'ionisation.

Quelle que soit leur architecture, les monochromateurs permettent premièrement d'étaler le faisceau en énergie à la sortie du canon à électrons (Fig.2.11). Plus le monochromateur est excité, plus le faisceau sera étalé, et donc précis en énergie. En contrepartie, l'intensité de ce faisceau électronique sera diminuée.

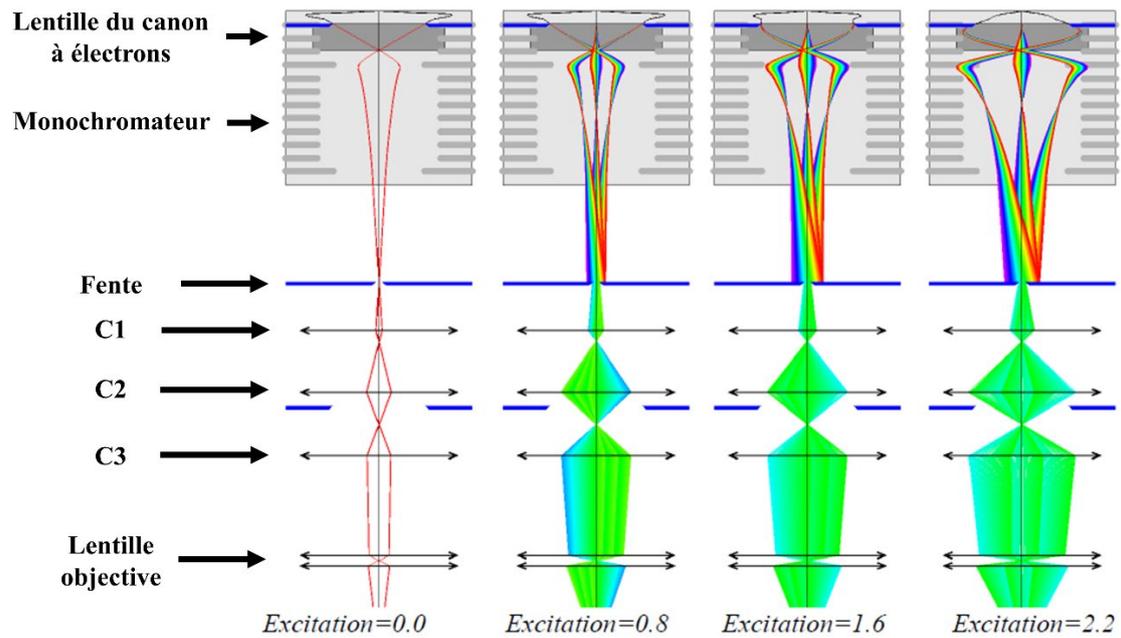


Figure 2.11 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un monochromateur de type Wien, positionné en sortie du canon à électrons (type FEG). Plus l'excitation du monochromateur est importante, plus l'énergie du faisceau est dispersée. Une partie de ce faisceau est ensuite sélectionnée par une fente en sortie du monochromateur. Crédits : FEI Monochromator Manual Titan.

Récemment, certains microscopes dotés de Cold FEGs ont été équipés de monochromateurs de nouvelle génération. Ces derniers ont une architecture différente que ceux de type Wien, ce qui leur permet d'atteindre des résolutions en énergie pouvant descendre jusqu'à 5 meV (contre 250 meV sans monochromation), c'est notamment le cas des types Alpha, utilisés dans les microscopes électroniques de la compagnie NION (Krivanek *et al.*, 2009, 2013). Ainsi nous pouvons comparer les faisceaux obtenus avec ces deux types de microscopes (Fig. 2.12).

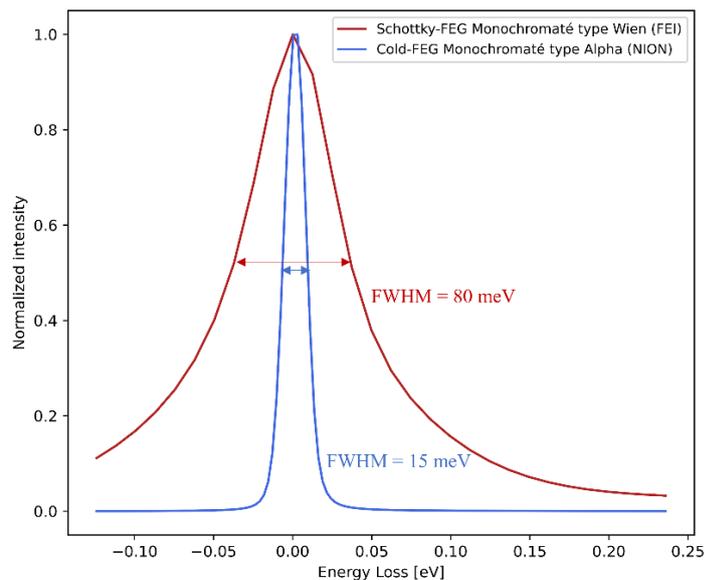


Figure 2.12 : Spectres des faisceaux électroniques provenant de deux MET différents : (en rouge) FEI Titan Themis 300 doté d'un Schottky FEG et d'un monochromateur de type Wien (80 kV), (en bleu) NION Chromatem doté d'un Cold-FEG et d'un monochromateur de type Alpha (100 kV).

Cette comparaison directe permet de mettre en évidence une différence marquante entre ces deux types de microscopes électroniques : Le Cold-FEG doté d'un monochromateur de type alpha donne accès à des mesures dans la gamme spectrale située entre 80 meV et 500 meV, jusqu'alors inaccessible en raison d'un pic de non perte d'énergie trop intense. Il est possible de convertir cette gamme d'énergie en longueur d'onde par le biais de la relation de Planck-Einstein :

$$E(eV) = \frac{hc}{e\lambda}$$

Où E est l'énergie (en eV), e est la charge de l'électron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), h la constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹), c la célérité de la lumière ($c = 3.00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) et λ la longueur d'onde (en m).

Ainsi, la gamme du moyen infrarouge allant typiquement de 2.5 à 25 μm , s'étale en énergie entre 50 et 500 meV et est donc désormais accessible avec un MET équipé d'un Cold-FEG et d'un monochromateur de type alpha. C'est cette même gamme spectrale qui est utilisée pour les études par réflectance de la surface d'astéroïdes. Le tableau 1.1 présenté en chapitre 1 peut donc être complété :

Tableau 2.1 : Inventaire des modes vibrationnels présents dans la gamme du MIR pour un échantillon constitué de silicates hydratés et de matière organique. Comparaison entre longueur d'onde (μm) et énergie (meV).

Mode vibrationnel	Longueur d'onde (μm)	Energie (meV)
Étirement Si-O	~ 10	124
Étirement C-C et C-O	~ 8.0	155
Étirement C=C	6.25	198
Pliage H ₂ O	6.1	202
Étirement CO ₂	4.25	291
Étirement C-H _n	3.3-3.5	357
Étirement N-H	3.05	405
Étirement H ₂ O (glace)	2.78 à 3.33	372 à 446
Étirement -OH (hydroxyles)	2.7	451

2.4 La détection des électrons

La réalisation de spectroscopie EELS nécessite le développement de détecteurs capables de capter ces électrons. Plusieurs propriétés caractérisent la qualité d'un détecteur. Il doit notamment être capable de comptabiliser rapidement l'arrivée d'électrons, de transmettre rapidement ce signal, tout en présentant une bonne sensibilité de détection. La qualité d'un détecteur repose également sur sa capacité à capturer des signaux avec des rapports « signal sur bruit » élevés (SNR pour *Signal to Noise Ratio*).

2.4.1 Les capteurs CCD

Démocratisés durant le milieu des années 1990 pour des applications en microscopie électronique, les CCD (pour *Charge Coupled Device*, ou *dispositif à transfert de charge* en français) sont les détecteurs d'électrons les plus répandus, de par leur faible coût ainsi que par leur bonne gamme dynamique. Cette gamme dynamique caractérise la capacité du détecteur à capter aussi bien des signaux de faibles intensités que des signaux intenses. En revanche, ces détecteurs présentent un inconvénient majeur, celui de générer un bruit de fond important. À l'arrivée d'un électron sur un des pixels de la

CCD, le scintillateur qui le compose est ionisé, générant un photon. Ce signal photonique est ensuite converti en signal numérique. C'est cette conversion qui produit un bruit de lecture important et inévitable. De plus, lorsqu'un pixel du scintillateur est ionisé, ce dernier est inapte à collecter d'autres électrons pendant un certain laps de temps, il devient inactif. De ce fait, certains électrons incidents ne sont donc pas comptabilisés et leur information est perdue.

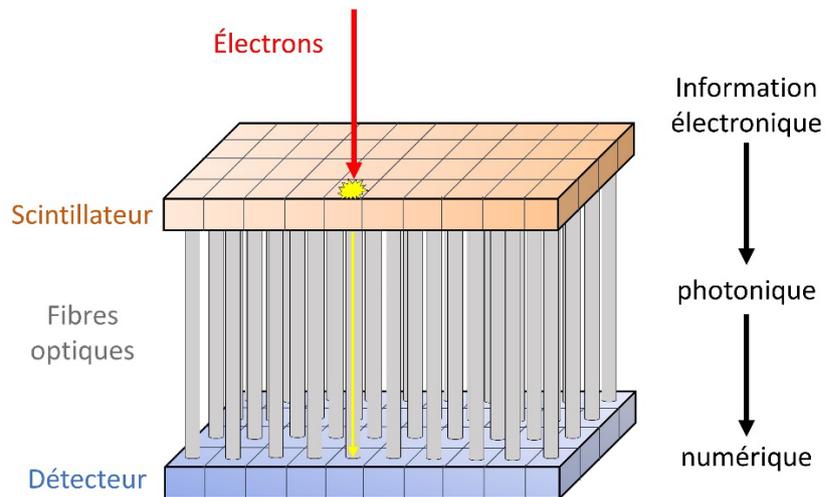


Figure 2.13 : Schéma illustrant l'architecture d'un détecteur CCD. Les électrons incidents ionisent le scintillateur, générant un photon qui sera détecté et transformé en signal numérique.

Ces différents inconvénients liés à l'architecture du détecteur CCD a poussé au développement d'une nouvelle génération de détecteurs dont les artefacts de lecture seraient faibles : les détecteurs d'électrons directs.

2.4.2 Les Détecteurs d'Électrons Directs (DED) : cas de la Medipix3

Initialement conçus pour mesurer des rayons-X, des détecteurs à électrons directs ont été développés spécifiquement pour des applications en MET et à la spectroscopie EELS. Contrairement aux CCD, le signal détecté provient directement des électrons et non plus d'un signal photonique. De ce fait, le bruit de fond permanent présent sur les détecteurs CCD dû à la lecture de ce signal photonique est nul. La Medipix3, développée par Merlin est un de ces détecteurs. Cette caméra est constituée de 4 cadrans de 256*256 pixels disposés en ligne (1 pixel = 55*55 μm), formant un détecteur de 1024*256 pixels.

Lors de son interaction avec le détecteur, un électron dépose son énergie sur un ou plusieurs pixels d'une couche de semi-conducteur de silicium et génère une paire électron-trou. Si l'énergie déposée dépasse un seuil fixé par l'utilisateur, l'électron sera compté. Ainsi, il est possible de jouer avec ces seuils pour faire varier la sensibilité du détecteur : en le diminuant, un électron seul qui aura déposé son énergie sur deux pixels voisins sera potentiellement compté deux fois. Inversement, un seuil trop élevé ne comptera seulement les électrons qui auront déposé l'intégralité de leur énergie sur un même et unique pixel. Il faut donc trouver un compromis pour comptabiliser correctement les électrons incidents et ainsi optimiser le signal perçu. Un avantage majeur de ce type de détecteur est leur capacité à travailler avec différentes gammes dynamiques. Par défaut, la Medipix3 fonctionne avec une profondeur de comptage de 24-bits. Chaque pixel peut alors accumuler $2^{24} = 16,8 \cdot 10^6$ coups avant de saturer. En revanche, ce mode 24-bits limite la vitesse de lecture de la caméra : à 24-bits, le dwell-time (i.e. la durée

d'exposition d'un pixel de l'échantillon) ne peut pas aller en dessous de 1,4 ms, tandis qu'il est possible de descendre jusqu'à 80 μ s en 1-bit. En contrepartie, le mode 1-bit aura une gamme dynamique plus faible et saturera rapidement les signaux intenses (typiquement le pic de non perte d'énergie). Il s'agit de trouver le bon compromis entre vitesse de lecture et non-saturation. Typiquement, l'acquisition de données à haute perte d'énergie (seuils K ou L) peut se faire à faible bits car le signal y est peu intense, ce qui n'est pas le cas pour les régions à faibles pertes d'énergie.

Dans le cadre d'études sur l'endommagement électronique d'échantillons sensibles au faisceau, pouvoir compter les électrons rapidement est essentiel afin de pouvoir étudier la potentielle dégradation temporelle de l'échantillon. Ainsi, il est possible avec ce genre de détecteur d'acquérir des spectres-images en série avec de très faibles dwell-time ($\sim 80 \mu$ s), ce qui était impossible avec une caméra CCD en raison d'un trop faible SNR.

2.5 Les outils de traitement des données : le module Python HyperSpy

La librairie HyperSpy basée sur le langage Python a été développée afin de permettre le traitement de données hyperspectrales obtenues en microscopie électronique (www.hyperspy.org ; de la Pena *et al.*, 2017). Il est en licence libre et développé par la communauté des utilisateurs de MET. Initialement destiné à de la spectroscopie EELS, ce module permet aussi l'analyse de données EDX, de diffraction électronique et de cathodoluminescence. Toutes sortes de traitements sont possibles, allant à des procédures d'alignement du signal, des soustractions de background, jusqu'à la réalisation de décompositions (PCA, NMF). Durant cette thèse, ce fut l'outil de traitement de donnée principalement utilisé de par la flexibilité et la praticité qu'il offre, notamment dans le cas d'acquisitions multidimensionnelles en microscopie électronique (ex : deux dimensions spatiales, une dimension temporelle et une dimension spectrale).

2.6 La préparation d'échantillons de l'astéroïde Ryugu par faisceau ionique focalisé pour la microscopie électronique en transmission

L'extraction d'une lame mince de Ryugu est réalisable grâce à la technique de faisceau ionique focalisé, plus connu sous son nom anglais « *Focused Ion Beam* » (FIB). Cette dernière emploie un faisceau d'ions, généralement constitué d'ions gallium pour couper, puis amincir la zone sélectionnée jusqu'à une épaisseur d'environ 100 nm, permettant au faisceau électronique du MET d'être transmis à travers l'échantillon (Fig. 2.14). Ainsi, grâce au FIB, les informations de surfaces obtenues au MEB peuvent être complétées par des informations morphologiques (imagerie), cristallographiques (diffraction des électrons), chimiques (EDX et EELS) et tomographiques (imagerie). C'est au sein de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, Université de Lille) que les différentes lames FIB utilisées durant cette thèse furent préparées.

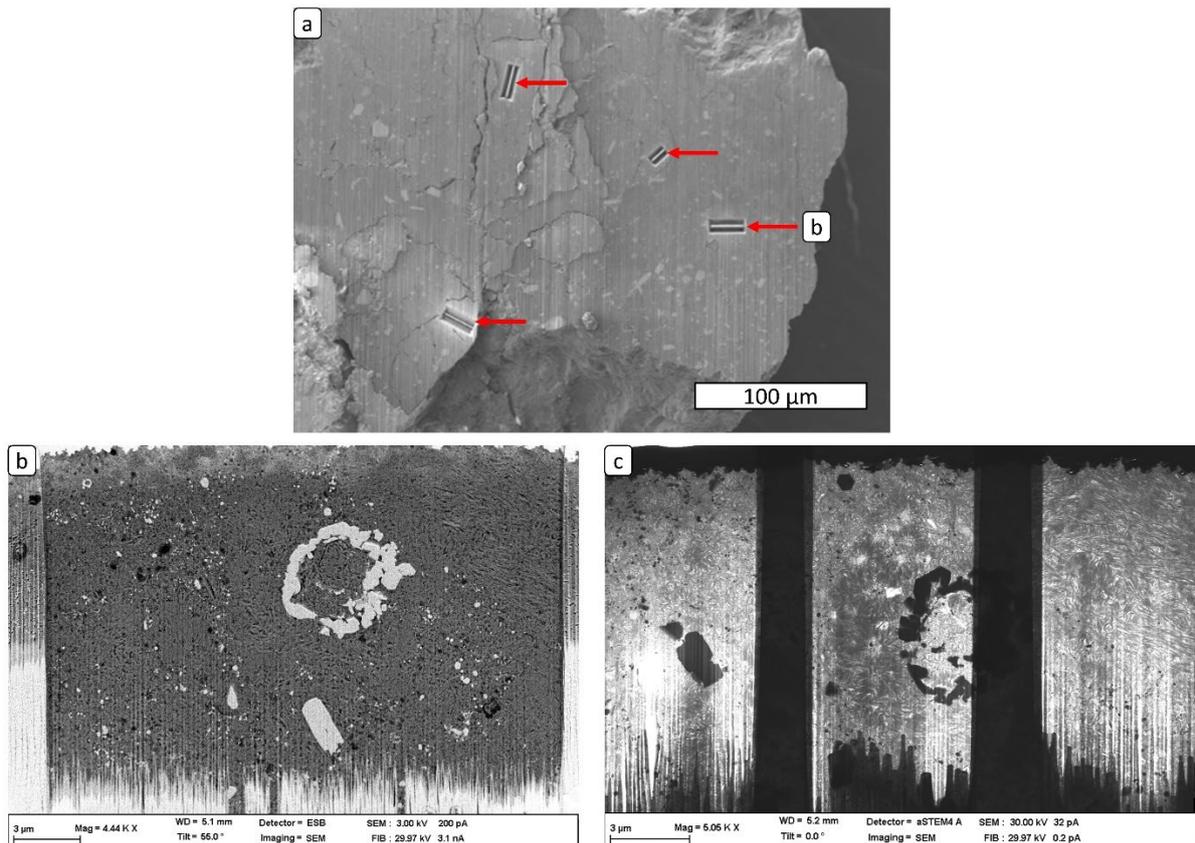


Figure 2.14 : Illustration d'un prélèvement de lame mince issue d'un grain millimétrique de Ryugu : (a) identification au MEB (SE) des zones à prélever à la surface du grain et début de l'extraction de la lame (flèches rouges) ; (b) observation au MEB (BSE) d'une lame avant amincissement ionique ; (c) observation en MEB-STEM de cette coupe transverse après amincissement (~100 nm), prête à être étudiée au MET. Images MEB de David Troadec (IEMN – Université de Lille).

2.7 Les METs utilisés au cours du doctorat

2.7.1 Le FEI Titan Themis 300 (Université de Lille – Institut Chevreul)

Le FEI Titan Themis300 est localisé au sein de la Plateforme de Caractérisation Avancée de l'Institut Chevreul (Villeneuve d'Ascq, France). C'est un MET doté d'une source d'électrons de type Schottky-FEG à haute brillance, d'un correcteur d'aberrations sphériques ainsi que d'un monochromateur de type Wien. Il permet d'accéder à des résolutions spectrales allant jusqu'à 0.1 eV et à des résolutions spatiales atomiques, avec des tensions d'accélération allant de 80 kV à 300 kV. Au sein de la colonne, les émissions de rayons-X sont détectées par quatre détecteurs SDD EDS-SuperX. Une caméra à détection directe des électrons TimePix3 est installée avant le filtre en énergie permet la détection ponctuelle d'évènements temporellement résolus. Concernant la spectroscopie EELS, un filtre en énergie GATAN est installé en sortie de colonne afin de disperser les électrons. Ces derniers sont détectés par une caméra de détection directe des électrons Medipix3. Les différents porte-objets du microscope permettent de travailler librement entre -170°C et +1200 °C.

2.7.2 Le NION ChromaTEM (Université Paris-Saclay – LPS)

Le NION ChromaTEM, installé au Laboratoire de Physique des Solides (Orsay, France), est un MET équipé d'un monochromateur de type alpha ainsi que d'un correcteur d'aberrations sphériques. Avec des tensions d'accélération allant de 30 à 200 kV, ce dispositif permet d'atteindre des résolutions spectrales allant jusqu'à 5 meV (FWHM du ZLP), tout en associant une résolution spatiale atomique. Ce microscope permet notamment de réaliser de la spectroscopie EELS vibrationnelle (i.e. gamme de l'infrarouge-moyen) à une échelle sub-nanométrique. Les pertes d'énergie des électrons sont collectées sur une caméra à détection directe des électrons Medipix2.

2.8 Les techniques analytiques complémentaires utilisées

2.8.1 La microscopie par transmission de rayons-X (STXM) et la spectroscopie d'absorption des rayons-X (XANES)

La microscopie par transmission de rayons-X (STXM) consiste à focaliser sur l'échantillon un faisceau de rayons-X monochromaté généré par synchrotron. Installée au Synchrotron SOLEIL (Saclay, France) sur la ligne HERMES, cette technique permet de réaliser de l'imagerie à contraste de spéciation chimique jusqu'à l'échelle nanométrique (~ 25 nm) d'un échantillon mince (lame FIB, coupe microtome). Les informations récoltées proviennent de l'excitation de l'élément chimique rencontré par le faisceau de rayons-X. Ainsi, cet outil permet, comme la spectroscopie EELS, d'obtenir une information sur l'environnement de cet atome (liaison et groupement chimique, état d'oxydation).

Afin de réaliser ces acquisitions, le support de l'échantillon se déplace afin d'être scanné par le faisceau de rayons-X immobile. Pour chaque scan, ce faisceau photonique va changer d'énergie (i.e. de longueur d'onde) avec un incrément de 0.1 eV dans les régions d'intérêts. Ainsi une image 2D est acquise pour chaque énergie, et le contraste observé sur cette dernière provient des différences d'absorptions des rayons-X par l'échantillon. L'empilement de ces images permet d'obtenir un spectre d'absorption pour le seuil chimique observé, comme le seuil K du carbone par exemple (285 eV).

L'avantage majeur du STXM-XANES par rapport au EELS est que l'endommagement est plusieurs ordres de grandeurs plus faible. Cela permet donc d'obtenir des spectres de référence des échantillons que nous souhaitons étudier ultérieurement en EELS. En revanche, cette technique est limitée à 25 nm de résolution spatiale en routine, ce qui reste assez élevé comparé à ce qui est réalisable en microscopie électronique. Chaque outil présente donc ses avantages et ses inconvénients.

Chapitre 3 :

Les échantillons de l'astéroïde Ryugu et les effets d'altération spatiale

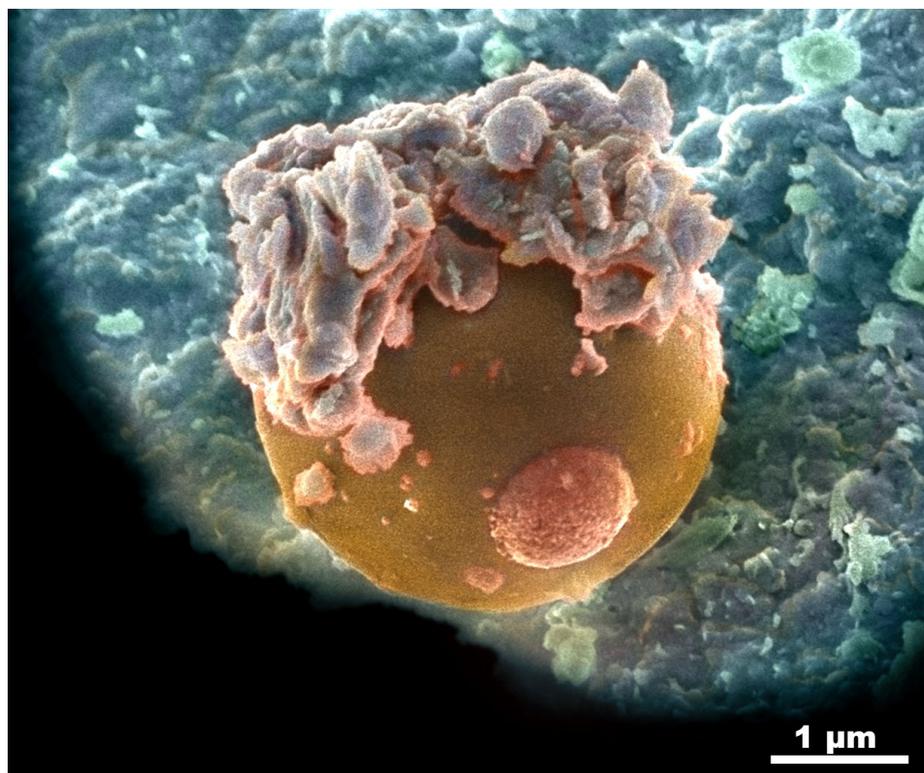


Image MEB artificiellement colorisée d'une bille silicatée micrométrique trouvée à la surface d'un grain de Ryugu

3. Les échantillons de l'astéroïde Ryugu et les effets d'altération spatiale

3.1 Introduction au chapitre

L'arrivée des premiers échantillons de Ryugu à l'Université de Lille, dans le cadre des analyses préliminaires de la mission *Hayabusa2*, a eu lieu en septembre 2021, au même moment où débutait cette thèse de doctorat. Cette période fut l'occasion de réaliser les premières analyses de la minéralogie de Ryugu à l'échelle nanométrique. En parallèle, il s'agissait de mon côté de suivre diverses formations afin de devenir autonome sur le MET. En quelques mois, le volume de données recueillies était conséquent en raison du grand nombre de lames FIB et de grains micrométriques que nous avons à disposition. Ces résultats, associés à l'équipe « *Sand* » de ce consortium international, permettaient une comparaison directe avec ceux issus de la minéralogie de la chondrite CI Orgueil, connue pour être la météorite se rapprochant le plus de Ryugu. L'ensemble de ces analyses préliminaires a fait partie intégrante de cette thèse et a également fait l'objet d'un article paru dans *Meteoritics and Planetary Science* (Leroux *et al.*, 2023), auquel j'ai pu pleinement prendre part.

Les résultats de cette étude préliminaire soulignent que les deux minéralogies sont constituées d'un assemblage de phyllosilicates de tailles variables (Fig. 3.1). Les régions les plus grossières sont dominées par de la serpentine tandis que les plus fines sont majoritairement constituées de saponite. Des différences notables sont néanmoins à noter : au sein de Ryugu, ces domaines de plus petite granulométrie sont constitués de nombreux sulfures de fer et de nickel, tandis qu'Orgueil présente de la ferrihydrite riche en soufre (Fig. 3.1). Ces résultats suggèrent que ces deux domaines de phyllosilicates sont issus de phases primaires initialement accrétées différentes, qui ont ensuite subi les conséquences de l'altération : les régions de plus fines granulométries, dominées par la saponite et contenant de nombreux sulfures, pourraient être le fruit de l'altération de structures assimilées à des GEMS (*Glass with Embedded Metal and Sulfides*), principalement constituées de silicate amorphe, de sulfures et de métal. Les régions plus grossières, dominées par la serpentine, sont plutôt apparentés à des silicates anhydres (olivines, pyroxènes) qui ont subi les effets de l'altération aqueuse.

Entre Ryugu et Orgueil, ces phyllosilicates ne présentent pas le même degré d'oxydation du fer. Orgueil apparaît significativement plus oxydée que Ryugu avec respectivement $\sim 70\%$ Fe^{3+} et $< 50\%$ Fe^{3+} . L'ensemble de ces observations suggèrent qu'Orgueil, depuis sa chute en 1867, a été significativement modifiée par son exposition prolongée à l'atmosphère terrestre, entraînant les modifications soulignées ici en plus de la présence de sulfates, eux aussi absents de la minéralogie de Ryugu. Les échantillons rapportés de l'astéroïde sont donc l'occasion d'étudier une minéralogie apparentée à celle d'Orgueil, tout en se détachant des potentiels effets de contamination terrestre. De plus, la richesse de ces échantillons est de pouvoir proposer un contexte cosmochimique à Ryugu car la trajectoire et l'histoire de l'astéroïde est connue (Sugita *et al.*, 2019; Watanabe *et al.*, 2019; T. Nakamura *et al.*, 2022), ce qui n'est pas le cas pour le corps parent des météorites.

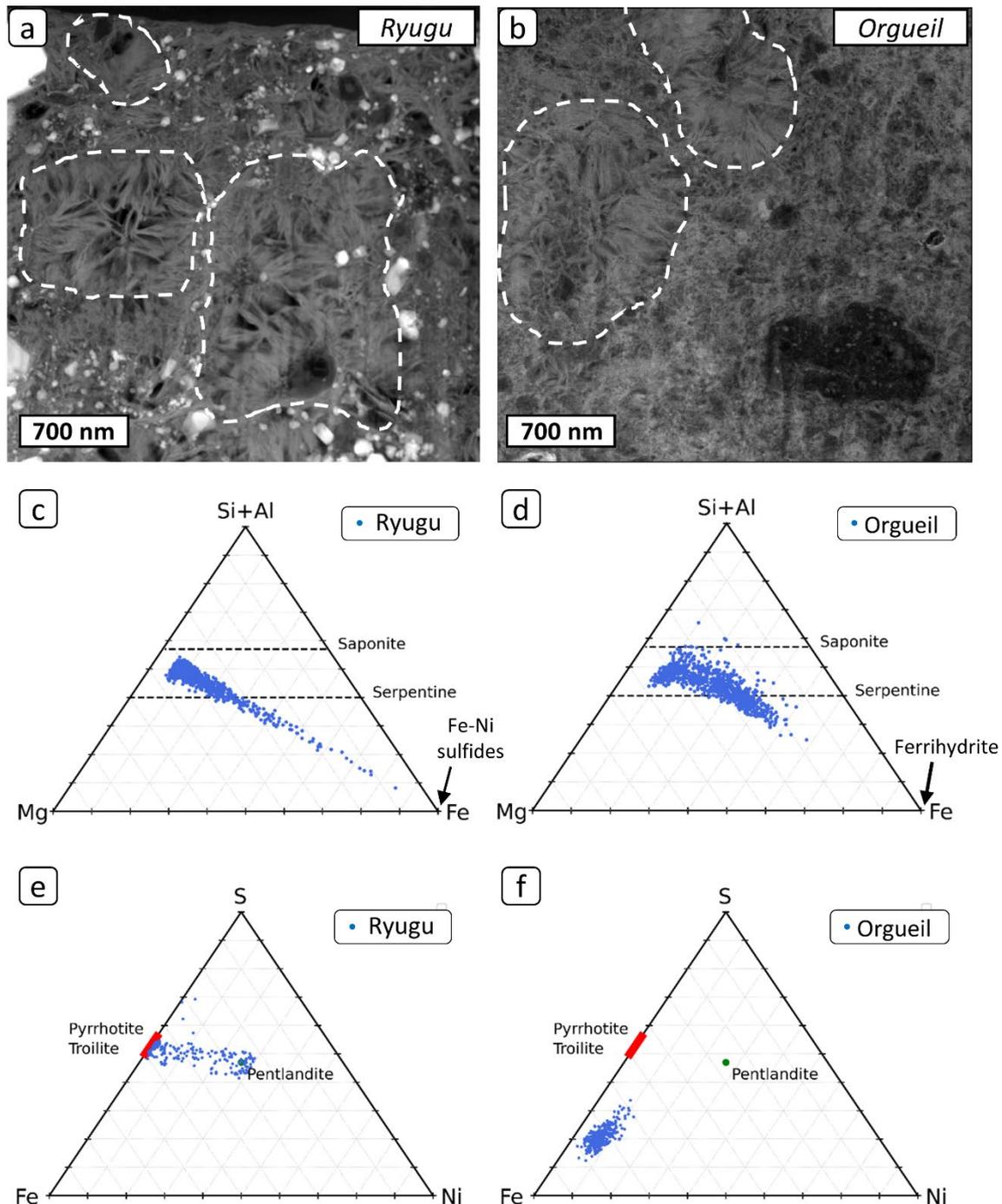


Figure 3.1 : Illustration des principales caractéristiques des matrices phyllosilicatées de Ryugu et Orgueil, observées ici à faible grandissement. Chacune de ces matrices présente des régions grossières de phyllosilicates (pointillés blancs) contenant une faible proportion de sulfures et de ferrihydrite. Les régions à la granulométrie plus fine en sont plus riches. (a) Image STEM-HAADF à faible grandissement de la matrice phyllosilicatée de Ryugu, contenant des sulfures de fer et de nickel (contraste clair). (b) Image STEM-HAADF à faible grandissement de la matrice d'Orgueil, constituée de phyllosilicates et de ferrihydrite riche en soufre finement dispersées. (c) et (d) présentent respectivement les champs de composition des matrices de Ryugu et d'Orgueil dans deux digrammes ternaires (Si+Al)-Mg-Fe (% at). (e) et (f) présentent les champs de composition des phases riches en fer de Ryugu et d'Orgueil dans des diagrammes ternaires Fe-Ni-S (% at). D'après (Leroux *et al.*, 2023).

En parallèle, les analyses préliminaires des échantillons de Ryugu ont mis en évidence des structures fondues assimilées à des effets de *space weathering*. Leurs premières observations ont été recensées par Noguchi *et al.* (2022). En plus de proposer les premières images de ces couches fondues par microscopie électronique, cet article propose des éléments de statistique concernant ces phénomènes d'altération : après observation d'une partie de la collection d'Hayabusa2, Noguchi *et al.* (2022) estime à ~7-8 % la proportion de grains présentant des couches fondues. Parmi ces couches fondues, les plus fines (~ 100 nm) sont attribuées à de l'amorphisation de la matière silicatée par le vent solaire, appelées *smooth layers*. D'autres, plus imposantes (< 3 µm) et contenant de nombreux vésicules et nanosulfures sphériques sont appelées *melt layers*, ou *frothy layers* et sont le fruit d'impacts de micrométéorites à la surface de Ryugu. L'analyse chimique du silicate amorphe de ces couches fondues (Mg, Fe, Si, Al) permet d'avoir un aperçu de leur nature (Fig. 3.2).

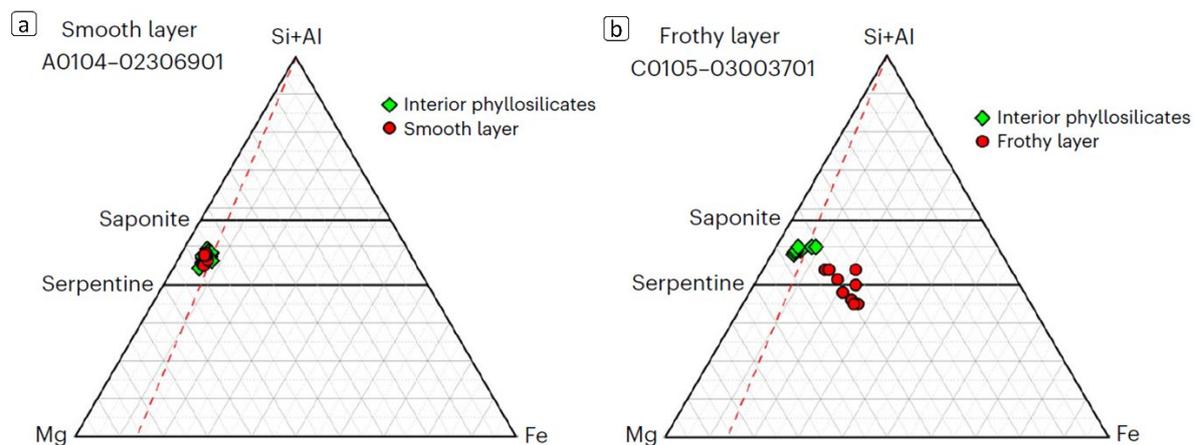


Figure 3.2 : Diagrammes STEM-EDXS (Si+Al)-Mg-Fe (% at) de différentes couches fondues de Ryugu : (a) smooth layer et (b) frothy layer. D'après Noguchi *et al.* (2022).

Noguchi *et al.* (2022) soulignent la proximité entre les teneurs chimiques du smooth layer et de la matrice sous-jacente, synonyme que la couche fondue est parentée à ce socle hydraté (Fig. 3.2a). En revanche, ce lien de parenté n'est pas aussi évident pour le *frothy layer*, ce qui traduit un phénomène d'altération spatiale différent (Fig. 3.2b). Cette étude propose également une estimation de la perte d'oxygène dans les couches fondues, basée sur le rapport O/cations en STEM-EDXS, suggérant que les *smooth layers* sont partiellement déshydroxylés, tandis que les *frothy layers* le sont totalement. En parallèle, les résultats de Matsumoto *et al.* (2023) montrent également une perte d'oxygène, cette fois-ci observée dans des magnétites présentant des textures de surfaces modifiées (Fig. 3.3b). Les effets d'altération spatiale ont décomposé les magnétites, entraînant la réduction du fer (Fig. 3.3a) ainsi que le dégazage d'eau en suivant la réaction suivante : $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4 + 4H_2 \rightarrow Fe^0 + 4H_2O$ (Matsumoto, T. *et al.*, 2023).

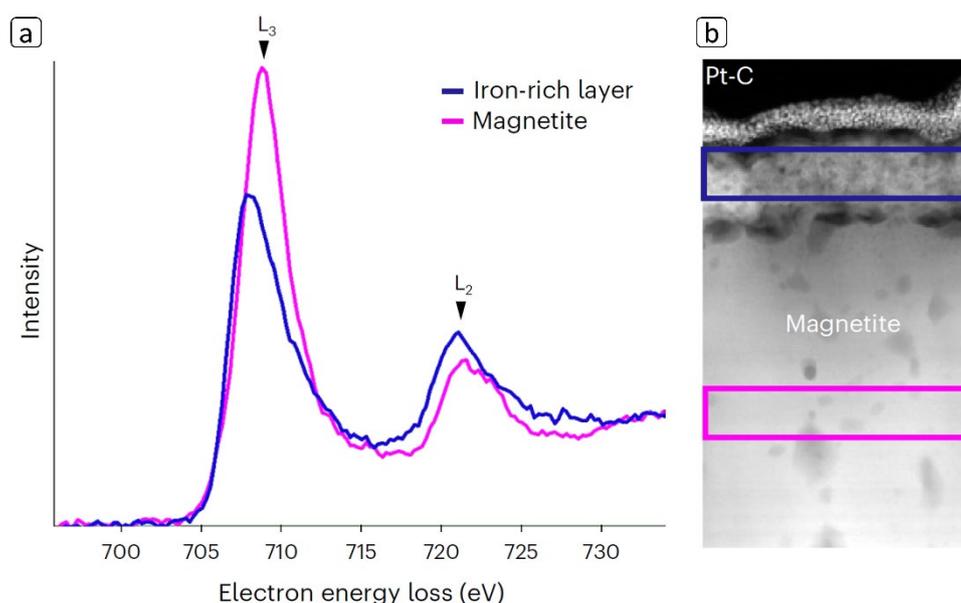


Figure 3.3 : (a) Spectres EELS d'une magnétite ayant subi de l'altération spatiale (courbe bleue), comparée à une magnétite préservée d'altération (courbe rose). (b) Image STEM-HAADF de la magnétite analysée. D'après Matsumoto *et al.* (2023).

Par ailleurs, Matsumoto, M. *et al.*, (2024) ont mis en lumière des observations singulières liées à du *space weathering* avec notamment l'identification de cratères d'impacts (Fig. 3.4). L'intérieur de ce cratère est constitué de silicates amorphes, de sulfures de fer ainsi que de verres riches en silicium. Contrairement aux silicates amorphes, ces régions riches en Si ne présentent pas de perte d'oxygène. La taille (4 μm de profondeur) et la forme de ce cratère suggèrent que l'impacteur était de petite taille, estimé entre 2 et 4 μm , et aurait percuté la surface de Ryugu avec une vitesse avoisinant 6 km/s (Matsumoto, M. *et al.*, 2024). Les comparaisons entre ce cratère et la minéralogie environnante montrent des chimies très semblables, suggérant que les deux matériaux doivent être originaires de sources communes. Parmi les candidats possibles, un impacteur d'origine cométaire (IDP) est envisagé, connus pour être abondants dans les régions du système solaire proches de la Terre.

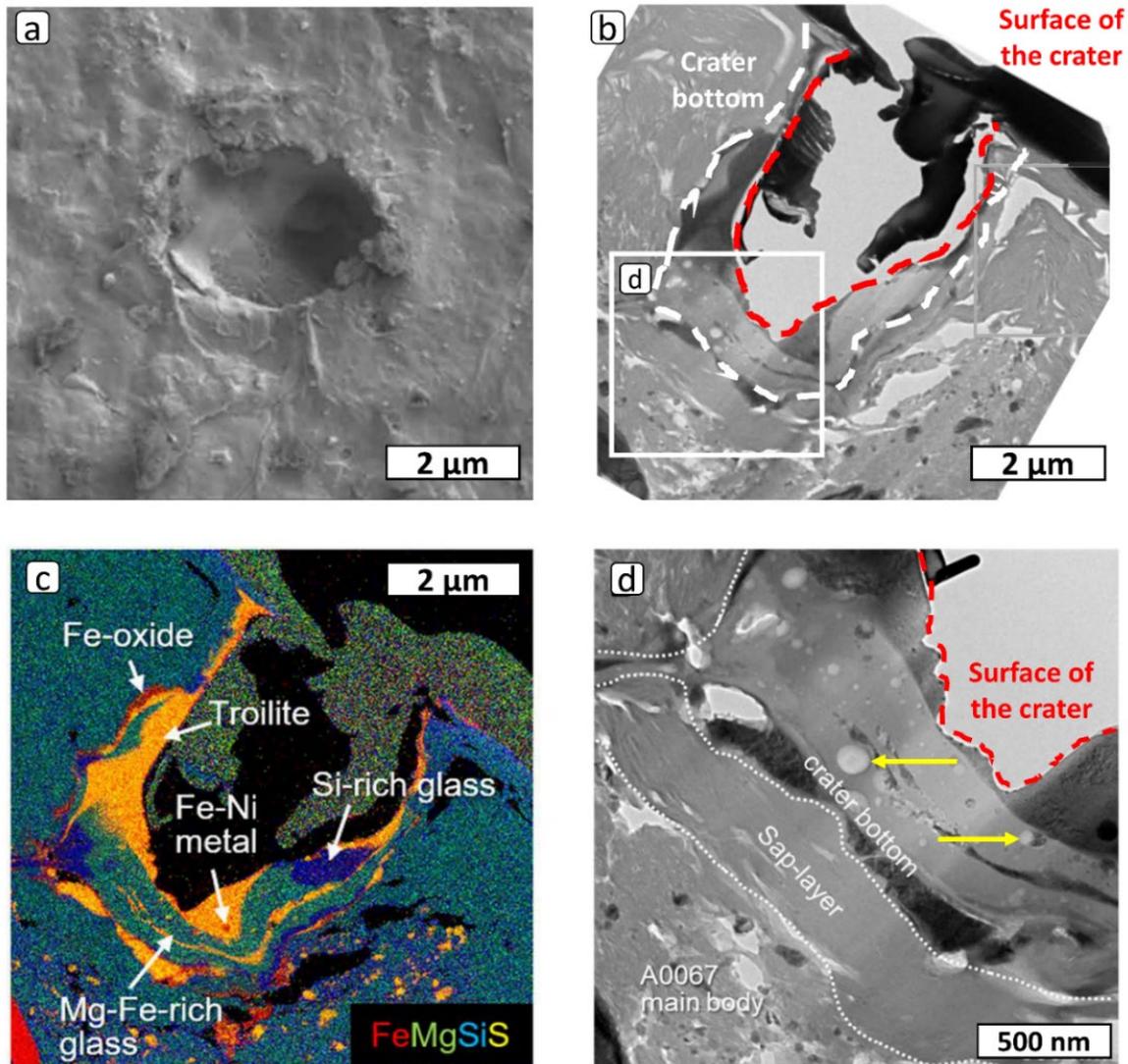


Figure 3.4 : (a) Image MEB et (b) TEM-BF d'un cratère observé à la surface du grain A0067. (c) Cartographie STEM-EDXS colorisée de ce cratère montrant la présence d'une couche de silicate amorphe, de troilite ainsi que de régions riches en Si amorphe. Au sein de la troilite se trouve une inclusion métallique. (d) Image TEM-BF zoomée sur le fond du cratère, où nous pouvons observer que le silicate amorphe contient des vésicules (flèches jaunes). D'après Matsumoto *et al.*, (2024).

Toujours dans ce même article, Matsumoto, M. *et al.*, (2024) présentent une structure singulière : à la surface d'un grain de Ryugu se trouve une couche de silicate amorphe de composition totalement homogène et appauvrie en Na. Ce *melt layer* est de plus dépourvu de vésicules et de nanosulfures (Fig. 3.5). À la surface de cette dernière s'est formé un lobe riche en fer, dont les phases ont été démixées entre des zones de Fe-Ni métal, et des zones de sulfure de fer et de nickel, formant des structures dendritiques (Fig. 3.5). Ces structures suggèrent que le matériau fondu a atteint des températures plus élevées que les autres *melt layers* observés par ailleurs (Matsumoto, M. *et al.*, 2024).

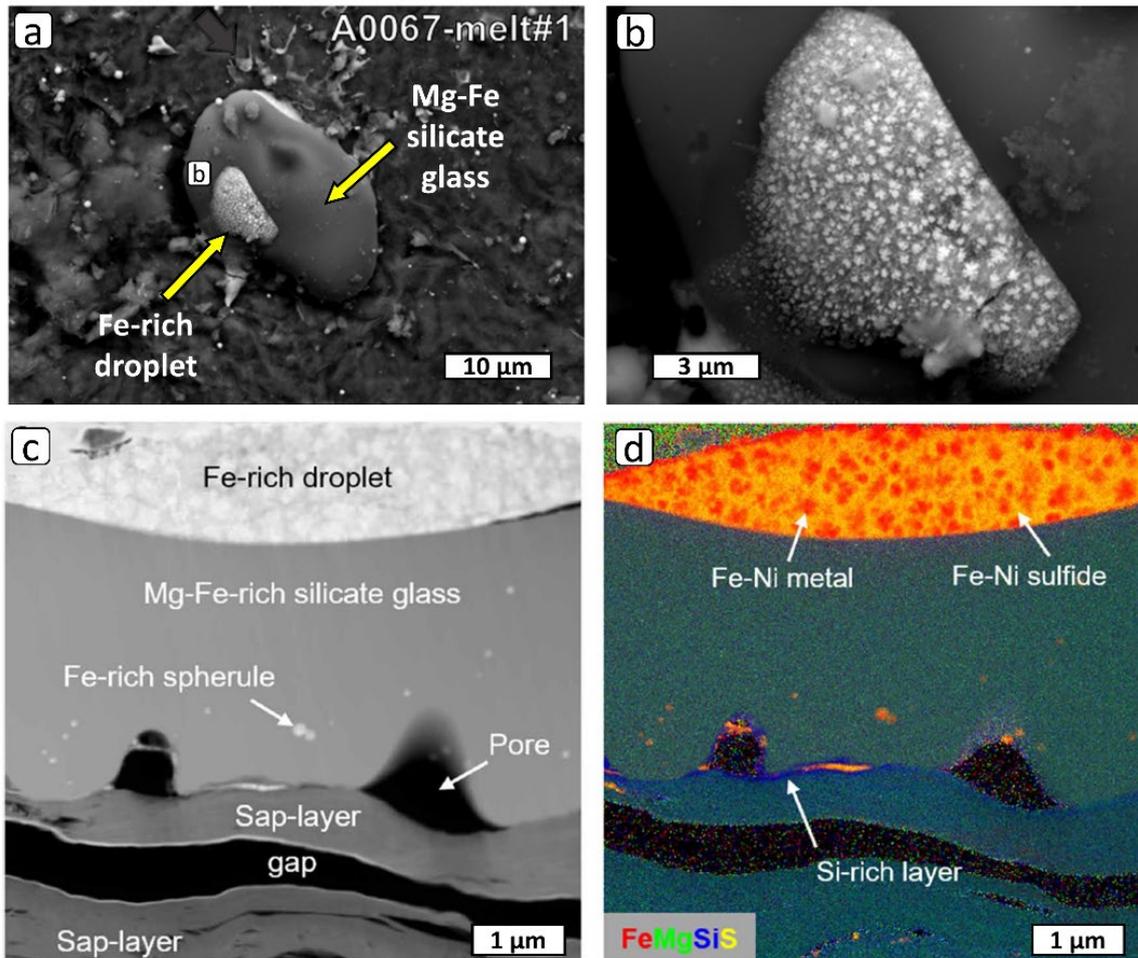


Figure 3.5 : (a) et (b) Image MEB d'une structure fondue à la surface du grain A0067 de la collection d'Hayabusa2. (c) Image STEM-HAADF d'une coupe transverse de cette région, montrant la présence d'un silicate amorphe dépourvu de vésicules et de nanosulfures, surplombé par un lobe riche en Fer. (d) L'image STEM-EDXS permet de mieux visualiser la répartition de ces différentes phases au sein du *melt layer*. D'après Matsumoto *et al.*, (2024).

Entre cette zone fondue et le socle de Ryugu, se trouvent des vésicules (Fig. 3.5d *pores*), interprétés comme étant le fruit du dégazage des volatiles présents dans l'espace interfoliaire de la saponite sous-jacente (principalement H_2O), prenant place vers $90\text{ }^\circ\text{C}$. Cette saponite ne présentant pas de signe de décomposition ou d'amorphisation, Matsumoto, M. *et al.*, (2024) suggèrent que les températures atteintes lors de la rencontre entre le silicate fondu et la surface du grain de saponite n'ont pas dépassé $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Cet état des lieux des différents produits d'altération spatiale trouvés dans les échantillons de Ryugu permet de mettre en perspective les observations présentées dans ce présent chapitre, et alimente ainsi grandement la discussion et les conclusions qui seront proposées à son issue.

3.2 Résumé de l'article

Parmi la cinquantaine de grains reçus à l'Université de Lille (15-150 μm), environ 7.5 % d'entre eux présentent des structures fondues attribuées à des effets d'altération spatiale. Compte tenu des tailles micrométriques voire nanométriques des couches fondues, le MEB et le MET ont successivement été utilisés dans le but de couvrir l'ensemble de ces échelles. Les résultats présentés permettent de discuter l'origine des *melt layers* tout en apportant de la statistique quant à ces structures, dont les études sur un astéroïde carboné et hydraté restent pour le moment récentes et donc incomplètes.

Cette étude vise à alimenter l'état des lieux actuel de la compréhension du *space weathering* à la surface de Ryugu, ainsi qu'à mettre en perspective les différentes observations réalisées par ailleurs (Noguchi *et al.*, 2022; Matsumoto, T. *et al.*, 2023; Matsumoto, M. *et al.*, 2024). La comparaison chimique entre ces couches fondues et le socle préservé de Ryugu permet de mettre en avant des similarités témoignant de l'initiale proximité entre les deux minéralogies. Néanmoins, des différences notables sont à souligner telles que la perte des éléments volatiles (O, C et S), et d'autres moins volatiles (Ni). De plus, les couches fondues présentent des morphologies radicalement différentes de la matrice sous-jacente. Notamment, les sulfures, répartis dans la matrice entre pentlandites et pyrrhotites de tailles allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à plusieurs micromètres, sont chimiquement mélangés et finement dispersés dans les couches fondues, ne dépassant jamais quelques dizaines de nanomètres. Accompagnés de vésicules traduisant un phénomène de dégazage, ces nanosulfures de forme sphérique n'ont pas eu le temps nécessaire pour coalescer et témoignent donc d'un refroidissement rapide que nous tenterons d'estimer. De plus, ces fines dispersions de nanosulfures sont autant de centres de dispersion de la lumière et peuvent donc significativement contribuer à des modifications de la signature spectrale de l'astéroïde.

Parmi les échantillons observés dans cette étude, un se démarque des autres de par sa structure sphérique unique de quelques micromètres de diamètre, ainsi que l'absence de vésicules et de nanosulfures en son sein. Si cet objet résulte bel et bien d'un phénomène d'altération spatiale, il traduit une évolution différente des autres que nous proposons d'expliquer dans l'article ci-après.

3.3 Article soumis dans *Meteoritics and Planetary Science (MAPS)*

Silicate-sulfide interaction within quenched melts of space weathered Ryugu grains

Sylvain Laforêt¹, Hugues Leroux¹, Corentin Le Guillou¹, Maya Marinova², Adrien Néri¹, Francisco de la Peña¹, Damien Jacob¹, Alexandre Fadel², David Troadec³

¹ Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207-UMET-Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, Université Artois, FR 2638-IMEC-Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

³ Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 – IEMN – Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

3.3.1 Abstract

The first few microns of the surface of airless bodies are subject to severe changes due to the harsh environment of space, known as space weathering. The Hayabusa2 sample return mission from asteroid Ryugu provides the first opportunity to study these effects on a carbonaceous and hydrated body. Understanding the structural and chemical changes that occur in the space weathered layers of Ryugu is crucial for correctly interpreting the mechanisms involved in such processes. This study employs transmission electron microscopy to achieve the requisite spatial resolution for the analysis of nanoscale heterogeneities in these modified layers. The chemical analyses indicate that they likely describe the spattering of a Ryugu-like material, possibly from a different lithology of the asteroid. However, such material appears to be completely dehydroxylated and depleted in sulfur by approximately 20%. Furthermore, the nanoscale dispersion of vesicles and rounded nanosulfides found in these melt layers helps to estimate the temperatures (> 1300 °C) and the timescales ($< 10^{-8}$ s) involved in their formation. In addition, this study describes and discusses a unique spherical feature not previously observed in Ryugu samples. The 3 μm -sized object shows strong similarities with microchondrules observed in some CM2 and OC chondrites, suggesting a divergent thermal history from that of melt layers.

3.3.2 Introduction

The recent Hayabusa2 sample return mission, conducted by the Japanese Aerospace Exploration Agency (JAXA), brought back to Earth 5.4 g from the surface of the carbonaceous (Cb-type) asteroid (162173) Ryugu. It is thought to have formed in two steps in the main asteroid belt. A first asteroid was first accreted and aqueously altered, then, a subsequent impact caused this asteroid to be fragmented and finally reassembled into its present state (Watanabe *et al.*, 2019; Michel *et al.*, 2020). This disruptive event led to the migration of the asteroid from the main asteroid belt to an inner orbit of the solar system ~ 5 Myr ago (Okazaki *et al.*, 2023). Ryugu has thus preserved important information about the formation and evolution of planetesimals within the Solar System. Ryugu resembles the Ivuna-like carbonaceous

chondrites (CI) (Ito *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022; Yada *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023), whose chemical composition is almost identical to that of the bulk Solar System, except for the most volatile elements. Its mineralogy consists of a highly porous phyllosilicate-rich matrix (>70 vol%), complemented by Fe-Ni-sulfides, magnetites, carbonates, phosphates and organic matter.

Remote sensing observations of the asteroid in the mid-infrared first indicated the presence of phyllosilicates as an absorption band was detected at 2.7 μm , and attributed to the stretching mode of hydroxyl groups (Kitazato *et al.*, 2019, 2021; Sugita *et al.*, 2019). The comparison of this 2.7 μm band intensity between remote sensing and returned samples highlighted major differences as it appears to be twice less intense in remote sensing data than in laboratory measurements. This disparity was interpreted as the result of space weathering processes that modified Ryugu's surface (Noguchi *et al.*, 2022; Pilorget *et al.*, 2022; Matsuoka *et al.*, 2023). Alongside, the remote sensing analyses of Ryugu's surfaces suggested that its first 1m-layer recently formed, i.e. < 10⁶ years (Sugita *et al.*, 2019), therefore indicating that space weathering occurred in the recent history of Ryugu.

Surface modification of airless bodies is driven by two main effects: solar-wind irradiation and high-velocity micrometeorite bombardment (Hapke, 2001; Chapman, 2004; Pieters and Noble, 2016). Solar-wind irradiation consists of low-energy ions streaming from the Sun, and results in the formation of an amorphous silicate layer typically about a hundred nanometers thick. On the other hand, micrometeorites bombardments describe the impact of interplanetary dust particles at the surface of airless bodies. It results in cratering, melting and splashing the surface material. Space weathering of two anhydrous airless bodies, the Moon and the S-type asteroid Itokawa, have been extensively investigated (Keller and McKay, 1997; Noble, Keller and Pieters, 2005; Noguchi *et al.*, 2011, 2014; Thompson *et al.*, 2014; Matsumoto *et al.*, 2021; Gu *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2024). These studies highlighted the presence of metallic iron nanophases within the amorphous layer that weakens and shifts the reflectance features.

Recovered grains from Ryugu have different types of space weathering features, characterized by amorphous silicate layers. Some of them are interpreted as the result of amorphization by solar wind irradiation and are generally thinner than ~100 nm (Noguchi *et al.*, 2022, 2023). Meanwhile, other surface layers are interpreted as quenched melts produced by micrometeorite impacts and can be as thick as 3 μm (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; Nakato *et al.*, 2023; Matsumoto, T. *et al.*, 2023; Matsumoto, M. *et al.*, 2024). In contrast to the anhydrous bodies (the Moon and Itokawa), these melt layers contain abundant and large vesicles, which suggests a degassing process from Ryugu's phyllosilicate-rich matrix (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; Matsumoto, T. *et al.*, 2023; Matsumoto, M. *et al.*, 2024). Melt layers also display high densities of rounded shape nanosulfides, dispersed within the amorphous silicate. Furthermore, such layers appear to be completely dehydrated and carbon-free (Laforêt *et al.*, 2024), confirming the degassing hypothesis.

However, the lack of statistics on these nanoscale space weathering products hinders a full understanding of the processes occurring at the surface of carbonaceous and hydrated airless bodies. Understanding the behaviour of the hydrated silicate-sulfide assemblage when exposed to the harsh space environment is key for estimating the thermodynamic conditions that occur during such processes. In this study, we use both scanning and transmission electron microscopy to propose a detailed nanoscale characterisation of Ryugu's space weathering products resulting from micrometeorite impacts. It

includes descriptions of the samples' morphologies and chemical modifications induced by space weathering. Particular attention has been paid to a rigorous quantification of the amount of oxygen in melt layers compared to the phyllosilicate basements. This work aims to improve the general understanding of space weathering effects on the C-type asteroid Ryugu.

3.3.3 Materials and Methods

Selected grains and their handling. JAXA allocated samples to the University of Lille (France). About 80 small grains, typically ~50 μm in diameter, were received, from both collection chambers of the spacecraft A (~50 grains) and C (~30 grains). Grains from chamber C were handled in Kyoto University and glued on an Au plate with epoxy resin (C0105-034). Grains from chamber A are small fragments that have come off from a millimetric grain (A0159). They were received loose in a sapphire container (Yada *et al.*, 2022), micromanipulated at the University of Lille and deposited on a carbon tape for further SEM analyses. A FIB section was also received from JAXA (A0058-C2001-02).

Scanning Electron Microscope (SEM). The 80 micrometric grains were studied by SEM, searching for surfaces affected by space weathering, characterized by smooth and/or vesiculated surfaces as described by Noguchi *et al.* (2022). Before SEM observations, Ryugu grains were coated with a 80 \AA chromium layer in order to minimize electron charging effects. Chromium was chosen rather than carbon to avoid confusions with indigenous organic matter. We used a JEOL JSM-7800F LV SEM of the Chevreul Institute (University of Lille). Images were collected in backscattered and secondary electron modes using a 4 kV accelerating voltage.

Focused Ion Beam preparation. After the identification of region of interest, 5 electron transparent foils, about 100 to 150 nm in thickness were extracted using Focused Ion Beam (FIB) at the IEMN (University of Lille) with a FEI Strata DB 235. The chosen areas were first protected by depositing a platinum layer. The first part of the extraction process was performed at 15 kV, using a 10 nA probe current. The final part was done at 5 kV and with a 50 pA probe current in order to minimize implantation and amorphisation of the sample.

One FIB section was prepared at the Kyoto University and received from JAXA (A0058-C2001-02). It has been extracted from the surface of grain A0058, after being studied at the SEM at 2 kV and with a 15 pA probe current. Prior to the ion thinning, the target surface was protected with a Pt-C coating by a 16 to 30 kV Ga^+ ion beam. The FIB extraction was performed using a Thermo Fisher Helios FIB-SEM, operating with a 30 kV Ga^+ ion beam. The final thinning process was done using a 12 to 16 kV Ga^+ ion beams, in order to reach a 150 nm thickness. The damaged layers were removed using a 2 kV Ga^+ ion beam.

Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) was performed at the University of Lille, on a FEI TITAN Themis 300. The electron source is a Schottky field emission gun. Ryugu thin foils imaging was performed by STEM-HAADF (High Angle Annular Dark Field) using a 300 kV electron beam, a 18 mrad convergence semi-angle and a 80 pA probe current. Chemical analyses were performed using Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (STEM-EDXS) using a Thermo-Fisher super-X windowless four quadrant silicon drift detection (SDD). Spectrum-images were acquired at 300 kV, with a 10 mrad convergence semi-angle, and a probe current ranging from 250 to 400 pA. As Ryugu minerals are known to be sensitive to electron beam exposure, short dwell-time per pixel were used (2 to 8 $\mu\text{s}/\text{pixel}$). The quantification of the STEM-EDXS data was done by applying the absorption

correction and by using experimentally determined k-factors for major elements (O, Fe, Mg, Al, S, Ca and K). The EDXS datasets were processed using the open source software python package HyperSpy (de la Pena *et al.*, 2017). The sulfide size distribution was determined using ImageJ software (Schindelin *et al.*, 2012; Schneider *et al.*, 2012).

STEM-EDXS Oxygen quantification. Quantifying the oxygen content in the phyllosilicates and the melt layer is key to understand the thermal history of the sample. However, the oxygen signal is highly sensitive to X-ray reabsorption effects. In order to correctly quantify the oxygen in the melt layers, few precautions and approximations were taken. First, in order to limit the bias induced by eventual mass-thicknesses fluctuations from sample to sample, our comparisons only focus on hyperspectral maps covering both melt layers and matrix to ensure that they have the same thickness. Second, we assume that C-rich matter represents less than 5 at% of Ryugu matrix, and that only a small proportion of it is associated with O, (O/C ratio = 0.04 to 0.12, Yabuta *et al.*, 2023) representing overall only few tenths of percent of the total O content. Concerning the melt layers, it has been showed that they are depleted in carbon (Laforet *et al.*, 2024). In both cases, we neglect the contribution of O from Ryugu organics. Third, we assume that no interlayer water is present in smectites and considered that only hydroxyl groups are present in the phyllosilicates (saponite-serpentine mixture). Indeed, preliminary analyses of saponite described a lack of water in their interlayer space (Noguchi *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022). Furthermore, under high vacuum conditions in the TEM (10^{-5} Pa), the interlayer water molecules are desorbed. Without considering the hydrogen, as it cannot be measured using EDXS, the phyllosilicates' oxygen content should be 64 at% in serpentine and 63 at% in saponite.

Taking this O content in the matrix as a reference, we relatively determined its mass-thickness so that the absorption correction provides the correct oxygen quantification. Afterwards, the signals intensities from both matrix and melt layer are normalised to the pixel and compared. The mass-thickness of the silicate material of the melt layer is obtained by multiplying the ratio of these two intensities by the mass-thickness of the matrix.

In order to only select the signal from silicates, sulfides and other Fe-bearing minerals are masked based on the Fe/Mg and the S/Mg EDXS ratios. Pixels for which either of these two ratios exceed 0.7 are masked and thus are not considered for quantitative analyses.

3.3.4 Results

Morphology of Ryugu grains

SEM observations of Ryugu grains allow the identification of surfaces affected by space weathering. Commonly, the surface aspect of the grains is fibrous due to the dominant phyllosilicate-rich mineralogy of Ryugu, which represents more than 70 vol% of the mineralogy (Fig. 3.6a). Among the ~80 grains analysed in this study, 6 of them show a modified aspect of their surface, corresponding to ~7.5 % of the observations. This ratio is well inscribed within the range of 6-7% observed in the Hayabusa2 collection (Noguchi *et al.*, 2022, 2023). It includes the occurrence of a smooth and continuous layer that coat the grain without any vesicles. These smooth layers sometimes reveal the topography of the underlying matrix (Fig. 3.6b). Some others present the occurrence of rare and tiny vesicles trapped within the silicate (Fig. 3.6c). Few surfaces show further development of vesicles, which can reach few hundreds of nanometers in diameter, forming a highly spongy surface (Fig. 3.6d). When identified at the surface of a grain, these vesiculated textures rarely cover more than few tens of μm^2 .

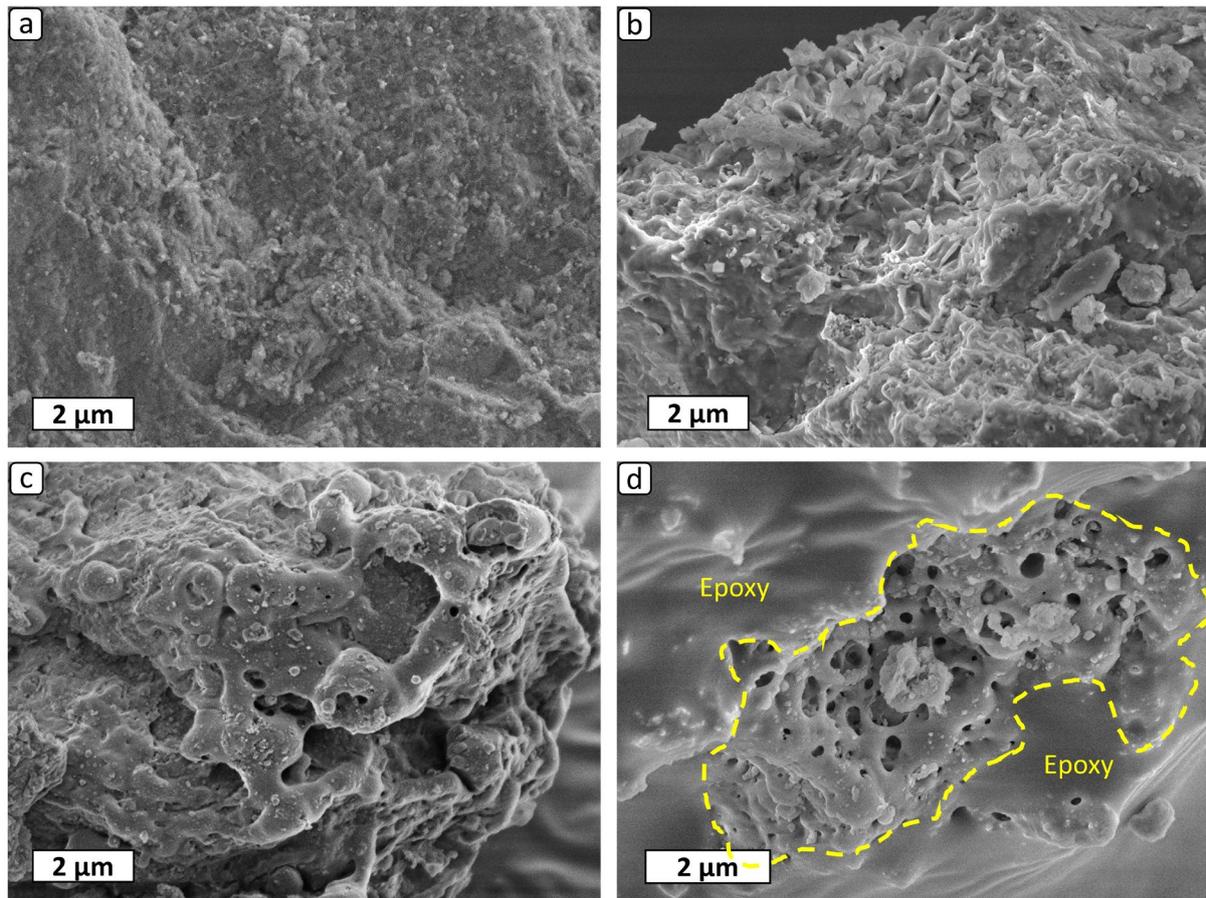


Figure 3.6: SEM-Secondary Electrons images of Ryugu grains showing gradual space weathering effects. (a) Fibrous surface of an unweathered grain; (b) Smooth surface that may be the result of solar wind irradiation; (c) and (d) vesiculated surfaces (melt layers) of space weathered grains (samples C0105-034-006 / C0105-034-010b / A0159_002_008 / C0105-034-001d).

Microtexture of melt layers

FIB sections were extracted from vesiculated surfaces. TEM and Scanning-TEM (STEM) characterization reveal that the layer thicknesses range from few hundred nanometers (Fig. 3.7c, d) to few micrometers (Fig. 3.7a, b, g, h). Such layers consist of a silicate glass matrix containing numerous round-shaped nanosulfides and vesicles. The size of both vesicles and nanosulfides ranges from few nanometers to several hundred nanometers. The interfaces between the melt layers and the fresh underlying matrix are generally well defined. In most cases, these interfaces do not show the presence of vesicles (Fig. 3.7a to f). However, in some cases, large vesicles can be present (Fig. 3.7g, h).

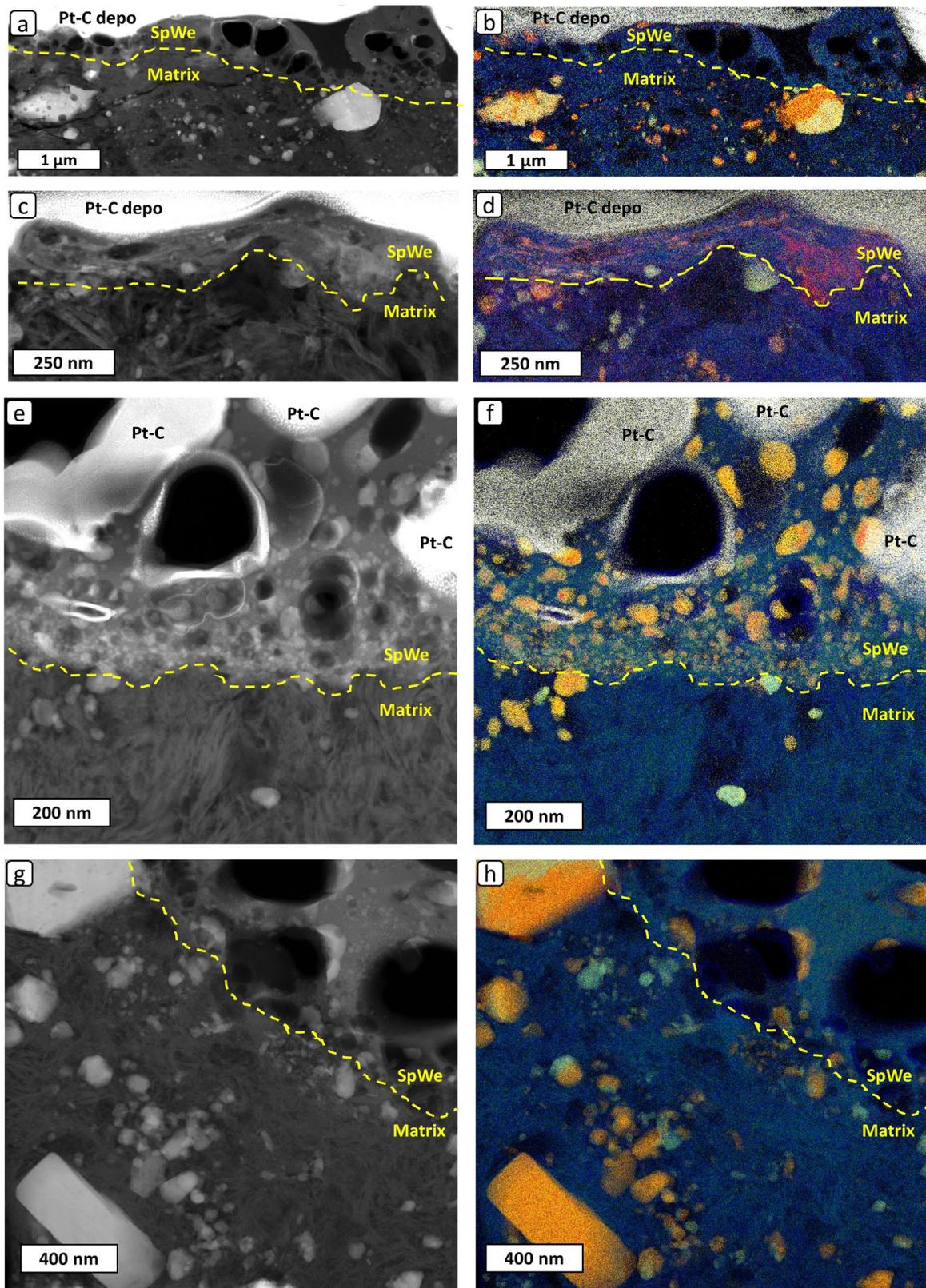


Figure 3.7: STEM-HAADF images (left column) and STEM-EDXS color maps (right column; Si=Blue, Mg=Green, Fe=Red, S=Yellow, Ni=Cyan). Yellow dashed lines separate the unweathered phyllosilicate-rich matrix from the melt layer (SpWe). (a, b) Melt layer contains large vesicles and few nanosulfides. Note the variable thickness of the melt layer that ranges from few tens of nm to $\sim 1 \mu\text{m}$ (sample C0105-034-001d02). (c, d) 200 nm thick melt layer containing only few vesicles. The nanosulfides are small, typically $\sim 20 \text{ nm}$, and display an elongated shape, parallel to the grain surface (sample C0105-034-016b01). (e, f) Thick melt layer

containing a high density of nanosulfides at the interface between the melt layer and the underlying matrix. Note that this interface is sharp (C0105-034-014a01). (g, h) Melt layer showing large vesicles located close to the interface (sample A0058-C2001-02).

One of the grains shows the presence of molten layers covering a large part of its surface, including when the faces are opposite (Fig. 3.8). The approximately $\sim 10 \mu\text{m}$ grain exhibits a discontinuous layer of silicate glasses containing round-shaped nanosulfides and vesicles. The shape of the grain is quite irregular, and the glass layer covers both asperities and cavities. These features are typically 200 to 500 nm thick.

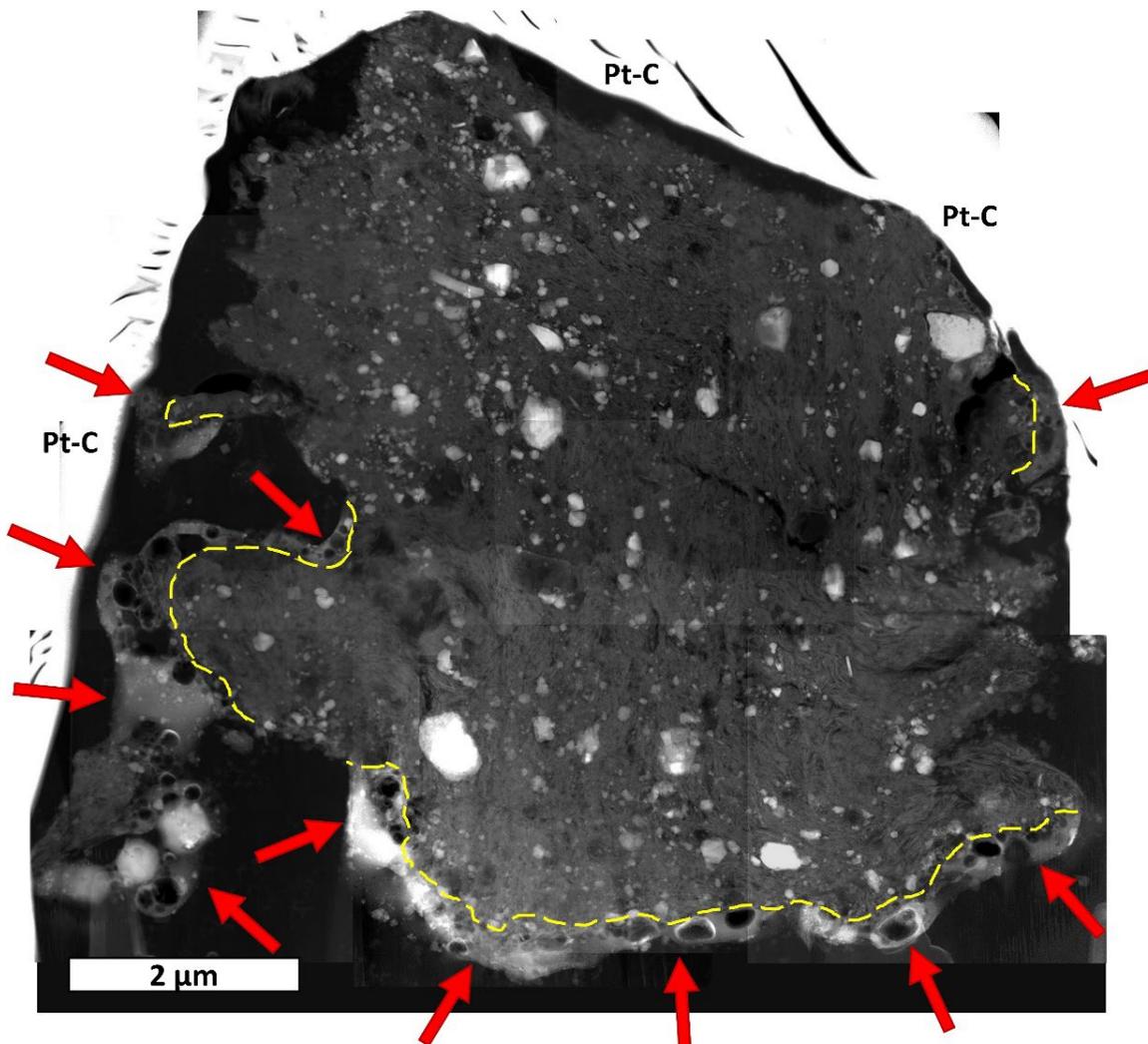


Figure 3.8: Mosaic of STEM-HAADF images of a cross section C0105-034-001d01 extracted from grain C0105-034-001d. This sample shows space weathering features that cover the major part of its surface (red arrows). The interface with the unweathered matrix is represented by the yellow dashed line.

Bulk silicate chemical comparison between melt layers and phyllosilicate-rich matrix

Table 3.1: Average chemical comparison of the silicate material from melt layers and the unweathered phyllosilicate-rich matrix based on STEM-EDS hyperspectral maps. The mass thickness of the matrix was set in order to obtain a 63.3 at% of O after absorption correction, which corresponds to the O concentration in a 33-67% serpentine/saponite mix (assuming that there is no interlayer water in the saponite). n.d. stands for “not detected”.

Sample \ Element	Mass thickness (g.cm ⁻²)	O Na Mg Al Si S K Ca Cr Fe Ni											Fe / Fe+Mg	Mg+Fe/ Si
		O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Ni		
A0058-C2001-02 Matrix	5.9×10 ⁻⁵	63.3	n.d.	13	1.3	17.3	0.6	n.d.	0.1	0.2	3.7	0.2	0.22	0.97
A0058-C2001-02 Melt	9.9×10 ⁻⁵	58.9	1.7	15.7	1.4	15.4	1	n.d.	0.2	0.1	5.4	0.1	0.25	1.37
C0105-034-01d02 Matrix	5.3×10 ⁻⁵	63.3	4	12.6	1	13.7	1.7	0.1	0.1	0.1	2.8	0.3	0.18	1.12
C0105-034-01d02 Melt	5.4×10 ⁻⁵	54.7	8	14	1.2	16.3	1.4	0.1	n.d.	0.2	3.6	0.3	0.2	1.08
C0105-034-16b01 Matrix	7.4×10 ⁻⁵	63.3	3.2	13.3	1.3	15.5	0.3	0.1	n.d.	0.2	2.7	n.d.	0.17	1.03
C0105-034-16b01 Melt	8.8×10 ⁻⁵	59.6	2.4	15.3	1.4	15.2	1	n.d.	n.d.	1.1	3.7	0.2	0.19	1.25
C0105-034-14a01 Matrix	5.3×10 ⁻⁵	63.3	0.5	15.2	1.2	17	0.1	n.d.	n.d.	0.1	2.2	n.d.	0.13	1.02
C0105-034-14a01 Melt	4.8×10 ⁻⁵	56.9	1	16.1	1.4	18.6	1.2	n.d.	0.1	0.1	4.5	n.d.	0.22	1.11
C0105-034-1701 Matrix	3.5×10 ⁻⁵	63.3	3.2	13.5	1.1	14.2	1.3	0.1	0.1	0.3	2.7	0.1	0.17	1.14
C0105-034-1701 Melt	5.8×10 ⁻⁵	61.3	n.d.	18.2	1.6	15.7	0.1	n.d.	n.d.	0.2	2.6	n.d.	0.12	1.32
Mean Matrix	5.5×10 ⁻⁵	63.3	2.7	13.5	1.2	15.5	0.8	n.d.	0.1	0.2	2.8	0.2	0.17	1.05
Mean Melt	7.0×10 ⁻⁵	58.3	3.3	15.9	1.4	16.2	0.9	n.d.	0.2	0.3	4.0	0.2	0.20	1.22

Major elements present in the silicate material (Mg, Si and Fe) do not show significant concentration variations between melt layers and the phyllosilicate pristine material. However, melt layers seem to be slightly Fe enriched and Si depleted (cf. Fe/(Fe+Mg) and (Mg+Fe)/Si ratios in Tab. 3.1; Fig. 3.9).

Regarding minor elements, Al concentration ranges from 1 to 1.6 at%, and without clear distinctions between melt layers and fresh phyllosilicate-rich matrix. On the other hand, strong Na concentration variations occur. It is twice higher in the matrix compared to the melt layer in grain *C0105-034-001d02*, but lower in another (by 3.2 at% in *C0105-034-01701*). Other minor elements present in the silicate matrix (Ca, Cr, K, Ni and S) count for only few tenth of percent of the total composition.

Our STEM-EDXS oxygen quantification in the silicate material of melt layers relies on the approximation that the underlying phyllosilicate mixture is fully hydroxylated and that it does not contain interlayer water. Therefore, we can determine its oxygen content by first estimating the proportion of serpentine and saponite within the phyllosilicate-rich matrix, which can be obtained from the cations/Si ratio (here, cations are Mg and Fe). In pure serpentine, the cations/Si ratio is 1.5, whereas is it about 0.75 in saponite. The results presented in Table 3.1 show that this ratio is about 1 in Ryugu matrix (Tab. 3.1), leading us to deduce that the phyllosilicate matrix contains approximately one third serpentine and two thirds saponite. It appears that this ratio is not affected by the absorption correction procedure as Si, Mg, Fe and Al are not highly sensitive to reabsorption effects. Thus, the oxygen content

in the matrix should theoretically be 63.3 at% assuming that there is no interlayer water in saponite (Noguchi *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022). Results in the melt layer show a significant loss of oxygen from the matrix to melt layers, from 63.3 to 58.3 at% on average.

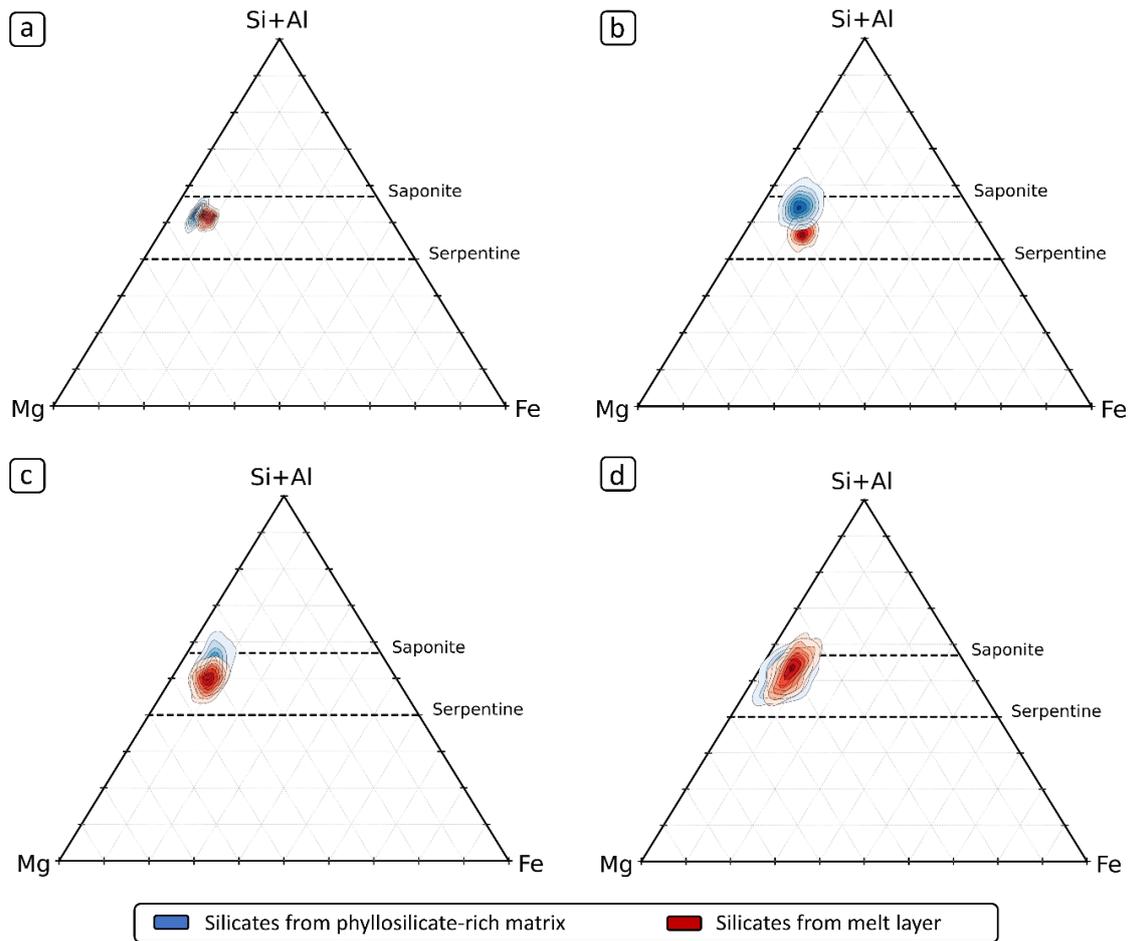


Figure 3.9: (Si+Al)-Mg-Fe ternary diagrams comparing the silicate melt layer compositions with the underlying fresh phyllosilicate-rich matrix. For each data the sulfides contributions are corrected as follows: $Fe_c = Fe - S$. The contour plots come from pixel per pixel analyses and describe a density of points. The pixels sizes range from 15x15 to 18x18 nm² depending on the data. (a) C0105-034-014a01, (b) A0058-C2001-02, (c) C0105-034-016b01, (d) C0105-034-001d02.

Nanosulfides size distribution and compositions

We analysed the size and composition of sulfides based on HAADF images and STEM-EDXS color maps (Fig. 3.7, Fig. 3.10). While matrix contains large amount of euhedral sulfides, which sizes range from 15 to 150 nm, melt layers have a high density of smaller and rounded sulfides which diameter rarely exceeds 75 nm. In some cases, a high concentration of nanosulfides is present near the interface with the unmodified material (Fig. 3.7e-f). In other cases, sulfides from melt layers sometimes adopt elongated shapes, with an elongation parallel to the interface with the phyllosilicate basement (Fig. 3.7c-d). Figure 3.10 shows the nanosulfides size distributions from both matrix and melt layer. The two distributions both show an asymmetrical shape. However, they are clearly distinguishable, with median values at 14 nm for melt layers' and 46 nm in the matrix. Furthermore, their respective standard deviations are also different, with a smaller deviation in the melt layers compared to the matrix.

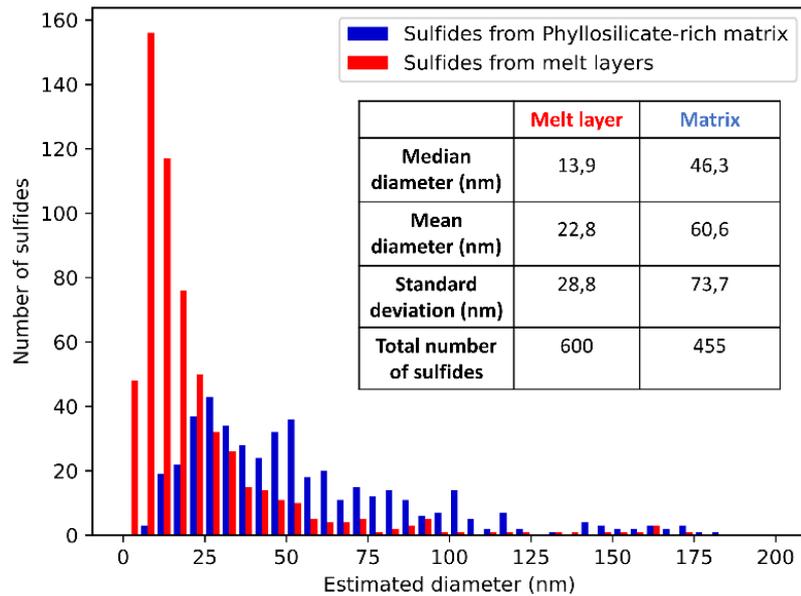


Figure 3.10: Sulfides size distributions comparison between melt layers and unweathered phyllosilicate-rich matrix. As no differences in sulfide's sizes were observed from data to data, they were summed to construct this histogram (shown in Fig. 3.7). Sulfides were isolated by hand using ImageJ software as automated methods were unable to differentiate overlapping sulfides, thus inducing a bias.

When looking at the sulfide size distribution as a function of their distance to the interface between the melt layer and the phyllosilicate-rich matrix, it appears that a size gradient occurs, with the smallest sulfides being closest to the interface (Fig 3.11). Between 0 and 100 nm from the interface, they range in diameter from 10 to 20 nm, while they can reach 40 to 100 nm at 300 nm and beyond (Fig. 3.11).

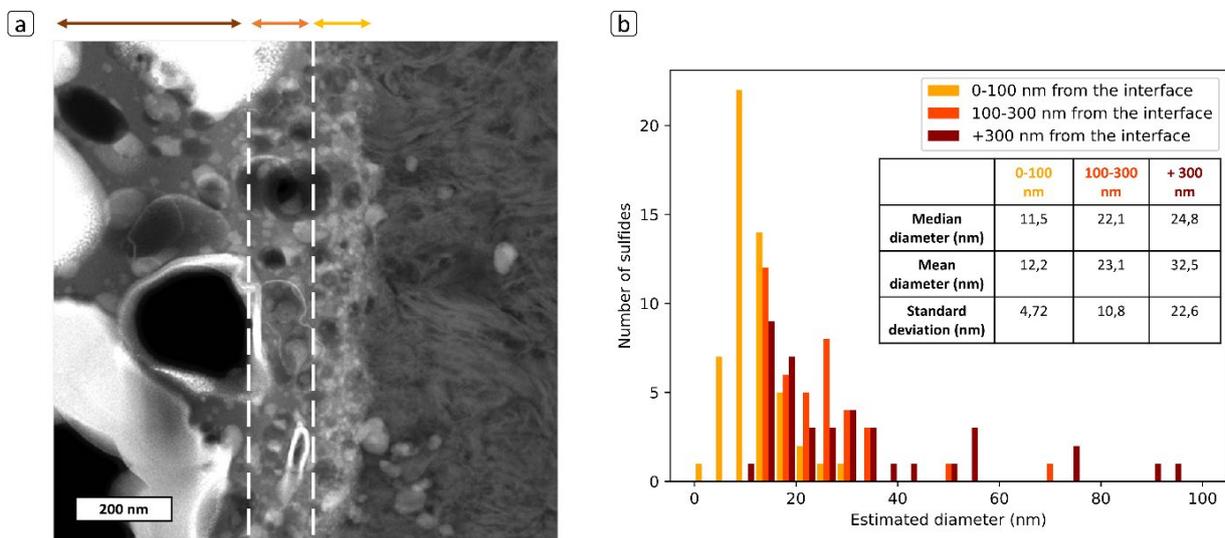


Figure 3.11: (a) STEM-HAADF image of sample C0105-034-014a01. Three regions with distinct distances from the interface (yellow dashed line) are identified in order to measure (b) their sulfides sizes distributions. Sulfides were isolated by hand using ImageJ software.

In addition to rare sphalerite (Fe-Zn-S), sulfides in the phyllosilicate matrix have two distinct populations, e.g. pyrrhotite and pentlandite (Fig. 3.12). Instead, sulfides in the melt layer have an intermediate composition which value is at the average of the matrix sulfides. The composition lies between $Ni/(Ni+Fe) = 0$ and $Ni/(Ni+Fe) = 0.15$ (Fig. 3.12).

Averaged sulfide composition of the matrix and the melt layers exhibits a Ni/(Ni+Fe) ratio of 21% and 17%, respectively. A S depletion is observed in the melt ($S/(Fe+Ni) = 0.95$), compared to the matrix ($S/(Fe+Ni) = 1.20$).

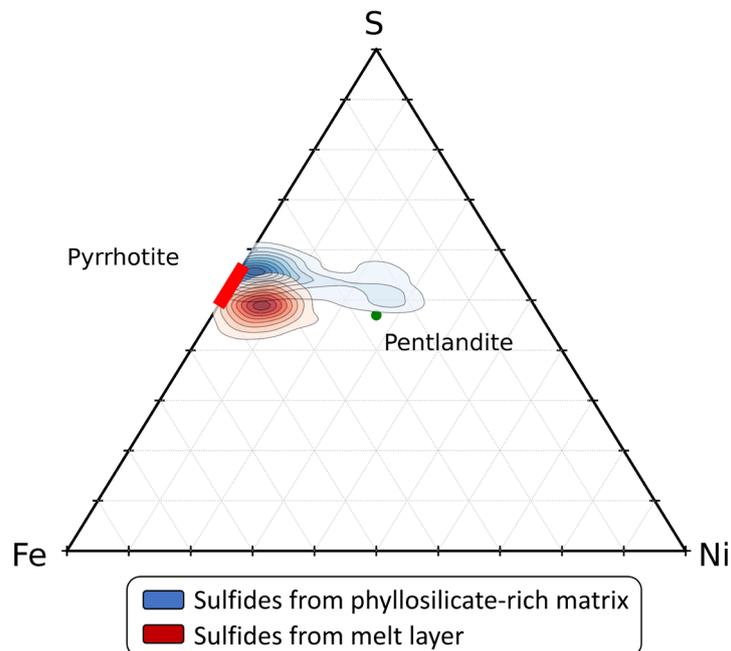


Figure 3.12: Fe-Ni-S ternary diagram illustrating the differences in sulfide compositions between melt layer and the underlying phyllosilicate-rich matrix (in blue) (sample A0058-C2001-02). When dealing with small size objects (few nanometers), signal from different phases can overlap (pixel size = 20 nm). To avoid this phenomenon, the contribution of the Fe carried by the silicates has been corrected using the Fe/(Fe+Mg) ratio in Tab. 3.1: $Fe_c = Fe - 0.22 * Mg$ for the phyllosilicates, $Fe_c = Fe - 0.25 * Mg$ for the melt layer.

Within the melt layer, the Ni content of largest sulfides (~150 to 200 nm in diameter), seem heterogeneous (Fig. 3.13b, *sulfide 1*). In some of them, it appears that the Ni/(Fe+Ni) ratio histogram only describes one population. In others, this Ni/(Fe+Ni) ratio fluctuates from 0 to 0.4 (Fig. 8b-c, *sulfide 2*). When averaged, these ratios are 0.12 and 0.16 (Fig. 3.13c), which is lower than what has been observed on larger scale analyses (~0.17).

Sulfur distribution in sulfides from melt layers is homogeneous and centered around $S/(Fe+Ni) = 0.95$ (Fig. 3.12). In addition, it appears that vesicles are also present within the sulfides (Fig. 3.13a).

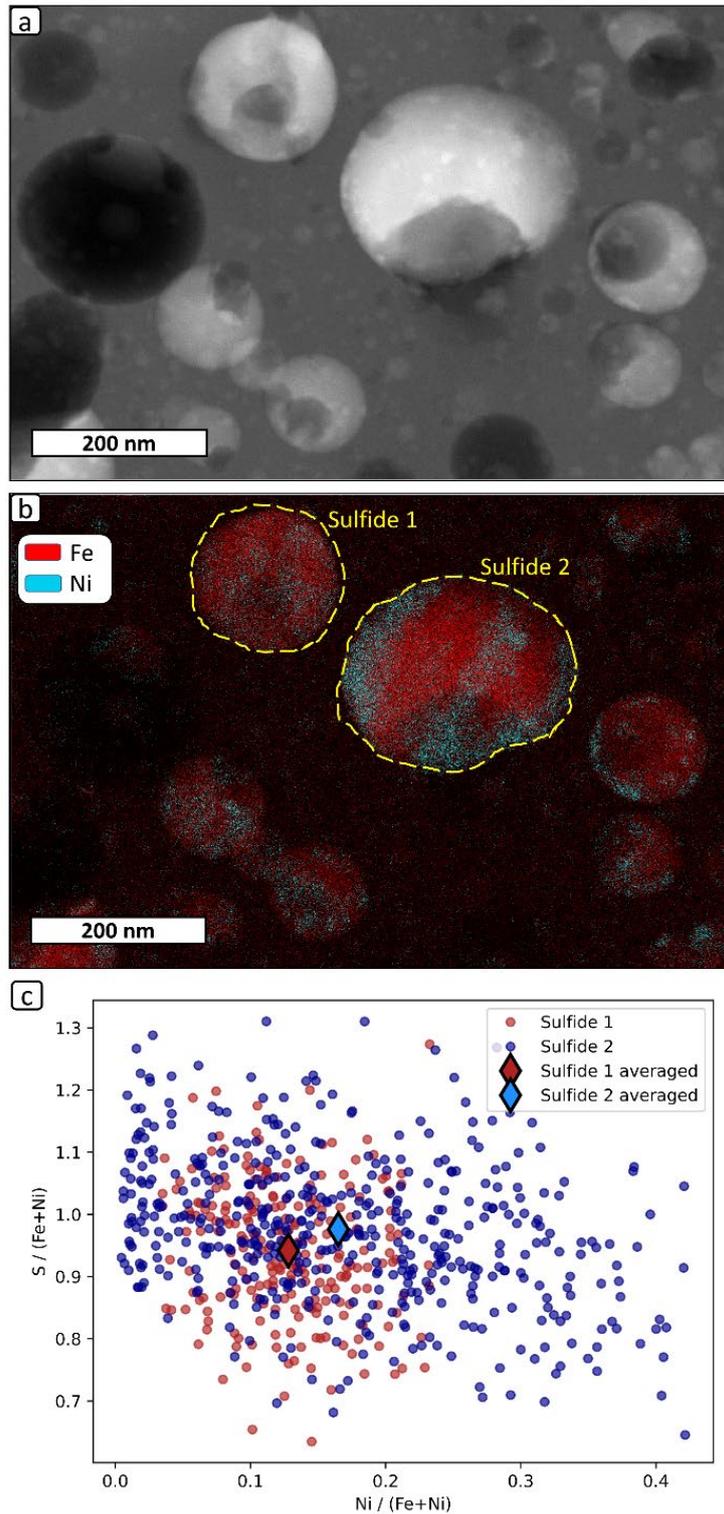


Figure 3.13: Variation in composition of large sulfides (> 150 nm) from melt layers (a) STEM HAADF image of a melt layer containing numerous rounded nanosulfides (sample A0058-C2001-02). (b) STEM-EDXS color map based on the signal intensity of the different elements. (c) $S/(Fe+Ni)$ vs $Ni/(Fe+Ni)$ histograms illustrating the sulfides 1 and 2 heterogeneities in Ni and S in the melt layer. The contribution of the Fe carried by the silicates has been corrected using the $Fe/(Fe+Mg)$ ratio in Tab.1: $Fe_c = Fe - 0.25 * Mg$. Each pixel has a $9 * 9 \text{ nm}^2$ size.

Silicate droplet

We identified by SEM a singular $\sim 3 \mu\text{m}$ large spherical silicate droplet, occurring on a grain surface (Fig. 3.14a). The droplet surface is extremely smooth. The top of the droplet is covered by phyllosilicates. The FIB section reveals that it is made of an amorphous silicate with diametrically opposed Fe-rich metal+sulfide lobes at its surface (Fig. 3.14b-c). Unlike other melt layers presented in this study, the droplet does not contain vesicles, and only small few rounded Fe-rich inclusions remain.

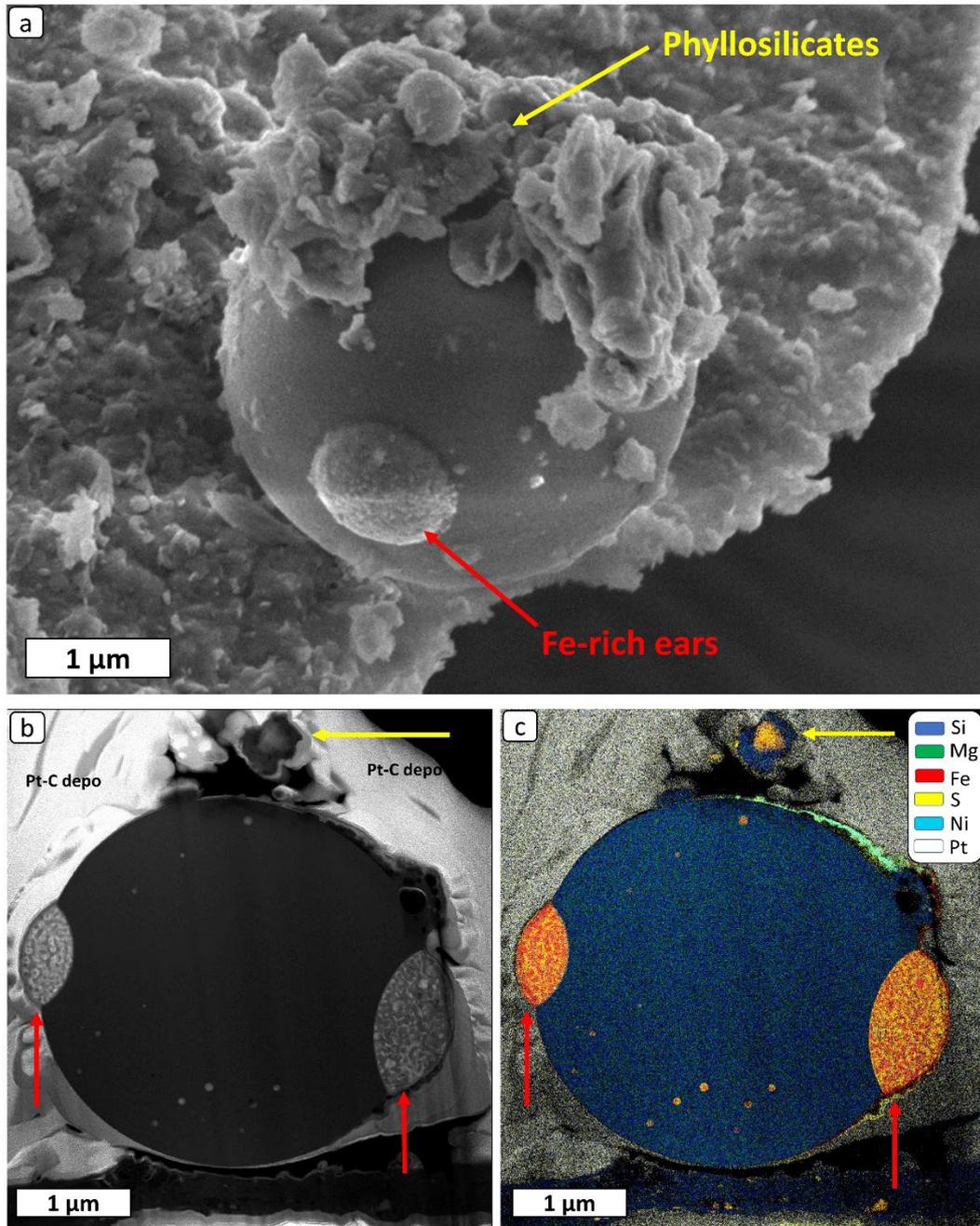


Figure 3.14: Spherical silicate droplet at the surface of grain C0105-034-017 (a) SEM image of the droplet. The droplet appears to be covered by phyllosilicates and sulfides (yellow arrow) and circular metal-sulfide areas (red arrow). (b) Cross-section STEM-HAADF image of the droplet after FIB extraction. Note its perfect sphericity and the presence of two metal+sulfide lobes (red arrows). (c) The STEM-EDXS color map shows the spatial distribution of the major elements.

The droplet silicate composition is homogeneous and shows chemical differences compared to melt layers (Tab. 3.1). The $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ is about 0.12 in the droplet whereas is usually is about 0.17 in other melt layers. Alongside, the $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ ratio of the droplet, estimated at 1.32, is high compared to other silicate glasses (Tab. 3.1).

The oval shaped Fe-rich regions are stretched parallel to the surface of the silicate drop, which end in an acute angle. They are made of Fe-sulfide and metallic Fe-Ni domains with a $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe}) = 0.2$ (Fig. 3.15). These areas are typically ten nanometers wide and form an intertwined network of interconnected domains. The sulfide is more abundant than the FeNi alloy as the averaged composition of both left and right Fe-rich lobes (Fig. 3.14b-c), respectively $\text{Fe}_{0.60}\text{Ni}_{0.13}\text{S}_{0.27}$ and $\text{Fe}_{0.59}\text{Ni}_{0.08}\text{S}_{0.33}$, are closer to the Fe-sulfide pole (Fig. 3.15c). It leads to a volume proportion of 55% of FeS sulfides and 45% of FeNi alloy in the left lobe, and a 64-36 % in the right one. The left lobe, which appears to be smaller than the right one, displays lower proportion of sulfide compared to the metal. The lobe-silicate interface consists of a sulfide layer, while the outer part of the ear is covered by a continuous metallic Fe-Ni layer about ~ 10 nm thick (Fig. 3.15b).

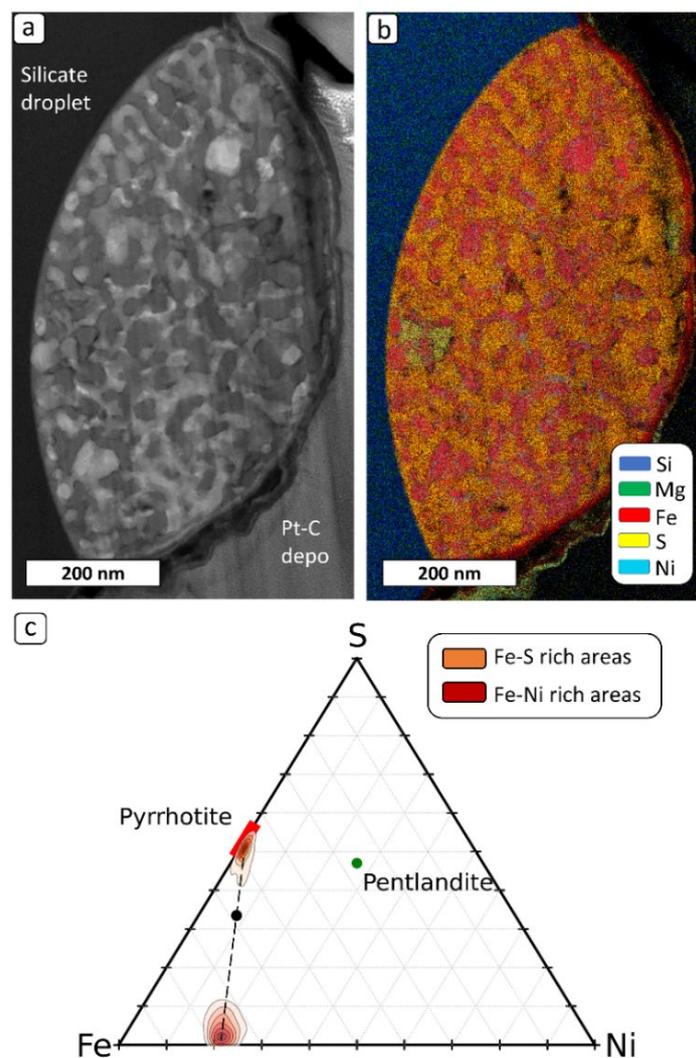


Figure 3.15: Metal-sulfide lobe at the edge of the silicate droplet. (a) Close STEM-HAADF image and (b) STEM-EDXS color maps of a Fe-rich lobe located at the right part of the silicate droplet surface (sample C0105-034-01701). The lobe is made of a Fe-Ni metal and Fe-sulfide mixture. Note that the outer part of the domain is covered by a thin metallic layer forming a red line on the map, right part. (c) Fe-Ni-S Ternary diagram (○) of the

lobe material, showing that the metallic domains are made of an Fe-Ni alloy containing 20% of Ni. The sulfide domains have a pyrrhotite composition. The average composition of this Fe-rich domain is $\text{Fe}_{0.59}\text{Ni}_{0.08}\text{S}_{0.33}$ and is represented by the black dot in the ternary diagram.

Rare Fe-rich inclusions (~ 10) occur inside the droplet ranging from few tens of nm to 80 nm (Fig. 3.16a, b). The inclusions show a phase segregation, forming a core-shell structure. A Principal Component Analysis performed on the STEM-EDXS data allowed to distinguish the two different compositions. The shells have a Fe-sulfide composition and the core interiors a metallic Fe composition (Fig. S1). In addition, it appears that the shells contain tiny lumps that display a high contrast in the HAADF image (Fig. 3.16a). Their size does not exceed few nanometers in diameter which renders difficult their compositional analysis. However, the contrasts they display suggest that the lumps are probably small metallic-Fe inclusions.

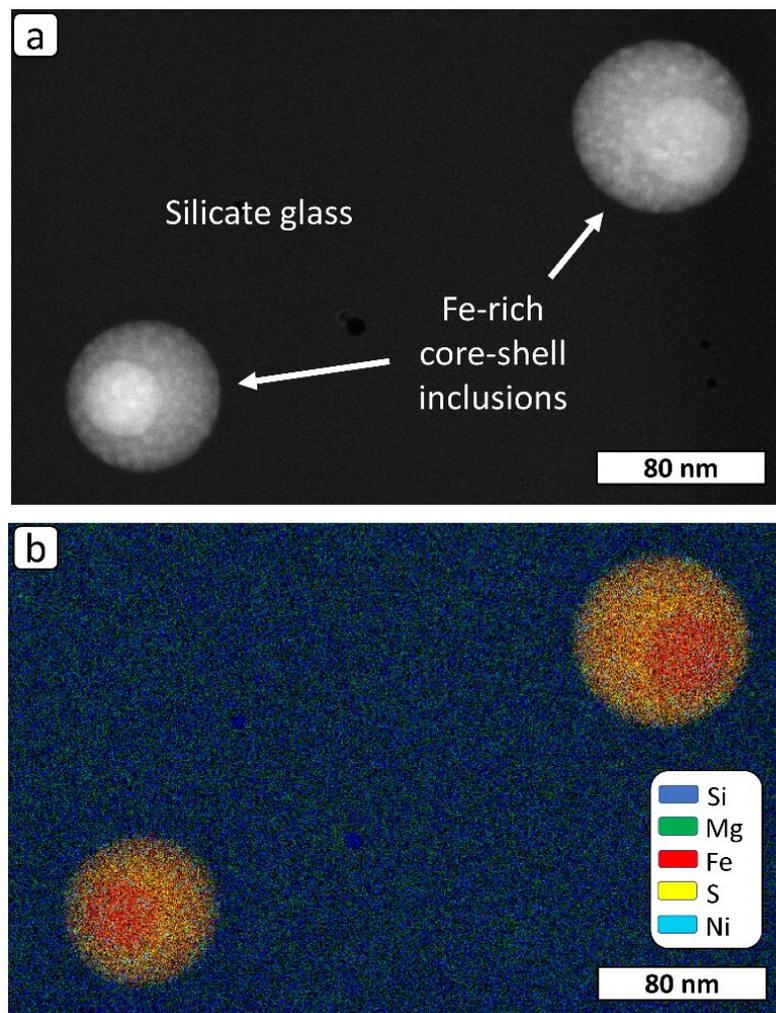


Figure 3.16: Fe-Ni-S rich inclusions trapped within the silicate droplet. (a) STEM-HAADF image and (b) STEM-EDXS color map of these inclusions. They are divided into a sulfide shell and a metallic iron core.

A singular feature is observed at the surface of the droplet (Fig 3.17). Locally the droplet is covered by a layer made of two distinct phases. One corresponds to a vesiculated iron oxide, and the other is almost a pure stoichiometric nickel-sulfide. These layers range from 50 nm to 150 nm in thickness and occur in the continuity of one another. The iron oxide layer displays a vesiculated aspect. It is located on top of a vesiculated area of the silicate glass which also appears to be placed on the spherical droplet. Few vesicles are trapped inside this silicate material whereas none of them are

observed in the large droplet. At the location where this vesiculated silicate glass is located, the perfect sphericity of the ball is locally disrupted.

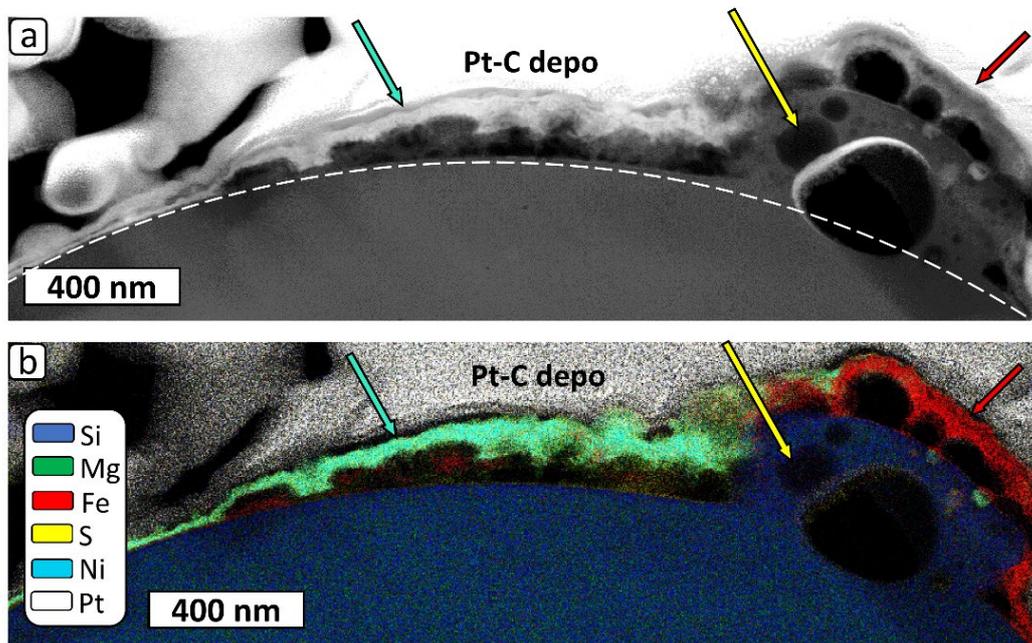


Figure 3.17: Observation of singular features at the surface of the silicate droplet, made of an Ni-S (cyan arrow), a vesiculated iron oxide (red arrow), and a vesiculated silicate layers (yellow arrow). (a) STEM-HAADF image and (b) STEM-EDXS color map of the area. The white dashed line highlights the sphericity of the droplet. STEM-EDXS spectra of the different phases are presented in Supplementary Information.

Chemical analysis of the vesiculated silicate area (Tab. 3.2) allows the identification of an enrichment in Na compared to the rest of the silicate droplet. Alongside, the Fe/(Fe+Mg) of 0.17 in the vesiculated silicate differs from the one measured in the silicate droplet (0.12). Overall, the (Mg+Fe)/Si is identical between the two silicates.

Table 3.2: Comparisons between the compositions of the silicate droplet and the juxtaposed silicate vesiculated glass area on top of the droplet. Both areas were isolated by using masks based on the EDXS signal intensity of the Mg and Si elements. The mass thickness used for these quantifications was the same as in Table. 1 for the silicate droplet (i.e. $5.8 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}$)

Element	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Fe / Fe+Mg	Mg+Fe / Si
C0105-034-1701 Silicate droplet	61.3	n.d.	18.2	1.6	15.7	0.1	n.d.	n.d.	0.2	2.6	n.d.	0.12	1.32
C0105-034-1701 Vesiculated silicate	62.2	2.9	15.1	1.5	14.0	0.1	0.1	0.1	0.2	3.0	0.2	0.17	1.29

3.3.5 Discussion

Chemical evolution, dehydroxylation and sulfur-loss

This study of Ryugu glassy layers chemistry opens the door to interpreting their origin and formation mechanisms on the surface of carbonaceous asteroids. The glassy silicate, vesicles and rounded shape nanosulfides observed in micrometer sized space weathered layers of Ryugu (Fig. 3.7) display similar microstructural textures as in previous studies (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; Matsumoto, T. *et al.*, 2023; Matsumoto, M. *et al.*, 2024). Such structures have been attributed to high-velocity impacts of micrometeorites, forming so-called *melt layers* (Noguchi *et al.*, 2022, 2023). High velocity impacts experiments and heating studies of Murchison (CM2) and micrometeorites performed by Nozaki *et al.* (2006) and Noguchi *et al.* (2007) interpreted the formation of silicate melts and vesicles to occur above 1000 °C. Alongside, the thermochemical description of the Fe-Ni-S ternary system first proposed by Hsieh *et al.* (1982) and further described by Waldner *et al.* (2004) indicates that both pyrrhotite and pentlandite melt to form a single liquid solution above 1200 °C. Concerning the phyllosilicates initially present in the Ryugu matrix, their dehydroxylation occurs around 600 °C (Yokoyama *et al.*, 2022). It results in a silicate with a basaltic composition, which are known to melt below 1300°C (Shaw, 1969; Chen *et al.*, 2017). These observations suggest that the molten material of Ryugu undergone temperatures above 1200-1300°C to melt and emulsify both silicate and sulfides.

Previous works put into light a loss of volatiles in Ryugu melt layers such as oxygen and carbon (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; Laforet *et al.*, 2024; Matsumoto, M. *et al.*, 2024). Our goal here has been to quantitatively determine the chemical differences between the melt layers and the underlying matrix. Our results underline notable changes when it comes to most volatile elements. In the silicate material, the oxygen content drops from 63.3% in the matrix to 58.3 % in average in melt layers with a 2.2 % standard deviation. As a comparison, a silicate glass resulting from the full dehydroxylation of a 67-33% saponite-serpentine mixture should theoretically contain 58.2 % of oxygen. Such quantifications of oxygen in melt layers indicate that they are partially, if not completely dehydroxylated.

The sulfides also underwent chemical changes: their composition is homogenised. They are present as pyrrhotite and pentlandite in the matrix and evolve to an intermediate composition in the melt layers (Fig. 3.11). The sulfur content appears to be significantly lower in melt layers than in the unweathered matrix, similarly to what has been observed in other melt layers from Ryugu, Itokawa, Moon, as well as in space weathering simulating experiments (Loeffler *et al.*, 2008; Matsumoto, T. *et al.*, 2020, 2021, 2023; Chaves and Thompson, 2022). We observed that the averaged S/(Fe+Ni) ratio drops from 1.20 in matrix' sulfides to 0.95 in melt layers' sulfides (~20% loss), attesting for its volatility (Fig. 3.12). Chaves and Thompson (2022) determined at 30% this sulfur loss in Itokawa sulfides, suggesting more energetical space weathering events. In Ryugu, the Fe-rich lobes of the silicate droplet show stronger losses of sulfur as they display S/(Fe+Ni) at. ratios of 0.37 (left lobe) and 0.49 (right lobe), possibly due to a longer duration of the high temperature phase compared to other melt layers. Furthermore, the smaller size of the left lobe of the droplet compared to the right one likely led to faster loss of sulfur as their respective compositions are $\text{Fe}_{0.59}\text{Ni}_{0.08}\text{S}_{0.33}$ and $\text{Fe}_{0.60}\text{Ni}_{0.13}\text{S}_{0.27}$. This result suggests that the sulfur loss is enhanced when the surface of the interface with the vacuum is large compared to the volume of the lobe. In the context of silicate-sulfide interaction during brief high temperature events such as impacts, several studies highlighted similar sulfur-losses from the sulfides. This effect is particularly marked in the cometary samples from the Stardust mission. These cometary

grains were flash heated at temperatures above 1500 °C when slowing down in the aerogel, and cooled by heat dissipation within few microseconds. This led to silicate-sulfide emulsions and core-shell structures within the Fe-rich nanophases (Leroux *et al.*, 2008; Leroux, 2012). Other examples of flash heating are the fusion crusts of chondrites and the cosmic spherules (melted micrometeorites) formed during atmospheric entry. They reach temperatures ranging between 1000 and 1700 °C during 1 or 2 seconds (Love and Brownlee, 1991; Taylor *et al.*, 2011; Genge, 2017; Suttle *et al.*, 2019; Panerai *et al.*, 2021). For example, the CM2 Winchcombe chondrite, which likely originates from a rubble pile asteroid (King *et al.*, 2022; Suttle *et al.*, 2022), shows S/(Fe+Ni) ratios of 0.55 within the fusion crust whereas the pristine sulfides rather have a 1.05 ratio, interpreted as the volatilization and loss of sulfur during the high temperature event (Genge *et al.*, 2023). The fusion crusts of micrometeorites frequently show pumice structures, sometimes containing Fe-rich lobes (Taylor *et al.*, 2011). Within these lobes, Taylor *et al.* (2011) underlined the evaporation of sulfur and the formation of metallic Fe-Ni domains intermixed with the sulfide, similarly to what is observed in the lobes of the silicate droplet of the present study (Fig. 3.15).

Another extreme case of a high temperature event is embodied by the silicate droplet, as it adopts a perfectly spherical shape, no vesicles, and a clear segregation between the silicate and the Fe-rich phases (Fig. 3.14). Its texture clearly differs from the other melt layers, which contain abundant vesicles and nanosulfide inclusions (Fig. 3.7). Furthermore, it shows more advanced chemical modifications that tend to share structural similarities with another intriguing structure found in Ryugu by Matsumoto, M. *et al.* (2024). Located on top of a Ryugu grain, the latter describes the presence of an amorphous silicate layer lacking vesicles, containing Fe-rich core-shell inclusions, and capped by a micrometer-sized Fe-rich lobe. In the present study, the sulfur of the Fe-rich lobes has been further mobilised, leading to formation of a metallic alloy (Fig. 3.18) similarly to the Fe-rich lobes of Matsumoto, M. *et al.* (2024). Here, this loss of sulfur is accompanied by a loss of nickel as the overall composition of the Fe-rich lobes show a Ni/(Ni+Fe) ratio of 0.14 where it is about 0.17 melt layers sulfides. Previous studies focused on matrix' sulfides quantified the proportion of Ni-rich sulfides around 40-50%, which leads to Ni/(Ni+Fe) ratios of 0.2 to 0.25 (Leroux *et al.*, 2023; Noguchi *et al.*, 2023). This difference suggests that nickel was also mobilised during the high temperature event. Therefore, the silicate droplet has likely undergone a longer high temperature period that led to further loss of S and Ni. Alongside, Chaves and Thompson (2022) described similar losses of Ni in space weathered pentlandites from Itokawa (10 % loss of Ni). In Ryugu, a Ni depletion has been described at the surface of a modified pentlandite (Matsumoto, T. *et al.*, 2022). These observations underline the possibility that Ni and S may be lost together during the space weathering event. As discussed by Chaves and Thompson (2022), the fact that Ni-S has a shorter and stronger bonds than Fe-S makes possible the evaporation of these elements as a molecule rather than as individual atoms. Therefore, the singular Ni-S layer observed at the surface of the droplet (Fig. 3.17) possibly results from a loss of gaseous Ni-S during the high temperature event, that later recondensed.

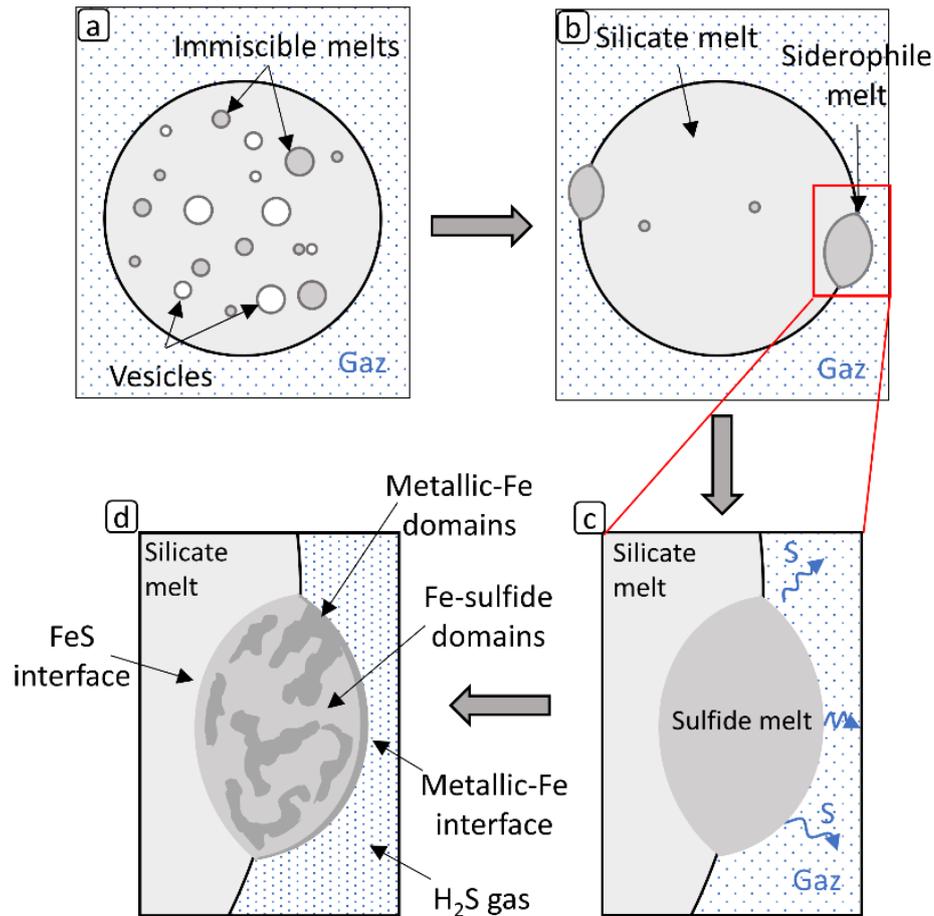


Figure 3.18: Schematic diagram describing the possible formation model for the silicate droplet after a high temperature event. (a) Formation of a perfectly spherical melt containing two immiscible phases and vesicles. (b) The vesicles degassed and the sulfide-composition melts coalesce and migrate at the surface of the droplet, forming two diametrically opposed lobes. (c) The sulfide melts start progressively losing the sulfur, leading to (d) an interconnected network of Fe-Ni metallic and Fe-sulfide domains. The droplet, as observed in this study, likely solidified at this evolution stage.

The occurrence of vesicles in melt layers attests that degassing took place during the high temperature event. This degassing may have different origins: i) dehydroxylation of phyllosilicates, ii) loss of sulfur from the sulfides, likely in the form of H₂S gas (Chaves and Thompson, 2022), and iii) the decomposition of organic matter leading to carbon oxides gases. Such decomposition comes along with the reduction of iron (Noguchi *et al.*, 2022; Laforêt *et al.*, 2024). The vesicles resulting from degassing are found in every Ryugu melt layers (Fig. 3.7). Their sizes, ranging from a few nanometers to a few hundred nanometers, indicate that they had different dynamic histories that led to various degrees of coalescence.

Cooling timescales of the molten materials

Our study showed that there are two configurations of molten materials: molten layers (Fig. 3.7) and molten spherules (Fig. 3.14). In this section, we will estimate the cooling timescales for both configurations. To do so, we will assume that the temperature reached just after the impact is 1400 °C for all the following calculations.

The cooling rate of the droplet in space can be estimated using the model for silicates and glasses developed by Birnie III and Dyar (1986), which model has been specifically used in various publications to determine the cooling rate of magmatic melts in different quench medium (vacuum, air, water...) (Xu and Zhang, 2002; Hui *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2023). Their model suggests that the cooling rates are mainly controlled by the sample size and the quenching medium, and that other physical property values (density, heat capacity and thermal conductivity) are less important. In order to estimate the cooling rate of the droplet, we extrapolated their 1400°C radiative model in vacuum to a 2 μm silicate sample, resulting in a $\sim 7 \times 10^4 \text{ K.s}^{-1}$, implying that the equilibrium temperature of outer space (-270°C) is reached within 23 ms. This high cooling rate prevents the crystallization of the silicate as it is still totally amorphous.

On the other hand, melt layers cooled mainly by conduction when the molten material encountered the asteroid surface. In order to estimate the cooling rate of this configuration, few approximations must be taken: we assume that Ryugu's surface is at $\sim 350 \text{ K}$ (77 °C) (Shimaki *et al.*, 2020), and that its thermal diffusivity is $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (T. Nakamura *et al.*, 2022). Therefore, the cooling rate of a material is given by the following Fourier's heat equation when a hot material is deposited on a cold and flat surface:

$$C_r = \alpha \cdot \frac{\Delta T}{d^2}$$

where C_r is the cooling rate (K.s^{-1}), d the distance from the interface (m), ΔT the temperature difference between the molten silicate and the asteroid surface and α is the thermal diffusivity. At a distance of 1 μm from the interface, i.e. the typical size of a melt layer, the digital application suggests a cooling rate of $\sim 3.6 \times 10^8 \text{ K.s}^{-1}$, which means that it takes approximately 3 μs to the molten material to cool from 1400 °C to 77 °C. Within a layer of a given size, the conduction cooling rate depends on the distance to the cold interface, it explains the variation of the size distribution of sulfides within the melt layers (Fig. 3.11). The larger cooling rate close to this interface limits the growth and coalescence and leads smaller sizes. This approach allows to compare the evolution of the sulfide sizes as a function of the cooling rate they have undergone, i.e. their distance to the interface (Fig. 3.11, 3.19). It appears that their size distribution follows a logarithmic trend with their time of cooling, where small sulfides underwent higher cooling rates. According to the theoretical approach of Lifshitz and Slyozov (1961) concerning emulsions stabilities, the average droplet diameter varies with time as t^α where α scales from 1/3 to 1/2 depending on the emulsions properties (Durian *et al.*, 1991). This growth law describes similar trends as the logarithmic evolution of the sulfide sizes distributions in melt layers, confirming their rapid cooling by conduction upon encountering Ryugu's surface.

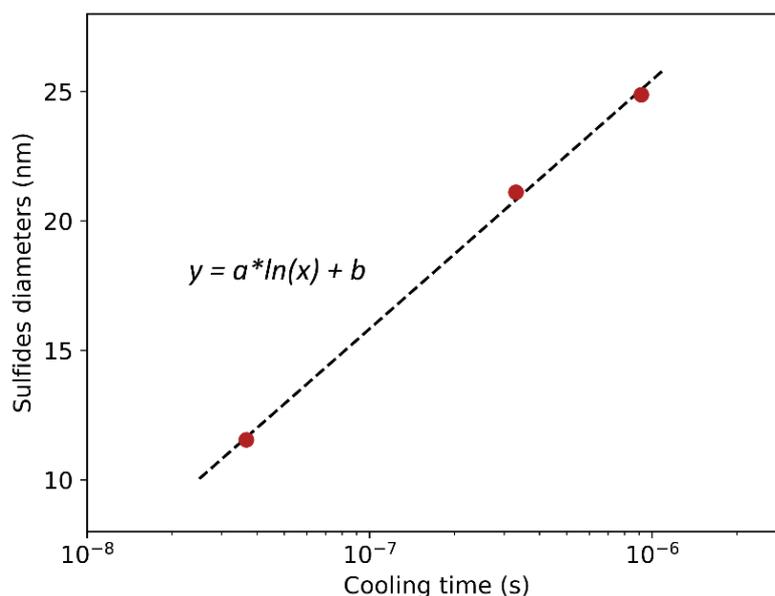


Figure 3.19: Evolution of the median sulfides diameters as a function of their time of cooling in melt layers. The cooling times of the three points were calculated using Fourier's heat equation for distances from the interface of respectively 100, 300 and 500 nm. Sulfides median diameters are taken from the statistical analysis made in Fig. 6. It results in a logarithmic trend.

Alongside, the occurrence of large trapped vesicles within melt layers (Fig. 3.7) indicates that the first few nanometers of their outer surface solidified before their interior due to a rapid radiative cooling overcoming the conductive cooling. Thus, a solid thin crust is formed that prevents the vesicles from degassing.

The cooling rates presented above offer insights into the timescales involved in the different processes. During the impact, the peak temperature (1400 °C) is reached within a few nanoseconds and the silicate-sulfide emulsion is formed. In the droplet that solidified before interacting with the surface, the bubbles escaped after their coalescence and migration to the surface. A moderated to accentuated spin of the droplet might also have enhanced the coalescence and migration of the vesicles, as it has been discussed in the case of cosmic spherules (Genge, 2017). Furthermore, their escape generates a re-equilibration of the droplet system which induces movement of the molten sulfides in the droplet and therefore enhances their coalescence (Néri *et al.*, 2019). For coalescence to occur, two molten sulfide droplets need to approach and drain the continuous silicate film between each other (Vrij, 1966; Stein, 1993; Eggers *et al.*, 1999). This drainage is therefore strongly dependent on the various fluid's properties, i.e. viscosity, and relative velocity of the emulsion's constituents (Bera *et al.*, 2021). Therefore, the time required for the system to fully coalesce and equilibrate is intimately linked with the capillary time which describes the competition between the interfacial tensions, that act as stabilizing forces, and the attractive van der Waals forces that bring the droplets together and therefore act as a destabilizing force (Eggers *et al.*, 1999; Aarts *et al.*, 2005; Bera *et al.*, 2021). However, the small number of Fe-rich particles remaining in the silicate droplet, and the presence of the two Fe-lobes suggest that the coalescence occurred within a millisecond or less, faster than the solidification process.

In order to estimate the surface tensions between the different phases of the droplet as well as their stabilization time, the texture and the wetting angles of these Fe-rich lobes can be used. The interface with the silicate is dominated by sulfide, whereas the interface with vacuum is dominated by metal (Fig. 3.15a, b). In addition, the small Fe-rich inclusions in the silicate droplet have a sulfide shell

and a metallic Fe core interior (Fig. 3.16), which confirms that the silicate-sulfide interfaces are energetically favoured over silicate-metal interfaces (Holzheid *et al.*, 2000; Matsubara *et al.*, 2024). Silicate melts have a typical surface tension value of 0.4 N.m^{-1} when exposed to vacuum (Sekiya and Nakamura, 1996). Admitting that the liquid equilibrium is reached between the different phases of the molten droplet, it leads to the following surface tensions values: $\gamma_{\text{Silicate/Vacuum}} = 0.4 \text{ N.m}^{-1}$ (Sekiya and Nakamura, 1996), $\gamma_{\text{Silicate/Fe-lobe}} = 0.13 \text{ N.m}^{-1}$, and $\gamma_{\text{Fe-lobe/Vacuum}} = 0.37 \text{ N.m}^{-1}$ (*Supplementary Materials S3*). These surface tensions values open the door to the estimation of the relaxation time of the droplet, first theorised by Tomotika (1935) and experimentally confirmed by Stone, Bentley and Leal (1986). By applying their model to a 1400°C silicate droplet, the stabilization time of the different phases is estimated to be less than a millisecond (*Supplementary materials – S4*).

This approach allows to roughly estimate the different timescales involved in the different processes of space weathering occurring on Ryugu's surface, summarized in the figure 3.20.

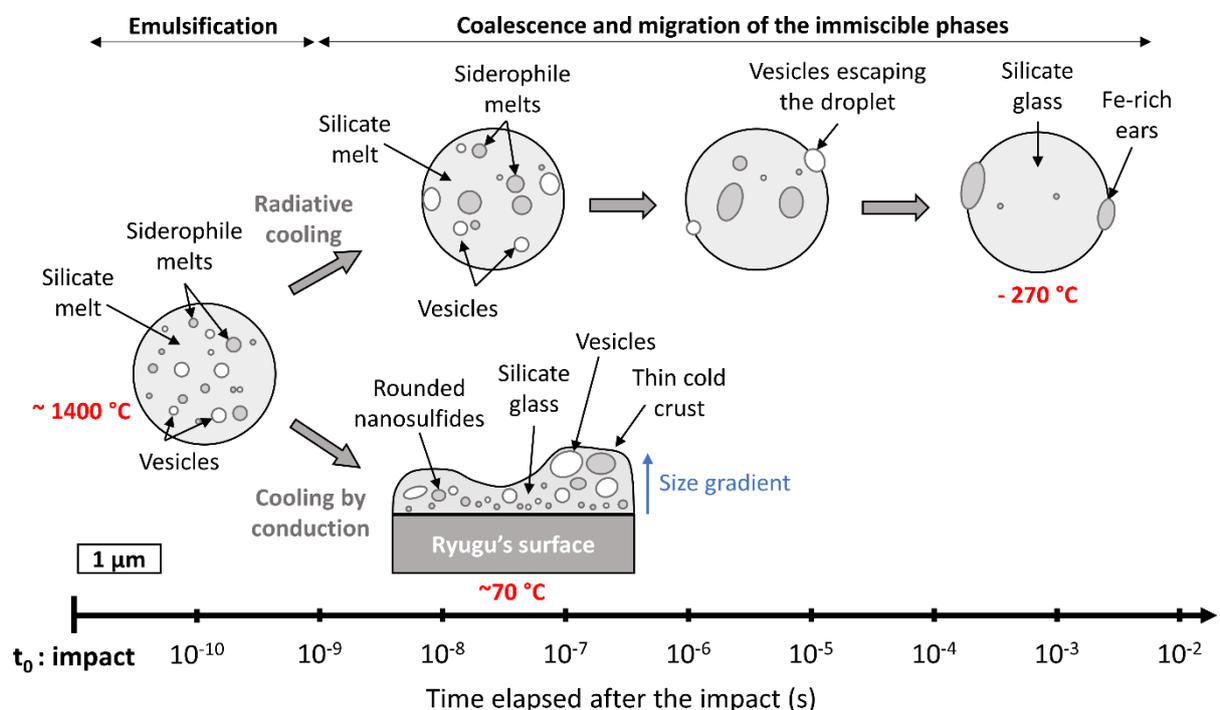


Figure 3.20: Schematic representation of the different evolution stages of the molten material depending on the cooling process undergone. Radiative cooling (upper line) produces coalescence of both the vesicles and the siderophile melts of the droplet. The vesicles escape and the Fe-rich melts migrate to the surface of the droplet in order to minimize the interfacial energies. The phase stabilization in the droplet, as well as its cooling, occur within a millisecond after the impact. Cooling by conduction (lower line) generates to a faster cooling process of the molten material, and leads to the presence of rounded nanosulfides and vesicles within the melt layer. Their size varies with their distance from the interface.

Scenarios for the formation of melt layers

This study showed that the molten material has a composition similar to CIs and Ryugu, excepted for light elements (O, C and S). It opens the door to a possible link between the melt layers and their precursors. Are melt layers made of micrometeorite impactor, or are they molten fragments of Ryugu itself? Does this molten material result from a splash? Or does it result from a local melting, without displacement of matter?

Some of the answer resides in the chemical variations that are observed. Whereas it is not systematic, in some cases, the silicates of the melt layer sometimes have a slightly different Mg/Si ratio compared to the underlying matrix (Fig. 3.8b, c). These differences possibly give information about the nature of the melt layer: if the Mg/Si differs, it may result from a splash of another Ryugu-like lithology. If not, it might result from a local melting, without displacement of matter. However, the splashing scenario cannot be excluded.

At larger scales, it has been recognized that variations of Na concentration are present in Ryugu and indicate the presence of different lithologies (T. Nakamura *et al.*, 2022). Here, the variability of the Na concentration between the melt and the underlying matrix is also remarkable. Our chemical analyses show that the bulk Na concentration fluctuates in a random manner (Tab. 3.1). This likely suggests the different lithologies of their precursors.

STEM imaging and EDXS maps are indicative of a motion of the molten material before solidification. The color map from figure. 3.7d shows a 250 nm thick melt layer. Its nanosulfides display an elongated shape, suggesting a movement of the molten material. It implies that this melt layer has been ejected from elsewhere as a liquid and splashed at the surface of the grain where it has been deformed before quenching. Such melt layers are also called *melt splashes* in Noguchi *et al.* (2023). Alongside, melt layer from figure 3.5e-f shows the presence of a dense bead of rounded nanosulfides finely dispersed in the silicate. Their small size compared to the sulfides in the matrix (Fig. 3.10) suggests that the molten material was moving to enhance the fragmentation and the dispersion of the sulfides in the silicate, forming a silicate sulfide emulsion. Without matter displacement, such fine dispersion of sulfides would not occur. In addition, the juxtaposed matrix seems to be poor in sulfides, whereas they are omnipresent in the overlying melt layer. By extension, this melt layer might come from a different region of Ryugu, locally richer in sulfides, before splashing and quenching at the surface of the grain, forming this clear interface.

Altogether, the splashing of Ryugu-like material originating from various lithologies is likely the most common type of phenomenon that occurs after micrometeorite impacts at the surface of Ryugu.

Origin of the silicate droplet

The size, shape and structure of the silicate droplet share similarities with microchondrules observed in some ordinary chondrites (Krot *et al.*, 1997; Bigolski *et al.*, 2014, 2016; Dobrică and Brearley, 2016; Dobrică *et al.* 2019) and in CM chondrites (Suttle *et al.*, 2019). These studies agree that microchondrules most likely formed after collisions between chondrules, where melt droplets escaped their parent chondrule and rapidly cooled down. In addition, vesicles and siderophile phases are also found at the edge of such microchondrules. The structural similarities imply that the formation conditions of the silicate droplet were comparable in terms of temperature, cooling processes and overall environment.

The general composition of the silicate material of the droplet is homogeneous, but differs within the tiny vesiculated area located close to the surface (Fig. 3.17). Whereas the droplet interior is Na depleted, this vesiculated area contains significantly more sodium (Tab. 3.2). Two hypotheses can be made: (1) Either the vesicles are remnants of the degassing process of the droplet which did not have enough time to escape. As Na is known for its mobility in silicate melts (Mathieu *et al.*, 2011), the Na detected in this vesiculated area might have been initially carried by the droplet, resulting in a Na

depleted droplet (Tab. 2). (2) Either the vesiculated area results from the impact of an external material at the surface of the droplet, which had different Na content. The presence of vesicles suggests that the molten silicate solidified before the trapped gas escaped from the melt.

Despite the relatively fast cooling of the droplet, the clear metal-sulfide segregation observed in the lobes suggest that enough time was let to the system to chemically evolve. This configuration, although the objects are smaller by several size factors, is reminiscent of the formation of sulfide-rimmed metal in chondrules from CR and CM chondrites (Singerling and Brearley, 2018). It appears that the silicate droplet studied here display strong similarities with one of the intermediate evolution stages of the model described by Singerling and Brearley (2018) (Fig. 3.20). The rapid cooling of the droplet ($\sim 7 \times 10^4 \text{ K.s}^{-1}$) compared to millimetre-sized chondrules ($10\text{-}1000 \text{ K.h}^{-1}$, i.e. $0.003\text{-}0.3 \text{ K.s}^{-1}$) (Hewins *et al.*, 2005) halted the chemical evolutions that are observed in larger scale chondrules.

All in all, the origin of this singular droplet possibly results from a micrometeorite impact on Ryugu's surface. This idea is supported by the droplet volume, which is similar to those produced by impacts, i.e. a few micrometers cube. After the impact, the molten material remained suspended in space instead of splashing down on Ryugu's surface like other melt layers.

Effects on the spectral signature of Ryugu

The finely dispersed rounded shaped nanosulfides in melt layers, which are three times smaller in size than in the matrix (Fig. 3.10, 3.11), act as multiple scattering centers of light and therefore play a strong darkening role in the asteroid's reflectance signature, similar to what has been shown with nanophases of iron in space weathering products of the Moon, Itokawa (Keller and McKay, 1997; Hapke, 2001; Sasaki *et al.*, 2001; Noble, Keller and Pieters, 2005; Noguchi *et al.*, 2011, 2014; Thompson *et al.*, 2014; Matsumoto *et al.*, 2021). Similar trends were also observed at the surface of comet 67P, made of silicates, sulfides and organics (Quirico *et al.*, 2016). Experimental approaches suggested that a fine dispersion of Fe-rich nanophases (5-40 nm) not only darken a celestial body, but also redden it (Noble *et al.*, 2007; Rousseau *et al.*, 2018). A dense concentration of such phases, as observed in some melt layers of Ryugu (Fig. 3.6e-f), is known to cause greater darkening than when dispersed in the silicate. Therefore, the presence of dense beads of nanosulfide ($\sim 20 \text{ nm}$ in average) at the surface of Ryugu grains certainly play a role in the extremely low albedo of the asteroid, estimated at $4.5 \pm 2 \%$ at $55 \mu\text{m}$ (Sugita *et al.*, 2019).

The structural and chemical differences between the melt layers and the underlying matrix suggest that space weathering effects may have significantly affected Ryugu spectral signature. The oxygen-loss in melt layers gives clues for the interpretation of the difference between laboratory and remote reflectance spectra. Compared to laboratory data, the NIRS3 remote sensing measurements of Ryugu's surface showed a less intense $2.7 \mu\text{m}$ absorption band depth, which stands for the vibrational mode of hydroxyl groups bonded to magnesium, characteristic of phyllosilicates. By extension, this feature testifies for the initial accretion of water in the asteroid (Kitazato *et al.*, 2019; Pilorget *et al.*, 2022; Matsuoka *et al.*, 2023). Both the dehydroxylated nature and the organic depletion of the melt layers Ryugu's mid-infrared signature, as demonstrated by TEM spectroscopy at the nanoscale (Laforet *et al.*, 2024) These modifications imply that the classifications of hydrated and carbon-rich asteroids, now based on their reflectance spectra in the mid-infrared, might be biased by the presence of these space weathering products at their surface. Indeed, if space weathering covers a large part of the surface,

a carbonaceous and water-rich asteroid might appear carbon-poor and dry. At lower wavelengths, the absorption standing for the Fe^{3+} to Fe^{2+} charge transfer ($0.7 \mu\text{m}$) could also possibly be hidden by the melt layers as the Fe from melt layers is +II, whereas it is mainly +III in the underlying pristine matrix (Noguchi *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023).

We found that 7.5% of the grains (50 grains of $\sim 10\text{-}40 \mu\text{m}$) observed at the University of Lille showed space weathering products on the surface of the grains, sometimes covering their entire surface (Fig. 3.8). Only one comes from collection chamber A (*A0058_002*). The others come from chamber C, in which samples were collected below the surface of Ryugu after creating an artificial crater (ref). It suggests that gardening effects occur on the asteroid due to successive space weathering episodes. This gardening phenomenon brings to the surface fresh and unweathered material by sputtering and burying the space weathered surface. By extension, the proportion of space weathered grains can cover a higher percentage of Ryugu's surface than estimated. Therefore, a long exposure of the asteroid surface to the harsh space environment, possibly leads to a saturated surface in space weathering products. These chemical and textural processes are specific of carbonaceous and water-rich asteroids. They are likely to have a major effect on the asteroid's reflectance spectra as measured from Earth and should be considered when classifying asteroid families.

3.3.6 Conclusion

The objective of this study was to quantitatively describe the space weathering products observed for the first time at the surface of a carbonaceous and hydrated asteroid. The structural and chemical analyses of Ryugu samples permit the interpretation of the various phenomena that led to the formation of melt layers. In particular, the high temperature event ($> 1200\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$), likely due to micrometeorite impacts, resulted in the loss of volatile (O, C and S) and less volatile (Ni) elements, leading to the formation of partially to totally dehydroxylated silicates and S and Ni-depleted sulfides. This event also led to the formation of finely dispersed rounded nanosulfides within the melt layers which undoubtedly contribute to the reflected light signature of the asteroid by lowering its albedo. The formation timescales for such melt layers, rapidly cooled by conduction, are estimated here to be under a microsecond. This study also identifies and characterizes a singular micrometric silicate droplet that describes a $\sim 10^4$ longer cooling process to that of melt layers. This object exhibits striking structural parallels with microchondrules and cosmic spherules.

The occurrence of space weathering products on approximately 7% of the total Hayabusa2 sample collection raises questions about the effective fraction of Ryugu's surface actually covered by such melts. The implementation of asteroid surface gardening simulations could facilitate a deeper understanding of the physical processes occurring on Ryugu's surface, thereby enabling more accurate estimations of this fraction. In total, these features may account for several percent of Ryugu's surface, resulting in significant alterations to its reflected light and, consequently, on its identification by remote sensing.

Further studies of Ryugu space weathering products, as well as Bennu's, including objects like the micrometric droplet, will assist in elucidating the diverse processes that occur at the surface of C-type asteroids.

Acknowledgements

The Hayabusa2 project has been developed and led by JAXA in collaboration with Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) and Centre national d'études spatiales (CNES), and supported by NASA and Australian Space Agency (ASA). We thank all the members of the Hayabusa2 project for their technical and scientific contributions. This work was carried out on the electron microscopy facility of the Advanced Characterization Platform of the Chevreul Institute, University of Lille – CNRS. This project has been funded by ISITE ULNE and the “Métropole Européenne de Lille” through the “TEM-Aster project”, the LARCAS ANR (Reference No. SAN-22199). The Chevreul Institute is thanked for its help in the development of this work through the CHEMACT project supported by the “Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche et de l'Innovation”, the region “Hauts-de-France” and the “Métropole Européenne de Lille”. The IEMN is thanked for its help for providing the FIB-SEM used for TEM sample preparation.

Supplementary Information

S1 - STEM-EDXS Principal Component Analysis on the Fe-S-rich inclusions of the silicate droplet (Fig. 3.15).

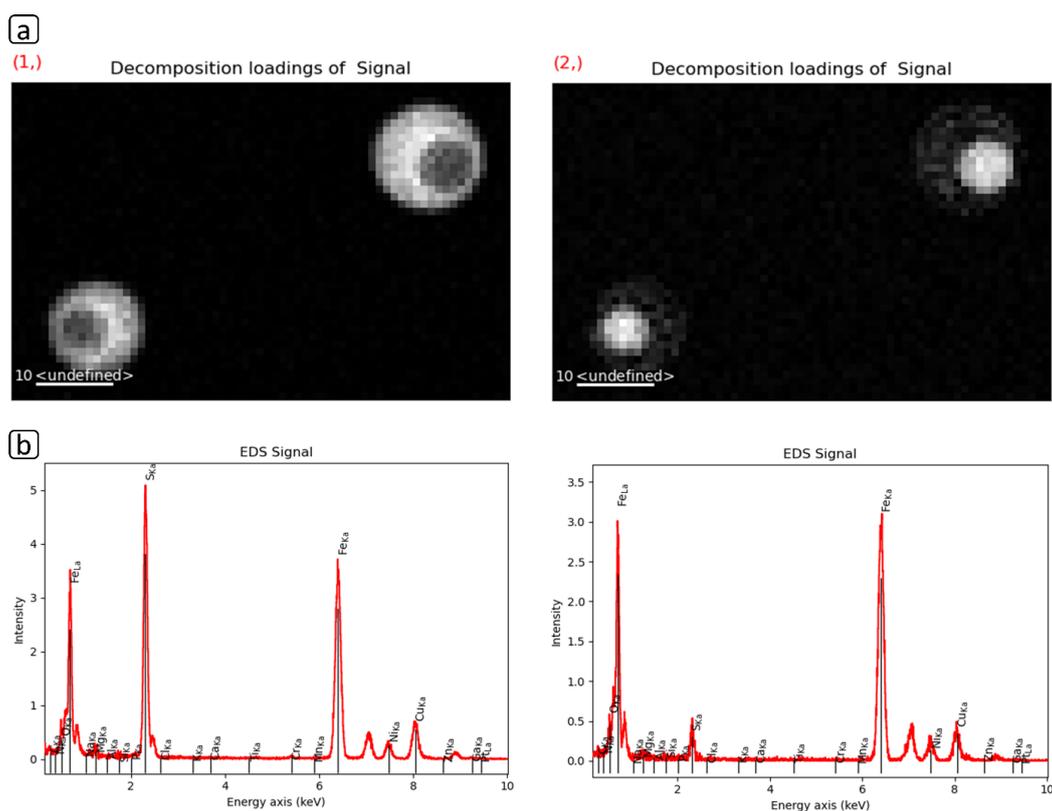


Fig S1: (a) Results of the Principal Component Analysis decomposition performed on the STEM-EDXS data, illustrating the core-shell structure of the inclusions. (b) Resulting EDXS spectra of the two components.

S2 - STEM-EDXS mean spectra of the different phases present in Fig. 3.16.

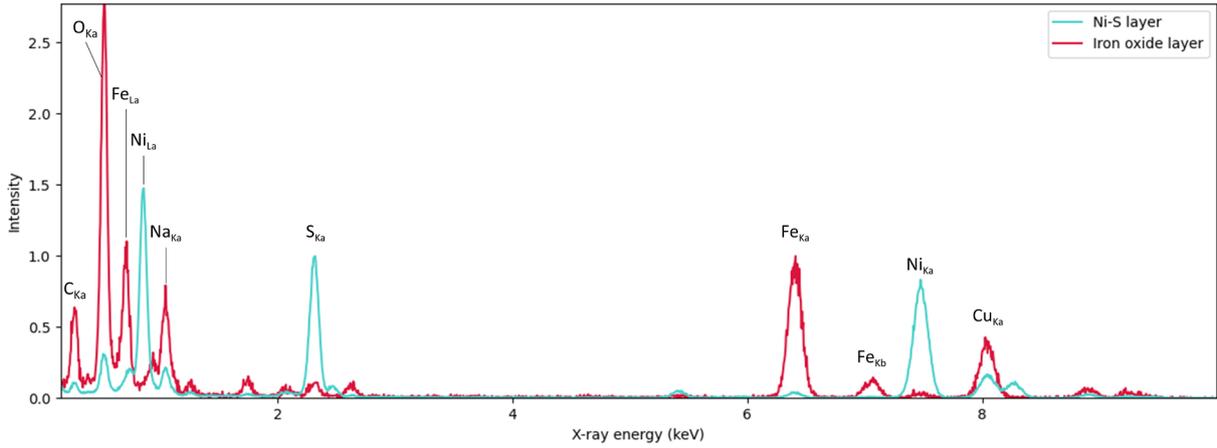


Fig. S2: STEM-EDXS mean spectra of the Ni-S and iron oxide layers at the surface of the silicate droplet (Fig. 3.16).

S3 - Determination of surface tensions in the equilibrated droplet

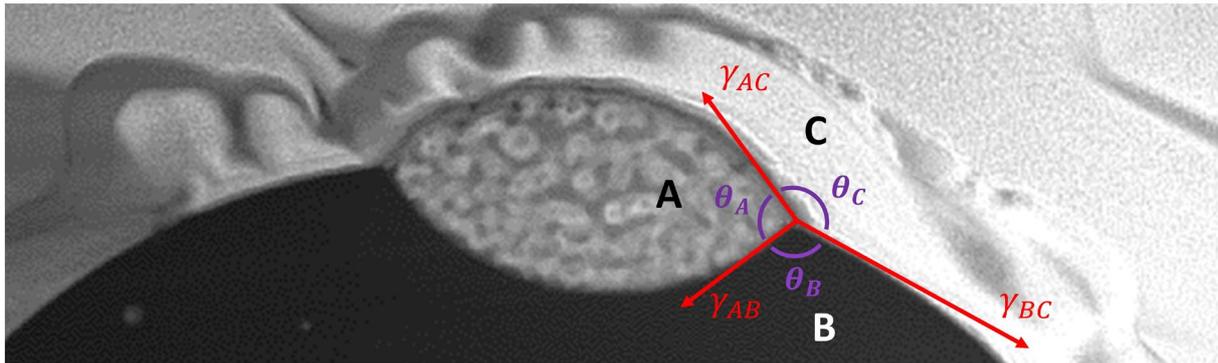


Fig S3: STEM-HAADF image showing the angles used for the surface tension calculations (described below).

	θ_A	θ_B	θ_C
Right lobe	85	111	165
Left lobe	90	114	156

At the equilibrium, we have: $\frac{\sin(\theta_A)}{\gamma_{BC}} = \frac{\sin(\theta_B)}{\gamma_{AC}} = \frac{\sin(\theta_C)}{\gamma_{AB}}$

	$\frac{\gamma_{AC}}{\gamma_{BC}}$	$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_{BC}}$
Right lobe	0,94	0,26
Left lobe	0,91	0,41

Leading to $\gamma_{BC} > \gamma_{AC} > \gamma_{AB}$, which induces that:

$$\gamma_{Silicate/Vacuum} > \gamma_{Fe-ear/Vacuum} > \gamma_{Fe-ear/Silicate}$$

We know that $\gamma_{BC} = \gamma_{Silicate/Vacuum} = 0,4 \text{ N.m}^{-1}$, which leads to:

	$\gamma_{Silicate/Vacuum}$	$\gamma_{Fe-ear/Vacuum}$	$\gamma_{Fe-ear/Silicate}$
Right lobe	0,4	0,375	0,10
Left lobe	0,4	0,365	0,16
Mean	0,4	0,37	0,13

S4 - Determination of the relaxation time of the silicate droplet

The stabilisation time Δt (or relaxation time) of such structure was first theorised by Tomotika (1935) and experimentally confirmed by Stone, Bentley and Leal (1986). Their model suggests the following law:

$$\Delta t = \frac{\mu_0 r}{\gamma} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_0}\right) \approx \frac{\mu_0 r}{\gamma}$$

where μ_0 and μ_i are the respective viscosities (Pa.s) of silicate and Fe-sulfide melts, r the radius of the Fe-lobe/silicate interface, here $0.95 \mu\text{m}$ (m), and γ the surface tension between the two phases, here 0.13 N.m^{-1} . The driving parameter of this stabilisation time is the viscosity of the silicate as it is known to be significantly higher than Fe-FeS melt viscosity (Yao et al., 2020), leading to a negligible $\frac{\mu_i}{\mu_0}$ ratio. This silicate melt viscosity can be approximated using Giordano, Russell and Dingwell's (2008) viscosity model.

$$\log(\mu_0) = A + \frac{B}{T(K) + C}$$

In order to determine the maximum stabilization time of the droplet, we considered an anhydrous system, as the silicate viscosity is intimately correlated with its volatile content. We then extrapolated the model parameters in order to maximize the melt viscosity ($A = -4.36$, $B = 11950 \text{ J.mol}^{-1}$, $C = 190 \text{ K}$, from Giordano et al (2008) viscosity model). At $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, it results in a maximum stabilisation time of 0.8 ms . Therefore, the molten droplet system likely requires between less than a millisecond to reach its equilibrium shape as observed in Fig. 3.14 and 3.15.

3.4 Conclusions du chapitre

Les événements de haute température ($> 1200-1300^{\circ}\text{C}$) prenant place suites à des impacts de micrométéorites à la surface de l'astéroïde Ryugu entraînent de multiples modifications dans sa minéralogie et sa chimie : le silicate amorphe formé est partiellement voire totalement déshydroxylé et la matière organique y est absente. Les nanosulfures, dont les tailles ont en moyenne été divisés par trois par rapport à ceux de la matrice, présentent également un appauvrissement en S et en Ni. L'approche proposée dans ce chapitre permet de mettre en parallèle ces changements chimiques et les morphologies avec les échelles temporelles qui engendrent la formation des *melt layers*. Estimée à hauteur de 10^{-6} s, cette durée de formation diffère d'un facteur 1000 avec celle de la bille silicatée, qui elle décrit un historique thermique plus long : alors que les melt refroidissent par conduction lors du contact avec la surface froide de l'astéroïde, cette bille silicatée a, de par son aspect totalement sphérique et de sa microstructure, refroidi par rayonnement et solidifié dans l'espace avant sa rencontre avec l'astéroïde.

La présence de structures fondues sur environ 7% de la collection d'Hayabusa2, la fine dispersion de nanosulfures ainsi que la déshydroxylation et la perte de matière organique dans le silicate amorphe pourraient jouer un rôle dans la signature spectrale de l'astéroïde lorsqu'étudié à large échelle avec des outils de télédétection. Afin d'appréhender les contributions spectrales de ces produits d'altération spatiale, il est nécessaire de développer et d'employer des outils permettant d'atteindre les tailles nanométriques de ces couches fondues tout en y récoltant des informations spectroscopiques vibrationnelles en émanant. Récemment, le développement en microscopie électronique d'une nouvelle génération de monochromateurs (type alpha) permet d'atteindre des résolutions spectrales jusqu'alors jamais atteintes, tout en profitant des résolutions spatiales conventionnellement accessibles avec un MET (Krivanek *et al.*, 2009, 2013). Le chapitre suivant propose de mettre à profit cette nouvelle génération de MET, appliquée ici à l'identification de la signature spectrale des couches fondues de Ryugu à l'échelle du nanomètre.

Chapitre 4 :

Contributions spectrales des couches fondues de Ryugu

4. Contributions spectrales des couches fondues de Ryugu

4.1 Introduction au chapitre

La dernière décennie a vu le développement des microscopes électroniques en transmission exploser, notamment grâce à l'introduction de correcteurs d'aberrations. Il est désormais possible d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de l'angström. Ainsi, les METs permettent aujourd'hui d'imager des atomes légers tels que le bore en STEM-HAADF, et notamment d'identifier le type de liaison chimique impliqué entre deux atomes grâce à l'analyse de la structure fine d'un spectre EELS. Parmi toutes les avancées récentes de la microscopie électronique, l'une d'elle repose sur le développement d'un nouveau type de monochromateur (Krivanek *et al.*, 2009). Premièrement installé sur les METs de la compagnie NION dans le début des années 2010, ces monochromateurs ouvrent la porte à une résolution en énergie encore jamais atteinte, pouvant descendre en dessous de 10 meV avec une tension d'accélération de 60 kV tout en combinant des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre (Fig. 4.1) (Krivanek *et al.*, 2009, 2013, 2014; Colliex, 2022). Récemment, cette largeur à mi-hauteur du pic de non perte d'énergie, qui définit la résolution énergétique d'un spectre EELS, a été réduite à moins de 5 meV pour une tension de 30 kV (Krivanek *et al.*, 2019; Colliex, 2022).

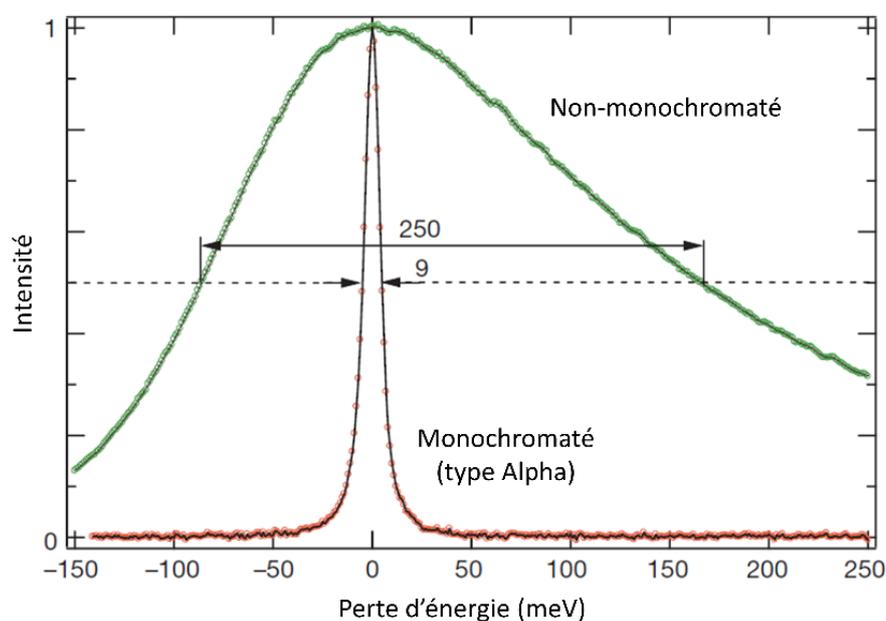


Figure 4.1 : Comparaison entre les FWHM d'un faisceau électronique de 60 kV monochromaté avec un monochromateur de type alpha (NION), et un faisceau non monochromaté. D'après Krivanek *et al.* (2014).

Ces résolutions énergétiques rendent accessibles les modes de vibrations de liaisons chimiques et permettent ainsi de réaliser de la spectroscopie vibrationnelle. Ces modes phononiques s'étendent entre 80 et 500 meV et correspondent à la gamme du moyen infrarouge en spectroscopie photonique (2 à 20 μm , i.e. 600 à 4000 cm^{-1}). Dans le MET, les électrons incidents lancés à haute vitesse entraînent la formation d'un champ électromagnétique qui va faire entrer en vibration les atomes à proximité du faisceau ainsi que leurs liaisons chimiques. De ce fait, lorsqu'un faisceau électronique traverse un

échantillon en un point donné, une partie du signal vibrationnel détecté proviendra de régions adjacentes à ce point. Ceci a pour conséquences de détériorer la résolution spatiale du signal perçu. La délocalisation de ce signal est dépendante de la longueur d'onde du mode vibrationnel observé et est connue pour être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à $10\ \mu\text{m}$ (i.e. 130 meV) et de quelques de nanomètres à $\sim 2.5\ \mu\text{m}$ (i.e. 500 meV) (Crozier, 2017; Egerton *et al.*, 2023). Ce phénomène de délocalisation peut en revanche être utilisé afin de limiter l'exposition d'un échantillon au faisceau électronique, en plaçant ce dernier dans le vide, à proximité de l'échantillon à étudier. Ce mode opératoire, appelé *aloof-mode*, permet de significativement limiter les effets d'endommagement électronique lors de l'étude des modes vibrationnels d'un échantillon donné. Egerton *et al.* (2023) décrit théoriquement l'intensité du signal reçu d'un échantillon en fonction de la distance à laquelle est placé le faisceau électronique de ce dernier. Cette étude souligne que 50% du signal est perdu dès 10 nm d'éloignement de l'échantillon, pour un mode vibrationnel de $10\ \mu\text{m}$ de longueur d'onde (Si-O) (Fig. 4.2).

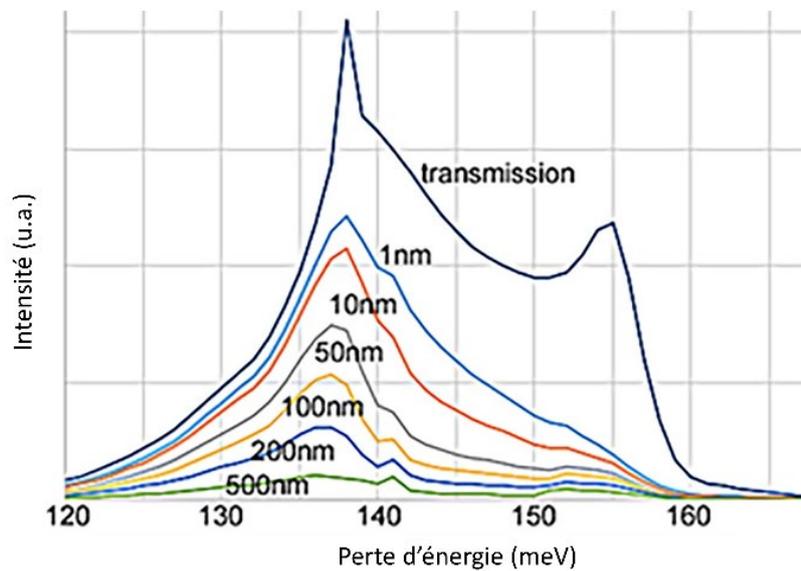


Figure 4.2 : Simulation de l'évolution de l'intensité du signal EELS en fonction de l'écartement de la sonde électronique par rapport à l'échantillon (SiO_2). D'après Egerton *et al.* (2023).

Premièrement appliquée à des échantillons standards, cette technique de spectroscopie vibrationnelle dans le MET a rapidement été utilisée pour l'étude d'échantillons plus complexes, montrant une forte corrélation avec les spectres issus de spectroscopie photonique (Fig. 4.3).

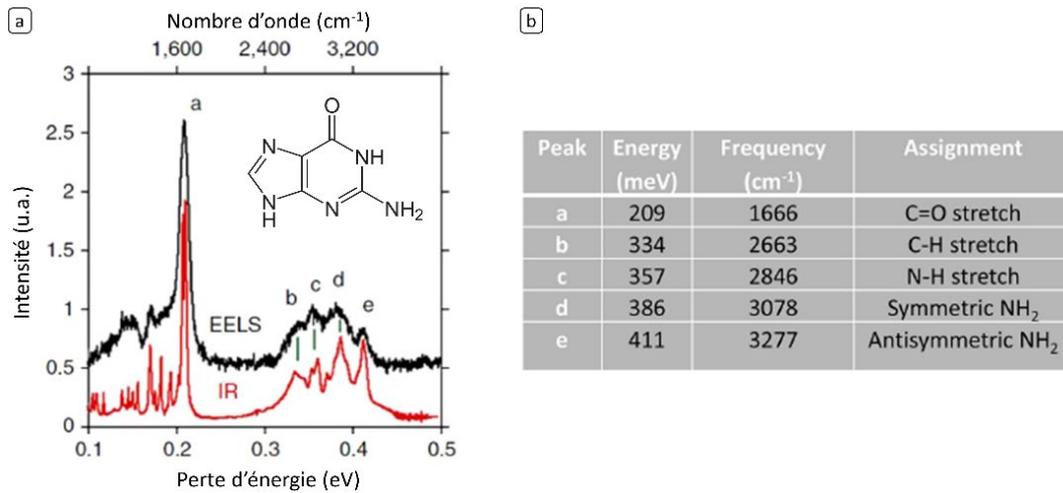


Figure 4.3 : Étude des modes vibrationnels de la guanine. (a) Comparaison entre une acquisition en Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) et une acquisition EELS. (b) Tableau récapitulatif l'ensemble des positions des modes vibrationnels présents dans la guanine. D'après Rez *et al.* (2016).

Cette convaincante corrélation entre spectroscopie EELS et spectroscopie photonique a donné l'idée aux cosmochimistes de s'approprier cette technique. Stroud *et al.* (2019) étudie les modes vibrationnels de grains pré-solaires, et s'intéresse notamment aux variations de la position de la bande à 10 μm (120 meV) attribuée au mode d'étirement des liaisons Si-O (Fig. 4.4a). Vollmer *et al.* (2019) propose une étude de la matière organique contenue dans la chondrite Renazzo (CR2) (Fig. 4.4b).

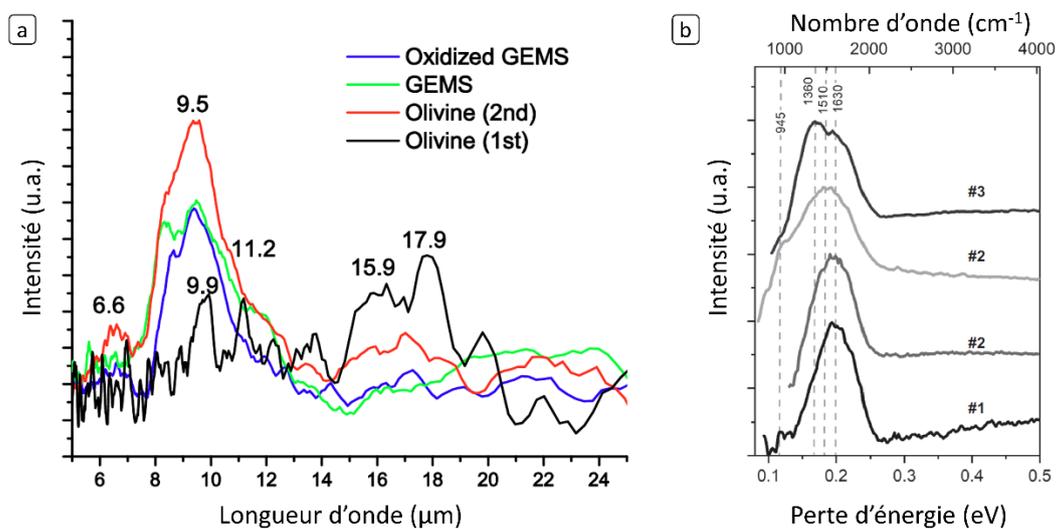


Figure 4.4 : Spectres des modes vibrationnels d'échantillons extraterrestres obtenus en EELS. (a) Évolution de la position de la bande à 10 μm (étirement Si-O) en fonction de la nature de l'échantillon, ici appliqués à des silicates pré-solaires par Stroud *et al.* (2019). (b) Évolution de la forme et de la position des modes vibrationnels de la matière organique de différents globules de la chondrite Renazzo (CR2), étude réalisée par Vollmer *et al.* (2019).

La microscopie électronique en transmission hautement corrigée en énergie est une technique de premier choix pour tenter d'isoler les contributions spectrales des zones ayant subi de l'altération spatiale dans le moyen infrarouge. Les hétérogénéités locales de matériaux souvent multi-phases à une échelle sub-micrométrique ne sont en effet pas accessibles par les techniques usuelles de spectroscopie photonique. Alors que les télescopes de nouvelle génération, symbolisés par le James Webb Space

Telescope, permettent de sonder la surface des petits corps du système solaire dans le moyen infrarouge, comprendre les implications des effets d'altération spatiale sur leur signature spectrale est essentiel afin d'améliorer la qualité des classifications d'astéroïdes, et par conséquent, notre compréhension de la formation et de l'évolution du système solaire.

4.2 Résumé de l'article

Cette étude propose d'utiliser un MET permettant d'accéder aux gammes spectrales de l'infrarouge et d'appliquer cette technique aux échantillons de Ryugu et à leurs couches fondues, attribuées à des effets d'altération spatiale. Alors que le chapitre précédent s'intéressait aux variations texturales et chimiques dans ces couches fondues, cette étude se concentre sur les implications de l'altération spatiale sur la signature spectrale de l'astéroïde Ryugu.

Entre 2.5 et 12 μm , le signal est dominé par le mode d'étirement des liaisons Si-O, et ce quel que soit la région analysée (matrice ou couches fondues). En revanche, la matrice préservée de l'altération présente des modes d'étirement qui sont propres à sa minéralogie riche en phyllosilicates et en matière organique. Ainsi les modes d'étirement des liaisons -OH et C-H observés dans la matrice hydratée de Ryugu sont totalement absents dans les régions fondues, en raison d'une perte totale des groupements hydroxyles ainsi que de la matière organique. Ce dégazage semble avoir favorisé la formation de vésicules, observés dans chacun des *melt layers* de Ryugu.

Ces couches fondues ont été observées à la surface d'environ 6 à 7 % des grains de la collection d'Hayabusa2, et pourraient recouvrir plusieurs pourcents de la surface de Ryugu. Alors que les méthodes d'analyse à distance d'astéroïdes ne permettent de sonder que les premiers micromètres de leur surface, ces couches fondues pourraient significativement modifier leur signature spectrale. Elles entraîneraient notamment une sous-estimation de la teneur en matière organique et en eau des astéroïdes, et pourraient être à l'origine de biais dans la classification des astéroïdes.

Cette étude fut réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS, Orsay, France), permettant de mettre à profit les performances de leur NION ChromaTEM dans le cadre des analyses des échantillons rapportés par la mission spatiale Hayabusa2.

4.3 Article publié dans *The Astrophysical Journal Letters (ApJL)*

Linking cause and effect: nanoscale vibrational spectroscopy of space weathering from asteroid Ryugu

Sylvain Laforet^{1*}, Corentin Le Guillou¹, Francisco de la Peña¹, Michael Walls², Luiz H. G. Tizei², Maya Marinova², Pierre Beck⁴, Van. T. H. Phan⁴, Damien Jacob¹, Bahae-eddine Mouloud¹, Daniel Hallatt^{1,5}, Mario Pelaez-Fernandez¹, Jean-Christophe Viennet¹, David Troadec⁶, Takaaki Noguchi⁷, Toru Matsumoto^{7,8}, Akira Miyake⁷, Hisayoshi Yurimoto⁹, Hugues Leroux¹

¹ Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207-UMET-Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France

³ Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, Université Artois, FR 2638-IMEC-Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

⁴ Université de Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, 38000 Grenoble, France

⁵ Department of Physics and Astronomy, University of Kent, Canterbury, Kent, CT2 7NH, UK

⁶ Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 – IEMN – Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

⁷ Division of Earth and Planetary Sciences, Kyoto University, Kitashirakawaiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

⁸ The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University, Kitashirakawaiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

⁹ Department of Earth and Planetary Sciences, Hokkaido University, Kita-10 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan.

*Corresponding author, email: Sylvain.Laforet@univ-lille.fr

DOI 10.3847/2041-8213/ad2b65

4.3.1 Abstract

Airless bodies are subjected to space weathering effects that modify the first few microns of their surface. Therefore, understanding their impact on the optical properties of asteroids is key to the interpretation of their color variability and infrared reflectance observations. The recent Hayabusa2 sample return mission to asteroid Ryugu offers the first opportunity to study these effects, in the case of the most abundant spectral type among the main-asteroid belt, C-type objects. This study employs vibrational electron energy-loss spectroscopy in the Transmission Electron Microscope to achieve the spatial resolution required to measure the distinct mid-infrared spectral signature of Ryugu's space weathered surface. The comparison with the spectrum of the pristine underlying matrix reveals the loss of structural -OH and C-rich components in the space weathered layers, providing direct experimental evidence that exposure to the space environment tends to mask the optical signatures of phyllosilicates and carbonaceous matter. Our findings should contribute to rectify potential underestimations of water and carbon content of C-type asteroids when studied through remote sensing with new generation telescopes.

4.3.2 Introduction

Our understanding of the origin and evolution of the asteroid belt relies on a combination of constraints on asteroids dynamics and compositions. As of today, for the vast majority of asteroids, the only constraints on composition available are reflected sunlight observations in the visible and infrared, that are at the core of asteroid taxonomic classification (Rivkin *et al.*, 2015, 2016; Thomas *et al.*, 2016; Mahlke *et al.*, 2022). However, only a few compounds or atoms have absorptions in the visible and near-infrared range, and the interpretation of reflectance spectra strongly relies on comparison to known extra-terrestrial asteroid samples. Another challenge resides in the fact that reflectance spectra only probe the very surface of the objects (typically a few to several tens of microns), and is therefore highly sensitive to the set of processes occurring at the surface of airless bodies, namely space weathering.

It has been clearly recognized now that solar-wind irradiation and high-velocity micrometeorite bombardments generate strong surface modifications, often hindering the identification of asteroid mineralogy by remote sensing (Hapke, 2001; Chapman, 2004; Pieters and Noble, 2016). So far, the effects of space weathering have been extensively investigated on two anhydrous airless bodies, the Moon and the S-type asteroid Itokawa (Keller and McKay, 1997; Pieters *et al.*, 2000; Noguchi *et al.*, 2011, 2014; Thompson *et al.*, 2014; Brunetto *et al.*, 2015; Pieters and Noble, 2016; Matsumoto, T. *et al.*, 2021). In both cases the space weathered product is a thin layer (~100 nm) of amorphous silicate containing metallic iron nanophases (npFe⁰). From an optical point of view, these phases modify the reflectance properties, such as band depth and position, albedo, and spectral slope (Pieters and Noble, 2016).

Recently, the sample return mission Hayabusa2, conducted by the Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), recently brought back to Earth 5.4 g from the surface of the carbonaceous (Cb-type) asteroid Ryugu. The porous, airless, hydrated and carbon-rich asteroid has likely reassembled from fragments of a previous parent body in the main asteroid belt (Watanabe *et al.*, 2019; Michel *et al.*, 2020; Ito *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022). Remote and laboratory measurements have revealed that Ryugu's surface exhibits extremely low reflectance and weak absorption features at 2.7 μm and 3.4 μm , attributed to a carbon-rich nature and the presence of secondary alteration phases (Kitazato *et al.*, 2019, 2021; Pilorget *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022). Pilorget *et al.* (2022) and Matsuoka *et al.* (2023) highlighted important differences between Hayabusa2's remote measurements (Kitazato *et al.*, 2019) and Ryugu laboratory spectra. In particular, the band depth of the 2.7 μm absorption, assigned to the hydroxyl group (-OH) in phyllosilicates, is twice lower in remote sensing spectra.

Ryugu's mineralogy consists of a phyllosilicate-rich matrix (serpentine and saponite) which represents about 70 vol% of the total mineralogy (T. Nakamura *et al.*, 2022), complemented with Fe-Ni-sulfides, magnetites, carbonates and phosphates. It is similar to that of Ivuna-like carbonaceous chondrites (Ito *et al.*, 2022; T. Nakamura *et al.*, 2022; Yada *et al.*, 2022; Yokoyama *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023), which are the most primitive chondrites and have a composition almost identical to that of the bulk Solar System (Lodders, 2003).

Noguchi *et al.* (2022, 2023) and Matsumoto *et al.* (2023) have observed unique features not previously observed in meteorites, including particular surface textures attributed to space weathering. They consist in a sub-micrometer sized assemblage of glassy silicates containing vesicles and nanosulfides that are draping the surface of typical phyllosilicate-rich Ryugu grains. Establishing a

connection between remote sensing data (obtained at the mm to km scale) to these nanometer-scale texture, requires characterization techniques capable of measuring the spectral signature of Ryugu's space weathered regions at sub-micrometer spatial resolution. Recently, new infrared techniques have been developed to overcome the diffraction limit, such as Nano-FTIR (Herman, 2013; Kebukawa *et al.*, 2019; Yesiltas, Glotch and Sava, 2021) or photothermal AFM-IR (Dartois *et al.*, 2023; Dazzi & Prater, 2017; Kebukawa *et al.*, 2019; Mathurin *et al.*, 2019, 2022; Phan *et al.*, 2022, 2023). Both techniques can reach 50 nm spatial resolution with $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ spectral resolution, but, unfortunately, the application of these techniques to Ryugu samples is difficult due to sample preparation issues. Indeed, isolating the signature of the space weathered layer from the unweathered matrix requires the extraction of a cross-section from fragment containing the melt layer. This can currently only be accomplished by Focused Ion Beam (FIB) techniques, which is at the time challenging to combine to for AFM-IR and Nano-FTIR measurements.

Fortunately, a new generation of monochromated Scanning Transmission Electron Microscopes (STEMs) can acquire electron energy-loss (EELS) spectra with an energy resolution greater than 4.8 meV (40 cm^{-1}) energy resolution, enabling vibrational spectroscopy at nanometric spatial resolution (Krivanek *et al.*, 2014; Jokisaari *et al.*, 2018; Hage *et al.*, 2020; Colliex, 2022). So far, vibrational STEM-EELS has barely been used to study extra-terrestrial materials (Stroud *et al.*, 2019; Vollmer *et al.*, 2019). In addition, this technique has the advantage that multiple other analysis can be performed by the same instrument, such as imaging, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS), scanning electron diffraction, cathodoluminescence and conventional EELS.

In this context, we report the nanoscale analysis of space weathered Ryugu grains. Using vibrational-EELS, we separate the MIR (2.5 to 12 μm) spectral signature of Ryugu space weathered layers from the unweathered underlying matrix. By comparing vibrational-EELS with millimetric grain FTIR spectra in the MIR, we unveil the effects of space weathering's alteration on the optical properties of a hydrated C-type asteroid.

4.3.3 Materials and Methods

Ryugu grains first look. JAXA allocated samples of their Hayabusa2 space mission to the University of Lille (France). Both small grains (typically $\sim 50 \mu\text{m}$ diameter) and thin TEM sections were received and analysed. The Ryugu grains were collected in chamber C of Hayabusa2 spacecraft, during the second touch-down sampling (Tsuda *et al.*, 2020). They were disposed and glued on an Au plate with epoxy resin (C0105-034). Space weathered grains, characterized by smooth and/or vesiculated surfaces, were identified using a JEOL JSM-7800F LV SEM, operating at 4 kV.

FIB preparation performed in Lille (IEMN), France. Thin foils sections were extracted from grains of the plate C0105-034 by Focused Ion Beam (FIB). The preparation was performed using a dual-beam Thermo-Fisher Strata DB235. The electron beam source is a field emission gun (FEG), and the ion source is a liquid/metal gallium. Before the thin foil extraction, the chosen areas were covered with a Pt-C layer for protection. The first part of the extraction process was performed with a 10 nA probe current at 15 kV. The final thinning process was done with a 50 pA probe current at 5 kV in order to minimize redeposition, amorphisation and to obtain a homogeneous thickness of the final FIB sections. FIB sections of phyllosilicate reference sample were extracted from SARM (Serpentine UB-N) and from Clay Minerals Society (Saponite SapCa-2).

FIB section from Orgueil CI chondrite was extracted from a millimetric grain using the same preparation protocol.

FIB preparation performed in Kyoto, Japan. The FIB section received from JAXA, A0058-C2001-02 (collection chamber A)(Tsuda *et al.*, 2020), was prepared at the Kyoto University as follows. First, grain A0058's surface morphology was observed using a JEOL JSM-7001F FE-SEM, with a 15 pA current and a 2 kV acceleration voltage. A0058-C2001-02 FIB section was prepared using a Thermo Fisher Helios G3 CX FIB-SEM. Selected area was cut out with a 30 kV Ga⁺ ion beam. Before the extraction, the targeted surface was Pt-C coated by a 2 kV electron beam. Then, Pt-C was deposited on the target areas with 30 kV Ga⁺ ion beams. The section mounted on the TEM grid was thinned to a thickness of ~150 nm using 16 or 30 kV Ga⁺ ion beams. The damaged layers were removed using a 2 kV Ga⁺ ion beam(Noguchi *et al.*, 2022).

Orgueil IOM thin sample preparation. Orgueil IOM thin sample were prepared for TEM analyses. First, the IOM was extracted by demineralization using HCl and HF acid to remove silicates, carbonates, sulphates and other minerals.

Vibrational-EELS microscope working conditions. Vibrational-EELS acquisitions were conducted on an aberration corrected and monochromated NION Chromatem STEM, located at the Laboratoire de Physique des Solides in Orsay. In order to minimize beam damage, the Chromatem microscope was operating at 100 kV. Spectrum images were acquired with a 15 mrad convergence semi-angle, a low beam current (<10 pA) and dwell-time of 10 ms. The spectra were recorded at an energy dispersion of 2.7 meV/channel and the signal was collected by the Merlin direct electron detector Medipix3. These microscope settings allowed to reach Full Width at Half Maximum (FWHM) of about 15 meV (ie.120 cm⁻¹ spectral resolution). Ryugu data were acquired in a cryogenic sample holder at liquid nitrogen temperature, while other acquisitions were obtained at room temperature (RT). The scanned areas are about 500x500 nm² large, and the resulting signal was summed to increase the signal to noise ratio. For each RT acquisition, several frames of the same area were collected, aligned and summed. The Zero-Loss-Peak (ZLP) contribution has been removed by fitting a Log-Polynomial function to the data (*Supplementary Information - Fig S1*).

STEM-HAADF and STEM-EDXS microscope working conditions. Transmission Electron Microscopy were performed on a FEI TITAN Themis 300 STEM located at the Michel-Eugène Chevreul Institute, University of Lille. The STEM is equipped with a high brightness Schottky FEG and a monochromator. High-angle annular dark field (HAADF) imaging was acquired using a 300 kV electron beam, a convergence semi-angle of 18 mrad, and a 80 pA probe current. For the STEM-EDXS mapping, a Thermo-Fisher super-X windowless four quadrant silicon drift detection (SDD) was used, at 300 kV, with a 10 mrad convergence semi angle and a probe current ranging from 250 to 400 pA. To minimize electron beam damage on the samples, short dwell-time per pixel were maintained (2 to 8 μs per pixel). Quantification of the EDXS data was conducted by applying the absorption correction and using k-factors for major elements (O, Fe, Mg, Al, S, Ca and K), experimentally determined with mineral standards.

Scanning transmission X-rays microscopy (STXM) at the Fe L_{2,3} edge. STXM data were collected at the SOLEIL synchrotron using the Scanning Transmission X-Ray Microscope of the HERMES beamline (Belkhou *et al.*, 2015). Energy calibration was done using an internal hematite standard.

STXM data were extracted from image stacks collected at energy increments of 0.15 eV over the Iron $L_{2,3}$ edge energy range (703-715 eV). Pixel size is $\sim 30 \times 30$ nm² and the dwell-time was set at 1 ms/pixel to prevent irradiation damage (Wang *et al.*, 2009). Alignment of stacks images, extraction of STXM spectra and valency quantification were performed using the open-source python software package HyperSpy (de la Pena *et al.*, 2017). Quantification of the iron valency was performed based on the protocol and calibration established by Le Guillou *et al.* (2015), following the work of Bourdelle *et al.* (2013). At each pixel of the hyperspectral dataset, a background (680-700 eV) and a double arctangent function are fitted and subtracted to consider the iron content. The spectra are then integrated over ranges specific to the Fe²⁺ and Fe³⁺ absorption energies. These integrated values are then derived into valency values using the standard-based calibration. As a result, quantified valency maps are produced, and averaged spectra can be displayed.

Micro-FTIR spectroscopy. The IR spectra of bulk Ryugu and Orgueil as well as Orgueil IOM were measured with a Bruker Hyperion 3000 infrared microscope. Spectra were measured in transmission and obtained by putting the diamond window in a custom-made environmental chamber, that enables to expose the sample to secondary vacuum, and elevated temperature if needed (up to 100°C) as described in previous studies (Phan *et al.*, 2022).

Data processing. The electron and X-ray microscopy data were processed using the open source software python package HyperSpy (de la Pena *et al.*, 2017).

Data availability. Both vibrational-EELS raw and processed data are available. They are accompanied by a Jupyter Notebook describing the data processing presented in *Supplementary Information (Fig. A)* (available here: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8413674>)

4.3.4 Results

Ryugu grains surface analyses by Scanning Electron Microscopy

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations of Ryugu grains surfaces generally show a rough aspect, due to the presence of phyllosilicates (Fig. 4.5a). However, a small fraction of the Hayabusa2 sample collection, around 6 to 7% displays textures attributed to space weathering effects (Noguchi *et al.*, 2022). It includes thin smooth surfaces, that have been interpreted as the result of solar wind irradiation, and melt silicate layers, containing vesicles (Fig. 4.5b). The latter morphology resembles to melt deposits generated by micrometeorites impacts (Noguchi *et al.*, 2022). These space weathering features are observed for the first time on hydrated asteroid samples.

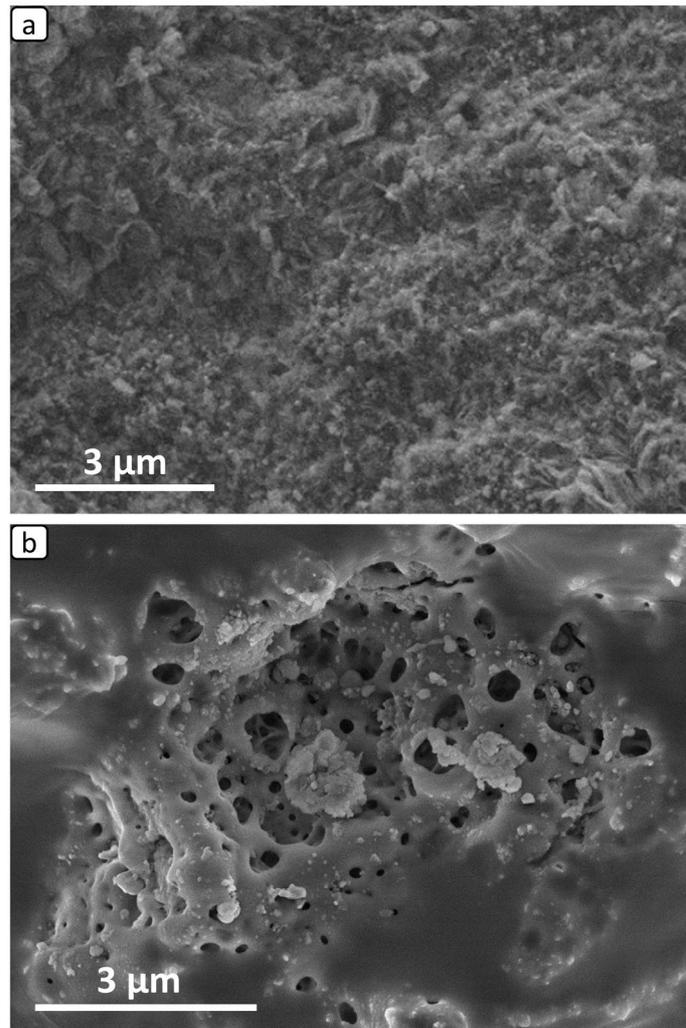


Fig. 4.5: (a) SEM-secondary electrons image of an unweathered Ryugu grain showing a rough surface texture (sample C0105-034-010a); (b) vesiculated surface (melt layer) of space weathered grains (C0105-034-001d).

Cross section imaging of space weathered grains by STEM

Thin sections containing melt layers were extracted using FIB. STEM-High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF) imaging of space weathered grains allow determining the melt layer thickness, which can reach few microns (up to 3 μm). The interface between this layer and the unweathered underlying matrix is sharp and contains a high density of vesicles (Fig. 4.6a). These layers also contain numerous rounded nanosulfides, ranging in size from a few tens to a few hundred nanometers. STEM-EDXS analysis reveals that the composition of the silicate in the space weathered layers resembles that of the underlying matrix (Fig. 4.6d), but is depleted in carbon (Fig. 4.6c), and shows a slight enrichment in Fe, as well as a Si depletion (Fig. 4.6d). STXM Fe oxidation was determined for both the phyllosilicate-rich matrix and the melt layer. This analysis revealed that while a lot of Fe^{3+} is initially present in the phyllosilicate-rich matrix ($\sim 50\text{-}75\% \text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{\text{tot}}$), iron atoms are reduced to Fe^{2+} in the melt layers (*Supplementary Information – Fig. S2*).

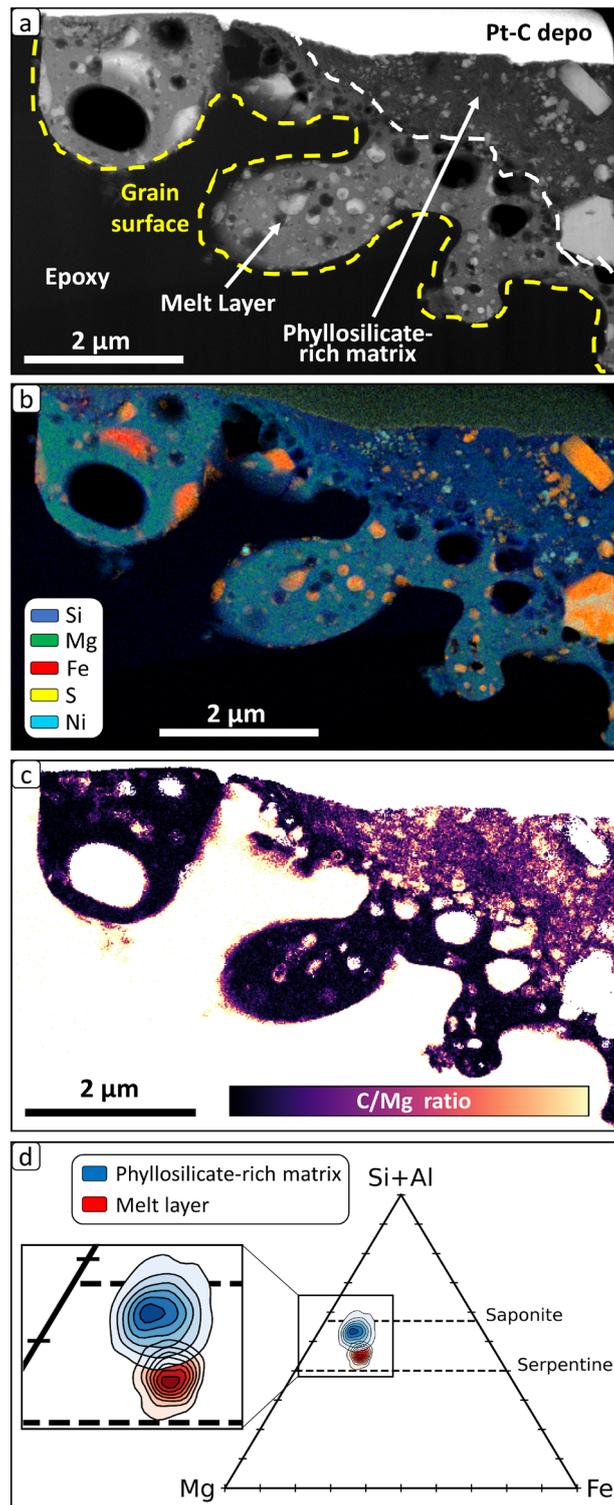


Fig. 4.6: FIB cross-section of a Ryugu grain surface (A0058-C2001-02). (a) STEM-HAADF image showing a surface covered by glassy globules containing vesicles and rounded Fe-Ni-sulfides. The interface with the pristine phyllosilicate basement is highlighted by a dashed white line (modified after Noguchi et al., 2022), (b) STEM-EDXS X-Ray lines intensity colormap of the sample, allowing the identification of the Si, Mg, Fe, S and Ni rich phases, (c) qualitative evolution of the C/Mg ratio, based on the STEM-EDXS X-Ray lines intensities, illustrating the low level of C in the glassy layer, (d) (Si+Al)-Mg-Fe ternary diagram of quantified STEM-EDXS silicate material data, where the A0058-C2001-02 melt layer is isolated from the unweathered phyllosilicate-rich matrix (pixel size = 17 nm).

Ryugu space weathered surface spectral signature in the MIR

Our vibrational-EELS dataset covers the MIR region ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, $2.5\text{-}12\text{ }\mu\text{m}$), i.e. the 80 to 500 meV energy range (Fig. 4.7a). Spectra from CI chondrite Orgueil and reference phyllosilicates samples (saponite and serpentine) all show the dominant Si-O stretching mode at $\sim 130\text{ meV}$ (i.e. 1000 cm^{-1} , $10\text{ }\mu\text{m}$) (Fig. 3a). Compared with FTIR spectra, this peak is broadened and slightly shifted to lower wavelengths. This shift is constant within our dataset and may be an artefact resulting from the background subtraction. Ryugu vibrational-EELS spectra measured in the space weathered layer and in the matrix both exhibit the dominant Si-O peak, but at distinct positions. In the melt layer, this mode is present at lower energy-loss (126 meV or $9.84\text{ }\mu\text{m}$) compared all other vibrational-EELS spectra (130 meV or $9.54\text{ }\mu\text{m}$).

The Mg-OH stretching mode at 457 meV (i.e. 3690 cm^{-1} , $2.71\text{ }\mu\text{m}$) is observed in all phyllosilicate-bearing samples (Fig. 4.7b) and is only barely visible in saponite. This discrepancy might be attributed to a lower number of hydroxyl groups per formula unit compared to serpentine. Remarkably, the feature is totally absent in Ryugu melt layer, whereas it is clearly visible in the adjacent underlying matrix, albeit slightly shifted to lower energy-losses when compared to Orgueil and reference phyllosilicate samples.

FTIR and EELS spectra of Insoluble Organic Matter (IOM) from Orgueil display a broad feature between 150 and 215 meV (i.e. $1250\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, $5.8\text{-}8\text{ }\mu\text{m}$) corresponding to C=O, C=C stretching and CH₂ bending modes. At around 365 meV (i.e. 2950 cm^{-1} , $3.4\text{ }\mu\text{m}$), the C-H_n stretching modes are also present. Ryugu's melt layer spectrum does not show contributions from organics, in agreement with the absence of carbon observed by STEM-EDXS (Fig. 4.6c). In Ryugu matrix spectra, a contribution from the vibrational mode of CO₂ molecules is visible at $\sim 290\text{ meV}$ (i.e. 2350 cm^{-1} , $4.25\text{ }\mu\text{m}$), which could potentially arise from electron beam damage of the C-rich materials initially present in the matrix.

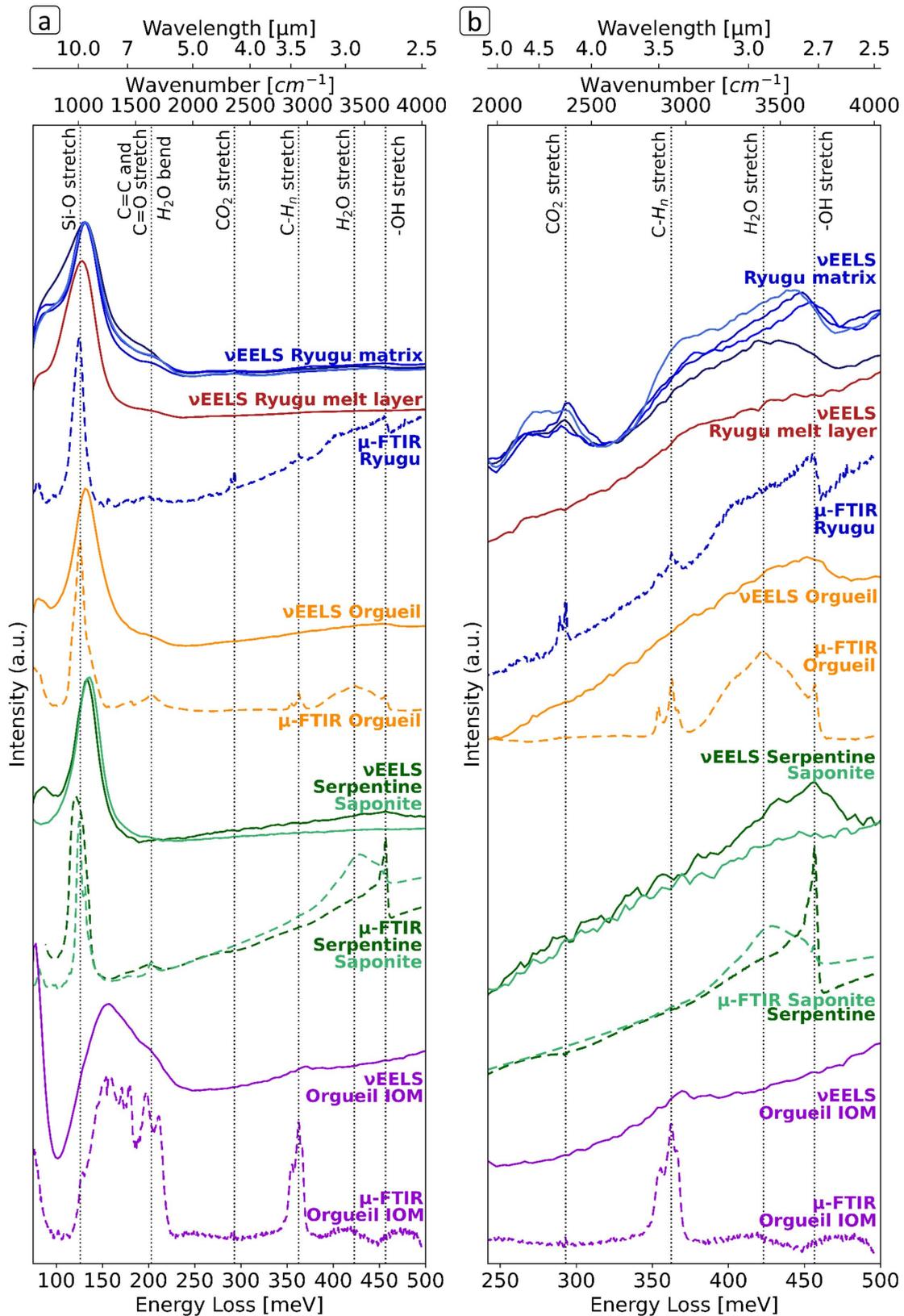


Fig. 4.7: Vibrational-EELS spectra of Ryugu space weathered (A0058-C2001-02) and unweathered samples (darkest blue line: A0058-C2001-02, other blue lines: C0105-034-010b01), compared with μ -FTIR data from Ryugu (A0104), analogues (Orgueil matrix and IOM) and phyllosilicate reference samples (serpentine and saponite): (a) 80-500 meV range (ie. 600-4000 cm^{-1}) and (b) 240-500 meV range (ie. 2000-4000 cm^{-1}).

4.3.5 Discussion

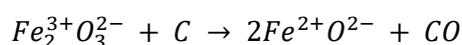
Space weathering features in Ryugu

Following Noguchi *et al.* (2022, 2023), our results show that space weathering features on Ryugu samples consist of an amorphous silicate layer with a thickness extending up to few microns. Its morphology suggests a deposition of a micrometric melted silicate droplet on the asteroid surface (Fig. 4.5b). These layers contain numerous nanometer size vesicles, indicating degassing of the hot material (Fig. 4.5b, 4.6). Simulated micro-cratering experiments on aqueously altered carbonaceous chondrites and reference phyllosilicates using nanosecond and femtosecond pulsed lasers (Thompson *et al.*, 2020; Hallatt *et al.*, 2022) described the formation of identical vesiculated structures, trapped within a melted layer of silicate material. Additionally, the melt layers contain numerous rounded nanosulfides (Fig. 4.6) finely dispersed in the silicate glass and even sometimes concentrated at the interface with the phyllosilicate matrix, hinting to the possibility of locally reaching temperatures above 1200°C, the melting point of iron sulfides (Hsieh *et al.*, 1982). This scenario led to the formation of a silicate-sulfides emulsion. The presence of nanosulfides, vesicles and the glassy nature of the silicate, suggest that the melt cooled rapidly after the impact, likely within a nanosecond (Kissel and Krueger, 1987), preventing the coalescence and growth of sulfides and vesicles.

Spectral signature of space weathering features in Ryugu

Thanks to vibrational-EELS, we are able for the first time to document at the nanoscale the MIR spectral signature modifications due to this high temperature event. The present results reveal the loss of structural -OH groups and organic matter in the space weathered layers (Fig. 4.7). In addition, the shift of the Si-O stretching band to higher wavelengths observed in space weathered layers spectrally strengthen the interpretation of a high temperature event, as this peak is sensitive to the composition and thermal history of the silicate (Beck *et al.*, 2014). Brunetto *et al.* (2020) highlighted similar shifts to higher wavelengths after experimentally irradiating Ryugu analogues.

STXM results show that the Fe³⁺ present in the unweathered phyllosilicate-rich matrix changes to Fe²⁺ in the melted silicate layer (Noguchi *et al.*, 2022). Since STEM-EDXS and vibrational-EELS analyses reveal a substantial loss of organics in the melt layer, we can infer that the initial carbon present in Ryugu's matrix may have acted as a reducing agent during the high temperature event. This is likely to have caused the degassing of carbon monoxide following the reaction:



Link with remote observations

Being able to combine textural and spectral observation allows for interpreting the asteroidal surface properties at larger scales. We showed here that space-weathering processes can lead to the dehydroxylation and dehydration of the very surface of grains exposed to the space environment. The direct consequence is that the surface of phyllosilicate-dominated asteroids, may appear “dry” based on infrared observation in the 3 μm region. The fraction of hydrated asteroids derived from telescopic observations may therefore be taken as a minimum. Similarly, the presence of visible optical signature of hydration at 0.7, 0.9 and 1.1 μm observed on CM-chondrites and a significant fraction of C-type asteroids, may also be impacted by the reduction of Fe³⁺ into Fe²⁺ in the space weathered layers. Lastly, the presence of organic compounds of C-type asteroids can be searched for with 3.4-3.5 μm C-H modes, but they remain undetected on these objects with the exception of 1-Ceres (De Sanctis *et al.*, 2015). Whereas they are detected in the reflectance spectra of meteorites, the general lack of organic absorption

mode observed among C-type asteroids can be explained by the reduction and loss of organic carbon in the space weathered layer.

4.3.6 Conclusions

Our work has shown that the two main absorption signatures used to search for primitive asteroids, i.e. hydration and organics, might be easily masked by space weathering. This could be taken by the community to develop other diagnostic tools, such as higher wavelength spectroscopy, which have deeper penetration depth and could thus be able to probe the material beneath the melted surfaces of asteroids. These unique observations allowed by sample returned mission and a remote vs laboratory comparison pave the way to interpret other spectral datasets acquired on asteroid populations.

The on-going development of vibrational-EELS, used here for the first time for space weathering investigations, combined with nanostructural (STEM-HAADF) and chemical (STEM-EDXS) analysis techniques will soon give the opportunity to further study the spectral influence of space weathering effects on other C-type asteroid samples, with NASA's OSIRIS-REX sample return mission from asteroid Bennu. As the new generation of telescopes, such as the promising James Webb Space Telescope, are now able to probe the small airless bodies of the Solar System in the infrared (Rivkin *et al.*, 2016; Thomas *et al.*, 2016), improving our knowledge about space weathering effects in this spectral range is fundamental to correctly classify asteroids.

Supplementary Information

S1 – Vibrational STEM-EELS Data Processing. Remove the contribution of the ZLP in an EELS spectrum is non-trivial as no mathematic model describe the phenomenon with an extreme precision. To approximate the ZLP tail contribution, we used *HyperSpy* (de la Pena *et al.*, 2017) to fit of a Log-Polynomial function to the non-binned data (a).

$$f(x) = A * e^{b * \log|x - x_0|}$$

A, b and x_0 parameters were set free. The fitting ranges were chosen to avoid the contribution of peaks from the data during the fit (b).

- For silicate-rich samples, the fit was performed on the ranges: [70–80] and [230–1000] meV.
- For C-rich samples, the fit was performed on the ranges: [70–100] and [500–1000] meV.

After the fit (c), the model intensity is subtracted to the data, in order to remove the ZLP contribution (d). The fit is performed pixel per pixel on the data. The data is binned after the ZLP-correction. The processing final objective is to obtain qualitatively comparable data.

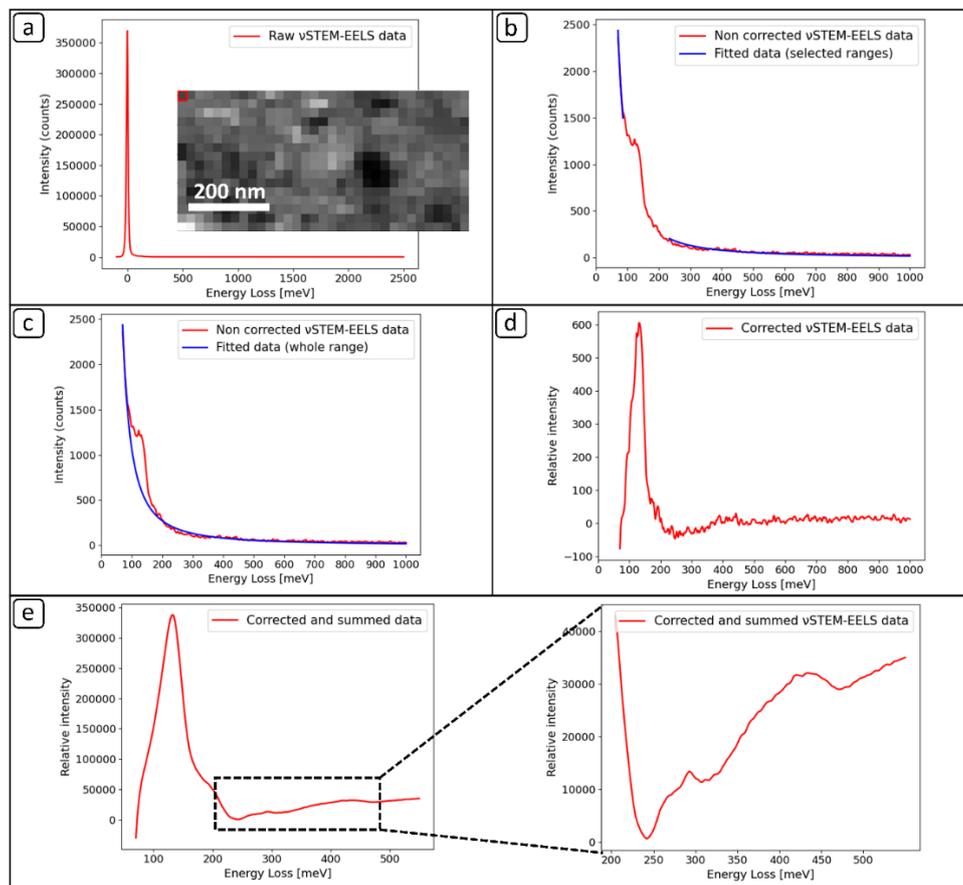


Fig. S1: ZLP correction data processing details: (a) Examples of a vibrational-EELS Spectrum-Image (pixel [0,0]) from a Ryugu phyllosilicate-rich matrix data (sample A0058-C2001-02), (b) fit performed pixel per pixel on the range [70-80] and [230-1000] meV, (c) the whole model after the fit and (d) the final signal after subtracting the fitted model to the data. (e) the signal is summed to enhance the signal to noise ratio.

Data and processing routine available here: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8413674>

S2 - STXM – Ryugu's Fe-oxidation state study

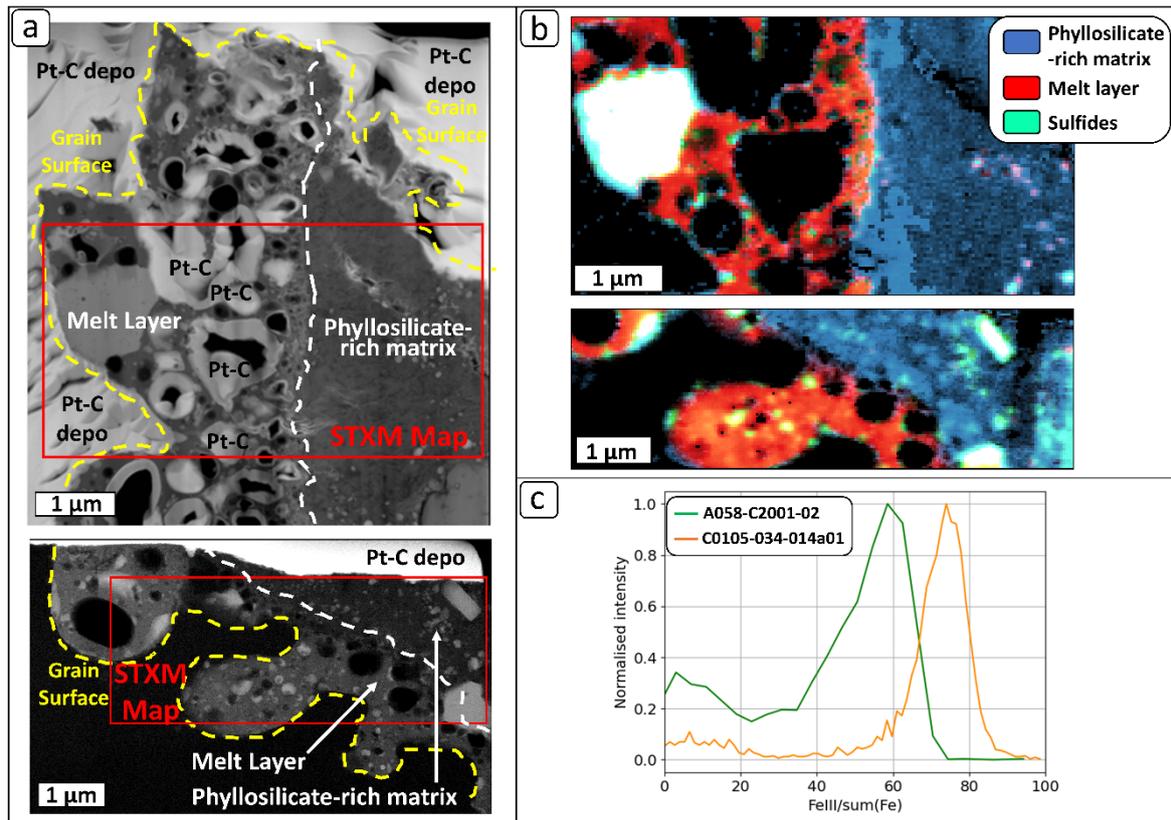


Fig. S2: STXM studies of the Fe-oxidation state: (a) STEM-HAADF image of the FIB sections analysed, showing a large space weathered (melt layer) areas (C0105-034-014a01 and A0058-C2001-02), Pt-C deposition was performed inside the vesicles of C0105-034-014a01 for FIB thinning purposes. (b) STXM maps showing the spatial repartition of different Fe-oxidation states. (c) Histogram of the Fe³⁺ distribution in both FIB sections, showing a heterogeneity of the phyllosilicate-rich matrix Fe oxidation state.

S3 - Vibrational-EELS and FTIR spectra comparison

In order to be able to directly compare the FTIR and EELS data that have different spectral resolutions, the FTIR spectrum was broadened using a Gaussian filter. It results in spectra that resembles the vibrational-EELS spectra position and shape (Fig. S3). The -OH stretching band, initially found at 2.71 μm (ie. 457 meV) in the FTIR data, shifts to higher wavelengths when broadened, adopting a similar position than in EELS (ie. 450 meV or 2.76 μm). This shift results from the convolution of the different modes present in this spectral region such as the C-H_n and H₂O stretching modes. The Si-O stretching band (10 μm) of the broadened FTIR spectrum, however, remains shifted and thinner than the EELS ones.

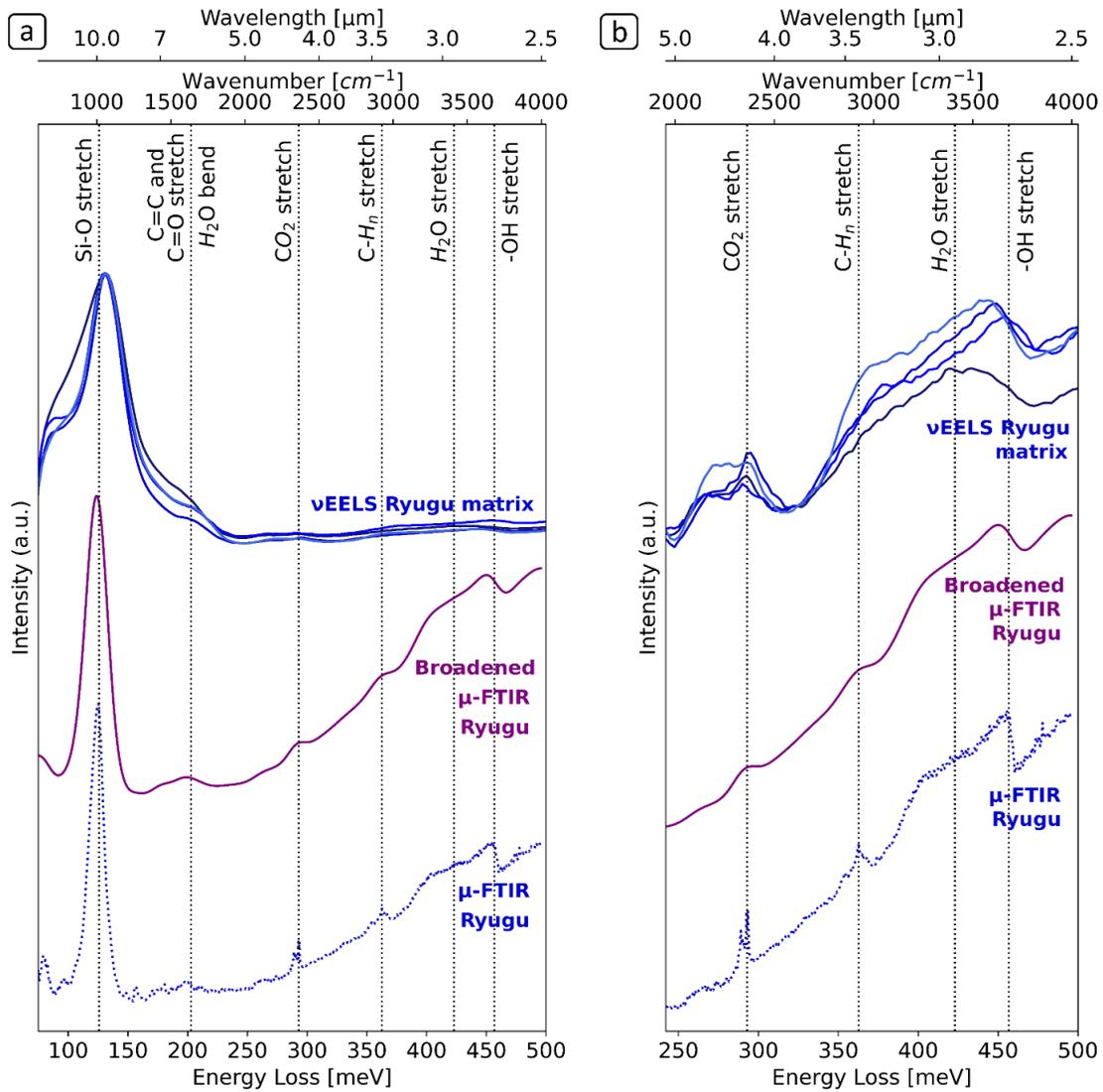


Fig. S3: vibrational-EELS spectra of Ryugu phyllosilicate-rich matrix compared with FTIR data, and broadened FTIR data. Broadening is performed using a Gaussian filter to match the EELS spectral resolution (i.e. 15 meV). (a) 80-500 meV range (ie. 600-4000 cm^{-1}) and (b) 240-500 meV range (ie. 2000-4000 cm^{-1}).

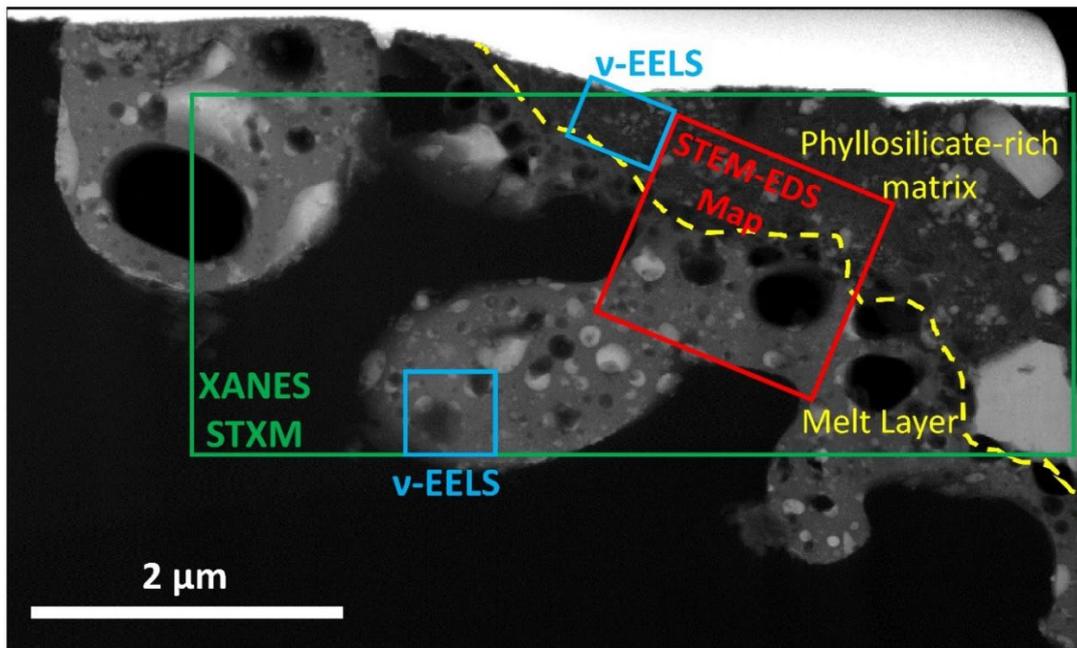
S4 - Sample A0058-C2001-02 supplementary information.

Fig. S4: STEM-HAADF Image of FIB Section A0058-C2001-02 (modified after Noguchi et al., 2022). Localisation of the different experimental techniques and acquisitions conducted on the sample.

Phyllosilicates lying just below the melt layer interface (*Fig. S4*) show a less intense stretching -OH feature (*Fig. 4.7b* – darkest blue line). It may result from the electron delocalization effects that detect the surrounding dehydroxylated melt layer. Depending on the wavelength, this signal delocalization is known to range between a few tens of nm to a hundred nm.

4.4 Conclusions du chapitre

La nouvelle génération de microscopes électroniques en transmission, notamment représentée par le ChromaTEM du Laboratoire de Physique des Solides, permet à présent de réaliser des analyses de spectroscopie vibrationnelle à l'échelle du nanomètre. Appliquée ici aux échantillons de Ryugu ayant vécu des épisodes d'altération spatiale, cette technique nous a permis d'en extraire les signatures spectrales dans l'infrarouge-moyen, jusqu'alors inatteignables du fait de leur taille sub-micrométrique. Les résultats de cette étude mettent en lumière la perte de la matière organique ainsi que la déshydroxylation totale des couches fondues, engendrant un fort contraste avec la matière hautement hydratée et carbonée de la minéralogie de l'astéroïde. De telles couches fondues, représentant plusieurs pourcents de la surface de l'astéroïde, pourraient contribuer significativement à sa signature spectrale par réflectance, entraînant de ce fait une sous-estimation de sa teneur en matière organique et en eau lorsque sondé par des méthodes de télédétections dans l'infrarouge. Cette altération spatiale des astéroïdes carbonés pourrait donc entraîner un biais dans le dénombrement de ces derniers dans le système solaire.

Cette étude menée à l'échelle du nanomètre en microscopie électronique, bien qu'ayant permis l'extraction de la signature spectrale des couches fondues de Ryugu, présente une limite, celui de l'endommagement électronique de l'échantillon. L'article présenté précédemment discute de la présence d'un mode vibrationnel inattendu, celui de la molécule de dioxyde de carbone à 290 meV (i.e. 4.25 μm). Cette dernière, gazeuse dans les conditions de température et de pression de la colonne du MET, pourrait provenir de l'endommagement de la matière organique de la matrice de Ryugu lors de son exposition au faisceau électronique. Ainsi, dans le but d'obtenir des résultats s'approchant le plus de la réalité d'un échantillon donné, il est indispensable d'appréhender les phénomènes qui régissent son endommagement électronique, ce que propose de faire le chapitre suivant.

Chapitre 5 :

L'endommagement électronique d'échantillons organiques en STEM-EELS

5. L'endommagement électronique d'échantillons organiques en STEM-EELS

Les électrons de hautes énergies permettent d'atteindre une excellente résolution spatiale, mais présentent un inconvénient majeur, celui de l'endommagement électronique. L'analyse avancée des échantillons de Ryugu, et plus particulièrement celle de la matière organique et des phyllosilicates, passe par une compréhension de ces phénomènes d'endommagement. *In fine*, ce travail de caractérisation de l'endommagement électronique par spectroscopie EELS, réalisé ici sur des échantillons de polymères de référence, permettra de proposer des conditions opératoires optimales pour les futures analyses des échantillons de Ryugu et Bennu.

5.1 Introduction au chapitre

5.1.1 Les phénomènes d'endommagement sous le faisceau électronique

L'observation au microscope électronique d'échantillons sensibles au faisceau peut entraîner des endommagements irréversibles de ces derniers. Les principaux effets d'endommagement sont les déplacements d'atomes, accompagnés par la rupture de liaisons chimiques. S'en suivent des effets secondaires : l'échantillon perd de la masse et s'affine, se tord, s'échauffe et s'amorphise. De plus, si le vide de la chambre est de mauvaise qualité, ou si la surface de l'échantillon est contaminée, le faisceau électronique peut initier des réactions chimiques avec l'environnement ce qui favorise l'endommagement (Egerton, 2019; Valencia *et al.*, 2022). L'ensemble des symptômes décrits ici sont le fruit de différents mécanismes d'endommagement.

5.1.1.1 Le déplacement atomique (knock-on)

Une petite fraction des électrons incidents passe assez proche d'un noyau atomique pour être déviée avec de larges angles et perd une grande quantité d'énergie. Un déplacement atomique a lieu lorsque cette énergie est supérieure à l'énergie de déplacement d'un atome donné. L'endommagement "knock-on" peut donc être minimisé en diminuant la tension d'accélération du microscope. Typiquement, une tension d'accélération de 60 kV permettra d'éviter le *knock-on* des atomes de carbone, mais pas ceux de l'hydrogène.

5.1.1.2 L'endommagement d'ionisation et la radiolyse

La radiolyse est la conséquence d'une interaction inélastique entre le faisceau incident et les nuages électroniques. Les électrons subissent une perte d'énergie de quelques eV (pour l'excitation des électrons de valence) ou de quelques dizaines ou centaines d'eV (pour l'ionisation des électrons de cœur). Au sein d'échantillons conducteurs, ce transfert d'énergie laisse une place vacante dans les bandes de conduction d'un atome, qui sera rapidement remplie par un des nombreux électrons présents dans le système. L'échantillon ne subira pas d'endommagement d'ionisation.

En revanche, dans le cas d'un échantillon isolant, comme les silicates et la matière organique présents dans Ryugu, ces vacances dans les couches de valence ne sont pas comblées. Il en résulte une rupture irréversible des liaisons chimiques et donc un changement de la structure moléculaire de l'échantillon. La radiolyse entraîne aussi des recombinaisons. Les liaisons rompues produisent des

radicaux susceptibles de former de nouvelles liaisons. Ces effets et leurs cinétiques sont fondamentaux. Ils peuvent donner lieu par exemple à la réticulation des composés organiques. À titre d'exemple, les liaisons C-H sont connues pour être facilement rompues par radiolyse et ainsi favoriser la diffusion de l'atome d'hydrogène arraché. Les liaisons C-C sont quant à elles plus résistantes à la radiolyse que les C-H (Gejvall and Löfroth, 1975; Egerton, 2019). Les composés aromatiques sont moins sensibles à la radiolyse grâce à la stabilisation par résonance de leur cycle aromatique (S'ari *et al.*, 2018).

En plus de la radiolyse primaire, la génération d'électrons secondaires peut également entraîner des effets de radiolyse « secondaire », dont l'importance pour l'endommagement est significative. Ils peuvent être responsables de 80% de l'endommagement dans certains échantillons organiques (Wu and Neureuther, 2001).

5.1.1.3 Les effets de charge électrostatique

Au sein d'un échantillon isolant, les électrons secondaires formés durant les interactions electron-matière s'échappent de sa surface. Il en résulte un effet de charge positif au sein de ce dernier, causant un mouvement induit par le faisceau électronique, détériorant la qualité du signal perçu.

5.1.2 Les signatures des effets d'endommagement électroniques en spectroscopie EELS

L'endommagement sous faisceau électronique contraint la qualité d'une mesure et l'on cherche donc à connaître la dose maximale d'électrons à laquelle un échantillon peut être exposé avant un changement sensible de sa structure chimique. La spectroscopie EELS est un outil clé pour étudier cet endommagement en raison de la variété des informations qu'il est possible de collecter lors d'interactions électron-matière.

5.1.2.1 La région de faibles pertes d'énergie, 1-50 eV (Low-Loss)

La région des faibles pertes d'énergie est plus facilement mesurable car le rapport signal sur bruit est élevé même avec une faible dose d'électrons, en raison de la section efficace élevée des interactions plasmoniques, c.à.d. de l'excitation collective des électrons de valence. L'endommagement peut entraîner des changements dans la position du pic de résonance des plasmons de volume, centré entre 20 et 30 eV (Fig. 5.1) (Brydson, 2001). De plus, les électrons impliqués dans des liaisons π vont présenter des contributions entre 3 et 10 eV attribuées à des transitions inter et intra-bandes π - π^* (Fig. 5.2) (Schattschneider and Pongratz, 1990; Rocca, 1995; Garvie *et al.*, 1998; Raether, 2006).

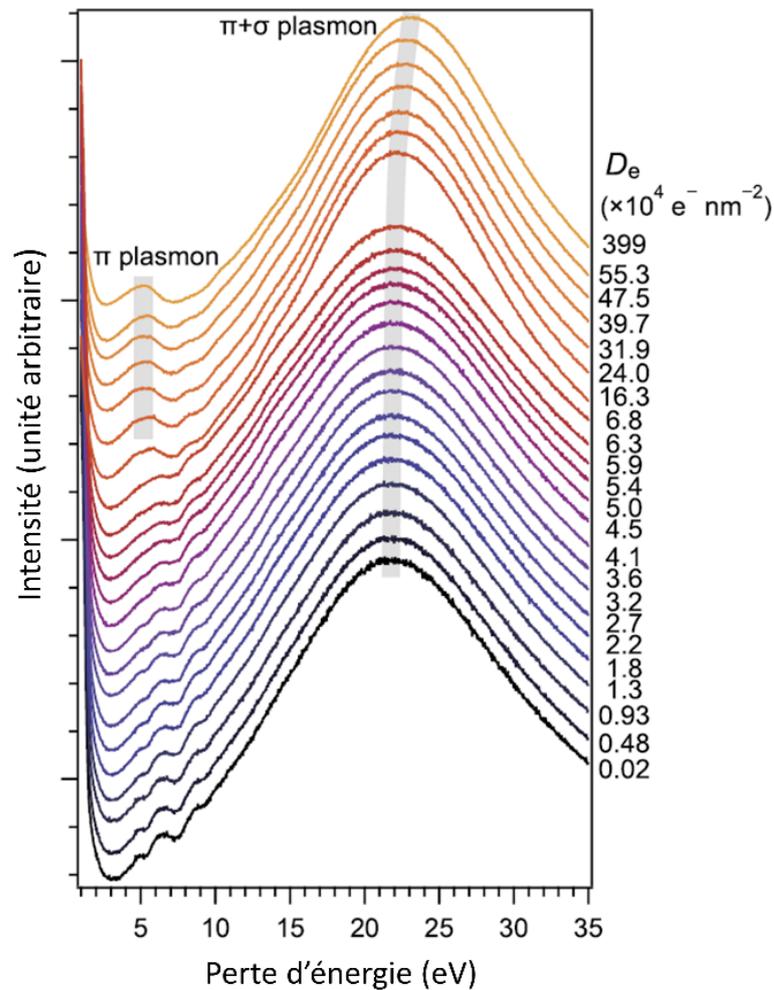


Figure 5.1 : Évolution du signal low-loss d'un échantillon d'époxy en fonction de la dose appliquée. Les électrons sont accélérés avec une tension de 300 kV et le faisceau en mode parallèle illumine une surface de 216 nm de diamètre. D'après Kikkawa *et al.* (2023).

L'évolution de la signature plasmonique de l'époxy autour des transitions intra-bandes montre une perte progressive de la structure fine du signal, pour former une large bosse à ~ 6 eV, tandis que pic des plasmons $\sigma+\pi$ passe de 22.0 à 23.1 eV. D'un point de vue moléculaire, ce changement est attribué aux scissions successives des liaisons σ . Ces dernières sont plus fragiles que les π car moins capable de distribuer les charges électroniques par délocalisation. Cela induit des changements dans l'agencement moléculaire et favorise donc des mécanismes de recombinaison moléculaire, entraînant la formation de liaisons π . Cela entraîne la formation un matériau riche en liaisons π , mais dont la structure est désordonnée par l'endommagement électronique, générant ainsi un élargissement des contributions inter et intra bandes (Guo *et al.*, 2015; Das *et al.*, 2020; Kikkawa *et al.*, 2023).

La région des faibles pertes d'énergie véhicule également une information sur la variation d'épaisseur de l'échantillon (t/λ) où t est l'épaisseur d'un échantillon et λ le libre parcours moyen des électrons. Ce dernier caractérise la distance moyenne qui sépare deux interactions électron-matière lors de la traversée d'un échantillon. Valencia *et al.* (2022) étudient la perte de masse d'une résine acrylique en mesurant l'évolution de son t/λ . Ils en déduisent deux régimes d'endommagement différents (Fig. 5.2) : avant $10^2 e/\text{Å}^2$, la perte de masse suit une loi exponentielle de premier ordre en fonction de la dose, en accord avec Egerton (2019) :

$$t \approx t_0 \cdot e^{-\frac{D}{D_c}}$$

Où t_0 est l'épaisseur initiale de l'échantillon, t l'épaisseur après une dose accumulée D , et D_c la dose critique. Cette dépendance suggère que la radiolyse est le principal facteur de perte de masse, avant d'atteindre ce seuil de $10^2 \text{ e}/\text{Å}^2$. Après ce seuil, la perte de masse est corrélée linéairement à la dose accumulée (D) ce qui est interprété comme étant dû au knock-on (Egerton, 2019) :

$$t \approx t_k - t_k \cdot \sigma_d \cdot D$$

Où t_k est l'épaisseur de l'échantillon après la perte de masse du régime précédent (i.e. t à $10^2 \text{ e}/\text{Å}^2$) et σ_d la section efficace de déplacement par atome (Egerton, 2019; Valencia *et al.*, 2022). Ces études montrent notamment que pour des échantillons isolants tels que les polymères, la radiolyse est le principal responsable de la perte de masse, devant le knock-on que l'on considère négligeable pour ce type d'échantillons (Egerton, 2012, 2021; Russo and Egerton, 2019).

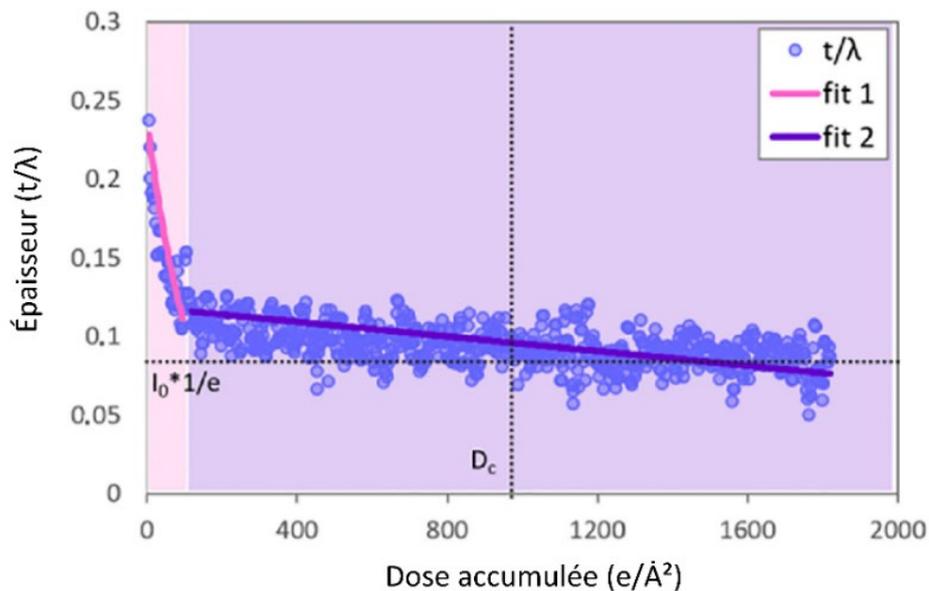


Figure 5.2 : Évolution de l'épaisseur de l'échantillon de résine acrylique en fonction de la dose accumulée d'électrons à 200 kV. Mise en évidence d'un premier régime d'endommagement dominé par la radiolyse (en rose, avant $100 \text{ e}/\text{Å}^2$), et un second, lié au knock-on (en mauve, après $100 \text{ e}/\text{Å}^2$). D'après Valencia *et al.* (2022).

5.1.2.2 Les régions de hautes pertes d'énergie, i.e. $> 100 \text{ eV}$ (Core-Loss)

La spectroscopie EELS permet d'étudier l'évolution de la spéciation d'un élément chimique, à savoir la nature des liaisons avec ses proches voisins. Dans ce cas, ce sont les électrons de cœur qui vont être excités et dont l'énergie dépendra des transitions électroniques disponibles. Lors d'une exposition au faisceau électronique, un échantillon sensible peut donc voir sa signature spectrale modifiée due aux différents mécanismes de radiolyse/recombinaison. Il est possible d'étudier l'évolution en fonction de la dose. Dans notre étude, nous concentrerons notre attention sur le seuil K du carbone, situé entre 284 et 300 eV. Plusieurs pics à différentes énergies caractérisent la présence des groupements fonctionnels présents (Tab. 5.1).

Tableau 5.1 : Inventaire des positions des groupements fonctionnels au seuil K du carbone, d'après (Le Guillou *et al.*, 2018).

Groupement fonctionnel	Position du pic (eV)	Type de liaison
Aromatiques (C=C)	284.9 - 285.4	1s \rightarrow π^*
Cétones (R-C=O)	286 - 287	1s \rightarrow π^*
Nitriles (R-C \equiv N)		1s \rightarrow π^*
Aliphatiques (C-H _n)	287.3 - 288	1s \rightarrow σ^*
Esters (R-COOR)	288.5	1s \rightarrow π^*
Acides carboxyliques (R-COOH)		1s \rightarrow π^*
Carbonates (CO ₃)	290.3	1s \rightarrow π^*

L'évolution de la signature du seuil K du carbone pour des polymères montre généralement un élargissement progressif des pics, caractéristique d'une amorphisation de l'échantillon (Fig. 5.3). Dans le cadre de l'étude de Kikkawa *et al.* (2023), c'est vers 7.5 e⁻/nm² que le signal du seuil K du carbone de l'époxy se détériore significativement.

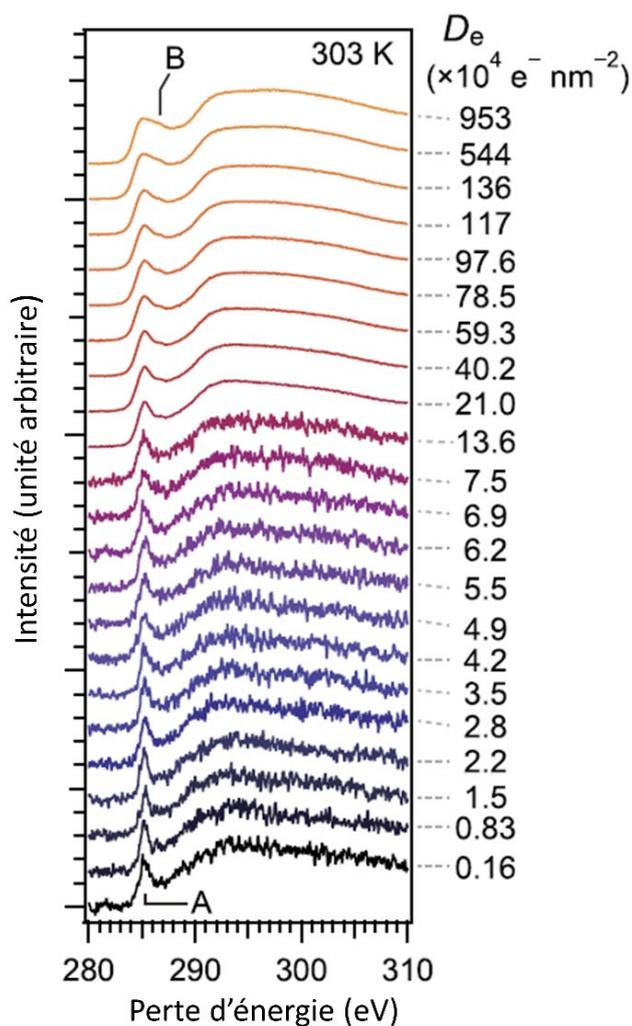


Figure 5.3 : Évolution du seuil K du carbone d'un epoxy en fonction de la dose électronique D_e à température ambiante. Le pic indiqué par la lettre « A » correspond aux liaisons C=C impliqués dans un cycle aromatique (285 eV), et le pic « B » aux liaisons C=O dans un groupement cétone (286.5 eV). D'après Kikkawa *et al.* (2023).

La radiolyse induite par le faisceau électronique peut conduire à des recombinaisons moléculaires ; un cas souvent observé est celui de la radiolyse progressive des liaisons C-H (287.3 – 288 eV) qui entraîne la formation de doubles liaisons C=C (~ 285 eV) (Egerton, 2019; Yoshida *et al.*, 2023).

De façon générale, chaque configuration expérimentale (i.e. taille de sonde, vitesse de scan, température...) va entraîner divers comportements vis-à-vis de l'endommagement. Il est donc essentiel de s'approprier le MET et ses différents paramètres d'analyses afin de minimiser les effets de l'endommagement électronique.

5.1.3 La minimisation des effets d'endommagements électroniques en mode STEM

De façon générale, l'endommagement sous le faisceau dépend de plusieurs facteurs, tels que la dose totale (densité de courant électronique), la dose instantanée, la tension d'accélération (Egerton, 2012, 2019; Jiang and Spence, 2012), la taille du faisceau ou encore la température. Les échantillons, en fonction de leurs propriétés thermiques et électriques, vont être sujets à divers mécanismes d'endommagement et auront donc aussi différentes sensibilités à l'endommagement. Un échantillon conducteur tel qu'un métal ne sera pas sujet aux effets de charge et de radiolyse, et ne sera donc sensible qu'aux déplacements atomiques générés par *knock-on*. À l'inverse, un échantillon isolant électriquement sera sujet à ces trois mécanismes simultanément.

5.1.3.1 Seuil de dose caractéristique

Egerton *et al.* (2004) définit un seuil de dose basée sur l'évolution de la contribution cristalline d'un échantillon, ici vue par diffraction électronique. Cette dose caractéristique (D_c) est définie comme étant la dose à laquelle un signal a perdu $1/e$ de son intensité par rapport au début de l'irradiation (Glaeser, 1971). Ainsi, D_c décrit la sensibilité à l'irradiation d'un matériau donné. Par exemple, un matériau contenant plus de carbone aromatiques présentera généralement une D_c plus élevée que celui contenant plus de carbone aliphatique (Egerton *et al.*, 2004). Les travaux cherchant à minimiser l'endommagement électronique utilisent cette dose caractéristique pour comparer quantitativement le rôle de différents paramètres opératoires du MET (Egerton *et al.*, 1987; 2004; Egerton, 2019; Kikkawa *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2023).

5.1.3.2 Température ambiante vs Cryo-TEM

Refroidir un échantillon à la température de l'azote liquide peut permettre de réduire l'endommagement d'un facteur ~ 3 (Egerton, 2012, 2021). Le rôle le plus souvent invoqué est celui de la plus lente diffusion des radicaux permettant un meilleur taux de recombinaison, et donc une évolution plus lente du signal mesuré. Ainsi, l'analyse d'échantillons biologiques, fortement sujets à la radiolyse, est faite en quasi-totalité via la Cryo-Electron-Microscopy (Cryo-EM) (Glaeser, 2016; Peet *et al.*, 2019; Russo and Egerton, 2019; Kuei *et al.*, 2020). En revanche, les températures cryogéniques entraînent une instabilité dans la position de l'échantillon, ce qui limite les acquisitions longues.

5.1.3.3 Méthodes de scan du faisceau électronique

La minimisation des phénomènes d'endommagement en STEM passe également par la mise en place de méthodes de scan permettant de limiter la diffusion d'instabilités d'un pixel à son proche voisin dû au faisceau électronique (Jannis *et al.*, 2022; Velazco *et al.*, 2022). Ainsi, l'application de faibles temps de pause par pixel, combiné à des motifs de scan du faisceau autres que le classique scan ligne par ligne permettent de limiter les effets d'endommagement (Velazco *et al.*, 2022). Parmi les différents modes de scan, il a été montré que le scan aléatoire permet de réduire les effets dus à l'accumulation de

dose électronique (Zobelli *et al.*, 2020). Des scans alternatifs permettent aussi de mieux spatialement répartir la dose (Fig. 5.4b).

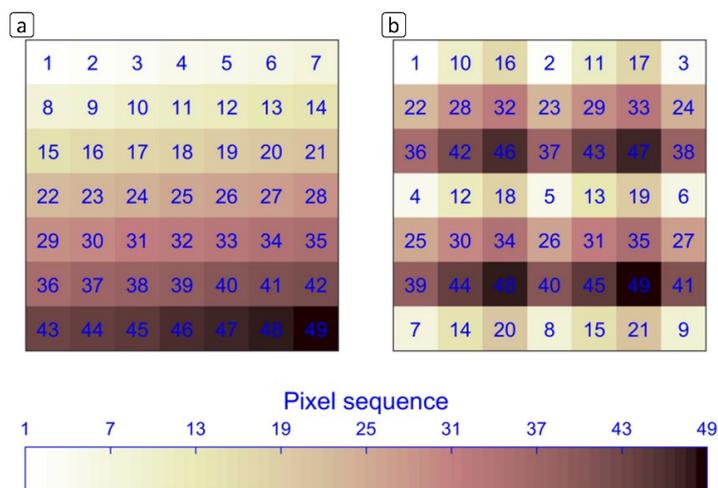


Figure 5.4 : Illustration de deux méthodes de scan du faisceau sur un échantillon donné. (a) Scan conventionnellement utilisé en STEM, et (b) exemple d'un scan alternatif permettant une meilleure distribution spatiale et temporelle de la dose. D'après Velazco *et al.* (2022).

5.1.3.4 Taille du faisceau

Dans l'objectif de minimiser les effets d'endommagement électronique dans les polymères et plus généralement dans les échantillons isolants, la taille du faisceau utilisé est clé car les différents produits des interactions electron-matière peuvent être délocalisés au sein de l'échantillon (Egerton *et al.*, 2012). Notamment, les électrons secondaires, responsables d'environ $\sim 80\%$ de l'endommagement par radiolyse (Wu and Neureuther, 2001) peuvent avoir un rayon d'action allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (Egerton *et al.*, 2012). Ce rayon d'action est décrit par Egerton *et al.* (2012) comme étant proportionnel au diamètre du faisceau électronique ainsi qu'à l'énergie de ces électrons secondaires (Egerton *et al.*, 2016).

5.1.3.5 Tension d'accélération

Pour les matériaux organiques isolants tels que les polymères, Egerton (2012) indique que quelle que soit la tension d'accélération utilisée, le mécanisme d'endommagement dominant est la radiolyse et les effets associés dus à la génération d'électrons secondaires. Cette étude suggère également que le knock-on ne représente qu'une faible proportion des effets d'endommagement (facteur 10^{-2} à 10^{-5} comparé à la radiolyse) et en conclut donc que l'utilisation de faibles tensions d'accélération (10-100 kV), permettant de supprimer ce mécanisme, n'est pas optimale dans le but de réduire l'endommagement général d'un échantillon organique.

Dans le but de minimiser leur endommagement, Egerton (2012) vise donc à réduire les effets de radiolyse. Il décrit notamment qu'un échantillon pourra subir une dose d'électrons deux fois plus grande sans s'endommager à 300 kV qu'à 100 kV, et souligne de ce fait l'importance d'employer des tensions d'accélération élevées pour l'étude de tels échantillons. Cette conclusion a également été reprise dans d'autres études de matériaux sensibles à la radiolyse (Egerton, 2014; Yoshida *et al.*, 2023), notamment par Martin *et al.* (2017) qui analyse ces effets d'endommagement sur des phyllosilicates de différentes natures. Ces conclusions sont clés dans le but de minimiser l'endommagement des échantillons de Ryugu.

Dans le cas d'échantillons conducteurs, l'endommagement par radiolyse est absent, et le principal mécanisme est donc le knock-on. Ainsi, il est préférable d'utiliser des faibles tensions d'accélération, afin de passer sous le seuil de déplacements atomique.

5.1.3.6 Débit de dose (ou dose rate)

Des études d'endommagement d'échantillons sous le faisceau électronique ont également mis en avant le rôle du débit de dose dans la cinétique de cet endommagement. Jiang et Spence (2012) ont notamment révélé la présence d'une limite du débit de dose en dessous de laquelle les effets d'endommagement de radiolyse sont contrebalancés par les mécanismes de recombinaison. De ce fait, l'accumulation d'endommagement ne peut avoir lieu que si la cinétique de radiolyse (donc de débit de dose) dépasse la cinétique de recombinaison. En revanche, ce débit de dose n'influence pas les effets de knock-on et les déplacements atomiques qui en résultent. Dans le cas de l'étude d'échantillons polymères, isolants et donc fortement sensibles à la radiolyse, il est donc essentiel de travailler avec les plus faibles débits de dose possibles afin de limiter l'accumulation d'endommagement en leur sein (Jiang and Spence, 2012; Johnston-Peck *et al.*, 2016; Jones *et al.*, 2018).

5.2 Résumé de l'article

Cet article propose d'analyser l'impact de différentes conditions opératoires du STEM sur l'endommagement d'échantillons organiques. Axé sur deux polymères différents, le PES et le PEEK, leur endommagement est sondé par spectroscopie de perte d'énergie des électrons à différentes gammes d'énergie (faibles pertes entre 2 et 15 eV, et le seuil d'ionisation K du carbone à 285 eV) en simultané afin de d'identifier les différents mécanismes impliqués dans leur endommagement. La radiolyse, identifiée comme mécanisme majeur d'endommagement, entraîne une perte de masse des échantillons ainsi que des modification chimiques et structurales au fil de l'exposition au faisceau électronique. Il apparaît que ces effets sont moins importants lorsque l'échantillon est analysé avec de hautes tensions d'accélération (200 au lieu de 80 kV) ainsi qu'avec de basses températures (-100 °C). En revanche, l'emploi de telles températures, bien que limitant la perte de masse de l'échantillon, peut entraîner de fortes recombinaisons chimiques qui modifient la signature de l'échantillon au seuil K du carbone. La minimisation de ces effets d'endommagement passe également par l'utilisation de faibles *dwell-time* ainsi que de tailles de pixels relativement grandes. Ce dernier paramètre apparaît notamment comme étant propre à chaque échantillon. Dans le cas présent, le PEEK peut être étudié dans être significativement endommagé avec un pixel de 7.5 nm tandis que le PES, plus sensible, s'endommage avec des pixels relativement grands (30 nm).

Une fois que les leviers permettant de minimiser l'endommagement ont été identifiés, cette étude applique ces conditions opératoires à un échantillon de matière organique insoluble de la météorite Orgueil. En plus de vérifier sa stabilité sous le faisceau, ce chapitre propose de directement comparer les résultats obtenus en STEM-EELS avec ceux communément obtenus avec des techniques synchrotroniques (XANES-STXM). Les résultats montrent une forte corrélation spectrale entre les deux techniques tout en proposant des résolutions spatiales améliorées en STEM-EELS (20 nm contre ~30 en STXM). Les perspectives directes de cette étude sont d'analyser en STEM-EELS la distribution de la matière organique dans les minéralogies des échantillons rapportés des astéroïdes Ryugu et Bennu par les missions spatiales Hayabusa2 et Osiris-REX.

5.3 Article à soumettre dans *Ultramicroscopy*

STEM-EELS beam damage in polymers and extra-terrestrial organic matter: new limits with direct electron detectors

Sylvain Laforet¹, Corentin Le Guillou¹, Adrien Teurtrie¹, Maya Marinova², Francisco de la Peña¹,
Anne-Marie Blanchenet² and Hugues Leroux¹

¹ Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207-UMET-Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

² Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, Université Artois, FR 2638-IMEC-Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

5.3.1 Abstract

Being able to analyze organics by STEM-EELS is of fundamental importance in material science and geosciences. In carbonaceous meteorites in particular, organics are intricately at the nanoscale among phyllosilicates, and their analysis requires high spatial resolution only achievable by TEM. However, organics are sensitive to electron beam damage, which has been so far a major obstacle. Here, we take advantage of direct electron detectors to revisit analytical strategies, search for the best compromise to prevent beam damage and reach the highest spatial resolution. Our STEM-EELS parametric survey focuses on two reference polymers (PEEK and PES) with different molecular compositions. Their evolution is probed at low energy loss (between 2 and 15 eV), and at the Carbon K edge (285 eV) using a multi-frame protocol. PES is much more sensitive than PEEK and radiolysis coupled to recombination is the main damage mechanism. Damage rates are found to be lower when working at an accelerating voltage of 200 keV rather than at 80 keV. Cooling the sample to -100 °C also reduces the mass loss of the sample, but can also lead to the formation of undesired chemical functional groups through recombination. The effect of scanning rate (pixel size / dwell time) is also central to minimize beam damage and reach higher spatial resolution. Using the fastest dwell-time permitted by the detectors (80 μ s) and pixel sizes of 1.5, 7.5, 15 and 30 nm, we see that PEEK resists down to 7.5 nm pixel while PES gets damaged with a 30 nm pixel. Faster cameras should thus improve measurements in the future.

The insoluble organic matter extracted from the Orgueil meteorite also appears to better resist damages at 200 keV, even if the aliphatic groups remain affected. Comparing STEM-EELS with synchrotron-based STXM - XANES for similar signal to noise ratio shows a good spectral agreement, but at higher spatial resolutions in STEM-EELS (20 nm against \sim 30 nm in STXM), paving the road for revealing the organic molecular heterogeneities in extra-terrestrial samples such as those returned from carbonaceous asteroids Ryugu and Bennu.

5.3.2 Introduction

Electron energy loss spectroscopy (EELS) in the transmission electron microscope (TEM) is a widely used technique in various research fields including metallurgy, mineralogy, cosmochemistry, catalysis, biology and polymer science. Each sample reacts differently when analysed by electron microscopy. Conductive samples tolerate the electron beam, but insulators such as polymers and

silicates are known to be highly sensitive to beam damage. The samples modifications under the electron beam can be analyzed using different techniques available in the TEM such as imaging, electron diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy and EELS. The latter allows to both probe the evolution of the chemical fingerprint of organic specimen (C-K edge or other ionisation edge) as well as their potential mass-loss.

Electron beam damage is mainly driven by three mechanisms: (i) Knock-on damage due to the kinetic energy transfer of the incident electrons to atoms. If this energy is superior to the binding energy of a given atom, this one can be displaced from its initial site, or even sputtered away from the sample (Egerton, 2012; Jiang, 2015). (ii) Radiolysis damage occurs when an electron-electron inelastic interaction leads to bond breaking and ionisation. In electronic conductors, the lifetime of the excited atom is of the order of femtoseconds, which is much shorter than the time for momentum transfer and atom displacement (\sim ps) (Jiang, 2015). Therefore, radiolysis beam damages effects are absent from conductive samples because electrons from the conduction band quickly fill the holes. However, radiolysis is efficient in electronically insulating materials, resulting in bond breaking and the formation of radicals that can chemically recombine (Kabler and Williams, 1978; Le Guillou *et al.*, 2013; Glaeser, 2016; Jones *et al.*, 2018; Kikkawa *et al.*, 2023). Macroscopically, samples subjected to radiolysis tend to progressively amorphize under the electron beam (Hobbs and Pascucci, 1980; Glaeser, 2016). (iii) Electrostatic charging effects are induced by the electron beam that cause the ejection of secondary and Auger electrons into vacuum, resulting in a positive charge in insulating samples (Reimer *et al.*, 1992; Cazaux, 1995). Microscopically, atoms are displaced and positive ions can be emitted in order to accommodate this increase of positive charge. At high current density, the charge equilibrium cannot be reached quickly enough within the sample, which progressively increase the charging effects (Cazaux, 1995; Jiang and Spence, 2012).

In the case of insulating polymers, beam damage leads to progressive mass loss and amorphization, which can be probed through their spectral signature obtained by EELS (Egerton, 1980, 2019; Egerton *et al.*, 1987; Singh *et al.*, 2018; Valencia *et al.*, 2022; Yoshida *et al.*, 2023). At low energy losses, from 2 to 20 eV, a damaged sample shows $\pi \rightarrow \pi^*$ interband transitions that progressively broaden and shift in energy, as observed in various polymers (polystyrene, polycarbonate, polymethylmetacrylate, epoxy resins) by different studies (Singh *et al.*, 2018; Chaupard *et al.*, 2023; Kikkawa *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2023). At the C-K edge, beam damage results in changes of the carbon functionalization in the polymer (McGilvery *et al.*, 2020; Colby *et al.*, 2023; Kikkawa *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2023). Depending on the sample irradiated, some functional groups can be lost, while other form. When totally amorphised, the C-K edge do not show any sign of specific functional group, and rather form a broad edge (McGilvery *et al.*, 2020; Kikkawa *et al.*, 2023).

One the key factor in minimizing beam damage is lowering the electron dose, defined as the product of exposure time (illumination) and electron current density (dose rate). Achieving low dose conditions in STEM requires to minimize at least one of these variables. It has been considered that the sensibility to beam damage can be defined for each material by a critical dose, below which beam damage is minor (Reimer and Arceneaux, 1973; Egerton *et al.*, 1987; Egerton, 2013). However, limiting the dose results in low signal-to-noise ratios (SNR) and a compromise must be found. In this context, the last decade saw the development of direct electron detectors (DED) that pushed the efficiency of electron detection. Due to the absence of readout noise, DED allow the summing multiframe data while

enhancing SNR, which was not possible with previous CCD cameras. Only a few studies worked on minimizing beam damage in organic samples while using DED (Chaupard *et al.*, 2023; Colby *et al.*, 2023).

Recently, the space missions Hayabusa2 (JAXA) and Osiris-REX (NASA) brought back to Earth samples from two primitive asteroids (Ryugu and Bennu) formed 4.5 Gy ago, at the beginning of the Solar System, and which are known to retain important information concerning its formation and evolution. In particular, these asteroids contain organic matter and phyllosilicates, which are intricately at the nanoscale and have influenced each other reactivity during aqueous alteration episodes. In this context, understanding the silicate-organic matter assembly is key to interpret the chemical processes that led to their formation. First results from Hayabusa2 samples have shown that the mineralogy of Ryugu asteroid, mainly constituted of phyllosilicates and organics (> 75 vol%), presents nanoscale heterogeneities (Noguchi *et al.*, 2022, 2023; T. Nakamura *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023). Similar distribution of organic matter (OM) within phyllosilicate-rich matrix are also observed in carbonaceous chondrites using Scanning Transmission X-ray Microscopy (XANES-STXM) (Le Guillou *et al.*, 2014; Vinogradoff *et al.*, 2017, 2020; Changela *et al.*, 2018). The speciation and distribution of organic matter (OM) within the context of aqueous alteration episodes is of key importance for the estimation of the formation conditions of asteroids and the alteration processes they have undergone. Therefore, reaching these nanoscale resolutions while limiting the beam damage on organics and silicates is crucial for the study of such unique samples. The advantage of XANES-STXM over TEM-EELS is that samples are 100 to 1000 times better protected from beam damage (Rightor *et al.*, 1997; Braun *et al.*, 2005, 2009; Hitchcock *et al.*, 2008; Bernard *et al.*, 2012).

In this study, we search for the best STEM-EELS operating parameters that will limit the beam damage of sensitive organic samples, polymers. We focus on the effects of accelerating voltage, pixel size, dwell-time and temperature and we discuss the mechanisms of beam damage encountered in each condition. In a second step, we apply the elaborated experimental setup to the analysis of the insoluble organic matter (IOM) of the CI carbonaceous chondrite Orgueil, one of the most pristine meteorite available in the world collections, which shows strong similarities to the asteroid Ryugu (Yokoyama *et al.*, 2022; Leroux *et al.*, 2023). The final goal of this study is to determine the best spatial resolutions achievable by STEM-EELS while limiting beam damage of Ryugu samples.

5.3.3 Methods

5.3.3.1 Experimental conditions

STEM-EELS studies were conducted on a FEI Titan-Themis 300 located at the Chevreul Institute of the University of Lille (France). We worked at 80 and 200 eV. The microscope is equipped with a monochromator and was operated in STEM mode. The monochromator was excited at (1.2) and a monochromator aperture of 5 μm was inserted, in order to reach FWHM of the Zero-Loss-Peak (ZLP) around 0.2 eV. The probe size was measured at about 0.6 nm and the convergence angle is estimated at around 15 mrad. Spectroscopy was performed with a Gatan Imaging Filter (Quantum ERS/966) with a dispersion of ~ 0.1 eV/channel. A direct electron detector (Medipix; 1024x256 pixels; Quantum detector) was used. The scan and the camera are operated through the Nionswift software (<https://github.com/nion-software/nionswift>). A current of ~ 40 pA was chosen as a compromise between low dose rate and collected signal. It was first measured using drift tube of the GIF (Gatan Imaging Filter) and then on the calibrated flucam device.

For spectral image acquisition, in order to obtain the best point spread function (PSF), the camera energy threshold for detection was set at $\sim 1/3$ of the accelerating voltage, i.e. 30 keV at 80kV and 70 keV at 200 kV (Mir *et al.*, 2017; Tencé *et al.*, 2020) (Fig. S1). At lower threshold, an electron could be counted more than once if its energy is deposited on neighbours' pixels, and it would deteriorate the energy resolution of the spectra (PSF). At higher threshold, some electron could be ignored and it would lead to lower SNR.

To limit damage, we used the smallest dwell time reachable with the camera (80 μ s, 1-bit mode). In order to investigate the evolution of the sample with increasing dose, we elaborated a home-made routine that performs multi-frame Dual-EELS measurements. It successively acquires the Low-Loss and Core-Loss regions. The beam is blanked between two spectrum-images in order to avoid additional beam exposure of the samples. Due to Poissonian noise nature of the electron emission, the signal can then be summed frame after frame in order to enhance the SNR. Gain reference images were also collected in vacuum to correct the data.

All the data were acquired using a field of view of $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ FOV. We investigated the effect of pixel size. A 30, 15 and 7.5 nm pixel size respectively lead to spectrum images of 50×50 , 100×100 and 200×200 pixels. Typical measurements consist of about 300 frames (150 at the low loss, 150 at the core loss), and it takes about 1.5 to 3 hours depending on the number of pixels.

5.3.3.2 *EELS measurement strategy at low temperature*

To investigate the effect of sample temperature, a Gatan cryogenic sample holder was used and the samples were cooled down with liquid nitrogen. The desired temperature was controlled by a Gatan SmartSet Cold Storage Controller Model 900. We first worked at liquid nitrogen temperature (-170°C) but results immediately showed the presence of an intense peak at 8.6 eV, characteristic of interband transitions in molecular water (Fig. 5.5a) (Leapman and Sun, 1995; Chaupard *et al.*, 2023). It suggests that such temperature leads to the condensation of water ice on the sample.

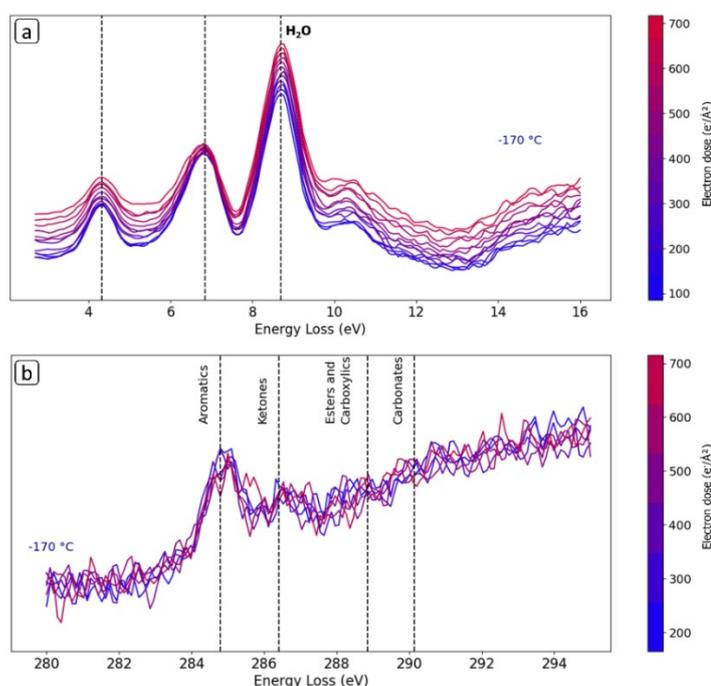


Figure 5.5: (a) The low-loss and (b) C-K edge spectra of a polymer (PEEK) as a function of the electron dose. The data, acquired at liquid nitrogen temperatures ($\sim -170^\circ\text{C}$), shows the presence of water on the sample,

embodied by the intense peak at 8.6 eV. This water thickens the sample, increasing the intensity of the plasmons peak, and therefore reducing the core-loss signal of the sample, which appears to be noisy (b).

Under the microscope column pressure and temperature conditions, the sample likely acted as a *cold finger*, and fostered the condensation of water. This led to a thicker sample ($t/\lambda = 1.4$), forming an intense plasmon peak that hinders the detection of the C-K edge resulting in a noisy data (Fig. 5.5b). Furthermore, the presence of water likely induced undesired chemical reactions with the sample while damaging under the beam. To overcome this obstacle, we decided to work at $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. It was determined by gradually heating the sample until the 8.6 eV peak had disappeared. This temperature agrees with the solid/gas phase transition of water under high vacuum and thus prevents the condensation of water.

5.3.3.3 Dose estimation and its relationship to dwell-time and scanning behaviour

Because of the physical limitations of the TEM scanning coils, scanning with dwell-times lower than one ms forces the beam to move at constant velocity, instead of dwelling at the center of each pixel before moving to the next one. When the probe size is smaller than the pixel size, the dose calculation must be adapted. The volume affected by the electron beam within the dwell time is not that of the probe but that of the scanned line inside each pixel. Selecting a pixel size and dwell time thus defines a scanning rate. Thus, we considered a probe diameter (d ; 0.6 nm), scanned through a pixel of width L with a current (i) of $\sim 40\text{ pA}$ and a dwell-time (dwt) of $80\text{ }\mu\text{s}$. The resulting electron dose ($e^-/\text{\AA}^2$) seen by the material during the passage of the probe on a single pixel is obtained as follows:

$$\text{Dose } (e^-/\text{\AA}^2) = \frac{i \text{ (A)} \cdot dwt \text{ (s)}}{d \text{ (\AA)} \cdot L \text{ (\AA)} \cdot e \text{ (A}\cdot\text{s)}}$$

Where e is the electron charge. Depending on the pixel size (1.5, 7.5, 15 or 30 nm), the estimated electron dose is respectively about 22, 4.4, 2.2 and $1.1\text{ }e^-/\text{\AA}^2$ for each pixel size. At similar dwell ($80\text{ }\mu\text{s}$ in most cases here; Fig. 5.6), the smaller the pixel size, the slower the scanning rate and the longer the exposure time per volume unit. In addition, as the probe diameter is kept constant (0.6 nm), reducing the pixel size will make the probe cover a larger proportion of the pixel's surface (i.e. 8 % for a 7.5 nm pixel, 4 % for a 15 nm pixel).

For dwell-times longer than one millisecond, the probe can be considered stationary and the dose is calculated considering a circular illuminated area, controlled by the probe size, here 0.6 nm.

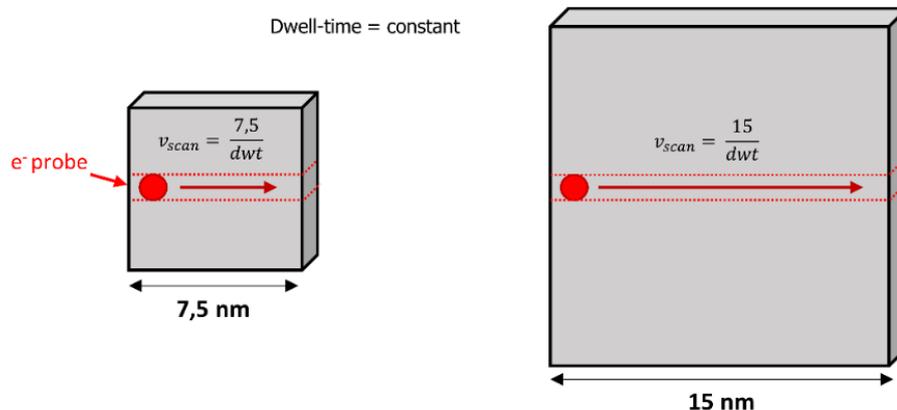


Figure 5.6: Schematic visualisation of the electron probe scanning path through a single pixel for small dwell-times ($< 1\text{ ms}$). For a given dwell-time, a larger pixel leads to a faster scanning speed.

5.3.3.4 *Sample selection and preparation*

Two polymers were selected to cover material with different properties and molecular nature. Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) is made of aromatic cycles and conjugated π -electrons network (Fig. 5.6a). Poly-Ethylene-Succinate (PES) is highly aliphatic ($H/C_{PES} = 1.33$, $H/C_{PEEK}=0.63$) (Fig. 5.7b). These differences confer them different thermal, mechanical and electrical properties, and they are likely to exhibit different behaviour when exposed to an electron beam (Susi *et al.*, 2019). Both polymers have already been analyzed by STXM (Kumar and Adams, 1990; Payne and Beamson, 1993; Coffey *et al.*, 2002; Le Guillou *et al.*, 2018) and/or EELS (Colby *et al.*, 2023).

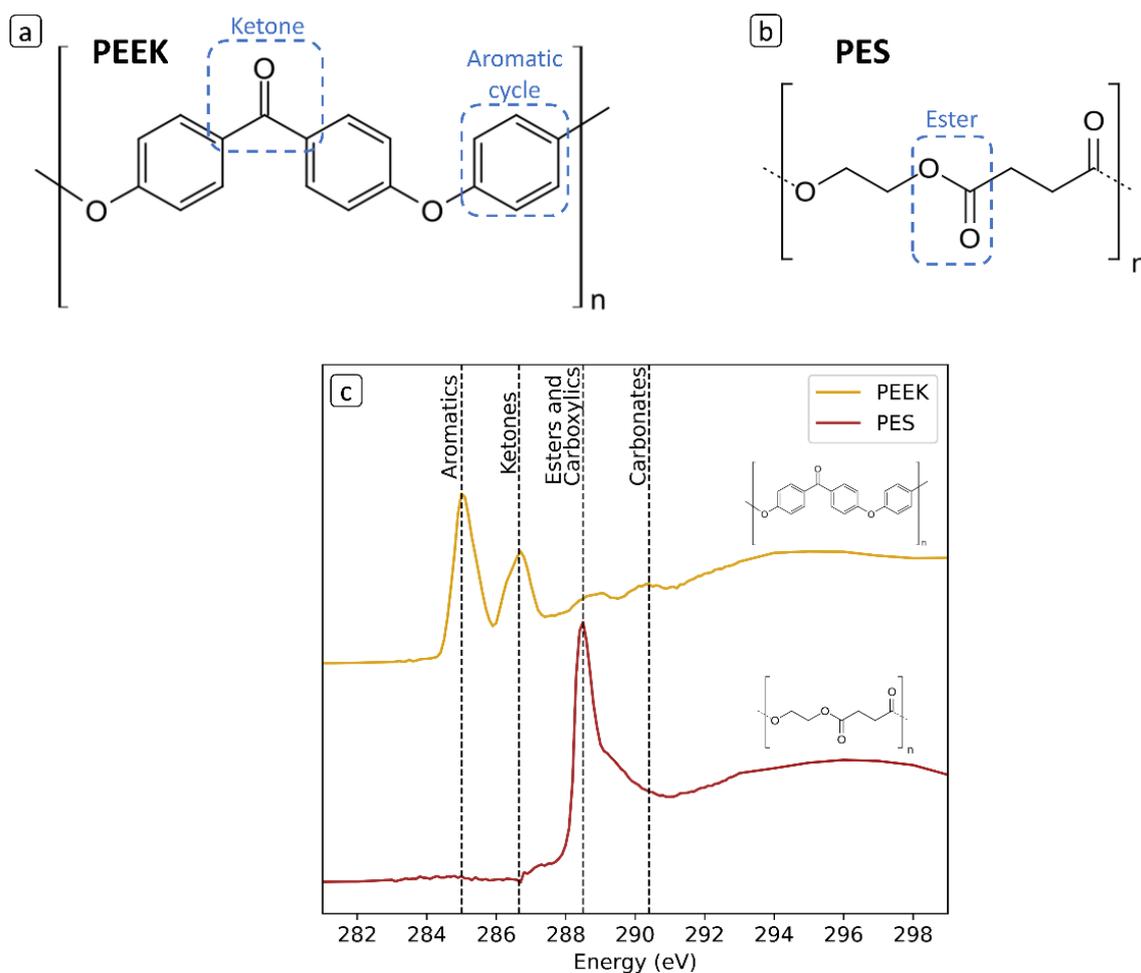


Figure 5.7: (a) Poly-Ether-Ether-Ketone and (b) Poly-Ethylene-Succinate (PES) monomers. The functional groups present in the monomers are identified with blue tilted lines. (c) Scanning Transmission X-Ray Microscopy (STXM) spectra of the two polymers (from Le Guillou *et al.*, 2018).

Thin foils of ~80 to 100 nm thick were cut using a cryo-ultramicrotome. PEEK was cut at room temperature, but the low glass transition temperature (T_g) of the PES (~ -10 °C, in comparison to 140 °C for PEEK) induced a mechanically softer behaviour. We had to first cool it down to the liquid nitrogen temperature (~ -170 °C) to be able to cut it. The sliced thin films were then deposited on holey carbon TEM grids.

The Orgueil IOM was first extracted by demineralization using HCl and HF acid to remove silicates, carbonates, sulphates and other minerals (Remusat *et al.*, 2006). Thin samples were then prepared using the cryo-ultramicrotome (Jacquemot *et al.*, 2019). A grain of the powdered sample was first included in a liquid water droplet, which was subsequently frozen and cutted.

5.3.3.5 *Data processing using HyperSpy*

The multiframe multi-energy STEM-EELS spectrum-images were processed using the HyperSpy Python library (de la Pena *et al.*, 2017). Frame by frame, the core-loss data are first aligned using the corresponding low-loss acquisition. Whenever necessary, the spatial drift is also corrected, and the images cropped accordingly. Because of the presence of holes as well as of carbon membrane, masks are applied to the dataset to select the signal coming from the polymer only. Then, the spectra are summed over the whole area for each frame.

Determination of the t/λ ratio

The determination the sample thickness (t/λ ratios) was performed in several steps. To run at 80 μs dwell-time, the Medipix3 camera only works in a 1-bit configuration. As a result, the dynamic range is compromised and the ZLP is saturated. To overcome this obstacle, an unsaturated ZLP was acquired using the 12 bits mode in the same GIF alignment as the other data. This unsaturated ZLP was then fitted on the 1-bit ZLP data between $[-2 : -0.5]$ and $[1 : 4]$ eV (Fig. 5.8a). The ZLP region coming from the fitted 12 bits data and the plasmon coming from the 1-bit data are then merged into one spectrum-image.

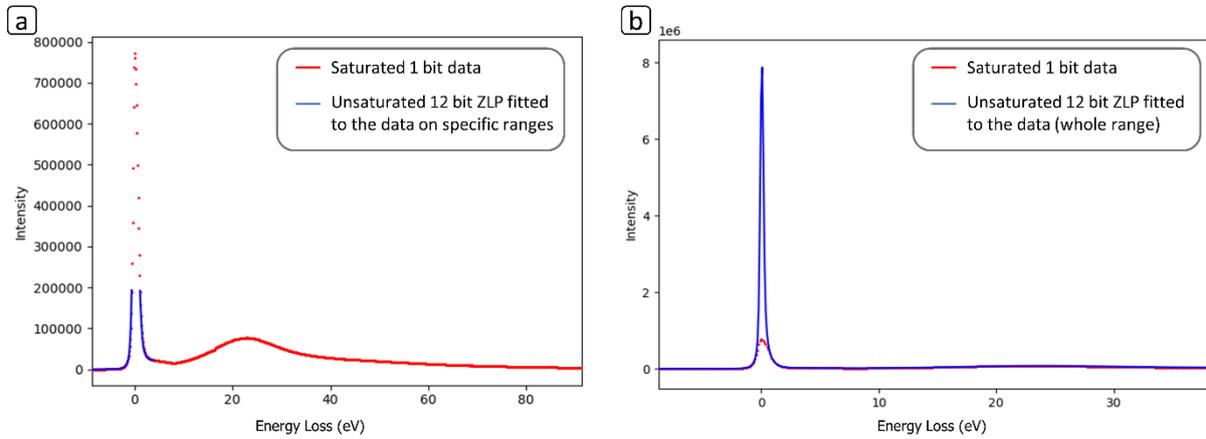


Figure 5.8: Detail of the data processing routine used to process the low-loss data for the estimations of the sample thickness (t/λ). (a) shows the energy ranges where the unsaturated ZLP was fitted to the saturated data. (b) illustrates the final fitted data.

The thickness estimation (t/λ) is done using the log-ratio method, which follows the following law (Brydson, 2001):

$$t/\lambda = \log \left(\frac{\int_{-1}^1 U_{data} dE + \int_1^{\infty} S_{data} dE}{\int_{-1}^1 U_{data} dE} \right)$$

Where, in our case, S_{data} is the saturated 1-bit data and U_{data} the unsaturated low loss signal fitted to the data. Both signals are integrated between different energy ranges. In our case, the high integration limit for the saturated data was 90 eV, which includes most of the π and σ plasmons.

Revealing the interband transitions

To highlight the signal evolution of the interband transitions occurring between 4 and 10 eV, the intense plasmon peak is fitted between 16 and 25 eV using the HyperSpy implemented function *Volume Plasmon Drude* before being subtracted (Fig. 5.9b) (Egerton, 2008). The tail of the ZLP contribution is then fitted and subtracted using a log-polynomial function between 1 and 3 eV (Fig. 5.9c).

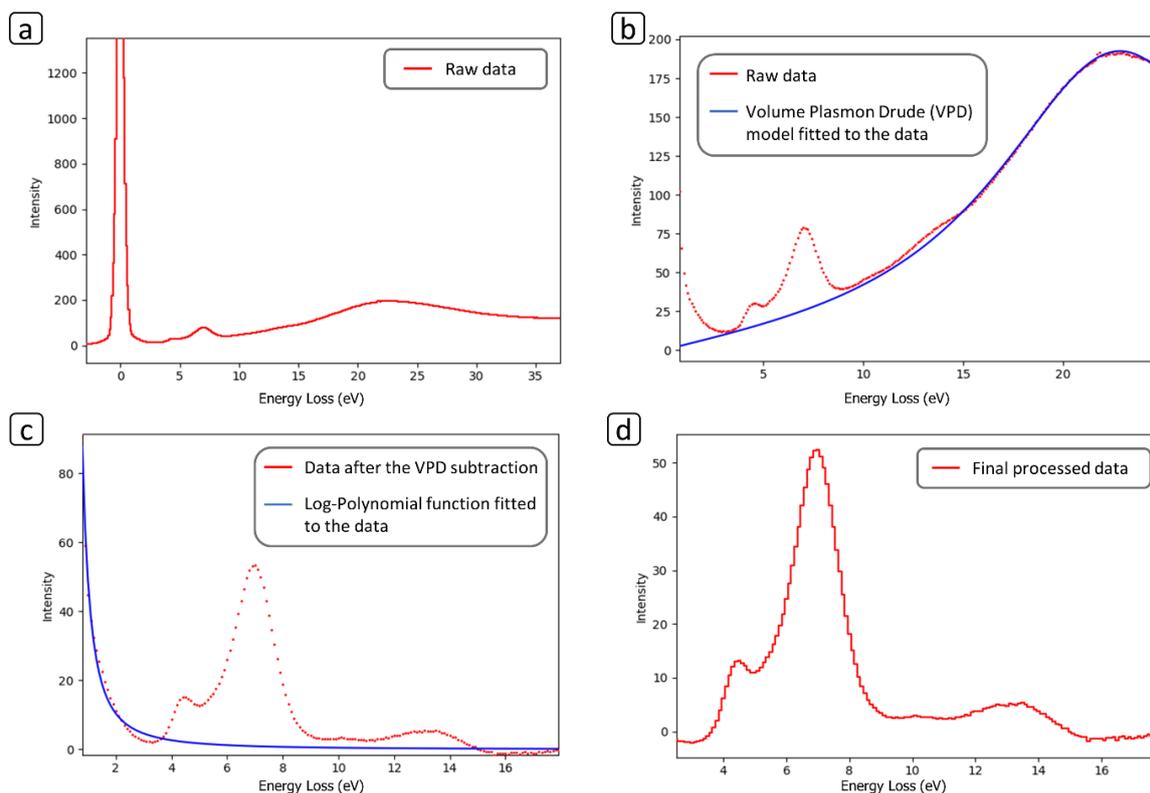


Figure 5.9: Sequential data processing of the low-loss data for further studies of the π -plasmons. (a) raw data, (b) volume Plasmon Drude model fit, (c) subsequent Log-polynomial fit, (d) the final data. Here the spectrum is from the PEEK, acquired at RT with an 80 kV electron beam, an 800 μ s dwell time and a 15 nm pixel size.

Core-Loss region: Functional groups quantification and evolution with increasing electron dose

In the core-loss region, the background is removed by fitting a power-law function between 260 and 280 eV. The data is then normalised to the total amount of carbon by dividing the spectrum by the integrated C-K edge signal between 282 and 291.5 eV (Le Guillou *et al.*, 2018). The functional groups are assigned following Dhez *et al.*, (2003) (Tab. 5.1) and quantified using QUANTORXS routine, initially developed for STXM-XANES (Le Guillou *et al.* (2018) (<https://pypi.org/project/quantorxs/>)). After normalization to the amount of carbon, the heights of multiple gaussians set at given position are fitted to the C-K edge spectra (Fig 5.10). Using numerous polymers of known composition, calibration curves have been established linking the gaussian height the fraction of carbon atoms present in a given functional group. Calibration have been obtained for four main functional groups: *i*) aromatic+olefinic, *ii*) ketone+phenol+nitrile, *iii*) aliphatic, and *iv*) carboxylic + ester.

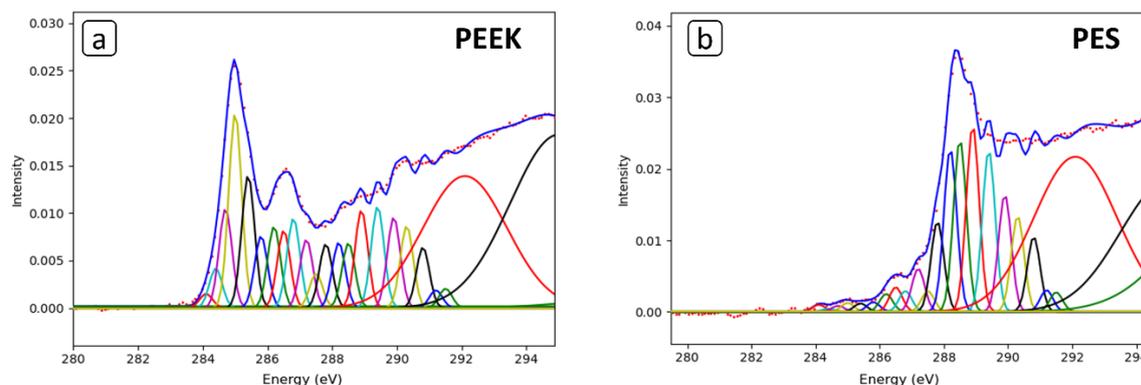


Figure 5.10: QUANTORX spectra model fitting of the C-K edge EELS data on (a) PEEK and (b) PES.

5.3.3.6 Comparing EELS and STXM-XANES data at the C-K edge

One of the challenges is to compare XANES and EELS data, since the former have always been considered as less sensitive to beam damage and best describe the pristine samples. Because PES is immediately damage (see below), this comparison can be made on the PEEK only. The general shape of the near edge spectra is very similar for our EELS and XANES spectra. The same four main peaks are present and their relative intensity is also comparable. However, we observe that the width of their width is slightly larger with EELS have also slightly lower intensity. We interpret this as the result of either: *i*) a difference in energy resolution. The STXM data is collected every 0.1 eV but the monochromator resolution is actually better (~ 0.04 eV at the C-K edge (Belkhou *et al.*, 2015)). In contrast, even if we used an EELS spectrometer dispersion of 0.1 eV per channel, the TEM monochromator was set to a resolution of about 0.2 eV; *ii*) an intrinsic physical difference between EELS and XANES measurements. EELS actually allow momentum energy loss which are not generated using photons and might contribute some additional electronic transitions.

We compared the quantification results as generated by the Quantorxs method (Le Guillou *et al.*, 2018, see above) between EELS and STXM spectra. We only used the first frames of the dataset (i.e. < 100 e/ \AA^2) (Fig. 5.11), as they are as close as possible to the pristine samples.

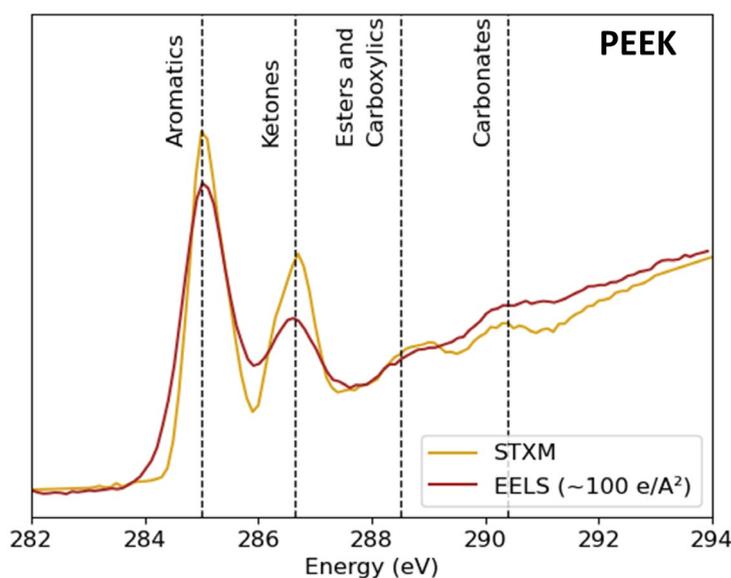


Figure 5.11: Comparison between STXM and EELS spectra of PEEK. EELS data acquired at 200 kV and RT, with an 80 μs dwell-time and a 15 nm pixel size.

The quantification of the functional groups of the C-K edge obtained by EELS and STXM are similar, especially for the aromatic and olefinic contents (Tab. 5.2). The quantification of this functional group is based on several gaussian function covering a larger energy range. For this reason, even if the peak is broader and less intense, the integrated gaussian areas remains the same. The quantification of aliphatics is also close. The difference is higher for ketones, which appear to be underestimated by EELS. In conclusion, the content of aromatic+olefinic functional groups obtained by EELS can be directly quantified using a method initially developed for STXM-XANES.

Table 5.2: Comparison of the STXM and STEM-EELS QUANTORXS quantification results of the functional groups in the C-K edge of PEEK and PES. EELS data acquired at 200 kV and RT, with an 80 μ s dwell-time and a 15 nm pixel size.

	Aromatics and olefinics	Ketones	Aliphatics	Carboxylics and Esters
PEEK STXM	59,6	27,0	17,5	0
PEEK EELS 200kV 15nm RT	64,1	21,6	16,8	0

5.3.3.7 Scanning Transmission X-ray Microscopy

STXM data on Insoluble organic matter of Ryugu were collected at the SOLEIL synchrotron using the Scanning Transmission X-Ray Microscope of the HERMES beamline (Belkhou *et al.*, 2015). Energy calibration was done using CO₂ as an internal standard. STXM data were extracted from image stacks collected at energy increments of 0.1 eV over the Carbon K edge energy range (282 – 293 eV). Pixel size is $\sim 50 \times 50$ nm² and the dwell-time was set at 1 ms/pixel to prevent irradiation damage (Wang *et al.*, 2009). Alignment of stacks images, extraction of STXM spectra was performed using the open-source python software package HyperSpy (de la Pena *et al.*, 2017). Quantification of the carbon functional groups was performed based on the protocol and calibration established by Le Guillou *et al.* (2018).

5.3.4 Results

5.3.4.1 Dwell-time per pixel

We first investigate the signal evolution for three different dwell-times per pixel: 5 ms, 800 and 80 μ s (80 keV, pixel size = 15 nm, room temperature). The low loss spectra of PEEK show the presence of two main peaks at 4.2 and 6.8 eV, which stand for the interband transitions of π electrons to π^* states (Fig. 5.12a), as well as other minor contributions at ~ 10 and ~ 13 eV. At the C-K edge, the two most intense peaks at 285 eV and 286.5 stand for aromatic and/or olefinic and for ketone, respectively (Fig. 5.10b). The core loss spectra do not seem to drastically change with increasing dwell-time in such conditions (Fig. 5.10b), even with increasing dose up to 4000 e⁻/Å² and a 5 ms dwell-time, a setup for which the probe remains stationary at a given position. However, we do observe a slight decrease of the intensity of the 285 eV peak for 80 and 800 μ s (not observable at 5 ms because only one frame is collected for the given maximal dose). Using 800 μ s, a shift to lower energy of this peak is also detected, possibly reflecting the conversion of aromatic groups into olefinic groups. Alongside, the interband transitions of PEEK are slightly thinner for the 80 μ s dwell-time (Fig. 5.12a).

Table 5.3: Recap of the different STEM-EELS acquisitions conducted on PEEK and PES polymers and on Orgueil IOM.

	Accelerating Voltage	Dwell time	Pixel size	Temperature
PEEK	80 kV	80 μ s	15 nm	20 °C
	80 kV	80 μ s	7.5 nm	20 °C
	80 kV	80 μ s	1.5 nm	20 °C
	80 kV	80 μ s	15 nm	-100 °C
	80 kV	800 μ s	15 nm	20 °C
	200 kV	80 μ s	15 nm	20 °C
	200 kV	80 μ s	15 nm	-100 °C

PES	80 kV	80 μ s	30 nm	20 $^{\circ}$ C
	80 kV	80 μ s	15 nm	20 $^{\circ}$ C
	80 kV	80 μ s	7.5 nm	20 $^{\circ}$ C
	80 kV	80 μ s	15 nm	-100 $^{\circ}$ C
	200 kV	80 μ s	15 nm	20 $^{\circ}$ C
	200 kV	80 μ s	15 nm	-100 $^{\circ}$ C
Orgueil IOM	80 kV	800 μ s	20 nm	20 $^{\circ}$ C
	80 kV	80 μ s	20 nm	20 $^{\circ}$ C
	80 kV	80 μ s	7.5 nm	20 $^{\circ}$ C
	200 kV	80 μ s	20 nm	20 $^{\circ}$ C
	200 kV	80 μ s	20 nm	-100 $^{\circ}$ C

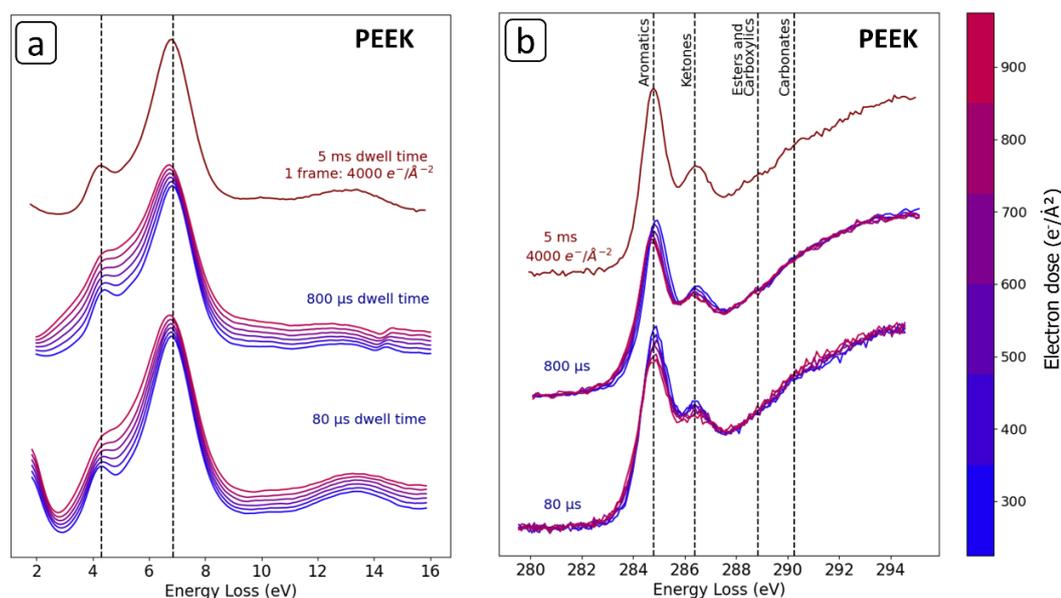


Figure 5.12: Evolution of the low and core-loss spectra of (a, b) PEEK with the electron dose for different dwell times (80, 800 μ s and 5 ms). Data acquired at 80kV, at RT and with a 15 nm pixel size.

A discrete however noticeable improvement is thus observed at 80 μ s. For the following datasets, we use 80 μ s as smaller dwell-time also gives the opportunity to collect a larger number of frames for the same total dose and thus to obtain a more refined signal evolution and a better understanding of the beam damage mechanisms.

5.3.4.2 *Pixel size / dwell time per volume unit*

With the aim of achieving the highest spatial resolution, we investigated the effect of different pixel sizes on beam damage, from 1.5 nm to 30 nm (80 keV, dwell time = 80 μ s, room temperature). The current (40 pA) and probe size (0.6 nm) are kept constant. PEEK and PES show different behaviours (Fig. 5.11b, d).

For PES, beam damage occurs at each pixel size but is more limited with increasing pixel size. Whereas π bonds are initially absent from the pristine sample, an interband transition is observed at 7.8 eV and a peak at 285 eV is present in the first frames. With increasing dose, the interband transition broadens and disappear, whereas the \sim 285 eV peak increases, indicating the formation of olefinic rather than aromatic groups. Simultaneously, ester groups at \sim 288.6 eV disappear. With increasing electron dose, the interband transition shifts to slightly lower energy (Fig. 5.13a, c). It results in a broad signal

centered at ~ 4.5 eV. The PES signal almost instantly damages and seems to reach a steady state at $200 \text{ e}/\text{\AA}^2$ with the same pixel size. This evolution is more pronounced with decreasing pixel size. The 7.5 nm experiment seem however less affected than the 15 nm acquisition, a bias that is likely due to the initially lower t/λ ratio of the latter (Fig. 5.14a).

PEEK only shows a slight decrease of the aromatic peak intensity for 30 and 15 nm pixel sizes, accompanied by a simple broadening of the interband transition. In contrast, using pixel size of 1.5 nm leads to a rapid damage, corresponding to the disappearance of the individual interband transition and a decrease of the aromatic+olefinic and ketone peak as well.

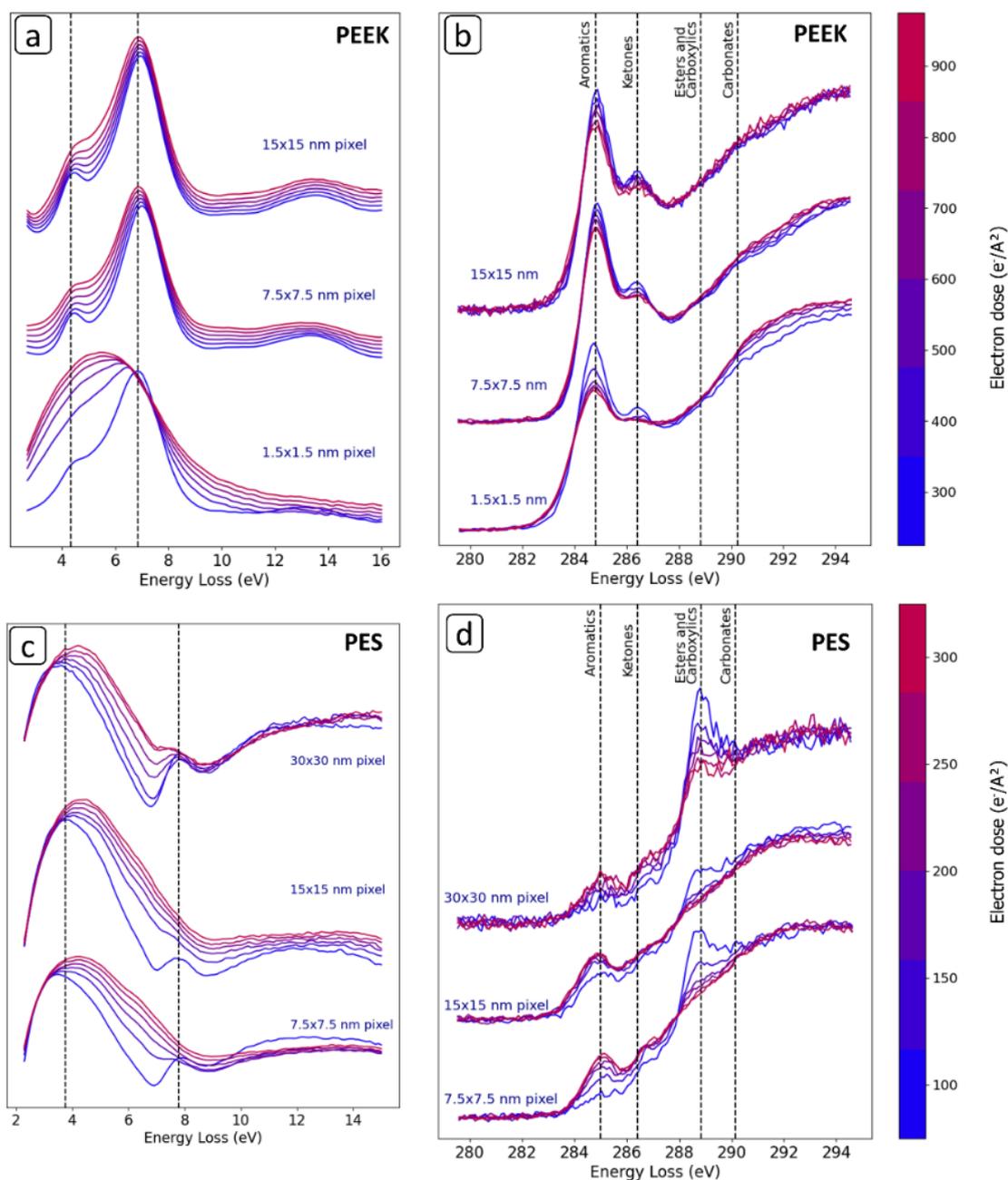


Figure 5.13: Evolution of the low and core-loss spectra of (a, b) PEEK and (c, d) PES with the electron dose for different pixel sizes. Data acquired at 80kV at room temperature (RT) and with a $80 \mu\text{s}$ dwell-time.

Damage is accompanied by mass loss, as attested by the evolution of the thickness over mean free path ratio (t/λ). For the two polymers, the t/λ shows a different trend (Fig. 5.14). The PEEK only shows minimal mass-loss (<10 %), whereas the PES loses up to 20-25% of its mass. For PES, the mass-loss follows an exponential trend, and is enhanced as the pixel size is reduced: at 400 $e^-/\text{Å}^2$, a 30 nm pixel leads to a 12 % loss, and a 7.5 nm pixel to a 22 % loss.

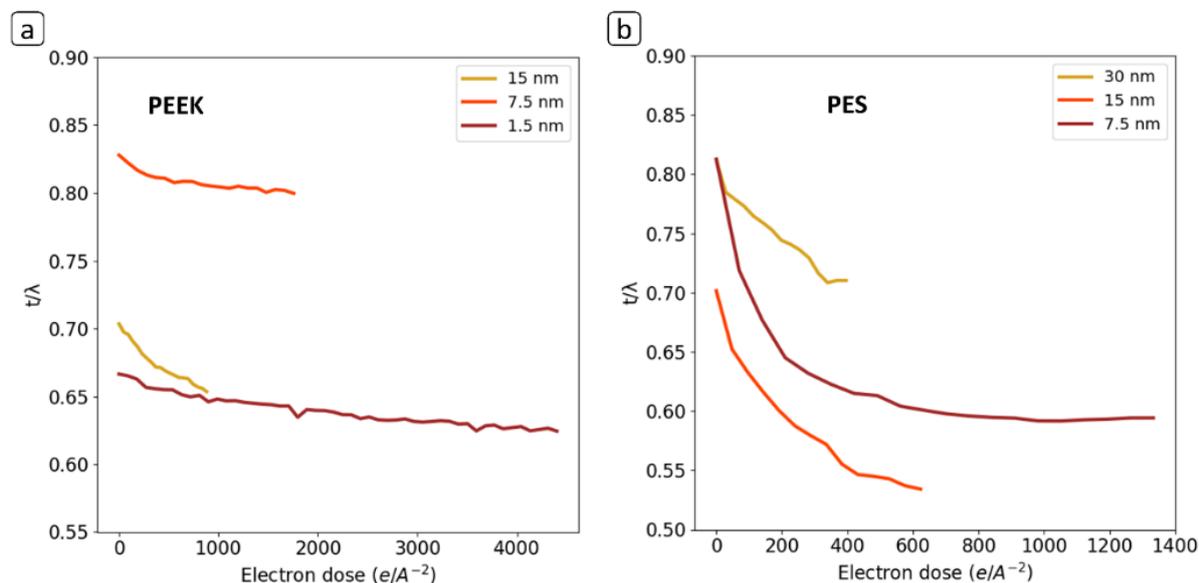


Figure 5.14: Evolution of the t/λ ratio of (a) PEEK and (b) PES with the electron dose for different pixel sizes. Data acquired at 80kV at room temperature (RT) and with an 80 μs dwell-time.

5.3.4.3 *Effects of the accelerating voltage*

The role of accelerating voltage is investigated by comparing damages at 80 kV and 200 kV (80 μs , 15 nm pixel size, room temperature; Fig. 5.15). In order to normalise the EELS signal to the electron dose between two accelerating voltages, the cross sections (σ_k) of the C-K edge were estimated at 80 and 200 kV. They reveal a factor ~ 1.7 , determined using Egerton (2011)'s cross section equation. As an example, for a given current and pixel size, 90 frames at 80 kV is equivalent to 150 frames at 200 kV. PEEK does not show major differences between the two accelerating voltages, simply because damage is very low in both case. For PES however, a significant difference is observed between the two accelerating voltages (Fig. 5.15d). The ester functional group appears to be converted in aromatic+olefinic and ketone groups as the 285 and 286.5 eV peaks increase concomitantly. Whereas the ester functional group (288.6 eV) instantly disappears at 80 kV, the 200 kV PES spectrum shows a slower and progressive decrease. Esters remain present up to 400 $e^-/\text{Å}^2$ (Fig. 5.15d). Aromatic+olefinic are detected for the first frames of PES at 80 kV, whereas is not the case at 200 kV.

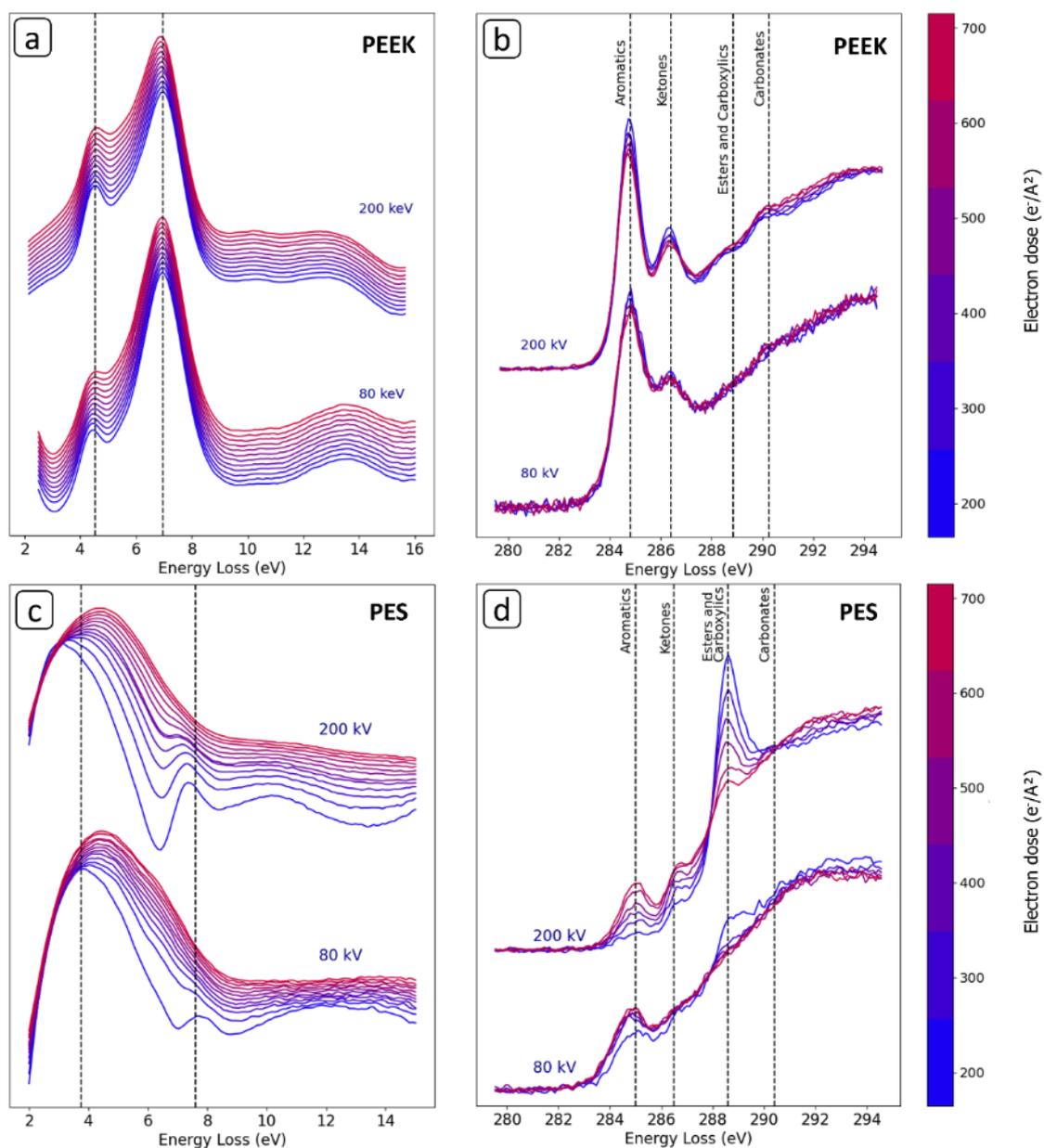


Figure 5.15: Evolution of the low and core-loss spectra of (a, b) PEEK and (c, d) PES with the electron dose for different accelerating voltages (80 and 200 kV). Data acquired at RT with an 80 μ s dwell-time and a 15 nm pixel.

The sample mass thickness evolution with increasing dose display similar trends between 80 and 200 kV. It is stable for PEEK at both tensions, whereas it decreases exponentially for PES, in a similar manner. It therefore does not reveal different behaviour between the two accelerating voltages (Fig. 5.16). Of note, the t/λ ratio of PES at 200 kV is similar to the one at 80 kV. Because the mean free path is longer at 200 keV, this indicates that the region probed at 200 keV was thicker.

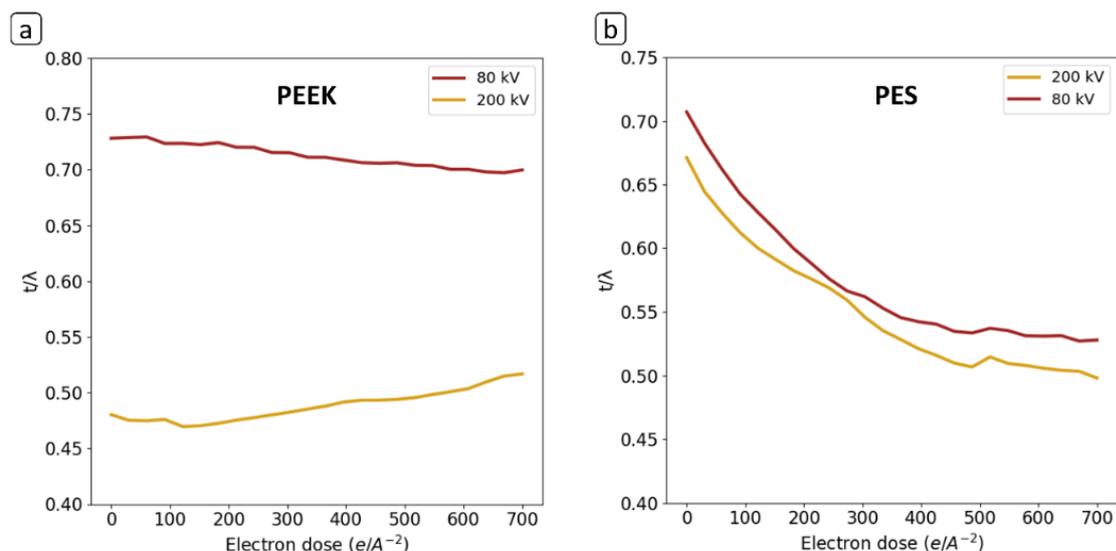


Figure 5.16: Evolution of the t/λ ratio of (a) PEEK and (b) PES with the electron dose for different accelerating voltages. Data acquired at RT, with a 80 μs dwell-time and a 15 nm pixel width.

5.3.4.4 Effects of temperature

At 80 kV

Experiments at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5.17) are compared to data collected at room temperature (80 kV, pixel size = 15 nm, dwell time = 80 μs). The PES interband transitions slightly differs between the two temperatures as a transition is distinct at 11.8 eV at $-100\text{ }^\circ\text{C}$, whereas at RT, only a broad feature is present. At RT, the most intense peak is at 3.7 eV whereas it shifts at ~ 3 eV at $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Cooling also seems to prevent changes of the interband transitions for PEEK. The absorptions at 4.4 and 7.8 eV do not evolve with increasing dose whereas they broaden and shift at RT (Fig. 5.16a). The core-loss PEEK signal does not show modification at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ up to $700\text{ }e/\text{Å}^2$, whereas minor changes occur at RT (Fig. 5.17b). In contrast, the PES C-K edge still evolves at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5.17d), but much less than at RT. The ester group (288.5 eV) remains visible at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ up to $300\text{ }e/\text{Å}^2$. Alongside, almost no aromatics (285 eV) are detected for such doses, and the spectrum therefore matches well the reference STXM spectrum (Fig. 5.7c). Of note, a peak appeared at 290.6 eV in the EELS signal at $-100\text{ }^\circ\text{C}$ even at the lowest dose, whereas it is not observed at RT.

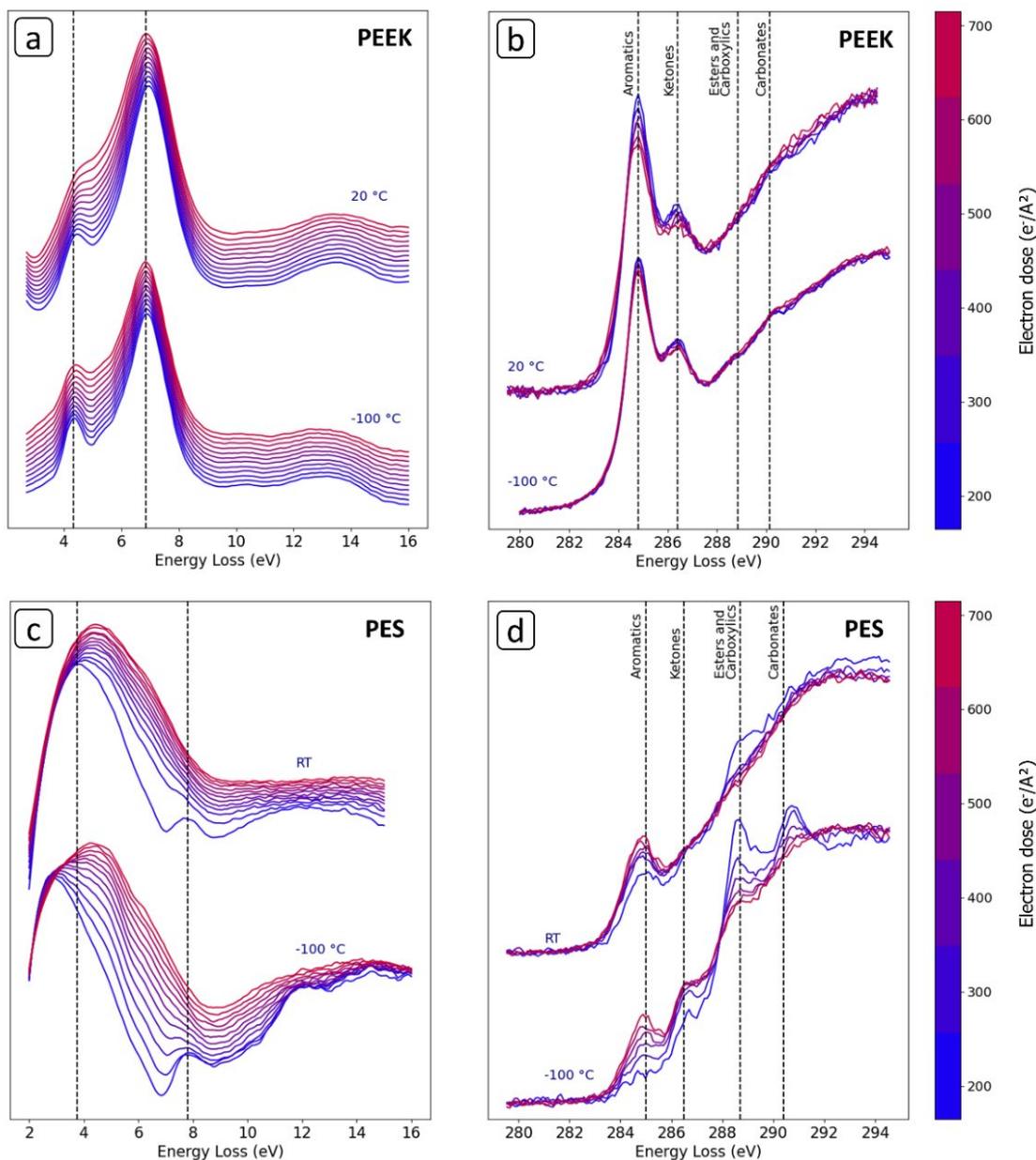


Figure 5.17: Evolution of the low and core-loss spectra of (a, b) PEEK and (c, d) PES with the electron dose for different sample temperatures (RT and -100 °C). Data acquired at 80 kV with a 80 μ s dwell-time and a 15 nm pixel size.

The mass loss of PEEK at RT and -100 °C is limited and more linear than exponential. For PES however, the evolution of the t/λ ratios indicates that the low temperature has a strong impact on the overall mass-loss. At RT, the PES mass loss displays an exponential behaviour (up to 400 $e^-/\text{Å}^2$) (Fig. 5.18b). In contrast, at -100°C, the t/λ evolution displays a slower loss (26% against 14% at 700 $e^-/\text{Å}^2$).

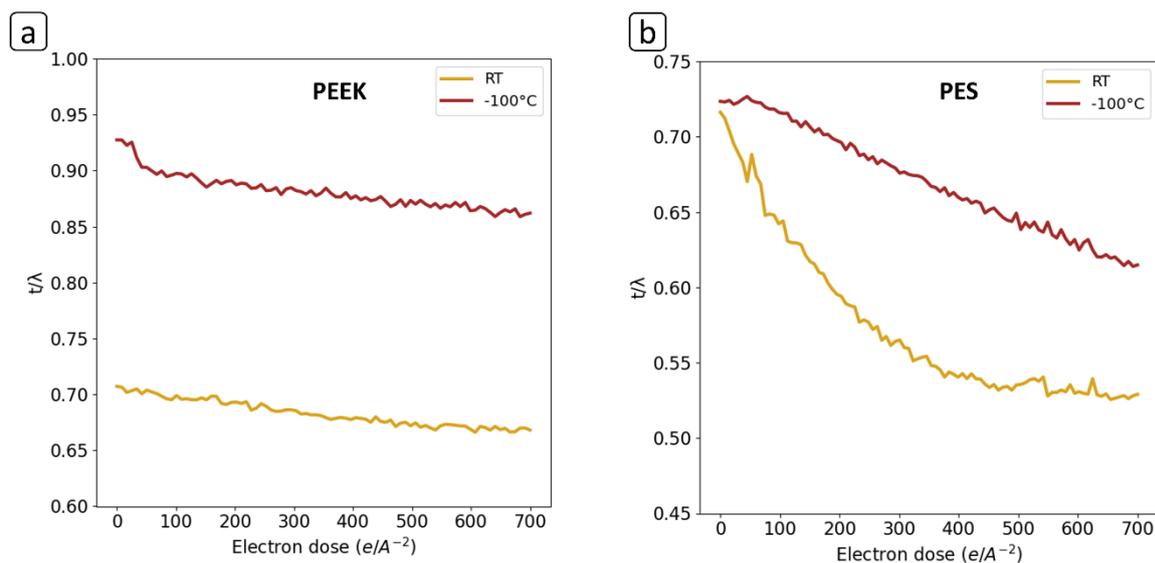


Figure 5.18: Evolution of the t/λ ratio of (a) PEEK and (b) PES with the electron dose for different temperatures. Data acquired at 80kV, with an 80 μs dwell-time and a 15 nm pixel width.

At 200 kV

PEEK at RT only shows minor evolutions. However, cooling the specimen PEEK to -100°C does appear to completely prevent damage, as the overall C-K edge remains unmodified with increasing dose (Fig. 5.19a, b, 5.20a).

On the other hand, the PES interband transitions describe a similar behaviour than at 80 kV. The C-K edge shows the same spectral differences at 200kV/ -100°C than at 80 kV/ -100°C , including the apparition of 290.6 eV peak (Fig. 5.19d). Unexpectedly, cooling the specimen at -100°C , in comparison to RT, degrades the preservation of its chemical fingerprint, possibly because the 290.6 eV peak does not form at RT.

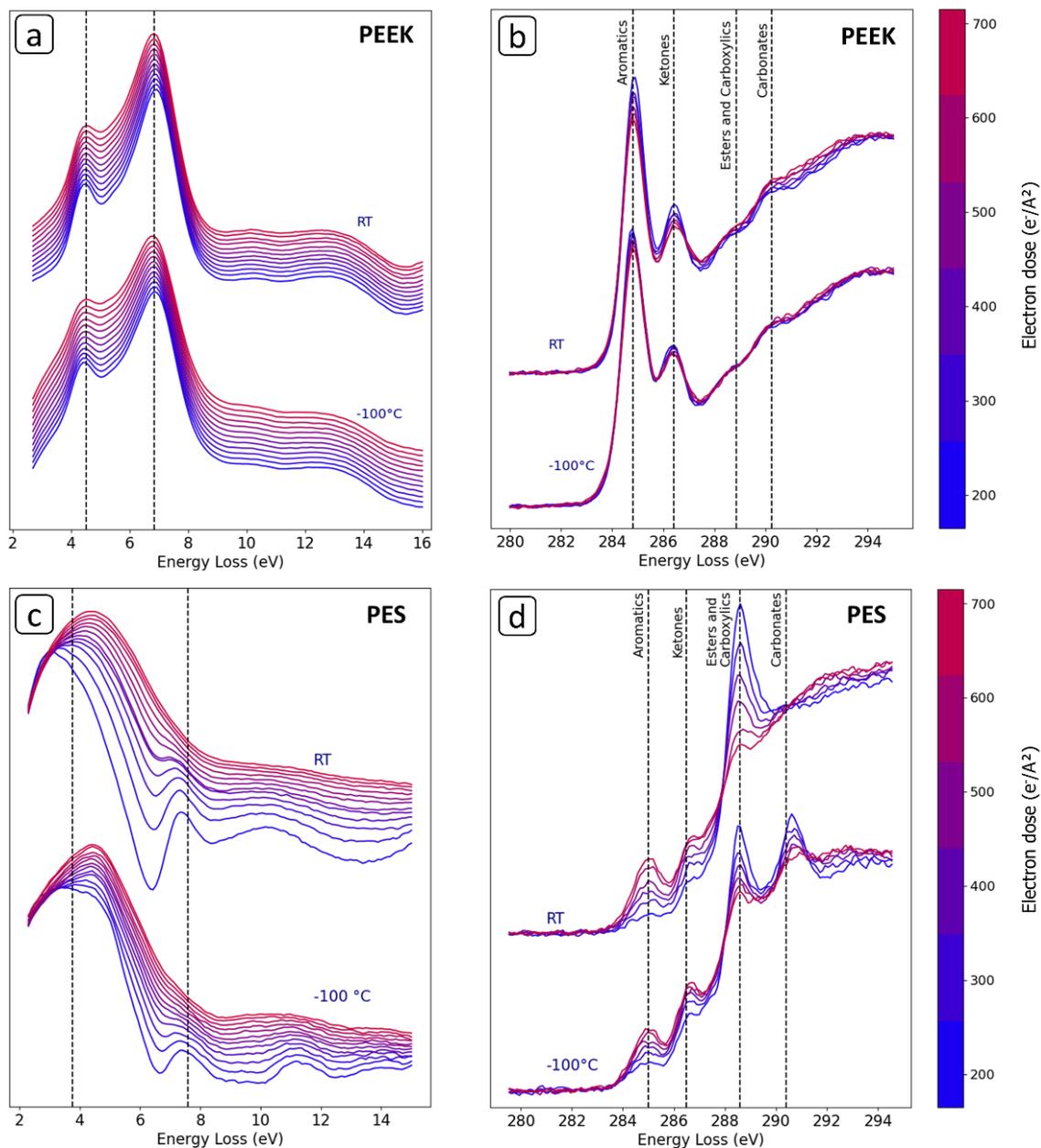


Figure 5.19: At 200 kV, evolution of the low and core-loss spectra of (a, b) PEEK and (c, d) PES with the electron dose for different sample temperatures (RT and -100 °C). Data acquired with an 80 μs dwell-time and a 15 nm pixel size.

As for the 80 kV experiments, lowering the temperature down to -100 °C appears to limit the mass-loss (Fig. 5.20b), especially for PES.

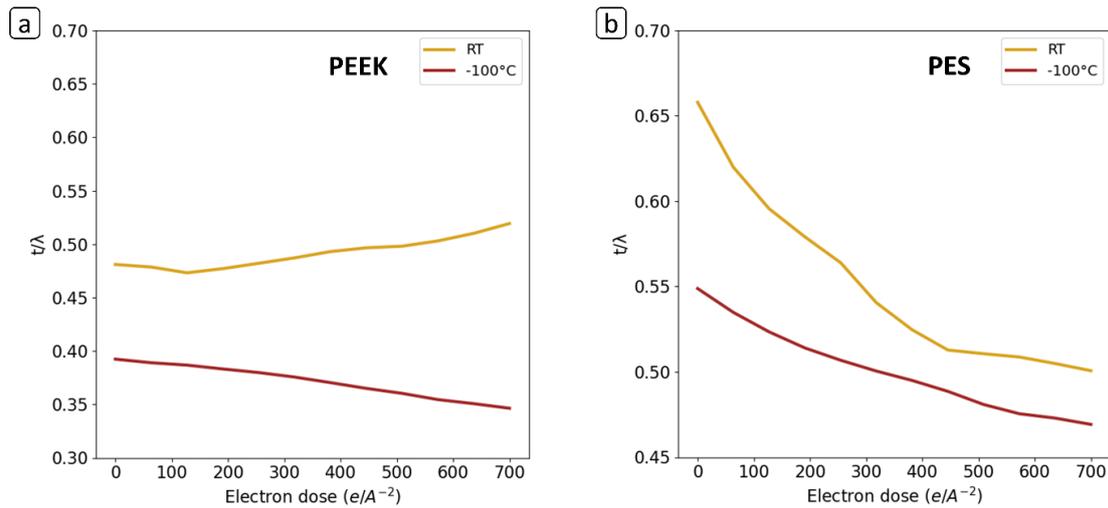


Figure 5.20: Evolution of the t/λ ratio of (a) PEEK and (b) PES with the electron dose for different temperatures. Data acquired at 200 kV, with an 80 μs dwell-time and a 15 nm pixel width.

5.3.4.5 Evolution of the aromatic content with electron dose

The aromatic+olefinic content of both PES and PEEK evolves under the electron beam. Therefore, beam damage can be probed by analysing the quantified evolution of this functional group (Fig. 5.21). Each sample has a different behaviour with increasing damage. The aromatic+olefinic content of PEEK decreases (Fig. 5.21a) and we observe an aromatic+olefinic content between 60 and 64 % at 100 $\text{e}/\text{\AA}^2$ and a linear drop down to 57-60% at 700 $\text{e}/\text{\AA}^2$. Among these data, the 15nm/100°C/80kV shows a lower abundance of aromatic+olefinic. Smaller pixel sizes, here 1.5 nm, lead to stronger losses of the aromatic content. In this case, the evolution of the aromatic+olefinic abundance with dose describe an exponential loss (Fig. 5.21a). On the other hand, PES shows a rise of its aromatic+olefinic abundance with dose, which appears to be higher as the pixel size gets smaller (Fig. 5.21b). For PES, it also appears that a 200 kV accelerating voltage and lower temperatures (-100°C) describe les aromatic content fluctuations with increasing doses.

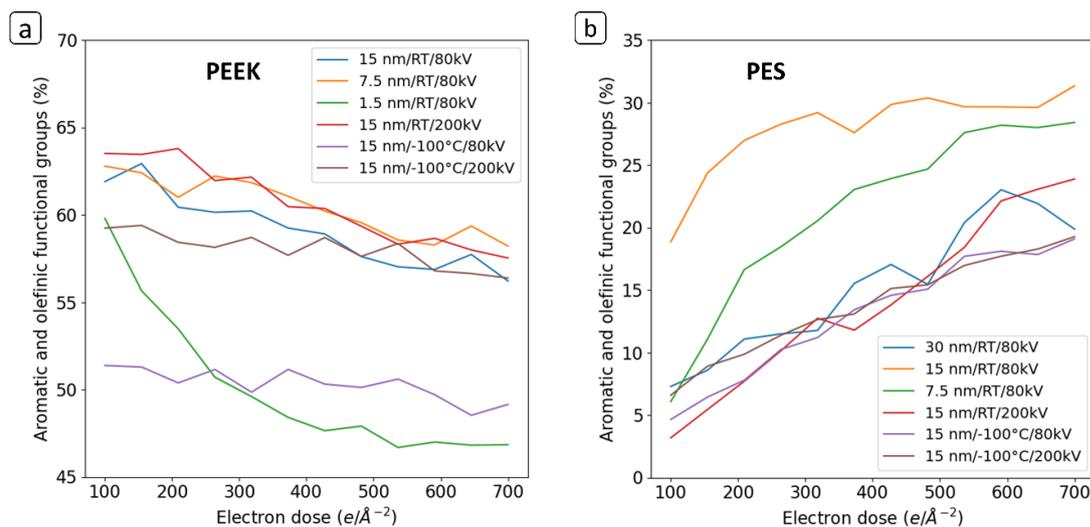


Figure 5.21: Evolution of the proportion of carbon implied in aromatic or olefinic bonds in PEEK (a) and PES (b) with increasing electron doses and different operating conditions.

5.3.4.6 *Estimations of the characteristic doses (D_c)*

We estimated the critical dose D_c , defined as the parameter of the exponential law fitted to the data, and corresponds which the initial signal has lost, or gained a factor $1/e$ (~ 0.37) of its initial value (Glaeser, 1971; Egerton *et al.*, 1987, 2004; Egerton, 2019). We based our analysis on the evolution of the aromatic and olefinic content with increasing electron dose. To do so, all the data were fitted using the following exponential law:

$$f(D) = A \cdot e^{-\frac{D}{D_c}} + K$$

Where A and K and D_c are free parameters. D is the dose and D_c the characteristic dose, that describes the sensitivity to beam damage. In order to determine D_c , bounds are given to the fit: for PES, the absolute value of sum of A and K must be between 0 and 5 at% of aromatic and olefinic, as PES do not contain C=C bonds in its pristine form. Concerning PEEK, this value was set between 55 et 68 at%.

The D_c values of PEEK are higher than those of PES by several orders (Table 5.4). In both polymers, lowering the temperature to -100°C increases D_c by a factor ~ 1.5 -2. In PES, a larger pixel size increases the D_c value by a factor of 4 to 6. A 30 nm size pixel correspond to a characteristic dose of $\sim 800 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$. On the other hand, for the PEEK, reducing the pixel size from 15 nm to 1.5 nm leads to a strong drop of D_c from ~ 4000 down to $165 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$.

Table 5.4: Estimations of the critical doses D_c based on the aromatic and olefinic content in PES and PEEK for different STEM-EELS operating parameters.

	Accelerating Voltage	Dwell time	Pixel size	Temperature	D_c ($\text{e}^-/\text{\AA}^2$)	Std D_c ($\text{e}^-/\text{\AA}^2$)
PEEK	80 kV	80 μs	15 nm	20 $^\circ\text{C}$	3 850	450
	80 kV	80 μs	7,5 nm	20 $^\circ\text{C}$	6 250	800
	80 kV	80 μs	1.5 nm	20 $^\circ\text{C}$	165	10
	80 kV	80 μs	15 nm	-100°C	10 520	2 600
	200 kV	80 μs	15 nm	20 $^\circ\text{C}$	4 300	350
	200 kV	80 μs	15 nm	-100°C	10 580	2 000
PES	80 kV	80 μs	30 nm	20 $^\circ\text{C}$	828	88
	80 kV	80 μs	15 nm	20 $^\circ\text{C}$	95	16
	80 kV	80 μs	7.5 nm	20 $^\circ\text{C}$	249	25
	80 kV	80 μs	15 nm	-100°C	601	145
	200 kV	80 μs	15 nm	20 $^\circ\text{C}$	605	69
	200 kV	80 μs	15 nm	-100°C	829	198

5.3.4.7 *Application to Orgueil IOM – Evolution under the electron beam*

In order to make progress on the analysis of natural complex samples, a comparable approach was employed to investigate the evolution of the low and core loss signal of the Insoluble Organic Matter (IOM) extracted from the Orgueil meteorite. Various acquisition parameters have been tested and are summarised in Fig. 5.22. It appears that 200 kV acquisitions reveal the presence of aliphatics that slightly disappear as dose increases. On the other hand, 80 kV data do not show this aliphatic peak, suggesting that it is lost while the first frame is acquired. Therefore, 200 kV seems more appropriate for the analysis of Orgueil IOM. Concerning the interband transitions, they remain centred at 5.2 eV and the C-K edges well overlap during the acquisition. In addition, the samples thicknesses remain constant with dose and no mass loss is observed (Fig. 5.23).

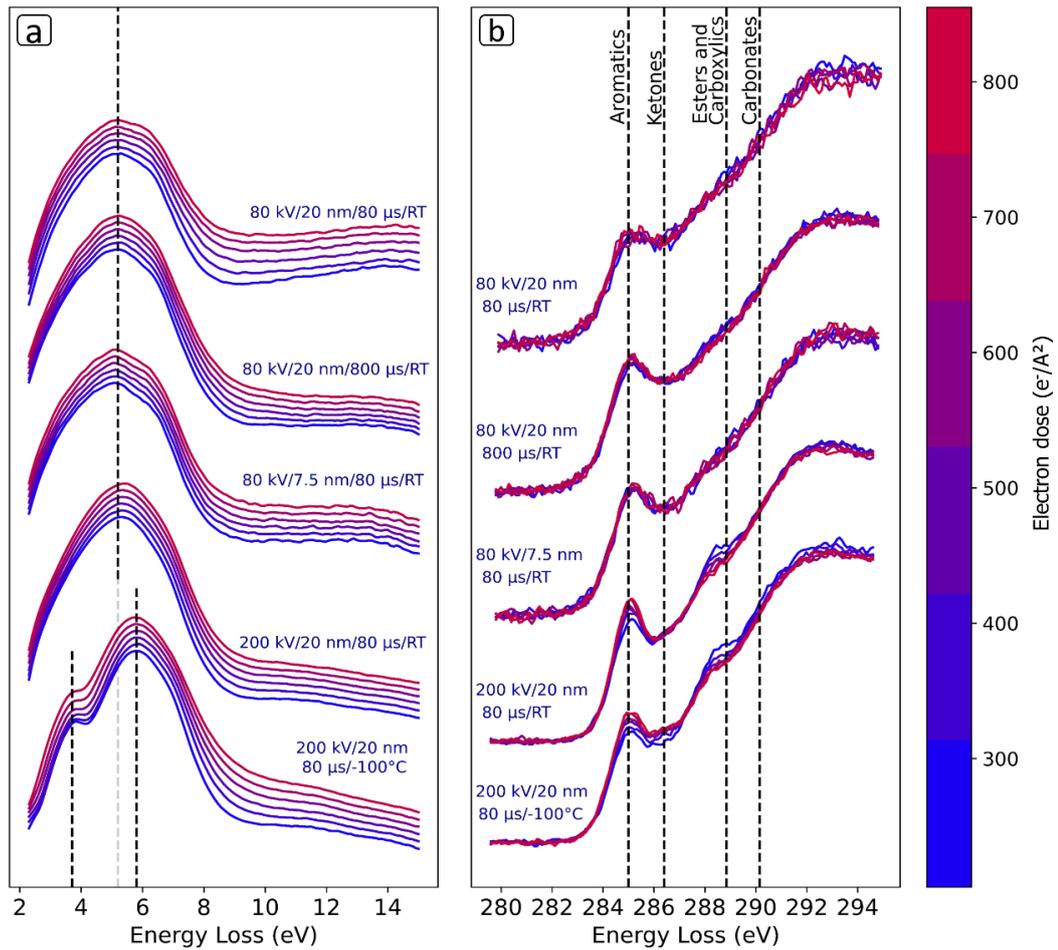


Figure 5.22: Evolution with electron dose of the (a) low and (b) core-loss EELS spectra of the IOM of the CI chondrite Orgueil for different operating conditions.

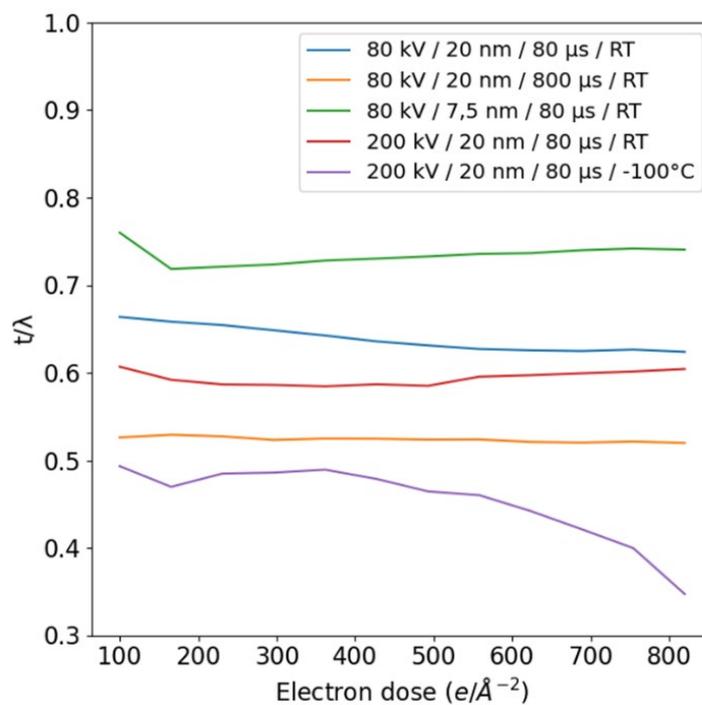


Figure 5.23: Evolution of the sample thickness (t/λ) of the IOM of the CI chondrite Orgueil with the electron dose for different operating conditions.

5.3.5 Discussion

5.3.5.1 *Radiolysis, recombination, element migration and knock-on damages*

Our experiments indicate that the inelastic electron-electron interactions called radiolysis is the main cause of beam damage. In contrast, the electron-nuclei interaction called knock-on damage is an elastic interaction leading to atom displacement and is considered to be several order of magnitude less efficient in insulating material such as polymers (Egerton, 2019; Kuei *et al.*, 2020). Knock-on occurs if the incident electron energy is higher than a threshold related to the binding energy. In the case of graphene layers for instance, knock-on can be avoided by working at an accelerating voltage of 60 kV, below the Carbon displacement threshold (Egerton, 2012; Jiang, 2015). However, this approach is limited in the case of hydrogen-bearing material, which energy threshold is of the order of a few keV. The respective efficiency of radiolysis and knock-on damage is associated to the relative timescale of free electron mobility versus excited atoms lifetime. In conductive material, the excited states generated by radiolysis are rapidly equilibrated by the high number of free electrons in the conduction band (Egerton, 2019). In contrast, for insulating materials, radiolysis occurs when, following an ionization event, the electron vacancy is not compensated fast enough by the arrival of a free electron and leaves time for excited atoms to recombine into another functional group.

The PES data display an exponential behaviour with increasing dose, both for the mass loss and the C=C bond formation, which has been interpreted by Egerton (2019), as a result of radiolysis. The t/λ decreases exponentially, before reaching a relatively steady state that no longer evolves after ~ 300 $e^-/\text{\AA}^2$ (Fig. 5.14b, 5.16b). This trend was observed in other studies on polymers (Egerton, 2019; Valencia *et al.*, 2022). Mass loss results from the decomposition of the polymer and the formation of volatile species (possibly H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4) that are formed by recombination and evaporated in the TEM column. Recombination of newly formed species occurs when excited have time to migrate and react with each other. Experiments at low temperature, which display less beam damage, support this radiolysis/recombination process since pure knock-on damage should not be affected by temperature. Radiolysis rate itself does not depend on temperature, but lower temperature limits the diffusion of excited atoms which are then more likely to recombine in a similar fashion. PEEK is more resistant to the electron beam than PES and exhibits a slower t/λ decrease with dose, indicating that knock-on effects may occur in addition to minor radiolysis (Fig. 5.14a).

In conjunction with mass loss, the modifications of the C-K edge reveal the progressive disappearance of some of the functional groups at the expense of others. PEEK damages at 1.5 nm pixel size and shows a small decrease of the aromaticity and a loss of aliphatics (Fig. 5.15b). In contrast, PES exhibits pronounced evolution of its functional groups (Fig. 5.13d), with a decrease of the ester and aliphatic absorption and the concomitant formation of double-bonded carbon. This suggests that radiolysis is coupled to chemical recombination. Following the disruption of RCO—OR bonds, the ester group is dismantled, and the RC●O radical, which has just been formed, can recombine with another radical, thereby leading to the formation of ketones or carbon-carbon double bonds. Similar chemical recombination under the electron beam have been suggested in various studies (Valencia *et al.*, 2022; Kikkawa *et al.*, 2023), and might be responsible for the appearance of the 290.6 eV peak observed in -100 °C data of PES (Fig. 5.17d, 5.19d).

Additional information about the general structure of the polymer is given by the $\pi \rightarrow \pi^*$ interband transitions. PES only shows small interband contributions at low doses ($< 100 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$), due to the fact that π bonds have already appeared. Upon damages, these peaks rapidly broaden and shift to $\sim 5 \text{ eV}$, as a result of the modification of the $\pi \rightarrow \pi^*$ network. We can conclude that double bonded carbon progressively formed within the sample (Fig 5.21b).

For PES, the evolution of the sample thickness as a function of the content of aromatic and olefinic groups provides further evidence to elucidate the ongoing mechanisms. It appears that both phenomena are often linearly correlated (Fig. 5.24). This indicates that the different mass loss regimes are generally similar in terms of mechanisms. Indeed, the radiolysis-recombination mechanism leading to the formation of C=C bonds has its rate directly coupled to mass loss.

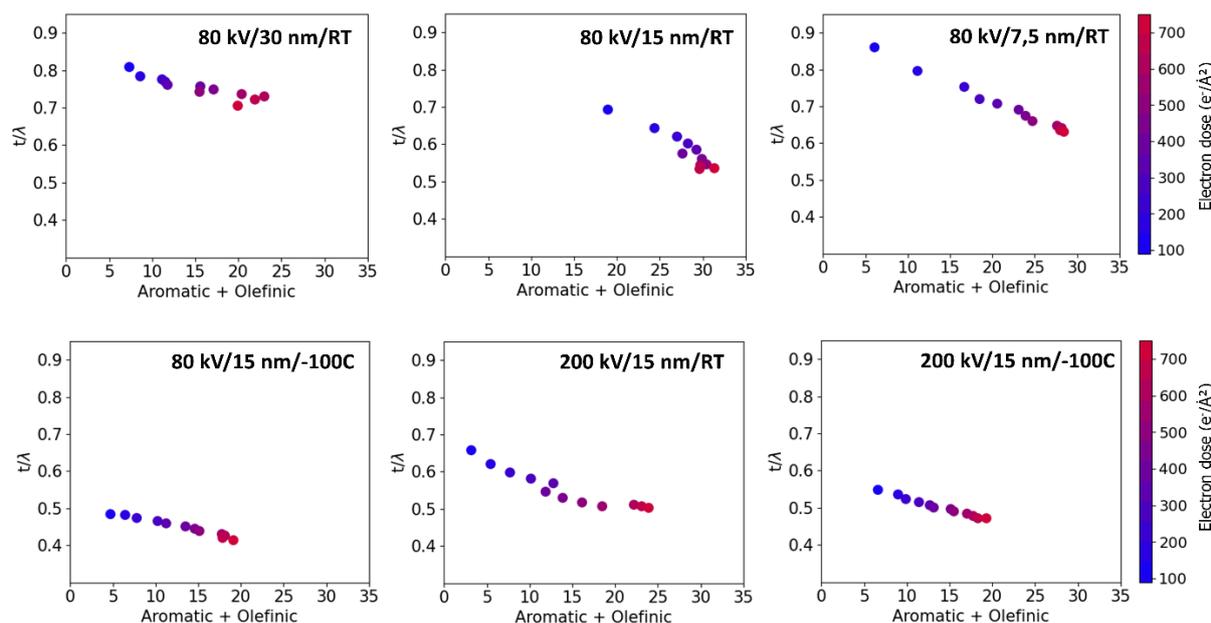


Figure 5.24: Evolution of the sample thickness (t/λ) as a function of the quantified amount of aromatic+olefinic functional groups in PES.

Conversely, PEEK, exhibits peaks assigned to aromatic interband transitions (Fig. 5.13a). When the sample is damaged, the aromaticity is disrupted, leading first to a broadening of the peaks coupled to an energy shift, as observed in the 1.5 nm pixel experiment (Fig. 5.13a). In addition to mass loss, the C-K edge spectra provide further evidence of the global amorphization of the sample (Fig. 5.13b), due to the recombination processes (Fig. 5.25). This is in agreement with previous studies on polymers characterised by electron diffraction (Kumar and Adams, 1990; Kikkawa *et al.*, 2023; Yoshida *et al.*, 2023)

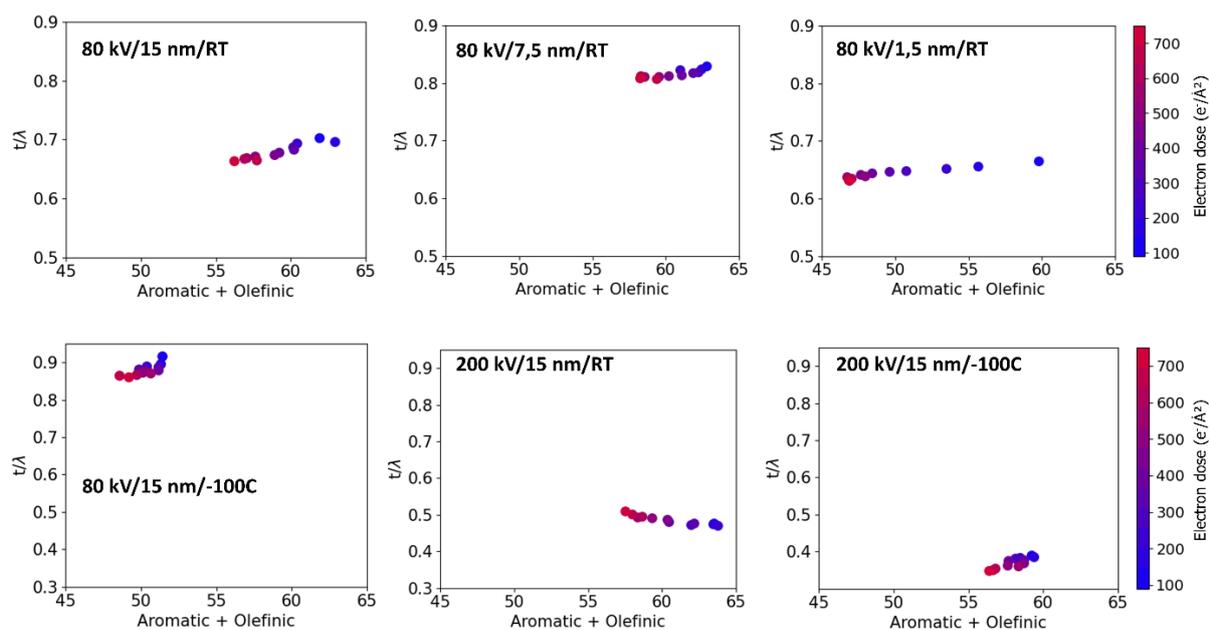


Figure 5.25: Evolution of the sample thickness (t/λ) as a function of the quantified amount of aromatic+olefinic functional groups in PEEK.

However, contrarily to PES, PEEK suffers less mass loss. This is mainly due to a difference of H/C ratio. First, the radiolysis cross section of C-H bonds is higher than that of C=C bonds, likely related to the conjugated network of π electrons of PEEK which makes it less susceptible to radiolysis than PES, as the electron vacancies are more readily compensated. In addition, the formation of volatile products requires the recombination of excited atoms that are within reach of each other. A higher concentration of hydrogen will thus favour this kind of recombination. Altogether, PEEK undergoes progressive amorphization but less mass loss (Fig. 5.25).

5.3.5.2 Optimizing temperature, tension and scanning rate

The two-way effects of low temperature on radiolysis

Cooling the samples significantly mitigates beam damage. At 80 keV, D_c is reduced by a factor of 2 for PES (Tab. 5.4), and the mass loss is also significantly reduced, confirming the general agreement present in the literature (Egerton *et al.*, 2004; Egerton, 2013). Egerton (2019) even suggests that cooling an organic sample at -170 °C helps reducing mass-loss and composition changes by two orders of magnitude, suggesting that lowering temperature from -100 °C to -170 °C might considerably help to further limit radiolysis effects. The radiolysis cross section itself does not depend on temperature. However, it is known to slow the diffusion of radiolytic products. This has at least two implications: *i*) radiolysis product can be detected (Egerton, 1980, 2019; Hobbs and Pascucci, 1980; Le Guillou *et al.*, 2013), *ii*) recombination of the excited atoms is more likely to occur, leading to either a molecule identical to the initial one, or to the formation of new functional group. This latter case occurs for PES, at -100 °C. A peak appeared at 290.6 eV at low dose and at both accelerating voltages (Fig. 5.17d, 5.19d). We interpret it as the result of undesired chemical recombination. Its assignment is not clear from the literature. Carbonates functional groups absorb at 290.3 eV, and one possibility is that CO_3 groups with specific neighbouring environment could produce a peak at 290.6 eV. Colby *et al.* (2023) also observed the appearance of this peak in a beam damage study of polycarbonate at -170 °C. They interpreted it as CO_2 formed by recombination and trapped within the sample due to low temperatures.

However, CO₂ should present other absorption at higher energies (292.7 and 294.9 eV), which are not present. Alternatively, Hitchcock *et al.* (1986) and Francis and Hitchcock (1992) noted that it could also be due to 1s-4p transition of alkyl group, but also that benzoquinones sometimes present a transition at this energy. In any case, the appearance of this peak in the first frames suggests that radiolysis and recombination operated immediately.

Compared to 80 keV, at 200 kV, the benefit of cooling the sample is not as clear (Fig. 5.19d). This is because the PES damage rate is already lower at 200 keV and on the other hand, recombination and the formation of the 290.6 eV peak is rapid. This implies that in these conditions, the nature of the recombination has become more important than the diffusion of radiolytic products. Lower damage rate and mass loss (Tab. 5.4), as well as the apparition of a ketone and of a peak at 290.6 eV indicate that recombination is favoured at low temperature and heals the radiolysis defects (Fig. 5.17d, 5.19d). However, bias can occur due to the apparition of additional functional groups that were initially absent from the pristine sample. Consequently, when examining organic materials under an electron beam, it is not always the case that lowering the specimen temperature is the optimal solution.

The coupled influence of accelerating voltage and sample thickness

Experiments on PES shows that 200 keV seems to help limiting damage compared to 80 keV (Figs. 5.15, 5.16). The ester groups remain present up to higher dose at 200 kV than at 80 kV and the related D_c is 2 to 3 times higher (Tab. 5.4). The Orgueil IOM measurements also point out a better preservation of aliphatic groups at 200 keV. Higher tension means lower ionization cross sections and higher mean free path. Because our goal is to compare the behaviour for a given signal to noise ratio, we normalize the dose to the relative cross section of carbon between 200 keV and 80 keV. In addition, the t/λ ratio of PES samples are equivalent for both experiments. Altogether, for a given displayed dose, the same number of ionization event should have occurred. However, a different behaviour is observed, which must therefore be due to a joint phenomenon, independent of pure radiolysis itself.

It has been estimated by Wu and Neureuther (2001) that ~ 80% of beam damage comes from secondary electrons interactions rather than from primary inelastic events. This implies that the ratio between primary ionization event and secondary electron generation is different at different tension, it could play a role. Alternatively, the similar t/λ ratios indicate that the sample thickness is larger at 200 keV. Thus, if secondary electrons are better evacuated in a thicker sample, it could have contributed to limit the damage.

Alongside, it is essential to optimize the SNR while limiting beam damage. When browsing all our STEM-EELS data, at a given dose, the best SNR are always observed when t/λ is low, i.e. under 0.7 (Fig. 5.15b, Fig. 5.16a), which is most likely due to reduced plural scattering effects. Because t/λ is related to accelerating voltage, better SNR is favoured at higher tensions. Thinner samples should also be more favourable to an optimized SNR, but they also imply smaller probed volumes, which will enhance the detection of damage, i.e. lowering the signal/damage ratio (Egerton, 2012). A compromise must be found for an optimized t/λ , between a sample too thin, that would lead to an enhanced detection of the damage products, and a sample too thick, that would result in poor SNR. Thus, working at 200 kV offers appropriate t/λ (between 0.5 and 0.7), while limiting the of charging effects. These results are in agreement with previous studies on the role of accelerating voltage in beam damage of insulating specimen (Egerton, 2012, 2014; Martin *et al.*, 2017; Yoshida *et al.*, 2023).

Dwell-time per pixel and sample relaxation

We previously described the temperature dependence of the interband transitions peak width, underlining that low temperatures lead to thinner bands. Similarly, it seems that the interband transitions of PEEK are slightly thinner when using a small dwell-time per pixel (Fig. 5.12a). Likely, the short electron-matter interaction with a fast scanning beam let enough time to the sample to relax between two scans, therefore limiting the temperature rise. This observation is in agreement with Velazco *et al.* (2022), who suggested that beam damage is lower when more frames are recorded for the same total dose.

We previously noticed that secondary electrons can form and diffuse rapidly in the sample after an electron-matter interaction, leading to radiolysis and recombination in the probed material. Such processes are known to occur within a microsecond or less (Kuei *et al.*, 2020). Egerton (2019) even suggests that primary processes of inelastic scattering (bond breakage, generation of secondary electrons) occurs on a sub-femtosecond timescale, and that the secondary processes (atomic displacement, loss of crystallinity) on a tens of femtosecond timescale. The recombination effects induced by beam damage have been observed in PES with an 80 μs dwell time at low temperature, embodied by the 290.6 eV peak (Fig. 5.17d, 5.19d). Therefore, studying through electron microscopy a sensitive polymer like PES requires the use of dwell-time per pixel that are lower than the timescales of such recombination. In practice, such dwell-time per pixel and lower are actually unreachable in EELS. In addition, the question of the amount of signal detected per probe scan is raised as it would be extremely low with the actual currents used (40 pA), resulting in excessively long acquisitions to reach decent SNR. All in all, this study decided to conduct the STEM-EELS acquisitions using the lowest dwell-time as possible with our experimental setup (80 μs), in order to limit the detection of radiolysis products within a given pixel as much as possible while having decent SNR.

Scanning rate and spatial resolution limits

In our experimental setting, increasing the pixel size means increasing the scanning rate on the sample, as the beam is constantly moving. For the same total dose, faster scanning rate drastically improves the beam damage as mass-loss and spectral changes are reduced. For PES, which is the most sensitive sample (Fig. 5.14b), the esters (R-COOR) remain visible up to $\sim 200\text{-}300\text{ e}^-/\text{\AA}^2$ (288.5 eV) at 80kV with a 30 nm pixel size, whereas they are gone at $150\text{ e}^-/\text{\AA}^2$ with a 7.5 nm pixel size (Fig. 5.13c, d). Accordingly, the D_c value is 6 to 8 times higher (Tab. 5.4). For PEEK, strong beam damage occurs with a 1.5 nm pixel size (Fig. 5.13a, b). In such conditions, the scan rate is lower compared to larger pixels. The corresponding D_c vary by a factor of ~ 30 ($D_c = 165\text{ e}^-/\text{\AA}^2$ at 1.5 nm pixel, $\sim 5\text{ }000\text{ e}^-/\text{\AA}^2$ at 15 nm).

Secondary electrons are delocalized and can generate beam damage on their surrounding (Egerton *et al.*, 2012). If two pixels are far enough, i.e. pixel size is large, these secondary electrons will remain in the primary irradiated pixel. On the other hand, if the pixel size is small, these secondary electrons will affect the surrounding pixels and induce beam damage before the electron probe analyse them. Egerton *et al.* (2012) suggested that the radius of secondary electrons radiation damage was about few tens of nanometers. Therefore, in the case of highly sensitive samples and pixel sizes under this limit, the pristine nature of the material cannot be probed. In order to limit the radius of secondary electrons damage, Egerton *et al.* (2012) indicated that reducing the electron probe diameter was a key

factor. As a conclusion, it appears that the pixel size is a crucial parameter to consider to identify the ultimate resolution reachable without damage.

The evolution of D_c as a function of the scan speed is crucial to determine the highest achievable spatial resolution (Fig. 5.26). To reach an exploitable SNR, a corresponding dose must be applied to the sample. Therefore, to mitigate beam damage for this given dose, we can deduce a minimum scanning rate. In turn, because the dwell time is limited by the camera, the scanning rate is controlled by the pixel size.

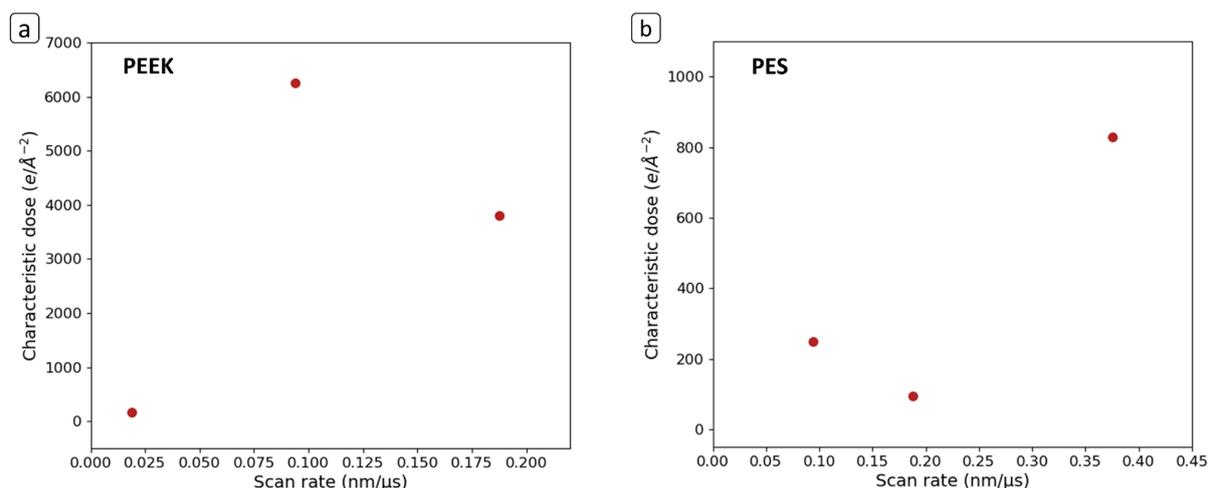


Figure 5.26: Evolution of the characteristic dose (D_c) as a function of the scan speed on (a) PEEK, and (b) PES. D_c values are taken from Tab. 5.4.

Here, we use a single pixel XANES spectrum of Orgueil IOM as a point of comparison for SNR. It has been obtained in conditions typical of that used on synchrotron beamlines worldwide (2 ms acquisition, 1 frame, pixel size = 30 nm). The D_c of PES is $\sim 800 e/\text{Å}^2$ for a 30 nm pixel. At this dose, the STEM-EELS spectrum acquired on Orgueil IOM still displays a lower SNR than the XANES spectrum (Fig. 5.27), but enables the distinction of variabilities in the C-K edge. Spatial heterogeneities of a given sample could be probed by STEM-EELS if the D_c of its most sensitive functional groups exceed $\sim 800 e/\text{Å}^2$ and if t/λ is small enough (between 0.5 and 0.7). Considering PES, the most sensitive sample, as reference, it means that reaching a 1 nm pixel size would require a scan rate that is 30 times faster. The Medipix detector does not allow this at the moment but such scan rates are possible using Timepix detectors (Auad *et al.*, 2022).

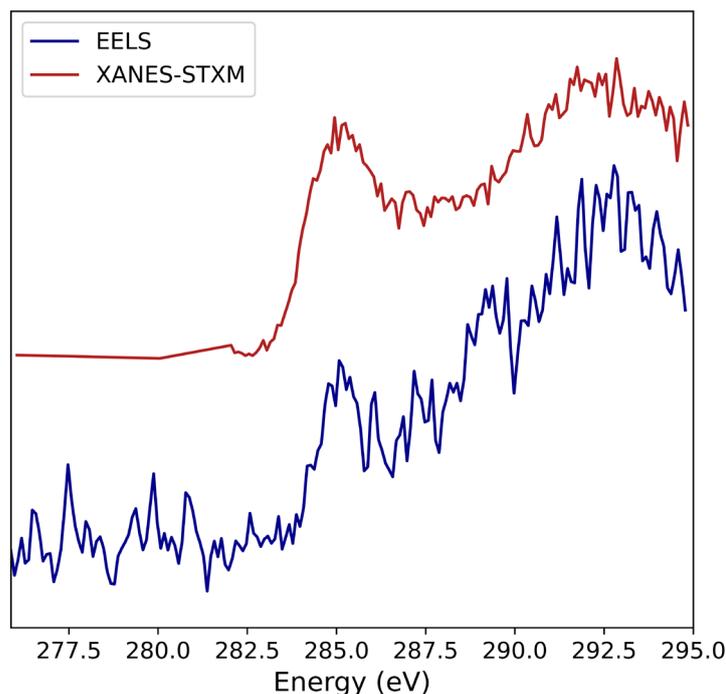


Figure 5.27: Comparison of the signal to noise ratio between a single 30 nm pixel from a XANES-STXM data and a STEM-EELS data ($800 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ / 200 kV / RT / 80 μs).

5.3.5.3 *Spatial heterogeneities of C speciation in Orgueil IOM*

Taking advantage of the work described above, we demonstrated that the carbon speciation of IOM does not evolve significantly with increasing dose (Fig. 5.22), at 200 keV and for a 20 nm pixel size. This suggests that: (i) either the IOM is getting amorphised from the moment that it sees the electron beam, it is more sensitive than PES but then reaches a steady state (ii) or the IOM resists to beam damage (in a similar manner to PEEK).

One way to decipher between both possibilities is to compare the spectra to STXM-XANES data. We chose to use 200 kV, RT using an 80 μs dwell-time and a 20 nm pixel to make this comparison. All the frames of a given acquisition are summed, resulting in a single spectrum image. The QUANTORXS routine has been applied on each pixel. The scatter plot of the aromatics+olefinics versus aliphatics (Fig. 5.28a) allows to distinguish spatial heterogeneities in the aromatics+olefinics content, which varies between 18 and 30%. It is known that IOM consists of two different components having distinct speciation. Individual rounded particles generally carry more aromatic groups, whereas smaller diffuse material, which is the most abundant, is more aliphatic rich.

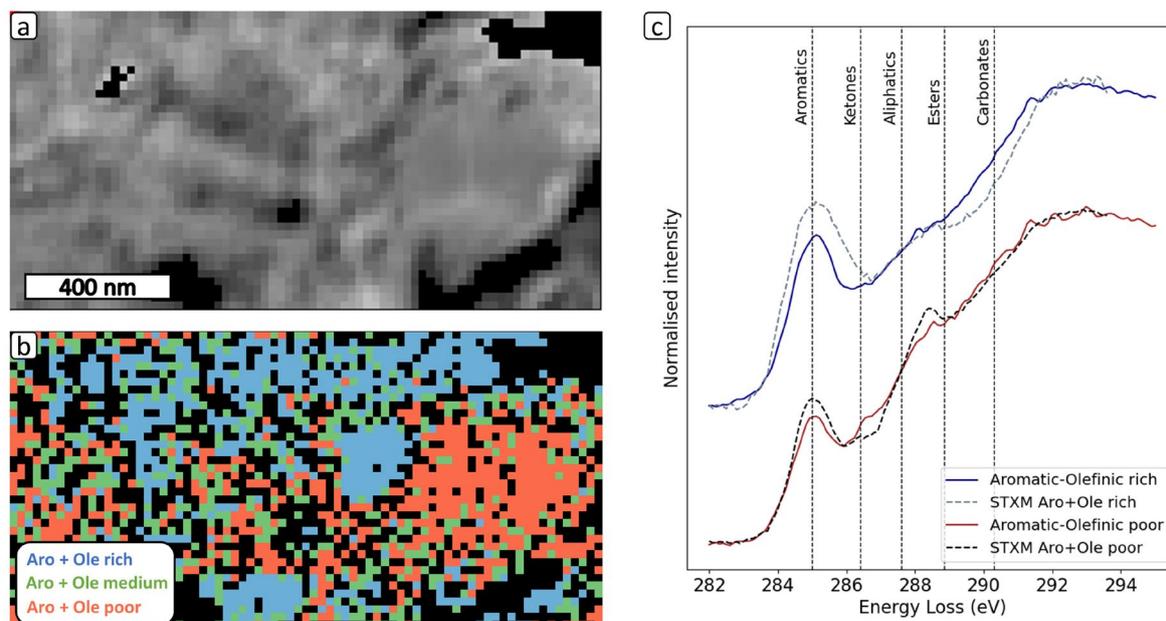


Figure 5.28: Identification of heterogeneities of the carbon speciation in Orgueil IOM. The EELS data is acquired using a 200 kV electron beam, a 80 μ s dwell-time on a 20 nm pixel at RT. (a) Reconstruction of an ADF image resulting from the stack of the several frames acquired after masking the thick areas and the holes.

We observe the presence of a globule on the right side of the image. (b) Color map showing the regions containing a high, a medium and a poor amount of aromatic and olefinic groups after a QUANTORXS quantification. First, threshold have been applied to extract the averaged spectra of each region. Second, a fit of these spectra was done pixel per pixel on the dataset, resulting in a linear combination of the three components. (c) shows the spectra extracted from the aro+ole rich and poor regions. They are compared with spectra obtained using STXM-XANES and identical data processing routine, but on different areas of the IOM.

The averaged C-K edge spectra of both aromatics+olefinics rich and poor areas strongly resembles those acquired by STXM-XANES (Fig. 5.28c). Both techniques do not have exactly the same energy resolutions, which affects the peak widths and intensities. Despite these differences, the aliphatic groups, which are known to be highly sensitive to the electron beam, are measured in similar proportions between the two techniques (Tab. 5.5), suggesting that the IOM is not significantly damaged in EELS.

Table 5.5: Comparison of the STXM and EELS QUANTORXS quantification results of the functional groups in the C-K edge of Orgueil IOM aromatic+olefinic rich and poor areas. Colors match the spectra shown in Fig. 5.28c from areas identified in Fig. 5.28b.

	Aromatics + Olefinics	Ketones	Aliphatics	Carboxylics + Esters
Aro+Ole rich STXM	53.5	15.4	30.1	0.0
Aro+Ole rich EELS	39.2	13.8	30.2	0.0
Aro+Ole poor STXM	32.2	11.2	36.5	1.8
Aro+Ole poor EELS	29.3	12.9	34.5	1.0

It suggests that functional groups are maintained during the acquisition, and confirms that such STEM-EELS operating settings are gentle enough to allow their detection. The EELS data acquired with other operating conditions at 200 kV describe similar heterogeneities and QUANTORX quantifications, which indicate that the acquisitions exhibit good levels of repeatability (Fig. S2).

5.3.6 Conclusions

Various STEM operating conditions were used to conduct low dose ($< 1000 \text{ e}^-/\text{Å}^2$) EELS acquisitions on polymers, which are known to be highly sensitive under an electron beam. This study proposed to establish a list of operating parameters that would help to limit electron beam damage, mainly driven by radiolysis. To do so, we described the effects of the pixel size, accelerating voltage and temperature on the beam damage rate of two different polymers, PEEK and PES.

By order of importance: i) t/λ must be between 0.5 and 0.7 in order to maintain a good SNR while limiting beam damage. Therefore, a high accelerating voltage appears limit beam damage for a given sample of thickness t . ii) The use of large pixels, over few tens of nanometers, reduce detection of secondary electron damage in the neighbouring pixels. iii) Sample temperature, when lowered, helps limiting mass loss effects, but can also lead to the formation of undesirable functional groups by chemical recombination. iv) Small dwell-times lowers the diffusion of instabilities within the sample.

In conjunction with the utilization of direct electron detectors, the capacity to perform small dwell-time acquisitions (80 μs) has been made possible. This not only permits the examination of sample evolution with increasing doses ($< 1000 \text{ e}^-/\text{Å}^2$), but also allows enables the summation of the total signal to construct a single spectrum image with an enhanced SNR in comparison to that of charge-coupled devices (CCD).

The second part of this study builds upon the preliminary work to minimise beam damage on the Orgueil IOM and to probe its carbon speciation spatial heterogeneities. The quantification of the functional groups within this extra-terrestrial carbonaceous matter demonstrates a high degree of similarity with the measurements performed with the synchrotron-based technique XANES-STXM while also displaying enhanced spatial resolutions ($\sim 20 \text{ nm}$). In this context, it seems plausible to suggest that STEM-EELS analyses of the organic matter of the recently returned samples from carbonaceous and hydrated asteroids Ryugu and Bennu, or at least their insoluble fraction, may be a fruitful avenue for further investigation.

Supplementary Information

S1. Medipix3 camera threshold determination

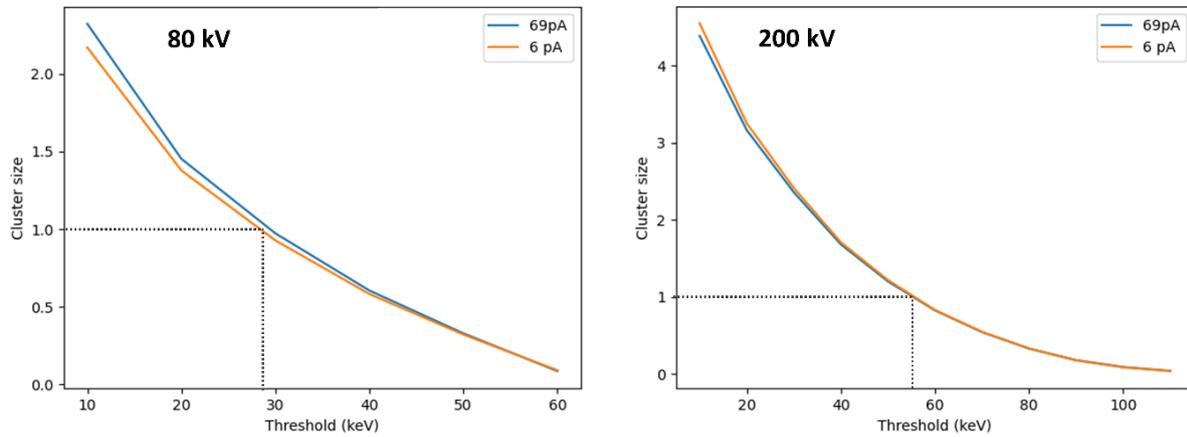


Figure S1: Evolution of the estimated cluster size as a function of the camera threshold for two accelerating voltages (80 and 200 kV). A cluster size of 1 corresponds to a Medipix measured current that fits with the actual probe current. The high probe current (69 pA) was measured using the drift tube of the TEM. The low current (6 pA) was measured using the TimePix camera. Both cases estimated cluster sizes evolutions overlap, synonym of great data representativity. For both accelerating voltages, the cluster size of 1 is found with a threshold of approximately 1/3 of the electron accelerating voltage (i.e. 28 keV for 80 kV and 55 keV for 200 kV).

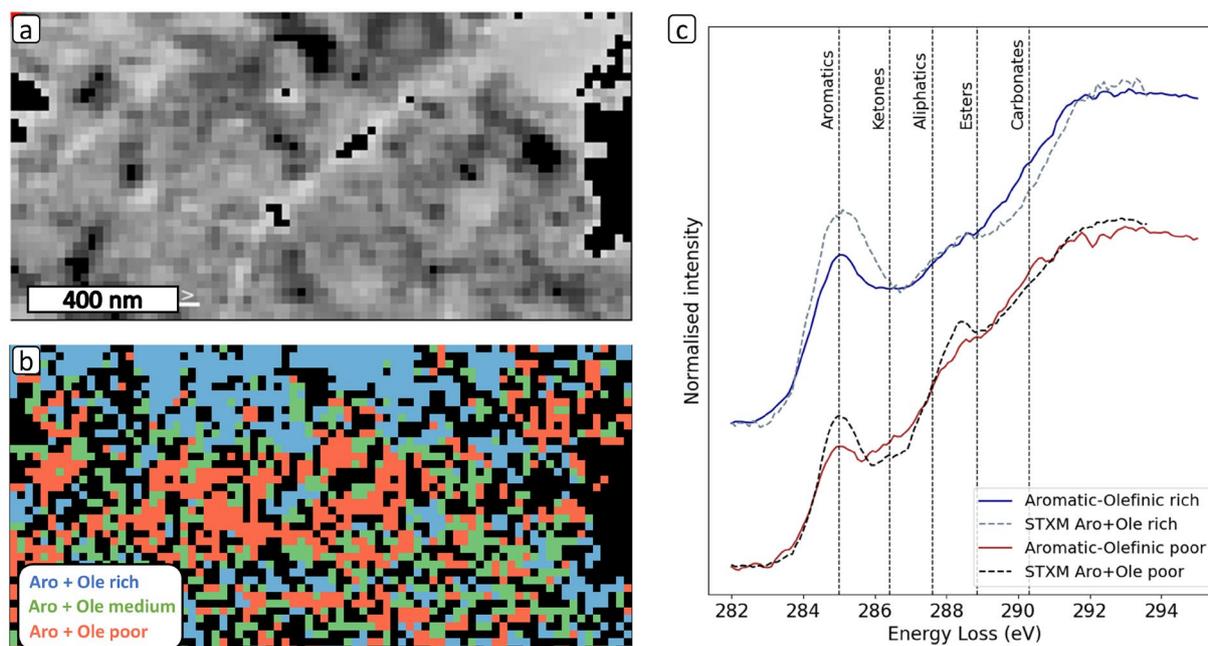
S2. IOM data 200 kV -100 °C

Figure S2: Identification of heterogeneities of the carbon speciation in Orgueil IOM. The EELS data is acquired using a 200 kV electron beam, a 80 μ s dwell-time on a 20 nm pixel at -100 °C. (a) Reconstruction of an ADF image resulting from the stack of the several frames acquired after masking the thick areas and the holes. We observe the presence of a globule on the right side of the image. (b) Color map showing the regions containing a high, a medium and a poor amount of aromatic and olefinic groups after a QUANTORXS quantification. First, threshold have been applied to extract the averaged spectra of each region. Second, a fit of these spectra was done pixel per pixel on the dataset, resulting in a linear combination of the three components. (c) shows the spectra extracted from the aro+ole rich and poor regions. They are compared with spectra obtained using STXM-XANES and identical data processing routine, but on different areas of the IOM.

5.4 Conclusions du chapitre

Ce chapitre propose une étude de l'endommagement à faible doses ($< 1000 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$) d'échantillons polymères en STEM-EELS. La sensibilité de ces matériaux sous le faisceau du microscope électronique dépend de nombreux paramètres, incluant leur chimie et leurs propriétés physiques. Afin de minimiser leur endommagement, cette étude propose d'établir une liste de paramètres opératoires du microscope en étudiant les effets de la tension d'accélération, la taille de pixel et la température sur le PEEK et le PES.

Ce travail de caractérisation a permis de confirmer que le principal mécanisme d'endommagement est la radiolyse, entraînant de fortes pertes de masse des échantillons les plus sensibles. L'utilisation de basses températures ($-100 \text{ }^\circ\text{C}$) permet néanmoins de limiter ces effets, mais, permet également la recombinaison chimique de radicaux, ce qui peut au final engendrer une mauvaise interprétation de la chimie de l'échantillon. De plus, pour une épaisseur donnée, les effets de radiolyse se font plus faibles plus la tension est élevée. Dans le cas présent, une tension de 200 kV au lieu de 80 kV permet de réduire la formation d'électrons secondaires générés pendant les interactions électrons-matière, connus pour être les principaux responsables des effets de radiolyse. D'autre part, une haute tension d'accélération permet également de maximiser le rapport signal sur *background*, améliorant ainsi le rapport signal sur bruit de l'acquisition.

Une fois que ces paramètres ont été identifiés, la question de la résolution spatiale limite qu'il est possible d'atteindre se pose. Cette étude a montré que chaque échantillon, en fonction de sa sensibilité au faisceau électronique, peut tolérer ou non, des petites tailles de pixel. À titre d'exemple, le PES s'endommage alors que les tailles de pixels sont relativement grandes (30 nm), tandis que le PEEK peut être étudié avec des pixels de 7.5 nm sans être modifié. Dans le cadre de l'étude d'échantillons sensibles tels que les polymères, il est indispensable de déterminer au préalable ces conditions limites d'observation respectives.

Les résultats présentés dans ce chapitre reposent fortement sur la capacité des détecteurs directs d'électrons à réaliser des acquisitions STEM-EELS avec de faibles temps de pose (80 μs). Cela, en plus de permettre l'évolution des échantillons à faibles doses ($< 1000 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$), ouvre la porte à la sommation du signal total afin de construire un unique spectre image possédant un SNR plus élevé qu'avec une caméra CCD.

La seconde partie de ce chapitre a mis à profit ce travail expérimental préliminaire pour l'analyse de la matière organique insoluble de la chondrite Orgueil. La quantification des groupes fonctionnels associés au carbone dans cette IOM met en évidence une forte proximité avec les résultats obtenus par le biais de techniques synchrotroniques (XANES-STXM), tout en proposant des résolutions spatiales légèrement supérieures. Ce travail suggère qu'il semble réalisable de sonder la matière organique des échantillons de Ryugu et Benu, ou du moins leur fraction insoluble, par STEM-EELS.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

Cette thèse avait pour objectif la caractérisation à la nano-échelle de la minéralogie des échantillons rapportés de l'astéroïde Ryugu ainsi que celle des surfaces fondues observées sur ~7.5 % de la collection d'Hayabusa2. L'emploi de la microscopie électronique en transmission a permis l'étude quantitative de leurs caractéristiques chimiques et morphologiques ainsi qu'une approche qualitative de leurs propriétés spectrales dans l'infrarouge-moyen.

Description de la minéralogie des échantillons de Ryugu et produits d'altération spatiale à l'échelle nanométrique

D'un point de vue morphologique et nanostructural, les événements de haute température, estimée à plus de 1200°C, ont entraîné la formation d'un silicate amorphe contenant de fines dispersions de nanosulfures et de vésicules. En taille, ces sulfures sphériques sont environ trois fois plus petits que ceux trouvés dans la matrice phyllosilicatée de Ryugu. Chimiquement, les deux minéralogies présentent des ressemblances, à l'exception des éléments les plus légers et volatils (O, C et S), suggérant que les précurseurs des couches fondues sont d'une nature similaire au socle de Ryugu. Une approche rigoureuse a été menée afin de quantifier par STEM-EDX les variations de ces éléments chimiques entre ces deux régions, notamment l'oxygène, dont la teneur est difficilement quantifiable en raison des forts effets de réabsorption que subissent les rayons-X émis par cet atome. Les résultats soulignent que les couches fondues sont partiellement, voire totalement déshydroxylées. Ces diverses observations à la nano-échelle ont permis d'estimer le processus de formation de ces couches fondues : le scénario le plus probable serait celui décrivant le résultat d'un impact de micrométéorite à la surface de Ryugu. La matière chauffée par cet impact est fondue et éjectée hors de sa position initiale, puis sa trajectoire rencontre une région voisine de la surface froide de l'astéroïde, où elle est trempée par conduction thermique. L'un des objectifs de cette thèse était d'apporter des estimations temporelles de ces événements d'altération spatiale. L'ensemble des informations récoltées par microscopie électronique permettent de conclure que ces couches fondues se forment moins d'une microseconde après l'impact.

Implications des couches fondues sur la signature spectrale de Ryugu dans l'infrarouge moyen

L'ensemble des modifications dues à l'altération spatiale soulignées ici (dispersion de nanosulfures, déshydroxylation, perte de la matière organique) peuvent avoir des conséquences sur la signature spectrale de l'astéroïde. La seconde partie de cette thèse visait à caractériser ces modifications dans l'infrarouge moyen, gamme porteuse d'informations chimiques et minéralogiques. Dans ce contexte, le développement récent de METs à haute résolution en énergie a été exploité. Ils permettent notamment de réaliser de la spectroscopie vibrationnelle dans un équivalent à l'infrarouge moyen à des échelles nanométriques. Appliquée sur les échantillons de Ryugu, cette micro-spectroscopie électronique a permis de comparer les résultats avec ceux obtenus par spectroscopie photonique. Dans les deux cas, il a été montré que la matrice des échantillons contient de la matière organique ainsi que des groupements hydroxyles associés à la présence de phyllosilicates. En revanche, les couches fondues de Ryugu, uniquement observables en STEM, ont perdu les signatures de cette minéralogie, et confirment donc les observations réalisées dans la première partie de ce travail. De tels résultats, obtenus à l'échelle nanométrique, impliquent des conséquences à large échelle et sont directement comparables

aux analyses par télédétection de l'astéroïde Ryugu. Ces dernières avaient notamment souligné la faible intensité des groupements hydroxyyles par rapport aux échantillons rapportés sur Terre. Ce travail réalisé ici suggère que cette différence est due aux produits d'altération spatiale qui recouvrent une partie de la surface de l'astéroïde et qui masque ainsi la minéralogie hydratée et carbonée sous-jacente. Dans le contexte cosmochimique, les produits de l'altération spatiale formés à la surface d'astéroïdes carbonés et hydratés entraînent un biais dans leur identification et leur dénombrement par télédétection.

Les phénomènes d'endommagement électronique d'échantillons sensibles en STEM-EELS

Dans le but d'étendre les analyses des échantillons de Ryugu en microscopie électronique en transmission, le troisième volet de cette thèse avait pour objectif d'étudier les effets de l'endommagement électronique d'échantillons sensibles au faisceau électronique, afin de les minimiser. Cette étude s'est portée sur des échantillons de polymères de référence dont les propriétés chimiques et physiques diffèrent. Cela a notamment permis de souligner les différents comportements de la matière sous le faisceau en fonction de ces propriétés. L'objectif de ce travail a été d'identifier les différents mécanismes d'endommagement, et de comprendre comment les minimiser en jouant sur les conditions opératoires du microscope. Les conclusions de ce chapitre sont que la radiolyse domine largement les effets d'endommagement pour ces échantillons électriquement isolants, engendrant leur amorphisation progressive associée à des pertes de masse. Afin de limiter ces effets, réduire la température de l'échantillon (< -100 °C) ainsi qu'augmenter la tension d'accélération sont des leviers importants à actionner. De façon générale, pour un jeu de paramètres donné (taille de sonde, tension d'accélération, courant, *dwell-time*, température), chaque échantillon présente une limite de résolution spatiale, couplée à une vitesse de scan du faisceau, après laquelle il s'endommage fortement. Avec un *dwell-time* de 80 μ s, nous avons montré que le PEEK pouvait résister au faisceau pour des tailles de pixel descendant jusqu'à 7.5 nm, tandis que le PES, plus sensible, s'endommageait fortement même avec de larges pixels (30 nm).

Après avoir analysé ces phénomènes d'endommagement et les façons de les minimiser, ce travail s'est porté sur l'analyse d'échantillons de matière organique de météorites semblables à celle de Ryugu. Pour ce faire, la matière organique insoluble (IOM) d'Orgueil a été analysée en STEM-EELS avec les paramètres préalablement identifiés pour limiter son endommagement. Les résultats de cette étude montrent premièrement, pour les paramètres choisis, un faible endommagement de cette IOM en fonction de la dose électronique, où seule une fraction des aliphatiques disparaît. Deuxièmement, les spectres obtenus et la quantification des groupements fonctionnels sont proches de ceux obtenus en spectroscopie de rayons-X (XANES-STXM, sur synchrotron), notamment pour ce qui est de la détection des groupements aliphatiques, connus pour être les plus sensibles au faisceau, et donc les plus difficiles à mesurer. La finalité de ce travail repose dans l'application des conditions opératoires aux échantillons de Ryugu, et plus spécialement à l'analyse des hétérogénéités à la nano-échelle de la matière organique qu'ils contiennent.

En conclusion, ce travail de thèse propose une étude centrée sur les techniques spectroscopiques du MET, appliquées aux précieux échantillons rapportés de l'astéroïde carboné et hydraté Ryugu. L'ensemble de cette étude permet de placer des observations réalisées à l'échelle du nanomètre dans un contexte cosmochimique large. De plus, cette thèse vise à faire du microscope électronique en transmission un outil de choix même quand il s'agit d'échantillons sensibles, et ce, grâce à une meilleure compréhension des effets d'endommagement et de la façon de les minimiser.

Perspectives

Suites directes à ce travail

L'approfondissement des connaissances sur les processus d'altération spatiale

L'analyse par télédétection de la surface d'astéroïdes dans le moyen infrarouge se développe considérablement (i.e. le télescope *JWST*) et leur classification est jusqu'à présent principalement basée sur l'analyse de leur lumière réfléchie dans le Vis-NIR et sur leurs pentes dans cette gamme (Tholen, 1984; Bus and Binzel, 2002a, 2002b; DeMeo *et al.*, 2009). Afin de parfaire la compréhension des phénomènes d'altération spatiale, il est important de pouvoir sonder leurs effets dans le Vis-NIR par le biais de la spectroscopie EELS. Dans cette gamme spectrale située entre 0.5 et 3 eV en perte d'énergie des électrons (i.e. 0.4 et 2.5 μm), les comparaisons entre les signaux des couches fondues et ceux de la matrice préservée permettraient d'identifier les potentiels effets de *blueing* ou de *reddening* des couches fondues de Ryugu. En revanche, l'analyse de telles variations spectrales en spectroscopie EELS requiert des conditions expérimentales précises. Cette gamme (0.5 et 3 eV) est exactement située entre le pic de non perte d'énergie et les plasmons, qui peuvent tout deux contribuer significativement aux pentes mesurées et donc influencer le résultat obtenu. Pour de telles mesures, il est donc indispensable de travailler avec des échantillons dont les masses surfaciques sont identiques afin de s'assurer de la comparabilité des pentes mesurées.

Par ailleurs, les échantillons rapportés de Bennu par Osiris-Rex sont, comme Ryugu, assimilés aux chondrites carbonées de type 1 (Keller *et al.*, 2024a). Leurs analyses préliminaires montrent que leur minéralogie est constituée de différents domaines de phyllosilicates riches en Mg ($\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe} = \sim 0.88$), de nanoglobules de matière organique et de sulfures de fer et de nickel (Fig. C1).

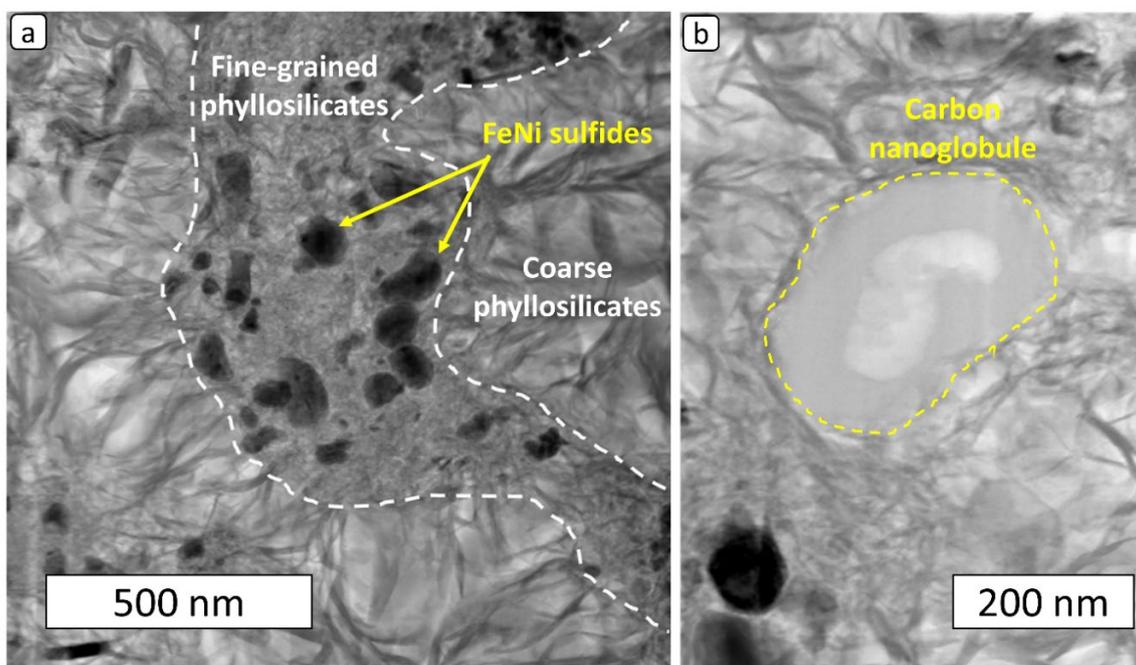


Figure C1 : Images STEM en champ clair illustrant la minéralogie à la nano-échelle des échantillons de Bennu. (a) montre les différentes textures de phyllosilicates, divisés en des régions de *coarse phyllosilicates* et d'autres plus fines, entre-mêlées de sulfures de fer et de nickel. (b) présente un nanoglobule de carbone piégé dans la matrice phyllosilicatée de Bennu. D'après Keller *et al.*, 2024a.

Des premières traces de *space weathering* y ont notamment été observées, identifiées par des couches de silicate amorphe contenant des nanosulfures et des vésicules (Fig. C2) (Keller *et al.*, 2024b). Les similarités structurales de ces couches fondues avec celles trouvées dans Ryugu suggèrent que les surfaces des deux astéroïdes subissent des effets d'altération spatiale comparables. En moyenne, leur chimie est identique à celle des chondrites CI à l'exception du S qui semble y être appauvri d'environ 50%. Cette différence s'accompagne de la présence de fer métallique au sein de ces couches fondues et suggère, en conséquence des discussions abordées au cours de cette thèse, que les couches fondues trouvées dans Bennu ont subi un processus thermique plus intense que sur Ryugu.

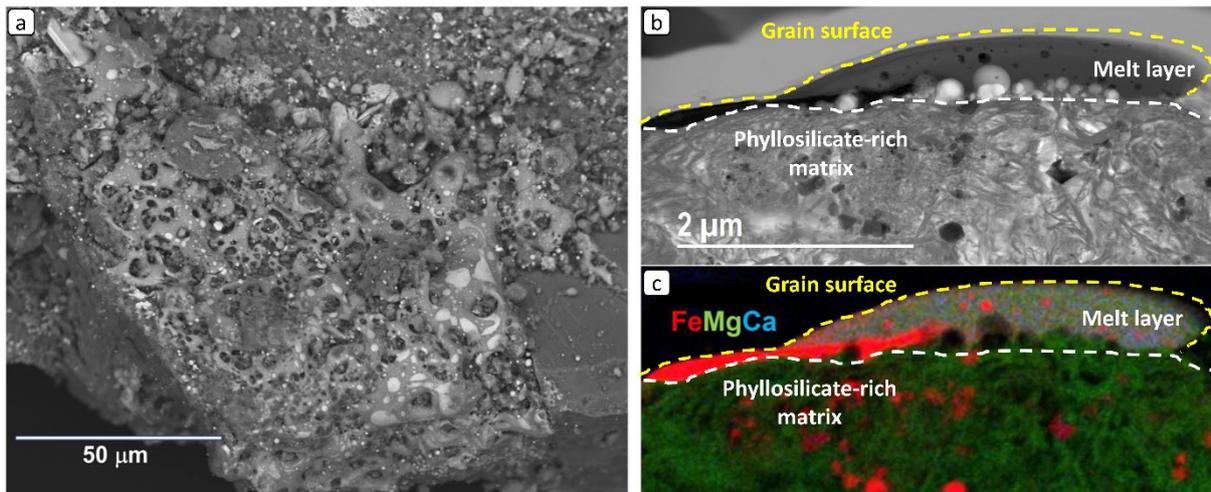


Figure C2 : Identification de couches fondues à la surface de grains de Bennu. (a) Image MEB-BSE d'une large structure fondue ($\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$) présentant des textures vésiculées. (b) Image STEM en champ clair et (c) en STEM-EDXS d'une couche fondue de silicate amorphe de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur contenant des nanosulfures sphériques et des vésicules. D'après Keller *et al.*, 2024b.

L'identification de structures similaires à la surface de Bennu montre que les phénomènes associés sont relativement génériques, et donne l'opportunité de consolider les connaissances sur l'altération spatiale, notamment grâce à la grande quantité d'échantillons rapportés par Osiris-REx ($\sim 120 \text{ g}$) (Lauretta *et al.*, 2024). Cela permettra d'augmenter les estimations statistiques de l'occurrence de phénomènes d'altération spatiale à la surface d'astéroïdes carbonés, et donc sur les effets de cette altération sur la modification de la signature spectrale de l'astéroïde à large échelle. Alors estimée à hauteur de $\sim 7\%$ dans les échantillons de Ryugu, à quelle hauteur s'élève cette proportion dans ceux de Bennu ? Quelles sont leurs épaisseurs de ces couches fondues ? Est-ce que leurs chimies et nanostructures sont homogènes d'une couche à l'autre ? Pouvons-nous remonter à la nature des impacteurs ? Est-ce que les effets de ces couches fondues sur la signature spectrale de Bennu dans le moyen-infrarouge sont identiques à ceux de Ryugu ? Autant de questions qui restent ouvertes et qui trouveront certainement des éléments de réponses dans les prochaines années.

L'application de conditions STEM-EELS faiblement endommageantes pour l'étude de la matière de Ryugu et d'autres échantillons sensibles au faisceau électronique.

Les analyses menées dans le cinquième chapitre de cette thèse ont permis de montrer que la fraction insoluble de la matière organique de la chondrite Orgueil (CI) peut être sondée en EELS avec une résolution spatiale de 20 nm, et ce, sans endommagement significatif de sa structure moléculaire. Étant donné les similarités entre Orgueil et Ryugu, il semble donc envisageable de pouvoir analyser la distribution de cette matière organique dans les échantillons de Ryugu avec de telles conditions

expérimentales. Une approche serait, dans un premier temps, d'analyser une lame mince de Ryugu au STXM, une analyse qui est moins endommageante que la microscopie électronique, mais dont la résolution spatiale est limitée à 30 nm/pixel. À la suite de cela, les analyses pourront être menées sur cette même lame mince en EELS pour en étudier sa spéciation du carbone et ainsi vérifier les concordances entre les deux techniques. Après l'étude menée dans cette thèse, il semble envisageable de pouvoir lier les résultats de ces deux méthodes pour ce qui est de la fraction insoluble de Ryugu. En revanche, la fraction soluble, reconnue pour être plus aliphatique (Ito *et al.*, 2022; Le Guillou *et al.*, 2023), pourrait être plus délicate à sonder. Si de telles analyses s'avèrent fructueuses, alors la microscopie électronique et sa spectroscopie EELS associée pourrait se positionner comme une candidate sérieuse pour concurrencer la microscopie à transmission de rayons-X, connue pour son excellente résolution en énergie, mais aussi pour être relativement contraignante à l'utilisation puisque dépendante d'un rayonnement synchrotron. De plus, la polyvalence du EELS permet de sonder en parallèle d'autres seuils d'ionisation (O-K, N-K), pour éventuellement analyser les évolutions des rapports N/C ou O/C. En parallèle, la multitude de techniques analytiques disponibles au sein du microscope électronique permet par exemple de coupler les analyses EELS avec de l'EDX ou de l'imagerie.

Pour continuer à minimiser les effets d'endommagement, plusieurs leviers restent encore à être considérés et testés. Nous avons identifié les effets de radiolyse et de charge comme étant les principaux responsables de l'endommagement des échantillons isolants. Afin de limiter leurs effets, il serait intéressant de s'intéresser à l'application d'un dépôt conducteur sur l'ensemble de l'échantillon. Pour des raisons de temps, cette possibilité n'a pas pu être mise en application au cours de cette thèse. Elle n'en reste pas moins un levier prometteur pour encore améliorer l'acquisition d'un signal STEM-EELS d'un échantillon sensible, comme déjà suggéré par de nombreuses études sur le sujet (Egerton, 2019). En parallèle, certaines simulations Monte Carlo, telles que *CASINO* (<https://casino.espaceweb.usherbrooke.ca/>), permettent à présent de simuler la génération d'électrons secondaires au sein d'un échantillon donné lors d'interactions électrons-matière. Il serait intéressant de se plonger dans ces simulations afin d'estimer le rôle de ces électrons secondaires dans l'endommagement de nos échantillons, afin de chercher ensuite à les minimiser.

Afin poursuivre cette quête de minimisation de l'endommagement, une compréhension accrue de la détection des électrons permettrait d'optimiser le signal détecté tout en limitant encore plus l'exposition des échantillons au faisceau électronique. Dans le cas présent, la Medipix3 a été utilisée avec des seuils de détection (ou *thresholds*) égaux à un tiers de la tension d'accélération des électrons. Cette valeur permet d'obtenir des tailles de clusters de 1, ce qui équivaut à compter un électron sur un pixel unique. En revanche, il arrive que les électrons soient déposés et étalés sur plusieurs pixels de la caméra en même temps. De ce fait, leur énergie est distribuée entre ces différents pixels, ce qui entraîne leur non-comptabilisation si cette dernière est inférieure au *threshold* de la caméra. En d'autres termes, leur signal est perdu. Afin de pallier à ce phénomène, il serait intéressant de considérer l'utilisation de seuils de détection plus faibles, par exemple 1/6 de la tension d'accélération. Cela permettrait notamment d'améliorer la qualité générale du signal pour des expositions au faisceau identiques. En revanche, diminuer le *threshold* d'un détecteur détériorera certainement la résolution spectrale du signal acquis, puisque potentiellement, un électron peut être comptabilisé deux fois sur deux pixels voisins, dégradant ainsi la *Point Spread Function* (PSF) du détecteur. Il s'agit donc de trouver un compromis entre la détection d'un maximum d'électrons, tout en conservant une résolution spectrale convenable pour

l'acquisition réalisée. Dans ce contexte, la Medipix3 embarque un mode d'addition de charges, ou *Charge Summing Mode* (CSM), permettant de minimiser les effets de distribution des charges sur les pixels voisins, et donc de limiter la détérioration de la résolution spectrale lorsque le *threshold* est diminué (Mir *et al.*, 2017). Au cours de la thèse, aucune de ces deux approches (baisse du *threshold* et utilisation du CSM) n'a pu être explorée. Elles constituent donc deux leviers clés pour continuer à maximiser le signal obtenu d'un échantillon donné tout en limitant son exposition au faisceau électronique.

Par ailleurs, les détecteurs à détection directe d'électrons tels que la Timepix, dont le mode de fonctionnement repose sur de la détection d'événements temporellement résolus, permettent aujourd'hui d'employer des vitesses de scan de l'ordre de la nanoseconde et peuvent ainsi participer à encore améliorer la minimisation des effets d'endommagement électronique sur des phases sensibles.

Élargissement des thématiques de recherche

Outre la possibilité d'étudier les hétérogénéités de la matière organique d'échantillons extraterrestres, le travail de minimisation des effets d'endommagement ouvrent des portes à la caractérisation d'échantillons de tous horizons. En sciences des polymères, ce travail expérimental permettrait par exemple de pouvoir vérifier la bonne fonctionnalisation du matériau formulé. Dans le cas d'un copolymère à bloc, il serait envisageable d'analyser les répartitions à l'échelle nanométrique des différents domaines du polymère grâce à l'étude de la spéciation du carbone. De façon plus large, cette méthode est applicable à tout matériau sensible aux effets de radiolyse et de charge électronique.

De plus, le dispositif expérimental développé à l'Université de Lille permet de sonder d'autres seuils d'ionisation lors d'une même acquisition. Lors de l'étude de la matrice de Ryugu, ce dispositif permet par exemple d'acquérir un spectre image avec un shift de 0 eV pour le ZLP, puis un autre avec un shift de 60 eV pour le seuil L du silicium, et un dernier avec un shift de 255 eV pour le seuil K du carbone. Ainsi, sur une même région, il est possible de coupler toutes sortes d'informations qui peuvent s'avérer complémentaires dans le cas de divers l'étude d'échantillons plus ou moins complexes.

L'ensemble de ce travail porté sur les caractérisations de phases sensibles en STEM-EELS pourrait également être appliqué à d'autres techniques analytiques. La 4D-STEM, par exemple, permet d'obtenir un cliché de diffraction (deux dimensions dans l'espace réciproque) en chaque pixel d'un échantillon (deux dimensions dans l'espace réel). Aujourd'hui, il est même possible de réaliser des acquisitions 5D-STEM, reprenant le mode de fonctionnement de la 4D-STEM, en y ajoutant une acquisition simultanée de rayons X. La force d'une telle acquisition serait de combiner des informations cristallographiques et chimiques en simultané.

Dans un futur proche, le développement actuel des détecteurs à détection directe d'électrons pourrait par exemple permettre les premières réalisations de clichés STEM-HAADF à résolution atomique de phases sensibles au faisceau telles que les phyllosilicates, marquant ainsi un tournant dans le monde de la microscopie électronique.

Bibliographie

- Aarts, D.G. *et al.* (2005) ‘Hydrodynamics of droplet coalescence’, *Physical review letters*, 95(16), p. 164503. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.164503>.
- Arakawa, M. *et al.* (2020) ‘An artificial impact on the asteroid (162173) Ryugu formed a crater in the gravity-dominated regime’, *Science*, 368(6486), pp. 67–71. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.aaz1701>.
- Auad, Y. *et al.* (2022) ‘Event-based hyperspectral EELS: towards nanosecond temporal resolution’, *Ultramicroscopy*, 239, p. 113539. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113539>.
- Beck, P. *et al.* (2014) ‘Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped): Mineralogy, water, and asteroidal processes’, *Icarus*, 229, pp. 263–277. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.10.019>.
- Belkhou, R. *et al.* (2015) ‘HERMES: a soft X-ray beamline dedicated to X-ray microscopy’, *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(4), pp. 968–979. Available at: <https://doi.org/10.1107/S1600577515007778>.
- Bera, B., Khazal, R. and Schroën, K. (2021) ‘Coalescence dynamics in oil-in-water emulsions at elevated temperatures’, *Scientific reports*, 11(1), p. 10990. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89919-5>.
- Bernard, S. *et al.* (2012) ‘Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin)’, *International Journal of Coal Geology*, 103, pp. 3–11. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.04.010>.
- Bibring, J.-P. *et al.* (2017) ‘The micrOmega investigation onboard Hayabusa2’, *Space Science Reviews*, 208, pp. 401–412. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11214-017-0335-y>.
- Bigolski, J.N. *et al.* (2014) ‘Microchondrules: Records of multiple heating events in the solar nebula and implications for type II chondrule formation’, in *45th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, p. 1879. Available at: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2014LPI....45.1879B/abstract> (Accessed: 15 March 2024).
- Bigolski, J.N. *et al.* (2016) ‘Microchondrules in three unequilibrated ordinary chondrites’, *Meteoritics & Planetary Science*, 51(2), pp. 235–260. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.12585>.
- Birkmann, S.M. *et al.* (2016) ‘The JWST/NIRSpec instrument: update on status and performances’, in *Space Telescopes and Instrumentation 2016: Optical, Infrared, and Millimeter Wave*. SPIE, pp. 92–102.
- Birnie III, D.P. and Dyar, M.D. (1986) ‘Cooling rate calculations for silicate glasses’, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B4), pp. 509–513. Available at: <https://doi.org/10.1029/JB091iB04p0D509>.
- Bonal, L. (2006) *Matière organique et métamorphisme thermique dans les chondrites primitives*. These de doctorat. Grenoble I. Available at: <https://www.theses.fr/2006GRE10197>.
- Boss, A.P. and Ciesla, F.J. (2014) ‘The Solar Nebula’, in *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 37–53. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00119-4>.
- Bourdelle, F. *et al.* (2013) ‘Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L 2, 3 edges’, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, pp. 423–434. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00410-013-0883-4>.

- Bowell, E. *et al.* (1978) 'Taxonomy of asteroids', *Icarus*, 35(3), pp. 313–335. Available at: [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(78\)90085-4](https://doi.org/10.1016/0019-1035(78)90085-4).
- Brandt, J.C. and Hardorp, J. (1970) 'Ionic comet tails and the direction of the solar wind', *Astronomy and Astrophysics*, 5, p. 322.
- Braun, A. *et al.* (2005) 'Advantages of soft X-ray absorption over TEM-EELS for solid carbon studies—a comparative study on diesel soot with EELS and NEXAFS', *Carbon*, 43(1), pp. 117–124. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.029>.
- Braun, A. *et al.* (2009) 'Radiation damage from EELS and NEXAFS in diesel soot and diesel soot extracts', *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 170(1–3), pp. 42–48. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2007.08.002>.
- Brearley, A.J. (2006) 'The action of water', *Meteorites and the early solar system II*, 943, pp. 587–624. Available at: <https://doi.org/10.2307/j.ctv1v7zdm.35>.
- Britt, D.T. and Consolmagno, G. (2003) 'Stony meteorite porosities and densities: A review of the data through 2001', *Meteoritics & Planetary Science*, 38(8), pp. 1161–1180. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00305.x>.
- Brunetto, R. *et al.* (2015) 'Asteroid surface alteration by space weathering processes', *Asteroids iv*, pp. 597–616.
- Brunetto, R. *et al.* (2018) 'Hyperspectral FTIR imaging of irradiated carbonaceous meteorites', *Planetary and Space Science*, 158, pp. 38–45. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pss.2018.05.008>.
- Brunetto, R. *et al.* (2020) 'Characterizing irradiated surfaces using IR spectroscopy', *Icarus*, 345, p. 113722. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113722>.
- Brydson, R. (2001) *Electron energy loss spectroscopy*. Garland Science. Available at: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781003076858/electron-energy-loss-spectroscopy-brydson> (Accessed: 8 April 2024).
- Bus, S.J. and Binzel, R.P. (2002a) 'Phase II of the small main-belt asteroid spectroscopic survey: A feature-based taxonomy', *Icarus*, 158(1), pp. 146–177.
- Bus, S.J. and Binzel, R.P. (2002b) 'Phase II of the small main-belt asteroid spectroscopic survey: The observations', *Icarus*, 158(1), pp. 106–145.
- Cazaux, J. (1995) 'Correlations between ionization radiation damage and charging effects in transmission electron microscopy', *Ultramicroscopy*, 60(3), pp. 411–425. Available at: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(95\)00077-1](https://doi.org/10.1016/0304-3991(95)00077-1).
- Changela, H.G. *et al.* (2018) 'Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-type) chondrites', *Meteoritics & Planetary Science*, 53(5), pp. 1006–1029. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13045>.
- Chapman, C.R. (2004) 'Space weathering of asteroid surfaces', *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32, pp. 539–567. Available at: <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120453>.
- Chapman, C.R., Morrison, D. and Zellner, B. (1975) 'Surface properties of asteroids: A synthesis of polarimetry, radiometry, and spectrophotometry', *Icarus*, 25(1), pp. 104–130. Available at: [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(75\)90191-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(75)90191-8).
- Chaumard, N. *et al.* (2018) 'Cooling rates of type I chondrules from Renazzo: Implications for chondrule formation', *Meteoritics & Planetary Science*, 53(5), pp. 984–1005. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13040>.
- Chaupard, M. *et al.* (2023) 'Nanoscale Multimodal Analysis of Sensitive Nanomaterials by Monochromated STEM-EELS in Low-Dose and Cryogenic Conditions', *ACS nano*, 17(4), pp. 3452–3464. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09571>.
- Chaves, L.C. and Thompson, M.S. (2022) 'Space weathering signatures in sulfide and silicate minerals from asteroid Itokawa', *Earth, Planets and Space*, 74(1), pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1186/s40623-022-01683-6>.
- Chen, X. *et al.* (2017) 'Study of melting properties of basalt based on their mineral components', *Composites Part B: Engineering*, 116, pp. 53–60. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.014>.
- Chen, Z. *et al.* (2023) 'Geological timescales' aging effects of lunar glasses', *Science Advances*, 9(45), p. eadi6086. Available at: <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi6086>.

- Christoffersen, R. *et al.* (2012) 'High-Resolution and Analytical TEM Investigation of Space Radiation Processing Effects in Primitive Solar System Materials and Airless Planetary Surface Environments', *Microscopy and Microanalysis*, 18(S2), pp. 1716–1717. Available at: <https://doi.org/10.1017/S1431927612010434>.
- Christoffersen, R. *et al.* (2017) 'Experimental Hypervelocity Dust Impact in Olivine: FIB/TEM Characterization of Micron-Scale Craters with Comparison to Natural and Laser-Simulated Small-Scale Impact Effects', in *Lunar and Planetary Science Conference*.
- Cintala, M.J. (1992) 'Impact-induced thermal effects in the lunar and Mercurian regoliths', *Journal of Geophysical Research: Planets*, 97(E1), pp. 947–973. Available at: <https://doi.org/10.1029/91JE02207>.
- Cloutis, E.A. *et al.* (2011) 'Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 1. CI chondrites', *Icarus*, 212(1), pp. 180–209. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.12.009>.
- Coffey, T., Urquhart, S.G. and Ade, H. (2002) 'Characterization of the effects of soft X-ray irradiation on polymers', *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 122(1), pp. 65–78. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00342-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00342-5).
- Colby, R. *et al.* (2023) 'Identifying and imaging polymer functionality at high spatial resolution with core-loss EELS', *Ultramicroscopy*, 246, p. 113688. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2023.113688>.
- Colliex, C. (2022) 'From early to present and future achievements of EELS in the TEM', *The European Physical Journal Applied Physics*, 97, p. 38. Available at: <https://doi.org/10.1051/epjap/2022220012>.
- Crozier, P.A. (2017) 'Vibrational and valence aloof beam EELS: A potential tool for nondestructive characterization of nanoparticle surfaces', *Ultramicroscopy*, 180, pp. 104–114. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.03.011>.
- Dartois, E. *et al.* (2023) 'Chemical composition of carbonaceous asteroid Ryugu from synchrotron spectroscopy in the mid-to far-infrared of Hayabusa2-returned samples', *Astronomy & Astrophysics*, 671, p. A2. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202244702>.
- Das, P.P. *et al.* (2020) 'Reliable characterization of organic & pharmaceutical compounds with high resolution monochromated EEL spectroscopy', *Polymers*, 12(7), p. 1434. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym12071434>.
- Dazzi, A. and Prater, C.B. (2017) 'AFM-IR: Technology and applications in nanoscale infrared spectroscopy and chemical imaging', *Chemical reviews*, 117(7), pp. 5146–5173. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00448>.
- De Broglie, L. (1924) *Recherches sur la théorie des quanta*. PhD Thesis. Migration-université en cours d'affectation.
- De Gregorio, B.T. *et al.* (2011) 'Correlated microanalysis of cometary organic grains returned by Stardust', *Meteoritics & Planetary Science*, 46(9), pp. 1376–1396. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01237.x>.
- De Sanctis, M.C. *et al.* (2015) 'Ammoniated phyllosilicates with a likely outer Solar System origin on (1) Ceres', *Nature*, 528(7581), pp. 241–244. Available at: <https://doi.org/10.1038/nature16172>.
- DellaGiustina, D.N. *et al.* (2020) 'Variations in color and reflectance on the surface of asteroid (101955) Bennu', *Science*, 370(6517), p. eabc3660. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.abc3660>.
- DeMeo, F.E. *et al.* (2009) 'An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared', *Icarus*, 202(1), pp. 160–180. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.02.005>.
- DeMeo, F.E. and Carry, B. (2014) 'Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt', *Nature*, 505(7485), pp. 629–634. Available at: <https://doi.org/10.1038/nature12908>.
- Derenne, S. and Robert, F. (2010) 'Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite', *Meteoritics & Planetary Science*, 45(9), pp. 1461–1475. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01122.x>.
- Dhez, O., Ade, H. and Urquhart, S.G. (2003) 'Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers', *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 128(1), pp. 85–96. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00237-2](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00237-2).
- Dobrică, 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', *Meteoritics & Planetary Science*, 51(5), pp. 884–905. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.12633>.

- Dobrică, E., Le Guillou, C. and Brearley, A.J. (2019) 'Aqueous alteration of porous microchondrules in Semarkona: Implications for hydration, oxidation and elemental exchange processes', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, pp. 292–307. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.002>.
- Dodd, R.T. (1981) 'Chondritic meteorites: a changed and changing view', *Nature*, 290(5803), pp. 189–190. Available at: <https://doi.org/10.1038/290189a0>.
- Dukes, C.A., Baragiola, R.A. and McFadden, L.A. (1999) 'Surface modification of olivine by H⁺ and He⁺ bombardment', *Journal of Geophysical Research: Planets*, 104(E1), pp. 1865–1872. Available at: <https://doi.org/10.1029/98JE02820>.
- Duprat, J. *et al.* (2006) 'The micrometeorite mass flux as recorded in Dome C central Antarctic surface snow', *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 41, p. 5239.
- Durian, D.J., Weitz, D.A. and Pine, D.J. (1991) 'Scaling behavior in shaving cream', *Physical Review A*, 44(12), pp. R7902–R7905. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.R7902>.
- Egerton, R. (1980) 'Chemical measurements of radiation damage in organic samples at and below room temperature', *Ultramicroscopy*, 5(1–3), pp. 521–523.
- Egerton, R. (2021) 'Radiation damage and nanofabrication in TEM and STEM', *Microscopy Today*, 29(3), pp. 56–59. Available at: <https://doi.org/10.1017/S1551929521000663>.
- Egerton, R., Wang, Y. and Crozier, P.A. (2023) 'Spatial Resolution in ALoof EELS'. Oxford University Press US. Available at: https://academic.oup.com/mam/article-abstract/29/Supplement_1/362/7228554 (Accessed: 22 March 2024).
- Egerton, R.F. (2008) 'Electron energy-loss spectroscopy in the TEM', *Reports on Progress in Physics*, 72(1), p. 016502. Available at: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/1/016502>.
- Egerton, R.F. (2011) *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Third edition. New York: Springer (The language of science).
- Egerton, R.F. (2012) 'Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV', *Microscopy research and technique*, 75(11), pp. 1550–1556.
- Egerton, R.F. (2013) 'Control of radiation damage in the TEM', *Ultramicroscopy*, 127, pp. 100–108. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.07.006>.
- Egerton, R.F. (2014) 'Choice of operating voltage for a transmission electron microscope', *Ultramicroscopy*, 145, pp. 85–93. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2013.10.019>.
- Egerton, R.F. (2019) 'Radiation damage to organic and inorganic specimens in the TEM', *Micron*, 119, pp. 72–87.
- Egerton, R.F., Aoki, T. and Crozier, P.A. (2016) 'Taking advantage of scattering delocalization to reduce radiation damage in vibrational or valence-loss EELS and energy-filtered tem images', *Microscopy and Microanalysis*, 22(S3), pp. 960–961.
- Egerton, R.F., Crozier, P.A. and Rice, P. (1987) 'Electron energy-loss spectroscopy and chemical change', *Ultramicroscopy*, 23(3–4), pp. 305–312. Available at: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90240-3](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90240-3).
- Egerton, R.F., Lazar, S. and Libera, M. (2012) 'Delocalized radiation damage in polymers', *Micron*, 43(1), pp. 2–7. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.05.007>.
- Egerton, R.F., Li, P. and Malac, M. (2004) 'Radiation damage in the TEM and SEM', *Micron*, 35(6), pp. 399–409. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.02.003>.
- Eggers, J., Lister, J.R. and Stone, H.A. (1999) 'Coalescence of liquid drops', *Journal of Fluid Mechanics*, 401, pp. 293–310. Available at: <https://doi.org/10.1017/S002211209900662X>.
- Francis, J.T. and Hitchcock, A.P. (1992) 'Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: distinguishing quinoid and benzenoid structures', *The Journal of Physical Chemistry*, 96(16), pp. 6598–6610. Available at: <https://doi.org/10.1021/j100195a018>.
- Garvie, L.A. and Buseck, P.R. (2007) 'Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites', *Meteoritics & Planetary Science*, 42(12), pp. 2111–2117. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb01011.x>.
- Garvie, L.A.J. *et al.* (1998) 'Interband transitions of crystalline and amorphous SiO₂: An electron energy-loss spectroscopy (EELS) study of the low-loss region', *Solid state communications*, 106(5), pp. 303–307. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00021-0).
- Gejvall, T. and Löfroth, G. (1975) 'Radiation induced degradation of some crystalline amino acids', *Radiation Effects*, 25(3), pp. 187–190.

- Genge, M.J. (2017) ‘Vesicle dynamics during the atmospheric entry heating of cosmic spherules’, *Meteoritics & Planetary Science*, 52(3), pp. 443–457. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.12805>.
- Genge, M.J. *et al.* (2023) ‘The fusion crust of the Winchcombe meteorite: A preserved record of atmospheric entry processes’, *Meteoritics & Planetary Science* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13937>.
- Giardino, G. *et al.* (2022) ‘Optical throughput and sensitivity of JWST NIRSpec’, in *Space Telescopes and Instrumentation 2022: Optical, Infrared, and Millimeter Wave*. SPIE, pp. 356–362. Available at: <https://doi.org/10.1117/12.2628980>.
- Giordano, D., Russell, J.K. and Dingwell, D.B. (2008) ‘Viscosity of magmatic liquids: a model’, *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1–4), pp. 123–134. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.038>.
- Glaeser, R.M. (1971) ‘Limitations to significant information in biological electron microscopy as a result of radiation damage’, *Journal of ultrastructure research*, 36(3–4), pp. 466–482. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0022-5320\(71\)80118-1](https://doi.org/10.1016/S0022-5320(71)80118-1).
- Glaeser, R.M. (2016) ‘Specimen behavior in the electron beam’, *Methods in enzymology*, 579, pp. 19–50. Available at: <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2016.04.010>.
- Glavin, D.P. *et al.* (2018) ‘The origin and evolution of organic matter in carbonaceous chondrites and links to their parent bodies’, in *Primitive meteorites and asteroids*. Elsevier, pp. 205–271.
- Gounelle, M. and Zolensky, M.E. (2001) ‘A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites’, *Meteoritics & Planetary Science*, 36(10), pp. 1321–1329. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01827.x>.
- Greenwood, R.C. *et al.* (2023) ‘Oxygen isotope evidence from Ryugu samples for early water delivery to Earth by CI chondrites’, *Nature Astronomy*, 7(1), pp. 29–38. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-022-01824-7>.
- Grott, M. *et al.* (2019) ‘Low thermal conductivity boulder with high porosity identified on C-type asteroid (162173) Ryugu’, *Nature Astronomy*, 3(11), pp. 971–976. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0832-x>.
- Gu, L. *et al.* (2022) ‘Space weathering of the Chang’e-5 lunar sample from a mid-high latitude region on the Moon’, *Geophysical Research Letters*, 49(7), p. e2022GL097875. Available at: <https://doi.org/10.1029/2022GL097875>.
- Guo, C. *et al.* (2015) ‘Probing Local Electronic Transitions in Organic Semiconductors through Energy-Loss Spectrum Imaging in the Transmission Electron Microscope’, *Advanced Functional Materials*, 25(38), pp. 6071–6076. Available at: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502090>.
- Guo, J.-G. *et al.* (2022) ‘Surface microstructures of lunar soil returned by Chang’e-5 mission reveal an intermediate stage in space weathering process’, *Science Bulletin*, 67(16), pp. 1696–1701. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2022.06.019>.
- Hage, F.S. *et al.* (2020) ‘Single-atom vibrational spectroscopy in the scanning transmission electron microscope’, *Science*, 367(6482), pp. 1124–1127. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.aba1136>.
- Hallatt, D. *et al.* (2022) ‘Exploring the response of Ryugu-inspired phyllosilicates to a pulsed laser’, in *53rd Lunar and Planetary Science Conference, Abstract #2568*.
- Hamilton, V.E. *et al.* (2019) ‘Evidence for widespread hydrated minerals on asteroid (101955) Bennu’, *Nature Astronomy*, 3(4), pp. 332–340. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0722-2>.
- Hapke, B. (1973) ‘Darkening of silicate rock powders by solar wind sputtering’, *The Moon*, 7(3–4), pp. 342–355. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF00564639>.
- Hapke, B. (2001) ‘Space weathering from Mercury to the asteroid belt’, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106(E5), pp. 10039–10073. Available at: <https://doi.org/10.1029/2000JE001338>.
- Hapke, B., Cassidy, W. and Wells, E. (1975) ‘Effects of vapor-phase deposition processes on the optical, chemical, and magnetic properties of the lunar regolith’, *The moon*, 13, pp. 339–353. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF00567525>.
- Herman, A. (2013) ‘Tip-based nanofabrication as a rapid prototyping tool for quantum science and technology’, *Reviews in Theoretical Science*, 1(1), pp. 3–33. Available at: <https://doi.org/10.1166/rits.2013.1002>.
- Hewins, R.H. *et al.* (2005) ‘Experimental constraints on chondrule formation’, in *Chondrites and the protoplanetary disk*, p. 286.

- Hitchcock, A.P. *et al.* (2008) ‘Comparison of NEXAFS microscopy and TEM-EELS for studies of soft matter’, *Micron*, 39(6), pp. 741–748. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2007.09.010>.
- Hitchcock, A.P., Horsley, J.A. and Stöhr, J.+ (1986) ‘Inner shell excitation of thiophene and thiolane: Gas, solid, and monolayer states’, *The Journal of chemical physics*, 85(9), pp. 4835–4848. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.451718>.
- Hobbs, L.W. and Pascucci, M.R. (1980) ‘Radiolysis and defect structure in electron-irradiated α -quartz’, *Le Journal de Physique Colloques*, 41(C6), pp. C6-237. Available at: <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1980660>.
- Holzheid, A., Schmitz, M.D. and Grove, T.L. (2000) ‘Textural equilibria of iron sulfide liquids in partly molten silicate aggregates and their relevance to core formation scenarios’, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B6), pp. 13555–13567. Available at: <https://doi.org/10.1029/2000JB900046>.
- Horita, Z., Sano, T. and Nemoto, M. (1987) ‘Simplification of X-ray absorption correction in thin-sample quantitative microanalysis’, *Ultramicroscopy*, 21(3), pp. 271–276. Available at: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90152-5](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90152-5).
- Housley, R.M., Grant, R.W. and Paton, N.E. (1973) ‘Origin and characteristics of excess Fe metal in lunar glass welded aggregates’, in *Proceedings of the Lunar Science Conference, vol. 4*, p. 2737, p. 2737.
- Hsieh, K.-C., Chang, Y.A. and Zhong, T. (1982) ‘The Fe- Ni- S system above 700° C (Iron- Nickel- Sulfur)’, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 3(2), pp. 165–172. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF02892375>.
- Huang, T. *et al.* (2024) ‘Advanced microstructural and compositional analysis of a lunar agglutinate from the Apollo 11 mission’, *Meteoritics & Planetary Science*, p. maps.14157. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14157>.
- Hui, H. *et al.* (2018) ‘Cooling rates of lunar orange glass beads’, *Earth and Planetary Science Letters*, 503, pp. 88–94. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.019>.
- Ito, M. *et al.* (2022) ‘A pristine record of outer Solar System materials from asteroid Ryugu’s returned sample’, *Nature Astronomy*, 6(10), pp. 1163–1171. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-022-01745-5>.
- Jacquemot, P. *et al.* (2019) ‘The degradation of organic compounds impacts the crystallization of clay minerals and vice versa’, *Scientific Reports*, 9(1), p. 20251. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56756-6>.
- Jannis, D. *et al.* (2022) ‘Reducing electron beam damage through alternative STEM scanning strategies, Part II: Attempt towards an empirical model describing the damage process’, *Ultramicroscopy*, 240, p. 113568. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113568>.
- Jiang, N. (2015) ‘Electron beam damage in oxides: a review’, *Reports on Progress in Physics*, 79(1), p. 016501. Available at: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016501>.
- Jiang, N. and Spence, J.C. (2012) ‘On the dose-rate threshold of beam damage in TEM’, *Ultramicroscopy*, 113, pp. 77–82. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.11.016>.
- Johnston-Peck, A.C. *et al.* (2016) ‘Dose-rate-dependent damage of cerium dioxide in the scanning transmission electron microscope’, *Ultramicroscopy*, 170, pp. 1–9. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.07.002>.
- Jokisaari, J.R. *et al.* (2018) ‘Vibrational Spectroscopy of Liquid Water by Monochromated Aloof EELS’, *Microscopy and Microanalysis*, 24(S1), pp. 422–423. Available at: <https://doi.org/10.1017/S143192761800260X>.
- Jones, L. *et al.* (2018) ‘Managing dose-, damage-and data-rates in multi-frame spectrum-imaging’, *Microscopy*, 67(suppl_1), pp. i98–i113. Available at: <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfx125>.
- Kabler, M.N. and Williams, R.T. (1978) ‘Vacancy-interstitial pair production via electron-hole recombination in halide crystals’, *Physical Review B*, 18(4), p. 1948. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.1948>.
- Kebukawa, Y. *et al.* (2017) ‘One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity’, *Science Advances*, 3(3), p. e1602093. Available at: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602093>.
- Kebukawa, Y. *et al.* (2019) ‘Nanoscale infrared imaging analysis of carbonaceous chondrites to understand organic-mineral interactions during aqueous alteration’, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(3), pp. 753–758.

- Keller, L.P. *et al.* (2015) ‘Ion irradiation experiments on the Murchison CM2 carbonaceous chondrite: Simulating space weathering of primitive asteroids’, in *Lunar and Planetary Science Conference*.
- Keller, L.P., Zega, T.J., *et al.* (2024) ‘Nanoscale Mineralogy of Bennu Samples Returned by OSIRIS-REx’, in *55th Lunar and Planetary Science Conference (LPSC)*. Lunar and Planetary Institute.
- Keller, L.P., Thompson, M.S., *et al.* (2024) ‘Space Weathering in OSIRIS-REx Samples From Bennu: Impact Melt Deposits’, in *55th Lunar and Planetary Science Conference (LPSC)*.
- Keller, L.P. and McKay, D.S. (1993) ‘Discovery of vapor deposits in the lunar regolith’, *Science*, 261(5126), pp. 1305–1307. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1305>.
- Keller, L.P. and McKay, D.S. (1997) ‘The nature and origin of rims on lunar soil grains’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), pp. 2331–2341. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00085-9).
- Kikkawa, J. *et al.* (2023) ‘Fast electron damage mechanism of epoxy resin studied by electron energy loss spectroscopy and electron diffraction’, *The Journal of Chemical Physics*, 159(17). Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0177019>.
- King, A.J. *et al.* (2022) ‘The Winchcombe meteorite, a unique and pristine witness from the outer solar system’, *Science Advances*, 8(46), p. eabq3925. Available at: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq3925>.
- Kissel, J. and Krueger, F.R. (1987) ‘Ion formation by impact of fast dust particles and comparison with related techniques’, *Applied physics A*, 42, pp. 69–85. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF00618161>.
- Kitazato, K. *et al.* (2019) ‘The surface composition of asteroid 162173 Ryugu from Hayabusa2 near-infrared spectroscopy’, *Science*, 364(6437), pp. 272–275. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.aav7432>.
- Kitazato, K. *et al.* (2021) ‘Thermally altered subsurface material of asteroid (162173) Ryugu’, *Nature Astronomy*, 5(3), pp. 246–250. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-020-01271-2>.
- Krivanek, O.L. *et al.* (2009) ‘High-energy-resolution monochromator for aberration-corrected scanning transmission electron microscopy/electron energy-loss spectroscopy’, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1903), pp. 3683–3697. Available at: <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0087>.
- Krivanek, O.L. *et al.* (2013) ‘Monochromated STEM with a 30 meV-wide, atom-sized electron probe’, *Microscopy*, 62(1), pp. 3–21. Available at: <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs089>.
- Krivanek, O.L. *et al.* (2014) ‘Vibrational spectroscopy in the electron microscope’, *Nature*, 514(7521), pp. 209–212.
- Krivanek, O.L. *et al.* (2019) ‘Progress in ultrahigh energy resolution EELS’, *Ultramicroscopy*, 203, pp. 60–67. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.12.006>.
- Krot, A.N. *et al.* (1997) ‘Microchondrules in ordinary chondrites: Implications for chondrule formation’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), pp. 463–473. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00342-0).
- Krot, A.N. *et al.* (2007) ‘Classification of Meteorites’, in *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–52. Available at: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/01062-8>.
- Kuei, B. *et al.* (2020) ‘New opportunities in transmission electron microscopy of polymers’, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 139, p. 100516. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100516>.
- Kumar, S. and Adams, W.W. (1990) ‘Electron beam damage in high temperature polymers’, *Polymer*, 31(1), pp. 15–19. Available at: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90341-U](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90341-U).
- Laczniaik, D.L. *et al.* (2021) ‘Characterizing the spectral, microstructural, and chemical effects of solar wind irradiation on the Murchison carbonaceous chondrite through coordinated analyses’, *Icarus*, 364, p. 114479. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114479>.
- Laforet, S. *et al.* (2024) ‘Linking Cause and Effect: Nanoscale Vibrational Spectroscopy of Space Weathering from Asteroid Ryugu’, *The Astrophysical Journal Letters*, 963(2), p. L45. Available at: <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ad2b65>.
- Lantz, C. *et al.* (2015a) ‘Ion irradiation of the Murchison meteorite: Visible to mid-infrared spectroscopic results’, *Astronomy & Astrophysics*, 577, p. A41. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201425398>.
- Lantz, C. *et al.* (2015b) ‘Ion irradiation of the Murchison meteorite: Visible to mid-infrared spectroscopic results’, *Astronomy & Astrophysics*, 577, p. A41. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201425398>.
- Lantz, C. *et al.* (2017) ‘Ion irradiation of carbonaceous chondrites: A new view of space weathering on primitive asteroids’, *Icarus*, 285, pp. 43–57. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.12.019>.

- Lauretta, D.S. *et al.* (2024) ‘Asteroid (101955) Bennu in the Laboratory: Properties of the Sample Collected by OSIRIS-REx’, *arXiv preprint arXiv:2404.12536* [Preprint].
- Le Guillou, C. *et al.* (2013) ‘Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation: comparison with chondritic organic matter’, *Icarus*, 226(1), pp. 101–110. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.05.003>.
- Le Guillou, C. *et al.* (2014) ‘Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, pp. 368–392. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>.
- Le Guillou, C., Leroux, H., *et al.* (2018) ‘Water content in amorphous silicates of chondrite matrices determined by advanced TEM analysis—And scanning transmission X-ray microscopy’, in *49th Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 19–23.
- Le Guillou, C., Bernard, S., *et al.* (2018) ‘XANES-Based Quantification of Carbon Functional Group Concentrations’, *Analytical Chemistry*, 90(14), pp. 8379–8386. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00689>.
- Le Guillou, C. *et al.* (2021) ‘LIGHT ELEMENT QUANTIFICATION BY TEM-EDS AND APPLICATION TO ORGANICS MAPPING IN ULTRA CARBONACEOUS ANTARCTIC MICROMETEORITES (UCAMMs)’, in *52nd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC)*, p. 2572.
- Le Guillou, C. *et al.* (2023) ‘Organics in Ryugu, Orgueil and other chondrites analyzed in situ by STXM and TEM’, in *Goldschmidt 2023 Conference*. GOLDSCHMIDT. Available at: <https://doi.org/10.7185/gold2023.16581>.
- Le Guillou, C., Changela, H.G. 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 and Planetary Science Letters*, 420, pp. 162–173. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>.
- Le Pivert-Jolivet, T. *et al.* (2023) ‘Space weathering record and pristine state of Ryugu samples from MicrOmega spectral analysis’, *Nature Astronomy*, 7(12), pp. 1445–1453. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-023-02092-9>.
- Leapman, R.D. and Sun, S. (1995) ‘Cryo-electron energy loss spectroscopy: observations on vitrified hydrated specimens and radiation damage’, *Ultramicroscopy*, 59(1–4), pp. 71–79. Available at: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(95\)00019-W](https://doi.org/10.1016/0304-3991(95)00019-W).
- Leroux, H. *et al.* (2008) ‘A TEM study of thermally modified comet 81P/Wild 2 dust particles by interactions with the aerogel matrix during the Stardust capture process’, *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1–2), pp. 97–120. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb00612.x>.
- Leroux, H. (2012) ‘Fine-grained material of 81P/Wild 2 in interaction with the Stardust aerogel’, *Meteoritics & Planetary Science*, 47(4), pp. 613–622. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01309.x>.
- Leroux, H., Le Guillou, C., Marinova, M., Laforet, S., Viennet, Jean-Christophe, *et al.* (2023) ‘Phyllosilicates with embedded Fe-based nanophases in Ryugu and Orgueil’, *Meteoritics & Planetary Science* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14101>.
- Leroux, H., Le Guillou, C., Marinova, M., Laforet, S., Viennet, J.-C., *et al.* (2023) ‘Phyllosilicates with embedded Fe-based nanophases in Ryugu and Orgueil’, *Meteoritics & Planetary Science (accepted)* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14101>.
- Lifshitz, I.M. and Slyozov, V.V. (1961) ‘The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions’, *Journal of physics and chemistry of solids*, 19(1–2), pp. 35–50. Available at: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).
- Lodders, K. (2003) ‘Solar system abundances and condensation temperatures of the elements’, *The Astrophysical Journal*, 591(2), p. 1220. Available at: <https://doi.org/10.1086/375492>.
- Loeffler, M.J. *et al.* (2008) ‘Laboratory simulations of sulfur depletion at Eros’, *Icarus*, 195(2), pp. 622–629. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.02.002>.
- Loeffler, M.J., Dukes, C.A. and Baragiola, R.A. (2009) ‘Irradiation of olivine by 4 keV He⁺: Simulation of space weathering by the solar wind’, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 114(E3).
- Love, S.G. and Brownlee, D.E. (1991) ‘Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth’s atmosphere’, *Icarus*, 89(1), pp. 26–43. Available at: [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(91\)90085-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(91)90085-8).

- Mahlke, M., Carry, B. and Mattei, P.-A. (2022) ‘Asteroid taxonomy from cluster analysis of spectrometry and albedo’, *Astronomy & Astrophysics*, 665, p. A26. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202243587>.
- Marcia L., N., Britt, D.T. and Lebofsky, L.A. (1993) ‘Review of asteroid compositions’, *Resources of near-earth space*, pp. 493–522.
- Martin, J. *et al.* (2017) ‘Effect of accelerating voltage on beam damage of asbestos fibers in the transmission electron microscope (TEM)’, *Micron*, 96, pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.01.006>.
- Marvin, U.B. (1996) ‘Ernst Florens Friedrich Chladni (1756–1827) and the origins of modern meteorite research’, *Meteoritics & Planetary Science*, 31(5), pp. 545–588. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1996.tb02031.x>.
- Mathieu, R. *et al.* (2011) ‘Na₂O solubility in CaO–MgO–SiO₂ melts’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), pp. 608–628. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.001>.
- Mathurin, J. *et al.* (2019) ‘Nanometre-scale infrared chemical imaging of organic matter in ultra-carbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs)’, *Astronomy & Astrophysics*, 622, p. A160. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201833957>.
- Mathurin, J. *et al.* (2022) ‘Photothermal AFM-IR spectroscopy and imaging: Status, challenges, and trends’, *Journal of Applied Physics*, 131(1), p. 010901. Available at: <https://doi.org/10.1063/5.0063902>.
- Matsubara, S. *et al.* (2024) ‘Wetting property of Fe-S melt in solid core: Implication for the core crystallization process in planetesimals’, *Meteoritics & Planetary Science*, 59(6), pp. 1314–1328. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14149>.
- Matsumoto, M. *et al.* (2024) ‘Microstructural and chemical features of impact melts on Ryugu particle surfaces: Records of interplanetary dust hit on asteroid Ryugu’, *Science Advances*, 10(3), p. eadi7203. Available at: <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi7203>.
- Matsumoto, T. *et al.* (2020) ‘Iron whiskers on asteroid Itokawa indicate sulfide destruction by space weathering’, *Nature Communications*, 11(1), p. 1117. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14758-3>.
- Matsumoto, T. *et al.* (2021) ‘Space weathering of iron sulfides in the lunar surface environment’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 299, pp. 69–84. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.02.013>.
- Matsumoto, T. *et al.* (2022) ‘Space weathering of anhydrous minerals in regolith samples from the c-type asteroid Ryugu’, in *53rd Lunar and Planetary Science Conference*, p. 1693. Available at: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2022LPICo2678.1693M/abstract> (Accessed: 12 February 2024).
- Matsumoto, T. *et al.* (2023) ‘Influx of nitrogen-rich material from the outer Solar System indicated by iron nitride in Ryugu samples’, *Nature Astronomy* [Preprint].
- Matsumoto, T. *et al.* (2023) ‘Re-distribution of volatiles on the airless surface of the C-type carbonaceous asteroid Ryugu.’
- Matsuoka, M. *et al.* (2020) ‘Space weathering simulation with low-energy laser irradiation of Murchison CM chondrite for reproducing micrometeoroid bombardments on C-type asteroids’, *The Astrophysical Journal Letters*, 890(2), p. L23. Available at: <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ab72a4>.
- Matsuoka, M. *et al.* (2023) ‘Space weathering acts strongly on the uppermost surface of Ryugu’, *Communications Earth & Environment*, 4(1), p. 335. Available at: <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00991-3>.
- McCoy, T.J., Mittlefehldt, D.W. and Wilson, L. (2006) ‘Asteroid differentiation’, *Meteorites and the early solar system II* [Preprint].
- McGilvery, C.M. *et al.* (2020) ‘Nanoscale chemical heterogeneity in aromatic polyamide membranes for reverse osmosis applications’, *ACS applied materials & interfaces*, 12(17), pp. 19890–19902.
- Michel, P. (2014) ‘Formation and Physical Properties of Asteroids’, *Elements*, 10(1), pp. 19–24. Available at: <https://doi.org/10.2113/gselements.10.1.19>.
- Michel, P. *et al.* (2020) ‘Collisional formation of top-shaped asteroids and implications for the origins of Ryugu and Bennu’, *Nature Communications*, 11(1), p. 2655. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16433-z>.
- Mir, J.A. *et al.* (2017) ‘Characterisation of the Medipix3 detector for 60 and 80 keV electrons’, *Ultramicroscopy*, 182, pp. 44–53. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.06.010>.
- Morris, P.L. (1980) ‘The correction of thin foil microanalysis data for X-ray absorption effects’, *Electron Microscopy and Analysis 1979*, pp. 413–416.

- Nakamura, E. *et al.* (2022) 'On the origin and evolution of the asteroid Ryugu: A comprehensive geochemical perspective', *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 98(6), pp. 227–282. Available at: <https://doi.org/10.2183/pjab.98.015>.
- Nakamura, T. *et al.* (2022) 'Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples', *Science*, p. eabn8671.
- Nakato, A. *et al.* (2023) 'Variations of the surface characteristics of Ryugu returned samples', *Earth, Planets and Space*, 75(1), p. 45. Available at: <https://doi.org/10.1186/s40623-022-01754-8>.
- Néri, A. *et al.* (2019) 'Metal segregation in planetesimals: Constraints from experimentally determined interfacial energies', *Earth and Planetary Science Letters*, 518, pp. 40–52. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.04.049>.
- Noble, S.K. (2004) *Turning rock into regolith: The physical and optical consequences of space weathering in the inner solar system*. Brown University.
- Noble, S.K., Keller, L.P. and Pieters, C.M. (2005) 'Evidence of space weathering in regolith breccias I: Lunar regolith breccias', *Meteoritics & Planetary Science*, 40(3), pp. 397–408.
- Noble, S.K. and Pieters, C.M. (2003) 'Space weathering on Mercury: Implications for remote sensing', *Solar System Research*, 37, pp. 31–35. Available at: <https://doi.org/10.1023/A:1022395605024>.
- Noble, S.K., Pieters, C.M. and Keller, L.P. (2007) 'An experimental approach to understanding the optical effects of space weathering', *Icarus*, 192(2), pp. 629–642. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.07.021>.
- Noguchi, T. *et al.* (2007) 'Thermal alteration of hydrated minerals during hypervelocity capture to silica aerogel at the flyby speed of Stardust', *Meteoritics & Planetary Science*, 42(3), pp. 357–372. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb00239.x>.
- Noguchi, T. *et al.* (2011) 'Incipient space weathering observed on the surface of Itokawa dust particles', *Science*, 333(6046), pp. 1121–1125. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.1207794>.
- Noguchi, T. *et al.* (2014) 'Space weathered rims found on the surfaces of the Itokawa dust particles', *Meteoritics & Planetary Science*, 49(2), pp. 188–214. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.12111>.
- Noguchi, T. *et al.* (2022) 'A dehydrated space-weathered skin cloaking the hydrated interior of Ryugu', *Nature Astronomy*, 7(2), pp. 170–181.
- Noguchi, T. *et al.* (2023) 'Mineralogy and petrology of fine-grained samples recovered from the asteroid (162173) Ryugu', *Meteoritics & Planetary Science (under review)* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14093>.
- Nozaki, W., Nakamura, T. and Noguchi, T. (2006) 'Bulk mineralogical changes of hydrous micrometeorites during heating in the upper atmosphere at temperatures below 1000 °C', *Meteoritics & Planetary Science*, 41(7), pp. 1095–1114. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00507.x>.
- Okada, T. *et al.* (2017) 'Thermal infrared imaging experiments of C-type asteroid 162173 Ryugu on Hayabusa2', *Space Science Reviews*, 208, pp. 255–286. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11214-016-0286-8>.
- Okada, T. *et al.* (2020) 'Highly porous nature of a primitive asteroid revealed by thermal imaging', *Nature*, 579(7800), pp. 518–522. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2102-6>.
- Okazaki, R. *et al.* (2023) 'Noble gases and nitrogen in samples of asteroid Ryugu record its volatile sources and recent surface evolution', *Science*, 379(6634), p. eabo0431. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.abo0431>.
- Panerai, F. *et al.* (2021) 'Morphological evolution of ordinary chondrite microstructure during heating: implications for atmospheric entry', *The Planetary Science Journal*, 2(5), p. 179. Available at: <https://doi.org/10.3847/PSJ/ac1749>.
- Payne, R.S. and Beamson, G. (1993) 'Parallel electron energy-loss spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy of poly (ether ether ketone)', *Polymer*, 34(8), pp. 1637–1643. Available at: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90321-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90321-Z).
- Peet, M.J., Henderson, R. and Russo, C.J. (2019) 'The energy dependence of contrast and damage in electron cryomicroscopy of biological molecules', *Ultramicroscopy*, 203, pp. 125–131. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.02.007>.
- de la Pena, F. *et al.* (2017) 'Electron Microscopy (Big and Small) Data Analysis With the Open Source Software Package HyperSpy', *Microscopy and Microanalysis*, 23(S1), pp. 214–215. Available at: <https://doi.org/10.1017/S1431927617001751>.

- Phan, V.T. *et al.* (2022) ‘Nanoscale mineralogy and organic structure in Orgueil (CI) and EET 92042 (CR) carbonaceous chondrites studied with AFM-IR spectroscopy’, *Meteoritics & Planetary Science*, 57(1), pp. 3–21. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13773>.
- Phan, V.T. *et al.* (2023) ‘Chemical functional characterization of immature and mature coals at the nanoscale by atomic force microscopy-based infrared spectroscopy (AFM-IR)’, *International Journal of Coal Geology*, 267, p. 104196. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104196>.
- Phan, V.T. *et al.* (under review) ‘In situ investigation of an organic micro-globule and its mineralogical context within a Ryugu “sand” grain’, *Meteoritics & Planetary Science* [Preprint].
- Pieters, C.M. *et al.* (2000) ‘Space weathering on airless bodies: Resolving a mystery with lunar samples’, *Meteoritics & Planetary Science*, 35(5), pp. 1101–1107. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01496.x>.
- Pieters, C.M. and Noble, S.K. (2016) ‘Space weathering on airless bodies’, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(10), pp. 1865–1884. Available at: <https://doi.org/10.1002/2016JE005128>.
- Pilorget, C. *et al.* (2022) ‘First compositional analysis of Ryugu samples by the MicrOmega hyperspectral microscope’, *Nature Astronomy*, 6(2), pp. 221–225. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01549-z>.
- 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 and the early solar system II*, 1, pp. 625–651. Available at: <https://doi.org/10.2307/j.ctv1v7zdm.36>.
- Potiszil, C. *et al.* (2023) ‘Organic Matter in the Asteroid Ryugu: What We Know So Far’, *Life*, 13(7), p. 1448. Available at: <https://doi.org/10.3390/life13071448>.
- Quirico, E. *et al.* (2016) ‘Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer’, *Icarus*, 272, pp. 32–47. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.02.028>.
- Raether, H. (2006) *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*. Springer.
- Rayner, J.T. *et al.* (2003) ‘SpeX: a medium-resolution 0.8–5.5 micron spectrograph and imager for the NASA infrared telescope facility’, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 115(805), p. 362. Available at: <https://doi.org/10.1086/367745>.
- Reimer, L. *et al.* (1992) ‘Charging of bulk specimens, insulating layers and free-supporting films in scanning electron microscopy’, *Optik (Stuttgart)*, 92(1), pp. 14–22.
- Reimer, L. and Arceneaux, C.J. (1973) *Review of the radiation damage problem of organic specimens in electron microscopy*. Univ., Munich.
- Remusat, L. *et al.* (2006) ‘Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin?’, *Earth and Planetary Science Letters*, 243(1–2), pp. 15–25. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.010>.
- Rez, P. *et al.* (2016) ‘Damage-free vibrational spectroscopy of biological materials in the electron microscope’, *Nature communications*, 7(1), p. 10945.
- Rightor, E.G. *et al.* (1997) ‘Spectromicroscopy of poly (ethylene terephthalate): Comparison of spectra and radiation damage rates in X-ray absorption and electron energy loss’, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(11), pp. 1950–1960. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp9622748>.
- Rivkin, A.S. *et al.* (2015) ‘Astronomical observations of volatiles on asteroids’, *Asteroids IV*, pp. 65–87.
- Rivkin, A.S. *et al.* (2016) ‘Asteroids and the James Webb Space Telescope’, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 128(959), p. 018003. Available at: <https://doi.org/10.1088/1538-3873/128/959/018003>.
- Rocca, M. (1995) ‘Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals’, *Surface science reports*, 22(1–2), pp. 1–71. Available at: [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(95\)00004-6](https://doi.org/10.1016/0167-5729(95)00004-6).
- Rousseau, B. *et al.* (2018) ‘Laboratory simulations of the Vis-NIR spectra of comet 67P using sub- μm sized cosmochemical analogues’, *Icarus*, 306, pp. 306–318. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.10.015>.
- Rubin, A.E. (2018) ‘Carbonaceous and noncarbonaceous iron meteorites: Differences in chemical, physical, and collective properties’, *Meteoritics & Planetary Science*, 53(11), pp. 2357–2371. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13128>.
- Rubino, S. *et al.* (2020) ‘Space weathering affects the remote near-IR identification of phyllosilicates’, *The Planetary Science Journal*, 1(3), p. 61. Available at: <https://doi.org/10.3847/PSJ/abb94c>.

- Rubino, S. *et al.* (2022) ‘Geometry induced bias in the remote near-IR identification of phyllosilicates on space weathered bodies’, *Icarus*, 376, p. 114887. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2022.114887>.
- Rubino, S. *et al.* (2024) ‘Space-weathering induced changes in hydrated silicates: A multi-scale study combining visible/infrared spectroscopy and electron microscopy’, *Icarus*, 415, p. 116070. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2024.116070>.
- Russo, C.J. and Egerton, R.F. (2019) ‘Damage in electron cryomicroscopy: Lessons from biology for materials science’, *MRS Bulletin*, 44(12), pp. 935–941. Available at: <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.284>.
- S’ari, M. *et al.* (2018) ‘Toward developing a predictive approach to assess electron beam instability during transmission electron microscopy of drug molecules’, *Molecular Pharmaceutics*, 15(11), pp. 5114–5123.
- Sasaki, S. *et al.* (2001) ‘Production of iron nanoparticles by laser irradiation in a simulation of lunar-like space weathering’, *Nature*, 410(6828), pp. 555–557. Available at: <https://doi.org/10.1038/35069013>.
- Schattschneider, P. and Pongratz, P. (1990) ‘Interband Transitions in Electron Energy Loss Spectrometry’, *Scanning Microscopy*, 1990(4), p. 3.
- Schindelin, J. *et al.* (2012) ‘Fiji: an open-source platform for biological-image analysis’, *Nature Methods*, 9(7), pp. 676–682. Available at: <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- Schneider, C.A., Rasband, W.S. and Eliceiri, K.W. (2012) ‘NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis’, *Nature Methods*, 9(7), pp. 671–675. Available at: <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- Scott, E.R.D. and Krot, A.N. (2007) ‘Chondrites and Their Components’, in *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–72. Available at: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/01145-2>.
- Sekiya, M. and Nakamura, T. (1996) ‘Condition for the formation of the compound chondrules in the solar nebula’, in *Twentieth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium, No. 9, held June 6-8, 1995, at the National Institute of Polar Research, Tokyo. Editor in Chief, Hideyasu Kojima, with Naoya Imae, Makoto Kimura, Akira Shimoyama, Nobuo Takaoka. Published by the National Institute of Polar Research, 1996, p. 208*, p. 208.
- Sephton, M.A. (2002) ‘Organic compounds in carbonaceous meteorites’, *Natural product reports*, 19(3), pp. 292–311. Available at: <https://doi.org/10.1039/b103775g>.
- Sephton, M.A. (2014) ‘Organic geochemistry of meteorites’. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01002-0>.
- Shaw, H.R. (1969) ‘Rheology of basalt in the melting range’, *Journal of Petrology*, 10(3), pp. 510–535. Available at: <https://doi.org/10.1093/petrology/10.3.510>.
- Shimaki, Y. *et al.* (2020) ‘Thermophysical properties of the surface of asteroid 162173 Ryugu: Infrared observations and thermal inertia mapping’, *Icarus*, 348, p. 113835. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113835>.
- Singerling, S.A. and Brearley, A.J. (2018) ‘Primary iron sulfides in CM and CR carbonaceous chondrites: Insights into nebular processes’, *Meteoritics & Planetary Science*, 53(10), pp. 2078–2106. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13108>.
- Singh, P., Venugopal, B.R. and Nandini, D.R. (2018) ‘Effect of electron beam irradiation on polymers’, *Journal of Modern Materials*, 5(1), pp. 24–33. Available at: <https://doi.org/10.21467/jmm.5.1.24-33>.
- Stein, H.N. (1993) ‘The drainage of free liquid films’, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 79(1), pp. 71–80. Available at: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80161-7](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80161-7).
- Stone, H.A., Bentley, B.J. and Leal, L.G. (1986) ‘An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops’, *Journal of Fluid Mechanics*, 173, pp. 131–158. Available at: <https://doi.org/10.1017/S0022112086001118>.
- Stroud, R., Lagos, M.J. and Batson, P.E. (2019) ‘Infrared spectroscopy of individual sub-micron presolar and early solar system dust grains in the electron microscope’, *50th Lunar and Planetary Science Conference 2019* [Preprint].
- Stroud, R.M. *et al.* (2024) ‘Electron microscopy observations of the diversity of Ryugu organic matter and its relationship to minerals at the micro- to nano-scale’, *Meteoritics & Planetary Science*, p. maps.14128. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.14128>.
- Sugita, S. *et al.* (2019) ‘The geomorphology, color, and thermal properties of Ryugu: Implications for parent-body processes’, *Science*, 364(6437), p. eaaw0422. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.aaw0422>.

- Susi, T., Meyer, J.C. and Kotakoski, J. (2019) 'Quantifying transmission electron microscopy irradiation effects using two-dimensional materials', *Nature Reviews Physics*, 1(6), pp. 397–405. Available at: <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0058-y>.
- Suttle, M.D., Genge, M.J., Salge, T., *et al.* (2019) 'A microchondrule-bearing micrometeorite and comparison with microchondrules in CM chondrites', *Meteoritics & Planetary Science*, 54(6), pp. 1303–1324. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13279>.
- Suttle, M.D., Genge, M.J., Folco, L., *et al.* (2019) 'The atmospheric entry of fine-grained micrometeorites: The role of volatile gases in heating and fragmentation', *Meteoritics & Planetary Science*, 54(3), pp. 503–520. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13220>.
- Suttle, M.D. *et al.* (2022) 'The Winchcombe meteorite—A regolith breccia from a rubble pile CM chondrite asteroid', *Meteoritics & Planetary Science* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13938>.
- Taylor, S. *et al.* (2011) 'Tomography: A window on the role of sulfur in the structure of micrometeorites', *Meteoritics & Planetary Science*, 46(10), pp. 1498–1509.
- Tencé, M. *et al.* (2020) 'Electron energy-loss spectroscopy using merlinem-medipix3 detector', *Microscopy and Microanalysis*, 26(S2), pp. 1940–1942. Available at: <https://doi.org/10.1017/S1431927620019881>.
- Tholen, D.J. (1984) *Asteroid taxonomy from cluster analysis of photometry*. The University of Arizona.
- Thomas, C.A. *et al.* (2016) 'Observing near-earth objects with the James Webb Space Telescope', *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 128(959), p. 018002. Available at: <https://doi.org/10.1088/1538-3873/128/959/018002>.
- Thompson, M.S. *et al.* (2014) 'Microchemical and structural evidence for space weathering in soils from asteroid Itokawa', *Earth, Planets and Space*, 66, pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1186/1880-5981-66-89>.
- Thompson, M.S. *et al.* (2019) 'Spectral and chemical effects of simulated space weathering of the Murchison CM2 carbonaceous chondrite', *Icarus*, 319, pp. 499–511. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.09.022>.
- Thompson, M.S. *et al.* (2020) 'The effect of progressive space weathering on the organic and inorganic components of a carbonaceous chondrite', *Icarus*, 346, p. 113775. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113775>.
- Tomeoka, K. and Buseck, P.R. (1988) 'Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6), pp. 1627–1640. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90231-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90231-1).
- Tomotika, S. (1935) 'On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid', *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 150(870), pp. 322–337.
- Tsuda, Y. *et al.* (2020) 'Hayabusa2 mission status: Landing, roving and cratering on asteroid Ryugu', *Acta Astronautica*, 171, pp. 42–54. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.02.035>.
- Valencia, L.M. *et al.* (2022) 'Induced damage during STEM-EELS analyses on acrylic-based materials for Stereolithography', *Polymer Degradation and Stability*, 203, p. 110044.
- Velazco, A. *et al.* (2022) 'Reducing electron beam damage through alternative STEM scanning strategies, Part I: Experimental findings', *Ultramicroscopy*, 232, p. 113398. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2021.113398>.
- Vernazza, P. *et al.* (2013) 'Paucity of Tagish Lake-like parent bodies in the Asteroid Belt and among Jupiter Trojans', *Icarus*, 225(1), pp. 517–525. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.04.019>.
- Vernazza, P. *et al.* (2015) 'Interplanetary dust particles as samples of icy asteroids', *The Astrophysical Journal*, 806(2), p. 204. Available at: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/806/2/204>.
- Vernazza, P. *et al.* (2016) 'Compositional homogeneity of CM parent bodies', *The Astronomical Journal*, 152(3), p. 54. Available at: <https://doi.org/10.3847/0004-6256/152/3/54>.
- Vernazza, P. *et al.* (2017) 'Different origins or different evolutions? Decoding the spectral diversity among C-type asteroids', *The Astronomical Journal*, 153(2), p. 72. Available at: <https://doi.org/10.3847/1538-3881/153/2/72>.
- Viennet, J.-C. *et al.* (2022) 'Experimental investigation of Fe-clay/organic interactions under asteroidal conditions', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 318, pp. 352–365. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.12.002>.

- Viennet, J.-C. *et al.* (2023) 'Interaction between clay minerals and organics in asteroid Ryugu', *Geochemical Perspectives Letters*, 25, pp. 8–12. Available at: <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2307>.
- Vinogradoff, V. *et al.* (2017) 'Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites', *Geochimica et Cosmochimica acta*, 212, pp. 234–252. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.009>.
- Vinogradoff, V. *et al.* (2020) 'Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269, pp. 150–166. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.029>.
- Vollmer, C. *et al.* (2019) 'Isotopic compositions, nitrogen functional chemistry, and low-loss electron spectroscopy of complex organic aggregates at the nanometer scale in the carbonaceous chondrite Renazzo', *Meteoritics & planetary science*, 55(6), pp. 1293–1319. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13389>.
- Vrij, A. (1966) 'Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films', *Discussions of the Faraday Society*, 42, pp. 23–33. Available at: <https://doi.org/10.1039/df9664200023>.
- Waldner, P. and Pelton, A.D. (2004) 'Critical thermodynamic assessment and modeling of the Fe-Ni-S system', *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35, pp. 897–907. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0084-7>.
- Walsh, K.J. *et al.* (2013) 'Introducing the Eulalia and new Polana asteroid families: Re-assessing primitive asteroid families in the inner Main Belt', *Icarus*, 225(1), pp. 283–297. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.03.005>.
- Wang, J. *et al.* (2009) 'Quantitative evaluation of radiation damage to polyethylene terephthalate by soft X-rays and high-energy electrons', *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(7), pp. 1869–1876.
- Watanabe, S. *et al.* (2019) 'Hayabusa2 arrives at the carbonaceous asteroid 162173 Ryugu—A spinning top-shaped rubble pile', *Science*, 364(6437), pp. 268–272. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.aav8032>.
- Wright, G.S. *et al.* (2023) 'The Mid-infrared Instrument for JWST and Its In-flight Performance', *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 135(1046), p. 048003. Available at: <https://doi.org/10.1088/1538-3873/acbe66>.
- Wu, B. and Neureuther, A.R. (2001) 'Energy deposition and transfer in electron-beam lithography', *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 19(6), pp. 2508–2511.
- Xu, Z. and Zhang, Y. (2002) 'Quench rates in air, water, and liquid nitrogen, and inference of temperature in volcanic eruption columns', *Earth and Planetary Science Letters*, 200(3–4), pp. 315–330. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00656-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00656-8).
- Yabuta, H. *et al.* (2023) 'Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu', *Science*, 379(6634), p. eabn9057. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.abn9057>.
- Yada, T. *et al.* (2022) 'Preliminary analysis of the Hayabusa2 samples returned from C-type asteroid Ryugu', *Nature Astronomy*, 6(2), pp. 214–220. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01550-6>.
- Yamaguchi, A. *et al.* (2023) 'Insight into multi-step geological evolution of C-type asteroids from Ryugu particles', *Nature Astronomy*, pp. 1–8.
- Yesiltas, M., Glotch, T.D. and Sava, B. (2021) 'Nano-FTIR spectroscopic identification of prebiotic carbonyl compounds in Dominion Range 08006 carbonaceous chondrite', *Scientific reports*, 11(1), p. 11656. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91200-8>.
- Yokoyama, T. *et al.* (2022) 'Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites', *Science*, p. eabn7850.
- Yoshida, K. *et al.* (2023) 'Electron irradiation damage of amorphous epoxy resin at low electron doses', *Microscopy*, 72(4), pp. 361–367. Available at: <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfac068>.
- Zanetta, P.-M. (2019) 'Étude de l'accrétion des premiers solides de notre système solaire par microscopie électronique avancée', p. 271.
- Zanetta, P.-M. *et al.* (2021) 'Nebular thermal processing of accretionary fine-grained rims in the Paris CM chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, pp. 135–154. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.015>.
- Zobelli, A. *et al.* (2020) 'Spatial and spectral dynamics in STEM hyperspectral imaging using random scan patterns', *Ultramicroscopy*, 212, p. 112912. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112912>.

Annexes

Actions de médiation et de vulgarisation scientifique

En parallèle des recherches académiques, cette thèse a été l'occasion rêvée de participer à de nombreux événements de vulgarisation et de médiation scientifique. Largement mis en avant et encouragé par mon environnement de thèse au cours de ce doctorat, j'ai pris le jeu à bras le corps et ce fut une expérience d'un enrichissement total.

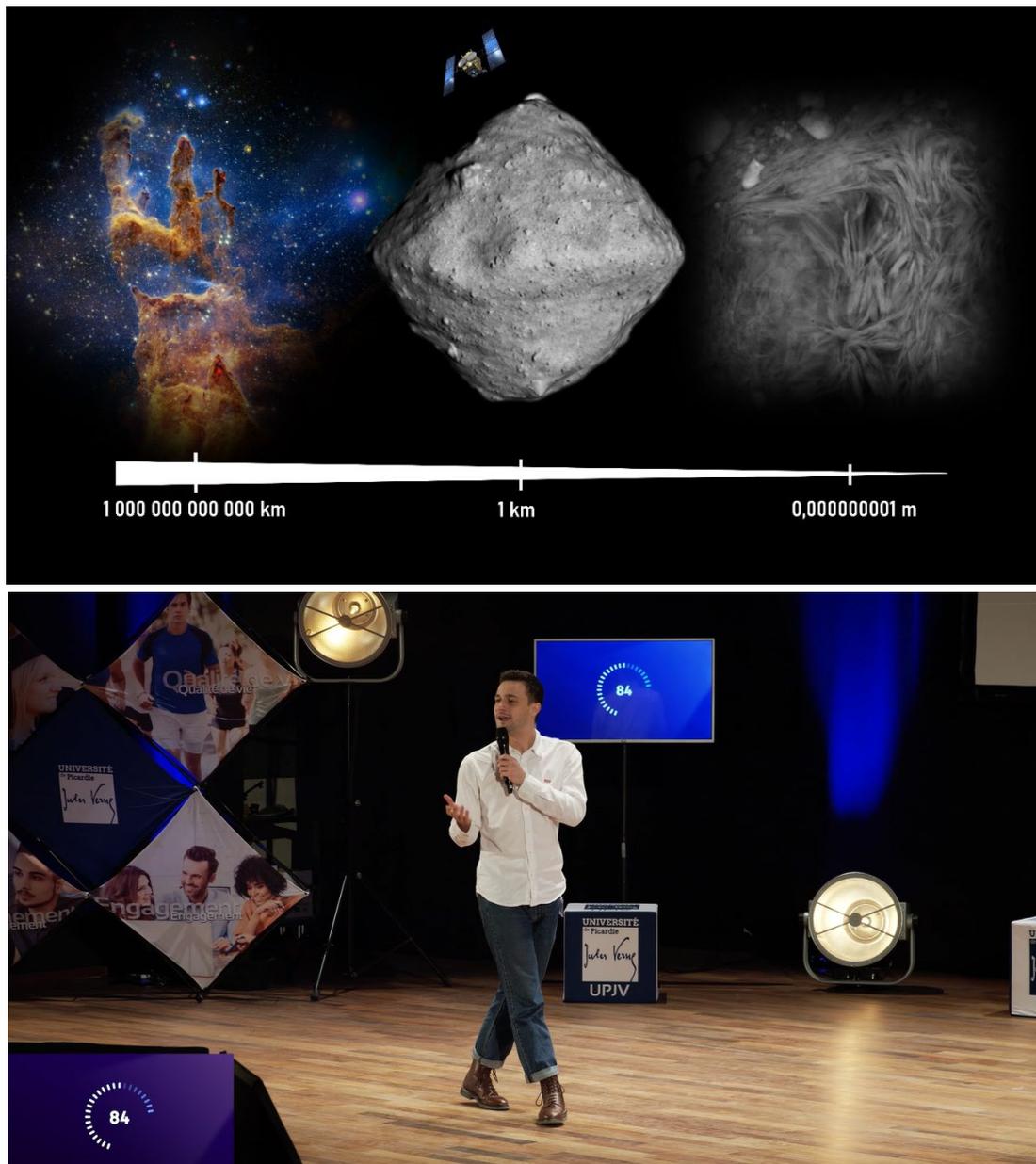
Animation d'un stand de vulgarisation scientifique à l'*Xperium – Lilliad Learning Center Innovation*

La première année de doctorat fut l'occasion de prendre part à l'animation d'un stand de la saison 4 de l'*Xperium*. Intitulé « *Voir l'infiniment petit pour comprendre l'infiniment grand* », ce stand avait pour vocation d'accueillir collégiens et lycéens de la région des Hauts-de-Frances pour avoir un échange porté sur les recherches que nous menons à l'Université de Lille. Plus particulièrement, c'était l'occasion de réaliser un bref voyage dans l'espace, allant de la formation du système solaire, jusqu'au rôle de la mission Hayabusa2 ainsi que des secrets que racontent les échantillons qu'elle a rapporté, météorites et maquettes à l'appuis.



Ma thèse en 180 secondes

En seconde année, j'ai pu participer au concours MT180, et me prêter au cadre strict et déroutant qu'il propose. Totalement novice dans l'exercice de théâtralisation, ce fut l'occasion de sortir de ma zone de confort et de prendre un certain recul sur mon travail quotidien. Pourquoi menons-nous cette recherche ? Comment s'y prendre pour rendre accessible ce sujet au plus grand nombre ? Pour en faire sentir les enjeux et les perspectives ? Le résultat de cet exercice est sans appel tel il permet de prendre confiance dans sa prise de parole, et je ne peux que le conseiller à toute personne se lançant dans un doctorat. La vidéo de ma présentation lors des finales régionales des Hauts de France 2023 est disponible via ce lien : https://webtv.u-picardie.fr/watch_video.php?v=1A5F6BCF98130F6A89AB42C9C4DDF29E



Participation à un podcast de l'émission de radio mensuelle *Maté'Radio*

Au sein de l'Institut Chevreul, les actions de médiation scientifique se sont multipliées au fil de ces années de thèse, notamment grâce au dynamisme de Maxime Traineau, chargé de médiation scientifique dans ce même institut. Il a, début 2024, mis en place une émission de radio hébergée par *Radio Campus* destinée à parler de divers sujets de recherches, présentée par des étudiants, et pour des étudiants. Nous avons donc rapidement émis l'idée de faire une émission ensemble, ce qui fut un exercice bien différent de ceux que j'avais pu expérimenter auparavant. On y est beaucoup plus libre, et le fait de pouvoir échanger et rebondir spontanément rend le tout vivant et dynamique. Depuis janvier 2024, les sessions s'enchaînent tous les mois et permettent de présenter tout autant de sujets fascinants.



Réenregistrement la Maté'Radio #2

Observer l'infiniment petit pour comprendre l'infiniment grand

Étudier la formation du système solaire par l'observation au microscope électronique de poussières d'astéroïdes

Avec **Sylvain Laforet**,
doctorant à l'Unité Matériaux
et Transformations UMET

10/04 à 17h30 sur
Radio Campus Lille

Radio Campus
Une émission proposée par Institut Chevreul | Université de Lille | CNRS | Centrale Lille | Université d'Artois | INRAE

Participation à la Fête de la Science 2024 à travers l'ouvrage de bande dessinée *Sciences en Bulles*

Chaque année, dans le cadre de la *Fête de la Science*, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, le Ministère de la Culture, ainsi que le Syndicat National de l'Édition (SNE), réalisent un ouvrage de bande dessinée qui retrace les recherches et le quotidien de 7 doctorants à travers la France. Cette année, la thématique de la *Fête de la Science 2024* est « *L'eau dans tous ses états* ». À la fois ressource, milieu et élément vital, l'eau est au cœur de nombreux enjeux auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. D'où vient l'eau qui coule sur notre planète ? Que nous racontent les mille et une nuances de couleur de l'océan ? Quels liens tissons-nous depuis des siècles avec le littoral ? Comment réduire l'impact de nos activités en mer ? Quels services nous rendent les zones humides ? Nos différents usages de l'eau sont-ils soutenable face au changement climatique ? Et quelles solutions la nature nous souffle-t-elle pour mieux traiter nos eaux usées ?

Et c'est à cette première question, « *d'où vient l'eau qui coule sur notre planète ?* » que ce sujet de thèse fait écho. Avec joie, ma candidature a été retenue pour faire partie du prochain ouvrage de *Sciences en Bulles* et nous avons pendant 6 mois réalisé un véritable travail d'équipe pour mettre au point la bande dessinée que j'ai le plaisir de vous présenter ci-dessous. Je tiens par la même occasion à remercier l'équipe des *Sciences Infusent* de m'avoir accompagné et épaulé tout au long de cette expérience. Merci également à Maxime Traineau et à Annalisa Plaitano, avec qui j'ai échangé de nombreuses fois pour apporter des corrections au texte. Merci Nathalie Brousse pour avoir permis de retranscrire au mieux nos idées sous un format BD, et merci à Héloïse Chochois pour son merveilleux travail d'illustration.



Les origines mystérieuses de l'eau sur terre 2

Ah, la Terre... Vue depuis l'espace, notre planète ressemble à un joyau bleu posé sur un écran noir. L'omniprésence de l'eau liquide saute aux yeux. Pourtant cette eau n'a pas toujours été là : il fut un temps où la Terre était une véritable fournaise. Alors d'où provient-elle ? La réponse se niche peut-être du côté... des astéroïdes !

Ces petits corps rocheux n'ont que très peu évolué depuis la naissance du Système solaire ; ce sont donc de véritables machines à remonter le temps. Par chance, en 2020, une sonde spatiale, Hayabusa 2, nous a rapporté quelques grains de poussière d'un de ces astéroïdes. Ces grains microscopiques nous révéleront-ils les origines de l'eau sur notre Terre ? Suivez-moi pour un voyage où l'infiniment grand côtoie l'infiniment petit...

Sylvain Laforet

Pour aller plus loin



L'EAU DANS L'UNIVERS



Le Beau Livre de la terre



17

Il y a environ 4,5 milliards d'années naissait le Système solaire, à partir d'un nuage de gaz et de poussières en rotation autour du jeune Soleil.

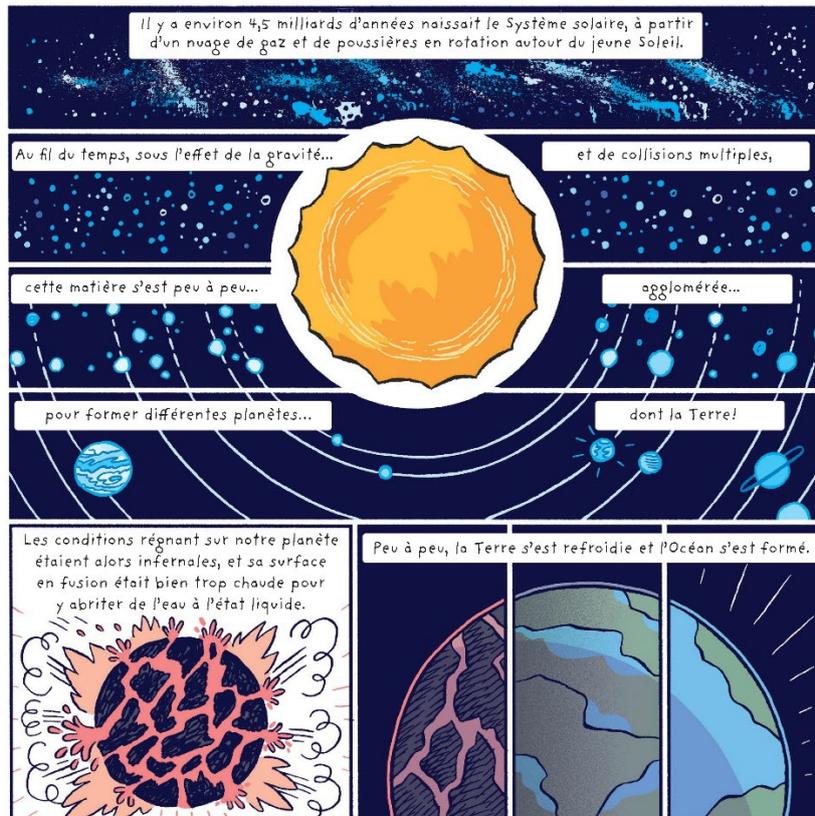
Au fil du temps, sous l'effet de la gravité... et de collisions multiples,

cette matière s'est peu à peu... agglomérée...

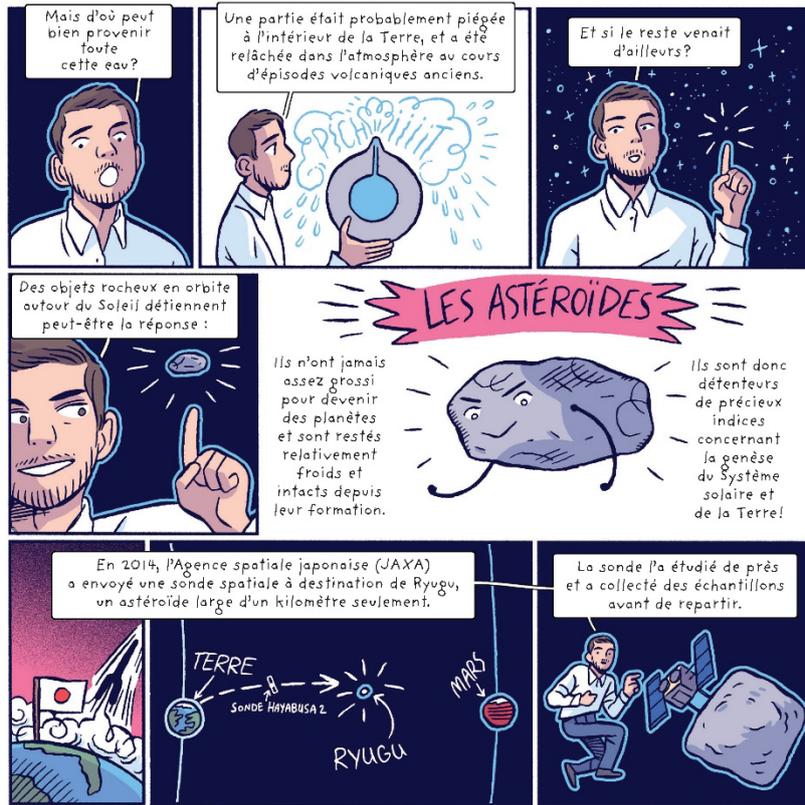
pour former différentes planètes... dont la Terre !

Les conditions régnant sur notre planète étaient alors infernales, et sa surface en fusion était bien trop chaude pour y abriter de l'eau à l'état liquide.

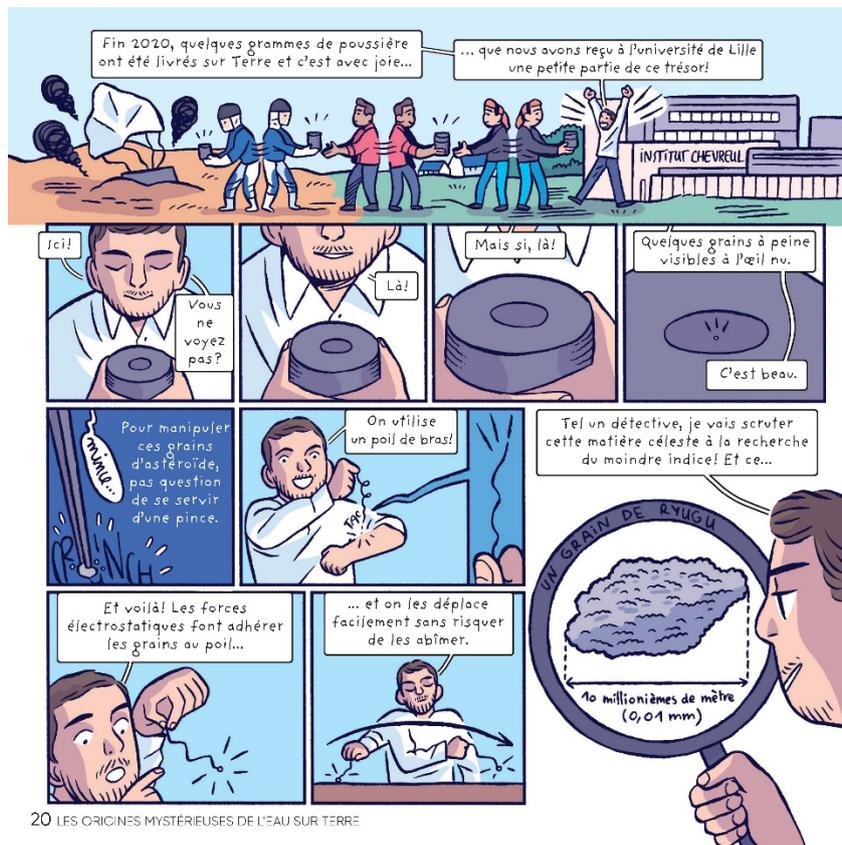
Peu à peu, la Terre s'est refroidie et l'Océan s'est formé.

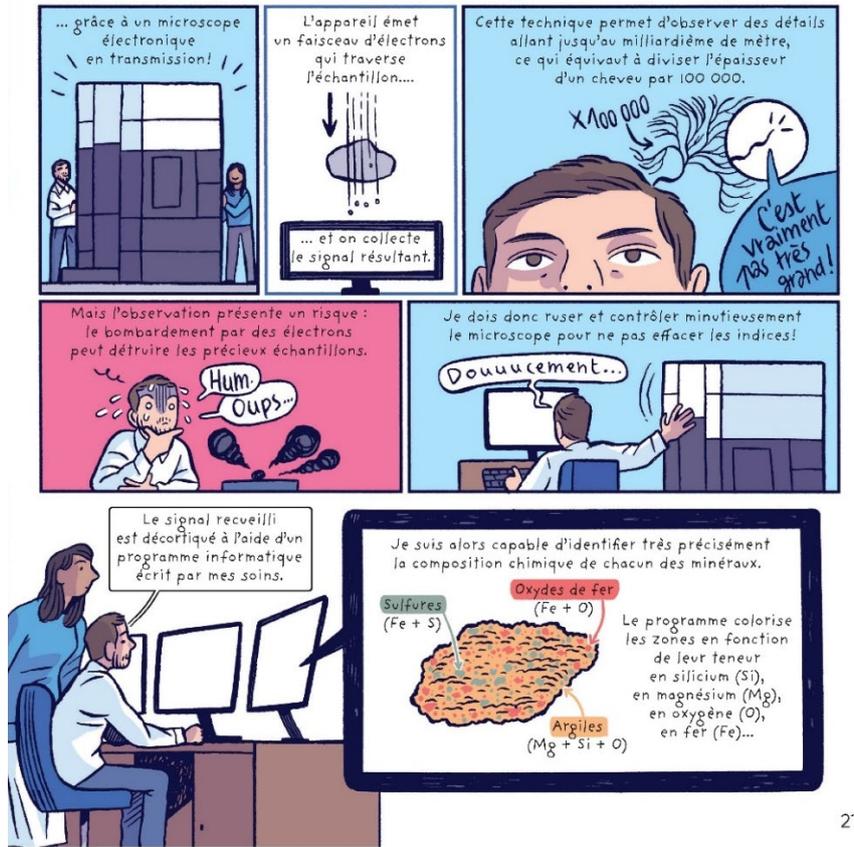


18 LES ORIGINES MYSTÉRIEUSES DE L'EAU SUR TERRE



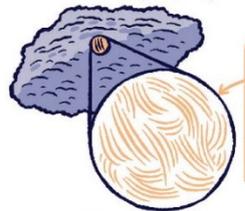
19





21

Parmi les minéraux de Ryugu, on trouve des **argiles** en grande quantité.

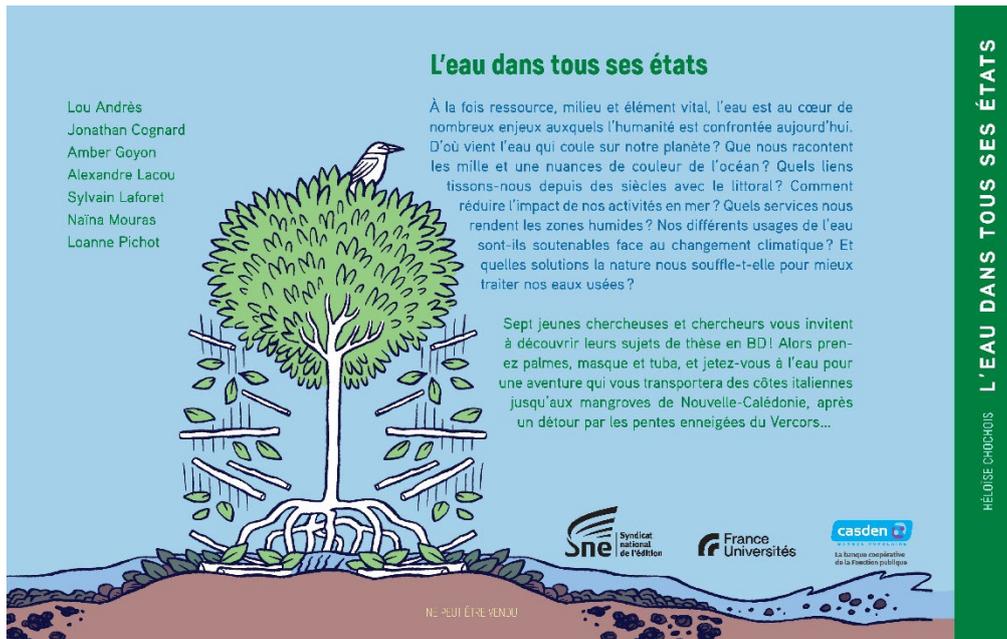


Elles apparaissent ici sous forme de fibres orientées dans toutes les directions.

Leur structure microscopique en feuillets superposés est bien connue pour accueillir beaucoup d'eau.



22 LES ORIGINES MYSTÉRIEUSES DE L'EAU SUR TERRE

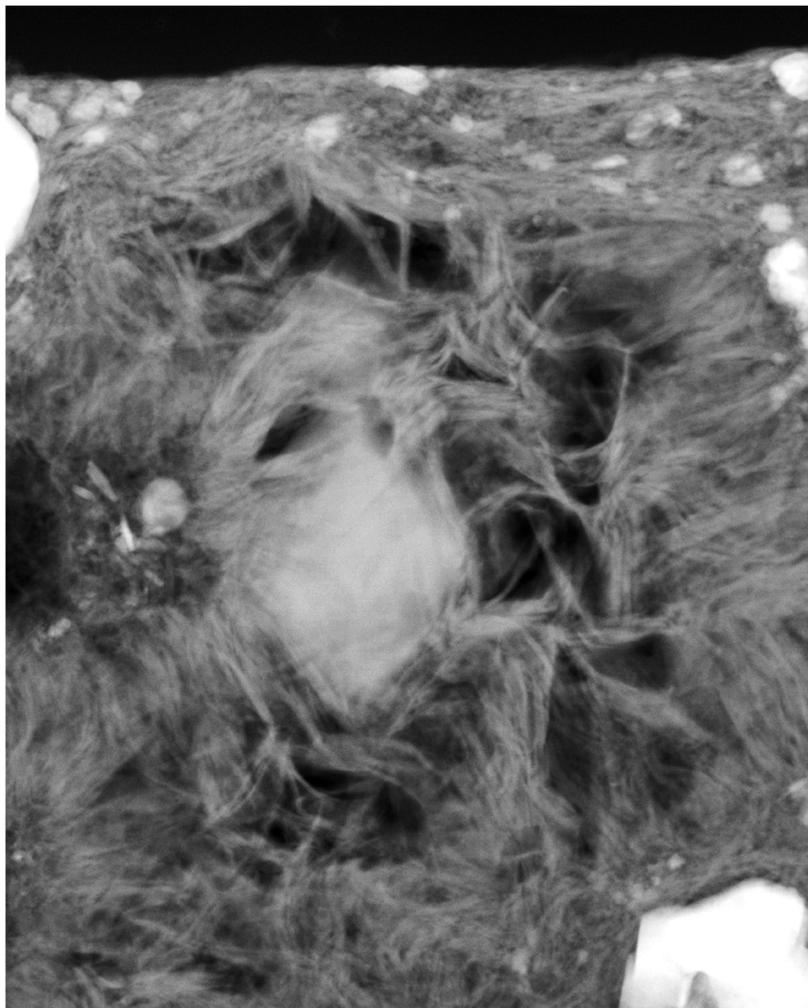


Cycle de conférences grand public à l'occasion de la Fête de la Science 2024

Suite à la réalisation de la bande dessinée, de nombreuses rencontres et discussions sont prévues à travers les Hauts-de-France dans le cadre de la Fête de la Science 2024 (du 4 au 14 octobre). Au programme, des rencontres dans des collèges sont prévues, des conférences grand public dans plusieurs médiathèques de la région, ainsi qu'une participation au parcours scientifique des Sciences Infusent.

Rédaction d'un article dans *The Conversation*

Toujours dans le cadre de la Fête de la Science 2024, la rédaction du média *The Conversation*, en partenariat avec le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, prévoit la publication de nombreux articles sur la thématique des « Océans de savoirs ». Je prévois donc la publication d'un court article dédié à ce sujet de doctorat, co-écrit avec Hugues Leroux, mon directeur de thèse.



« Le visage de Ryugu »