



**HAL**  
open science

# Hydratation et évolution isotopique précoce des astéroïdes carbonés : approches expérimentale et isotopique

Lionel Vacher

► **To cite this version:**

Lionel Vacher. Hydratation et évolution isotopique précoce des astéroïdes carbonés : approches expérimentale et isotopique. Géochimie. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0229 . tel-02102650

**HAL Id: tel-02102650**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02102650>**

Submitted on 17 Apr 2019

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



CRPG

SIReNa



# Hydratation et Évolution Isotopique Précoce des Astéroïdes Carbonés : Approches Expérimentale et Isotopique

par  
**Lionel VACHER**

**THESE**

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE (Spécialité Géosciences)**

**Soutenue le 9 novembre 2018 à 14h au CRPG**

**Rapporteurs :** Mr Conel M.O'D. Alexander, DTM, Washington  
Mme Claire Rollion-Bard, IPGP, Paris

**Examineurs :** Mme Camille Cartier, CRPG, Nancy  
Mr Laurent Truche, ISTERre, Grenoble

**Directeur de thèse :** Mr Yves Marrocchi, CRPG, Nancy

**Co-Directeur de thèse :** Mr François Faure, CRPG, Nancy

**Invité(e)s :** Mr Pierre Beck, IPAG/ISTerre, Grenoble  
Mme Laurette Piani, CRPG, Nancy

---

**CRPG-CNRS Université de Lorraine**  
**15, Rue Notre Dame Des Pauvres 54501 VANDOEUVRE-LES-NANCY**





*"Remember to look up at the stars and not down at your feet. Try to make sense of what you see and what makes the universe exist"*

Stephen Hawking



À mon père,



# Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à ce projet qui a duré 3 ans. Je tiens à remercier les membres de mon jury : **Claire** Rollion-Bard, **Conel** Alexander, **Pierre** Beck, **Camille** Cartier, **Laurent** Truche, **François** Faure et **Laurette** Piani pour l'intérêt porté à mon travail ainsi que pour leur présence lors de ma soutenance. Je remercie également **Alice** et **Rob** pour la relecture anglaise de ce manuscrit.

Commençons la visite guidée du CRPG, lieu de curiosités et temple du savoir géochimique et pétrographique dans lequel rodent des personnages sortant de l'ordinaire. Dans les déambulations sombres du sous-sol, où règnent une odeur de cochonnaille et une température avoisinant les 35°C, nous retrouvons les Maïté du CRPG qui se sont donnés corps et âme à tous les déjeuners pour refaire mon éducation culinaire. Désolé **Tix** de n'avoir jamais été à la hauteur de tes espérances concernant le contenu de mon assiette. Et **François**, on est d'accord que tout est bon dans le cochon, mais peut-on en dire autant de l'artichaud ? Merci **Delphine** pour tes entraînements au badminton, malheureusement ils ne m'ont pas évité de me faire ratatiner par **Tix**.

Retrouvons un peu de luminosité et dirigeons-nous vers la sonde monique. Merci **Nordine** d'avoir accepté que je paie mes sessions sonde en cookies et gâteaux en forme de Mars. Merci **Michel** pour tes vanes et tes harengs pomme à l'huile et pour le rapport d'activités de la sonde qu'il m'a fallu écrire. Merci **Yannick** pour ta bonne humeur et les chouettes discussions aux pauses café. **Aimeric**, merci de te sacrifier pour vider les fûts de bières des nombreux pots de thèse et continue d'espérer qu'un jour je te prêterai Irko pour l'emmenner à la chasse.

Je tiens à remercier l'efficacité féminine du premier étage : **Aurélie**, **Cathi**, **Isabelle**, **Corinne**, **Joëlle**. Vous êtes au top niveau logistique, remboursement et préparation de missions. Je remercie **Christophe** pour les nombreux raids Pokémon GO ainsi que **toute l'équipe du SARM** pour votre aide dans mes analyses d'échantillons et d'avoir finalement accepté d'analyser mes solutions d'eau pure à pH neutre sans craindre une contamination de vos machines. Merci **Raphaël** de m'avoir ouvert les portes du CRPG.

Nous arrivons à présent en 2<sup>ème</sup> étage, quelque peu essoufflés où nous rencontrons **Thomas R.**, ingénieur plein de promesses et qui finit toujours par les tenir. Merci d'avoir pris soin de mes échantillons avec ton spectro. Merci également à **Christian**, ton acolyte. Merci à l'équipe des « vieux » doctorants qui ont su me montrer le chemin : **Paul**, **Rémi**, **Gaëlle** et **Imene**. Merci **Rémi**, j'aime ton odeur de sapin. Merci **Gaëlle** d'avoir milité pour l'arrivée des chiens au CRPG rendant la pinède plus vivante. Merci **Paul** pour ton soutien, ta bienveillance et tes cours de golf (joli swing au passage). Un grand merci à **Camille** et **Lydéric** pour cette folle virée dans les volcans allemands avec nos chères têtes blondes de la fac. Merci **Andréï** pour ton aide lorsque j'avais bloqué/planté la sonde. Merci à vous, **Evelyne** et **Bernard** pour ces riches échanges scientifiques. Et oui **Bernard**, ça y est je soutiens ma thèse, toi qui a cru longtemps que j'étais un master qui errait dans les couloirs. Merci **Laurette** pour ta douceur (sauf à la pétanque), ta bienveillance ainsi que le partage dans la mise en œuvre de nouveaux projets très intéressants.

Bien vitaminés grâce aux oranges de **Pierre-Yves**, nous gravissons les escaliers jusqu'au 3<sup>ème</sup> étage. En plus de ces bons produits issus de la mafia sicilienne, je te remercie pour ta générosité dans le prêt du matériel de chimie. Merci **Perrine** pour ces séances de badminton et bravo pour le tournoi de pétanque. Je remercie **Gaston** de m'avoir fait découvrir le CRPG au cours d'un job/stage d'été, en espérant qu'un jour le grand public puisse bénéficier de cette belle classification minéralogique sur le site

web du labo. Merci également pour la médaille Fanny que j'ai fièrement remportée, ainsi que la paire de boules... de pétanque qui embellit mon porte-clé et me rappelle joyeusement les bons tournois et bons barbecues de fin d'année. Je remercie mes co-bureaux, **Seb, Seb** et **Nina** pour vos encouragements tout au long de ces trois ans et je vous souhaite également une bonne continuation et bon courage pour leur fin de thèse.

Il nous reste à présent un dernier étage à explorer et pas des moindres : le 4<sup>ème</sup>. Je remercie **Larry** pour ses dépannages longs mais efficaces et j'espère qu'un jour le site de minéralogie verra le jour. Au-delà de te remercier **Maxime P.**, je te souhaite bien du courage : je te cède ma place (même pas parti, que je suis déjà remplacé de toute façon). Merci **Jérôme** pour tes trolls permanents qui m'ont permis d'avancer dans ma thèse. Merci aux doctorants plus frais d'un an, **Marine, Apo, Guillaume F. et David**, pour votre enthousiasme. Merci **Guillaume F.** pour tes idées lumineuses et ta richesse conversationnelle, on s'est bien marrés chez Poutine. Merci **David** pour ton humilité et ta collaboration malgré tous tes projets en cours. Merci **Yumi** pour ton soutien dans l'écriture en cette fin de thèse. Merci à **Julien B.** et **Valentin**, ensemble nous avons essayé de survivre à Hordes (enfin sauf toi, **Valentin**, joueur fantôme). Je te remercie **Julien B.** d'avoir mis au clair mes idées à coup de dégustation de vin et de waldi.

Merci **Johan** de n'être *jamais là* quand il faut, surtout les week-ends lorsque la sonde tombait en panne, systématiquement pendant mes semaines de réservation (coïncidence ? Je ne crois pas !). Merci surtout pour ta présence (et oui, c'est paradoxal ce que je dis) tout au long de cette thèse. Un docteur-ingénieur au top qui m'a généreusement transmis une foule de connaissances concernant la sonde et qui a toujours été d'une compagnie remarquable. Merci à **Julien C.**, co-bureau de **Yves**, quel courage. Félicitations pour tes 2 victoires consécutives à la pétanque : une avec moi, l'autre sans moi, je ne devais pas être une variable bien utile finalement.

C'est tout naturellement que nous franchissons les portes de la demeure du maître et c'est maintenant que je tiens à remercier, mille fois même, mon directeur de thèse, **Yves**. Merci à toi d'avoir obtenu ton HDR pour m'escorter dans ce fabuleux projet, merci d'avoir donné suite à mon stage de master pour que je puisse poursuivre mon exploration météoritique. Merci pour tes coups de sang revigorants et le calme serein d'après tempête. Merci de m'avoir transmis tes connaissances, une passion, une vocation peut-être même. Je pense qu'on a formé une bonne équipe. Il paraît que je te ressemble de plus en plus ... (il paraît).

Je me disais, **Laurent**, que ce serait bien pratique pour communiquer d'habiter juste en face de chez toi mais tu as malheureusement déménagé deux semaines après. Malgré ça, tu as su rester efficacement disponible. Merci à toi d'avoir co-encadré cette thèse.

Je souhaite adresser un remerciement général à toute l'équipe du CRPG, scientifiques ou non, qui permettent d'entretenir une bonne ambiance dans ce laboratoire. Je remercie également mes professeurs de l'université de Lorraine de m'avoir emmené jusqu'à la thèse.

Je remercie **Maxime C.** (Tic ou Tac ?) qui a toujours été un partenaire de choc depuis la licence et qui égayait mes journées par ses petits sifflements d'oïillons. Félicitations à toi pour l'aboutissement de ta thèse. Merci à **Guillaume B.** et **Thomas D.** pour leur soutien et leur présence tant sur le plan personnel que professionnel. Merci **Maximilien** de m'avoir permis de m'évader à Paris, rien que pour voir mon pote. Notre collaboration a été des plus agréables et pertinentes. On se retrouve sur le continent ! À très vite.



Je remercie ma mère **Germaine** de m'avoir toujours aidé à mener à bien mes projets, de m'avoir soutenu et fait confiance. Merci à mon père **Gérald** qui m'a toujours encouragé et qui, je l'espère, serait fier de moi. Ce travail est un hommage à lui. Merci à mon frère **Régis**, qui de près ou de loin a toujours montré un intérêt à mon chinois cosmochimique. Merci à **Alain** et **Marie-Pierre** de s'être intéressés à mes activités scientifiques (et pas que...) tout au long de mon parcours. Merci à **Florian** qui s'est lui aussi engagé dans l'armée des géologues. Je remercie enfin tous mes amis et ma famille pour leur curiosité bénéfique et leur innocence lorsque j'évoquais l'espace et ses mystères. J'ai été on ne peut mieux entourer pendant ces trois années.

Et enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma copine ...oups ma fiancée **Julie** pour m'avoir toujours soutenu, supporté, accompagné, aidé et d'avoir partagé ma vie durant ces trois années de thèse (et les autres). Cette thèse est aussi en partie la tienne. Je t'aime.



**Merci à tous !**



---

## Table des Matières

---

<i>Première Partie</i>	1
<b>Chapitre 1 : Introduction Générale</b>	2
I.    Origine et évolution de l'eau dans le Système Solaire	4
II.   Les chondrites carbonées	10
III.  Conséquences de l'altération aqueuse	18
IV.  Mécanismes et durées de l'altération aqueuse	24
V.   Les conditions physico-chimiques aux premiers stades de l'altération aqueuse	31
<b>Chapitre 2 : Méthodes Analytiques</b>	41
I.    Pourquoi et comment analyser les carbonates extraterrestres ?	44
II.   Préparation des échantillons	46
III.  Le microscope électronique à balayage	47
IV.  Microsonde électronique	49
V.   La spectroscopie Raman	50
VI.  Isotopie de l'hydrogène	52
VII. La sonde ionique CAMECA IMS 1280	54
<i>Deuxième Partie</i>	73
<b>Chapitre 3 : Origine de l'Eau dans le Système Solaire Interne</b>	74
Summary of the chapter	76
I.    Introduction du chapitre	77
II.   Evidences isotopiques d'incorporation d'eau du Système Solaire externe dans Paris	79
III.  Etude des carbonates des CM Maribo et LON 94101	88
IV.  Annexes	106

---

## Table des Matières (*suite*)

---

<b>Chapitre 4 : Source(s) du carbone à l'Origine de la Formation des Carbonates</b>	109
I. Introduction du chapitre	111
II. Caractéristiques pétrographiques et isotopiques (C & O) des premiers stades d'altération des chondrites CM	113
III. Annexes	136
<b>Chapitre 5 : Conditions d'Altération Aqueuse des Astéroïdes Primitifs</b>	143
I. Introduction du chapitre	146
II. Conditions de formation de la tochilinite/cronstedtite : approche expérimentale	148
III. Annexes	185
<b>Chapitre 6 : Évolution Thermique et Histoire Collisionnelle des Astéroïdes Hydratés</b>	191
I. Introduction du chapitre	193
II. Évolution thermique et histoire collisionnelle des astéroïdes hydratés	195
<i>Troisième Partie</i>	221
<hr/>	
<b>Chapitre 7 : Conclusions, Perspectives, Bibliographie et Annexes</b>	222
I. Conclusions générales	223
II. Perspectives	227
<b>Références Bibliographiques</b>	232
<b>Annexes</b>	253
Annexe A : Multiple precursors of secondary mineralogical assembles in CM chondrites	254
Annexe B : Comment on « Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM chondrites from metal alloy particles » by Peng and Jing (2014) in EPSL	276

---

---

## Table des Figures

---

### Chapitre 1

1.1	Températures <i>vs</i> distances héliocentriques des corps du SS	4
1.2	Schéma du disque d'accrétion	5
1.3	Modèle de fossilisation de la snow line par <a href="#">Morbidelli et al. (2016)</a>	6
1.4	Dichotomie des isotopes du molybdène	7
1.5	Teneurs en eau <i>vs</i> distances héliocentriques des chondrites	8
1.6	D/H <i>vs</i> $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ des différents objets du SS	9
1.7	Images des principaux constituants des chondrites carbonées	10
1.8	Éléments majeurs et volatils dans les chondrites carbonées	12
1.9	$\delta^{18}\text{O}$ <i>vs</i> $\delta^{17}\text{O}$ des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatites	14
1.10	Schéma du modèle du Self-Shielding du CO	15
1.11	Diagramme Urey-Craig	16
1.12	Différents types pétrographiques des chondrites carbonées	17
1.13	Images MEB-MET des phases d'altérations des CI & CM	19
1.14	Résumé des échelles d'altérations des chondrites CM	21
1.15	$\delta^{18}\text{O}$ <i>vs</i> $\delta^{17}\text{O}$ des bulk et matrices des chondrites carbonées	22
1.16	$\delta^{18}\text{O}$ <i>vs</i> $\delta^{17}\text{O}$ des chondrites carbonées et phases d'altérations	24
1.17	Images de veine de calcite & inclusions fluides	26
1.18	Chronologie des phases d'altération dans les chondrites carbonées	27
1.19	Histoire thermique du corps parent des chondrites CM	28
1.20	Illustration des différents types de régime thermique	29
1.21	Illustration des différents modèles de fusion de la glace d'eau	30
1.22	Résumé des gammes de températures des chondrites CM	32
1.23	$\delta^{18}\text{O}$ <i>vs</i> $\delta^{17}\text{O}$ des chondrites CI & CM et estimation du W/R	33
1.24	Images MET de cristaux de tochilinite & cronstedtite	34
1.25	Images MEB d'une section de la CM Paris	35
1.26	Images MET de la matrice de la CM Paris	36
1.27	Images MET de globules organiques nanométriques	38
1.28	Cartographie $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$ & D/H d'IOM par NanoSIMS	39

---

---

## Table des Figures (*suite*)

---

### Chapitre 2

<b>2.1</b>	Ensemble des techniques analytiques utilisées durant la thèse	45
<b>2.2</b>	Schéma de la préparation d'un échantillon de météorite	46
<b>2.3</b>	Photographie en lumière réfléchie de la matrice de LON 94101	47
<b>2.4</b>	Mosaïque d'images BSE & EDX de la CM Paris	48
<b>2.5</b>	Image BSE & spectre EDX d'un carbonate de la CM Paris	50
<b>2.6</b>	Schéma du processus vibrationnel Raman	51
<b>2.7</b>	Spectres Raman caractéristiques d'une calcite & aragonite	51
<b>2.8</b>	Photographie du système de dégazage sous vide	52
<b>2.9</b>	Schéma du processus d'ionisation SIMS	54
<b>2.10</b>	Schéma de la sonde ionique CAMECA ims 1280	55
<b>2.11</b>	Tableau périodique des éléments mesurables selon la source	56
<b>2.12</b>	Schéma de l'optique de transfert de la SIMS	58
<b>2.13</b>	Schéma du spectromètre de masse de la SIMS	59
<b>2.14</b>	Schéma de la trajectoire des ions secondaires accélérés	59
<b>2.15</b>	Schéma d'un multiplicateur d'électrons	61
<b>2.16</b>	Schéma du système de multicollecion de la SIMS	62
<b>2.17</b>	Schéma du principe de la résolution de masse	63
<b>2.18</b>	Photographies en lumière réfléchie de la surface d'une CM	65
<b>2.19</b>	Diagramme montrant les pics des trois isotopes de l'oxygène	67
<b>2.20</b>	Valeurs de l'IMF pour le $\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{17}\text{O}$ pour le standard MEX	68
<b>2.21</b>	$\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{17}\text{O}$ des standards mesurées pour calibrer la TFL	69
<b>2.22</b>	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ lors d'une analyse de 40 cycles sur un standard	70
<b>2.23</b>	Valeurs de l'IMF pour le $\delta^{12}\text{C}$ & $\delta^{13}\text{C}$ pour deux standards	71

### Chapitre 3

<b>3.1</b>	Schéma des différents phénomènes physique de transport	80
<b>3.2</b>	$\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{17}\text{O}$ des tendances ISS & ISM affichées par les carbonates	88
<b>3.3</b>	Orbites préatmosphériques des CM Sutter's Mill & Maribo	89

---



---

## Table des Figures (*suite*)

---

### Chapitre 3 (*suite*)

<b>3.4</b>	Schéma des différentes lithologies de la CM LON 94101	90
<b>3.5</b>	Images MEB des carbonates des CM Maribo & LON 94101	91
<b>3.6</b>	$\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{17}\text{O}$ des carbonates des CM Maribo & LON 94101	93
<b>3.7</b>	$\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$ vs $\Delta^{17}\text{O}$ des carbonates de Maribo & LON 94101	98
<b>3.8</b>	Histogrammes des D/H bulk des CM et de l'IOM	99
<b>3.9</b>	Teneur en $\text{H}_2\text{O}$ vs D/H bulk et de la matrice des CM	100
<b>3.10</b>	Schéma & D/H vs C/H mesurés dans la matrice de CM	101
<b>3.11</b>	Schéma de l'effet de dilution sur le D/H de l'eau des CM	102
<b>3.12</b>	$\text{H}_2\text{O}$ vs D/H de l'effet de dilution pour l'ensemble des CM	104
<b>A3.1</b>	Cartographie MEB de la lame mince Maribo-C	106
<b>A3.2</b>	Cartographie MEB de la lame mince LON 94101-43	107

### Chapitre 4

<b>4.1</b>	Modèle $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ proposé pour les carbonates des CM	114
<b>A4.1</b>	Mosaïque d'images EDX de la CM Paris #2010-1	136

### Chapitre 5

<b>5.1</b>	Récapitulatif des conditions initiales des expérimentations	148
<b>Fig. 1</b>	Schéma & images MEB du verre synthétique GEMS-like	155
<b>Fig. 2</b>	Résumé des expérimentations hydrothermales	157
<b>Fig. 3</b>	Images MEB/MET & diagramme ternaire en milieu sans S	160
<b>Fig. 4</b>	Images MET & clichés de diffraction de la cronstedtite	161
<b>Fig. 5</b>	Évolution de la chimie des solutions en milieu sans S	163
<b>Fig. 6</b>	Images MEB & diagramme ternaire en milieu avec S	164
<b>Fig. 7</b>	Images MET & profils chimiques d'oxydes & sulfures de Fe	165
<b>Fig. 8</b>	Images MET & clichés de diffraction de la tochilinite	166
<b>Fig. 9</b>	Évolution de la chimie des solutions en milieu avec S	167
<b>Fig. 10</b>	$\text{Log} [\text{Si}_{(\text{aq})}]$ vs $f(\text{O}_2)$ de la cronstedtite à 80-150°C	169

---

---

## Table des Figures (*suite*)

---

### Chapitre 5 (*suite*)

<b>Fig. 11</b>	Températures <i>vs</i> nMg des tochilinites synthétiques	174
<b>Fig. 12</b>	Schéma de l'évolution du profil de température des CM	175
<b>Fig. 13</b>	Log $fO_2$ <i>vs</i> log $fS_2$ du système Fe-O-S à 25°C & 80°C	178
<b>Fig. A1</b>	Images MEB des produits de départ avant/après altération	185

### Chapitre 6

<b>6.1</b>	Images MEB d'une lentille d'altération de la CM MET 01070	194
<b>6.2</b>	Schéma & modèle $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ du corps parent de la CM Boriskino	196

### Chapitre 7

<b>7.1</b>	Résumé schématique de l'ensemble des résultats de la thèse	226
<b>7.2</b>	Image MEB d'inclusions dans un carbonate de la CM Jbilet	227
<b>7.3</b>	Mosaïque EDX et images MEB de la CO NWA 10580	229
<b>7.4</b>	Image MEB d'un carbonate & FGR dans la CM Maribo	230

---

---

## Liste des tableaux

---

### Chapitre 1

1.1	Caractéristiques des différents groupes de chondrites carbonées	12
1.2	Résumé des phases d'altération des chondrites carbonées type 1-4	18

### Chapitre 2

2.1	Standards utilisés pour les analyses EPMA	49
2.2	Teneurs en eau, D/H et reproductibilités des standards	53
2.3	Compositions chimiques des standards analysés par SIMS	65
2.4	Conditions analytiques pour les mesures isotopiques O & C	66

### Chapitre 3

3.1	$\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{17}\text{O}$ des carbonates de la CM Maribo	95
3.2	$\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{17}\text{O}$ des carbonates de la CM LON 94101	96
3.3	Teneurs en eau & D/H bulk des CM Paris, Maribo & LON 94101	97
3.4	Effet de la dilution isotopique sur la teneur en glace externe	103

### Chapitre 4

Tab. S1	Compositions chimiques des carbonates T1a de la CM Paris	137
---------	--	-----

### Chapitre 5

Tab. 1	Récapitulatif des conditions expérimentales à 80°C	156
Tab. 2	Récapitulatif des synthèses cronstedtite & tochilinite	172
Tab. S1	Compositions chimiques des phases d'altération sans S	186
Tab. S2	Concentrations des cations dans les solutions	187
Tab. S3	Compositions chimiques des phases d'altération avec S	188
Tab. S4	Températures et concentrations en S & Mg des tochilinites	189

---





PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

# CHAPITRE 1

---

## INTRODUCTION GENERALE

---



---

## Sommaire

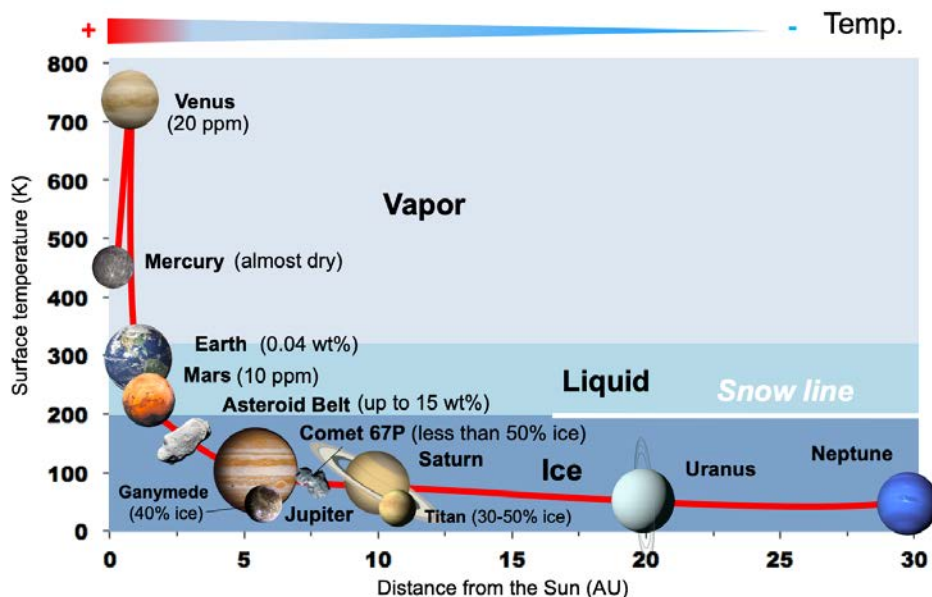
---

<b>I. Origine et évolution de l'eau dans le Système Solaire</b>	4
1) Evolution de la ligne des glaces	5
2) La Terre : corps anormalement riche en eau	8
<b>II. Les chondrites carbonées</b>	10
1) Généralités sur les chondrites	10
2) Classification des chondrites carbonées	11
2.1) Les classifications chimique et pétrographique	12
2.2) Les isotopes de l'oxygène	13
2.3) Le modèle du Self-Shielding ou auto-écranage	15
3) L'état d'oxydation et les différents types pétrographiques	16
<b>III. Conséquences de l'altération aqueuse</b>	18
1) Les principales phases d'altération secondaires	18
2) Les échelles d'altération aqueuse	20
3) Les effets de l'altération sur les isotopes de l'oxygène	22
<b>IV. Mécanismes et durée de l'altération aqueuse</b>	24
1) Les différents scénarios astéroïdaux	24
1.1) Arguments pour une altération nébulaire	25
1.2) Arguments pour une altération sur les corps parents	26
2) Durées de l'altération	27
3) Initiation de l'altération : radioactivité vs impacts	28
3.1) La désintégration de $l^{26}Al$	28
3.2) Modèle en système ouvert	29
3.3) Modèle en système fermé	30
3.4) Le rôle des impacts	30
<b>V. Les conditions d'altération aux premiers stades de l'altération aqueuse</b>	31
1) Les paramètres physico-chimiques	31
1.1) Les températures	32
1.2) Le rapport eau/roche	33
1.3) $fO_2$ , pH et compositions chimiques des fluides	34
2) Les premiers stades de l'altération aqueuse	36
2.1) La matrice primitive des chondrites CM	36
2.2) Le rôle de la matière organique	37

---

# I. Origine et évolution de l'eau dans le Système Solaire

La molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  est un des composants majeurs de notre Système Solaire. Elle est répartie de façon graduelle, sous différents états selon sa position par rapport au Soleil (**Fig. 1-1**). Ainsi, proche de notre étoile, de rares traces d'eau ont été détectées à l'état de glace et de vapeur, comme dans les cratères du pôle nord de Mercure ( $< 1$  ppb d' $\text{H}_2\text{O}$ ; Lawrence et al., 2016) ou dans l'atmosphère de Vénus (20 ppm d' $\text{H}_2\text{O}$ ; Cottini et al., 2012). L'eau sous forme liquide a notamment été observée aux régions équatoriales de Mars (McEwen et al., 2013), mais surtout sur Terre, avec 70% de sa surface recouverte par des mers et océans. Toutefois, ce volume ne représente qu'une très faible quantité d'eau comparée à sa masse totale (i.e.,  $\approx 0.04$  wt% d' $\text{H}_2\text{O}$ , Anders and Owen, 1977) et à certains autres corps glacés du Système Solaire plus éloignés du Soleil (i.e., les astéroïdes primitifs et comètes). En effet, au-delà de la ligne des glaces (ligne isotherme après laquelle l'eau existe sous forme solide), la grande majorité de l'eau dans le Système Solaire est présente à l'état de glace (**Fig. 1-1**). C'est donc dans des régions plus éloignées que l'on retrouve les corps les plus riches en eau, tels que les astéroïdes primitifs (jusqu'à 13 wt% d' $\text{H}_2\text{O}$ , Alexander et al., 2012), les lunes de glace de Jupiter et Saturne (e.g., Ganymède et Titan, respectivement) et enfin les comètes ( $\sim 50$  wt% d' $\text{H}_2\text{O}$ , Morbidelli et al., 2012) (**Fig. 1-1**).

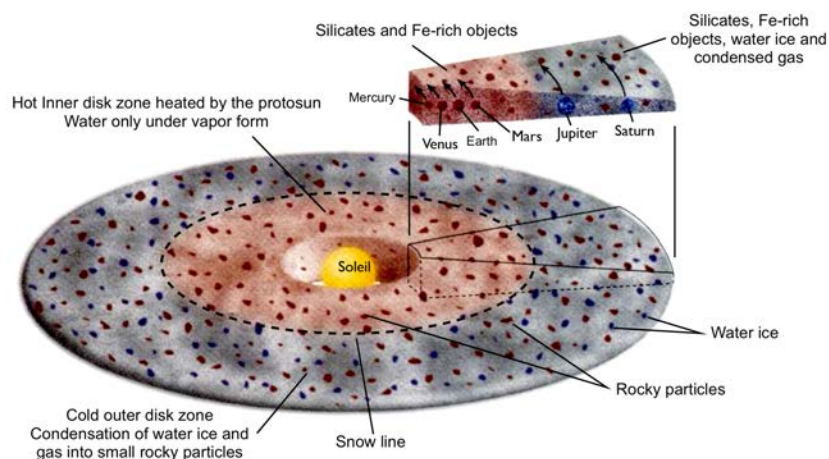


**Fig. 1-1** – Températures de surface, teneurs en eau et distances héliocentriques des principaux corps du Système Solaire. Mercure : Lawrence et al. 2016; Vénus : Cottini et al., 2012; Terre et Mars : Anders and Owen, 1977; Astéroïdes : Alexander et al., 2012; Ganymède : Shoemaker et al., 1982; Comète : Morbidelli et al., 2012; Titan : Stevenson, 1992.

La répartition actuelle de l'eau dans les différents corps du Système Solaire démontre ainsi que la zone interne (proche du Soleil) est dépourvue d'eau alors que la zone externe (éloignée du Soleil) est enrichie en eau. Pour comprendre l'origine de cette dichotomie, il est nécessaire de s'intéresser aux premiers stades de la formation de notre Système Solaire et de comprendre les processus permettant l'accrétion d'eau dans les différents corps du Système Solaire.

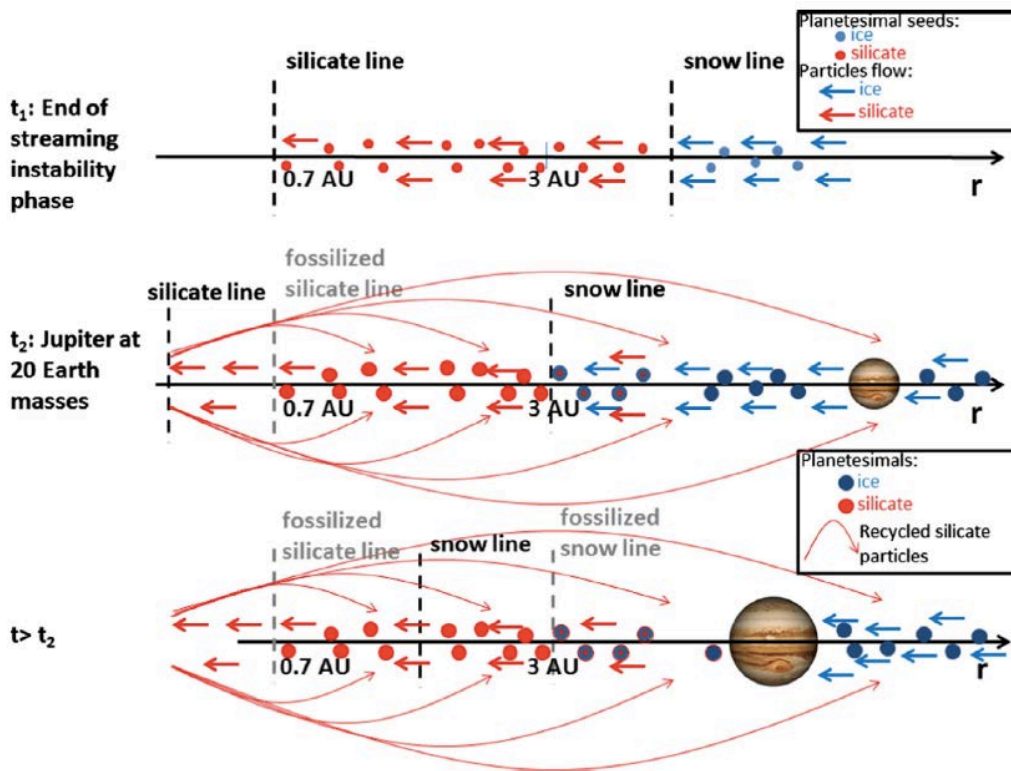
## 1) Evolution de la ligne des glaces

Notre Système Solaire s'est formé à partir de la fragmentation d'un nuage moléculaire composé de gaz (H et He) et de poussières (silicates et glace) il y a 4.568 Ga (Boss, 2007). L'effondrement du nuage moléculaire a engendré la formation d'une proto-étoile entourée d'un disque en rotation, appelé *disque d'accrétion* (Feigelson and Montmerle, 1999). La matière contenue dans le disque est ensuite transférée vers l'intérieur en raison de la viscosité du disque pour finalement tomber dans la proto-étoile. A cause des rayonnements de la protoétoile et de la chaleur dégagée par la viscosité, le disque d'accrétion était initialement chaud avec des températures pouvant atteindre jusqu'à 2000K dans les zones les plus proches de l'étoile (Yoneda and Grossman, 1995; Toppani et al., 2006). Cette forte chaleur a joué un rôle déterminant dans la répartition de la glace d'eau dans le disque. En effet, proche de la jeune étoile, l'eau n'existe que sous forme de vapeur et ne peut donc pas être accrétée aux particules rocheuses tandis qu'éloignée de l'étoile, l'eau condense à l'état de glace (Fig. 1-2).



**Fig. 1-2** – Schéma du disque d'accrétion représentant au centre le proto-soleil, en gris la zone externe du disque (froide) où l'eau se trouve à l'état de glace et en rouge la zone interne (chaude) où l'eau est sous forme de vapeur. La ligne des glaces est représentée en pointillés noirs (figure modifiée d'après Observatoire Paris).

A ce stade, la ligne des glaces est encore très éloignée du proto-soleil mais celle-ci se rapproche progressivement de l'intérieur en raison du refroidissement du disque d'accrétion durant son évolution (Garaud and Lin, 2007; Oka et al., 2011; Bitsch et al., 2015). Ce rapprochement permet de déplacer les particules de glace d'eau de plus en plus proches de l'étoile à mesure que le front de condensation progresse. Ainsi, certains modèles montrent qu'avant la disparition du disque d'accrétion, la ligne des glaces aurait dû se trouver à environ 1 UA<sup>1</sup> du proto-soleil (Oka et al., 2011). Cependant, les compositions des corps du Système Solaire suggèrent que la ligne des glaces a plutôt été fossilisée à 3 UA (Morbidelli et al., 2016). *Comment expliquer cette différence ?*



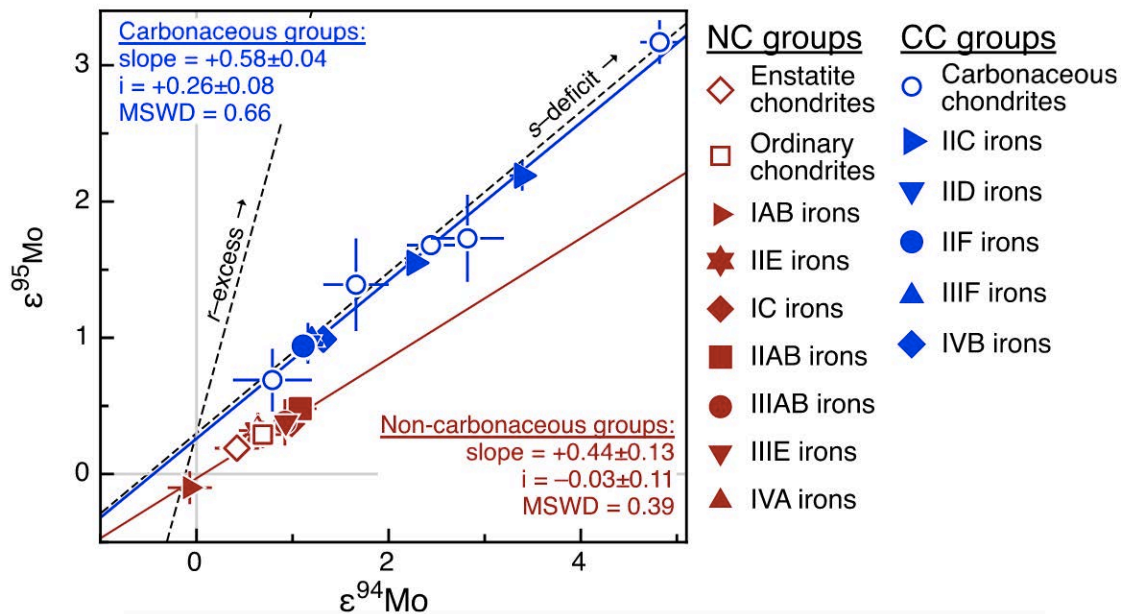
**Fig. 1-3** – Scénario du modèle de la fossilisation de la ligne des glaces proposé par Morbidelli et al. (2016). A  $t_1$ , la ligne des glaces est encore éloignée du proto-soleil ( $> 3$  UA). A  $t_2$ , la ligne des glaces s'est rapprochée (3 UA) et la proto-Jupiter a atteint 20 masses terrestres. A  $t > t_2$ , la proto-Jupiter a encore augmenté de masse et bloque maintenant le flux de particules de glace se dirigeant vers l'intérieur du disque, fossilisant ainsi la ligne des glaces à 3 UA.

Si la ligne des glaces se déplace vers l'intérieur du disque lorsque celui-ci se refroidit, un moyen d'empêcher l'enrichissement en glace d'eau de la zone interne du Système Solaire ( $< 3$  UA) est de bloquer le flux des particules de glaces se déplaçant vers l'étoile. C'est pourquoi, Morbidelli et al. (2016) proposent que lorsque la ligne des glaces n'était

<sup>1</sup> Unité Astronomique : unité de longueur correspondant à la distance Terre-Soleil (1UA = 150 000 000 km).

encore qu'à 3 UA, la formation d'une proto-Jupiter massive (20-30 fois la masse terrestre) a permis de stopper le flux de glace (et des silicates) se dirigeant vers l'intérieur du disque (**Fig. 1-3**).

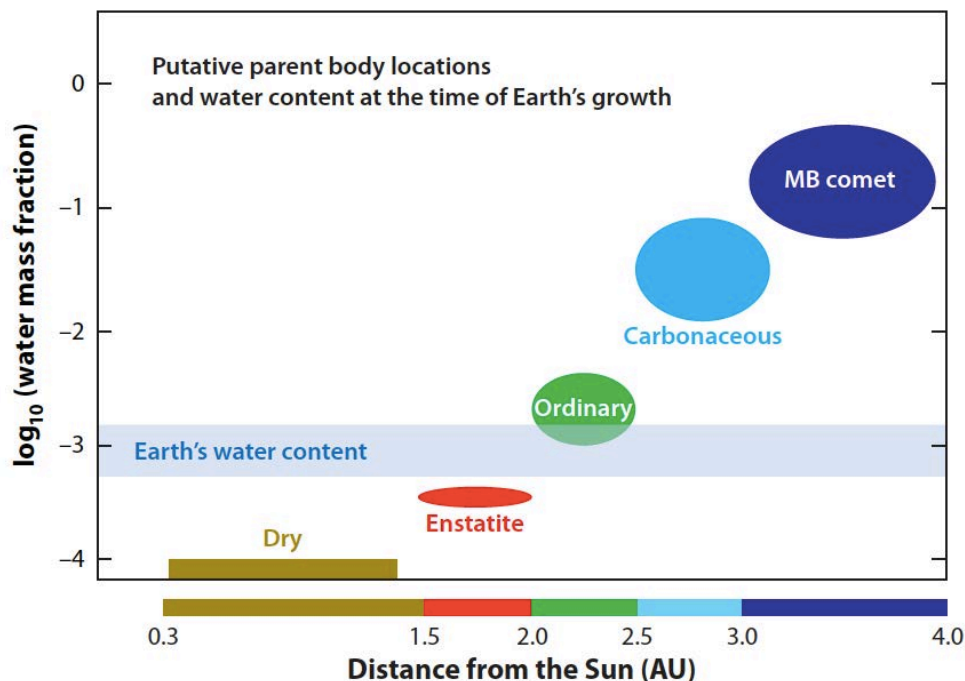
Ce modèle permet donc d'expliquer l'appauvrissement en eau de la partie interne de notre Système Solaire. Il est également en accord avec la dichotomie observée pour les isotopes du molybdène, chrome et titane (**Fig. 1-4**, [Kruijer et al., 2017](#)) entre les (i) météorites chondritiques non carbonées appauvries en eau (chondrites à enstatite et ordinaire) et (ii) météorites chondritiques carbonées riche en eau. En effet, l'existence de ces deux réservoirs chondritiques n'est pas liée à un effet temporel (les deux groupes ayant été accrétés ~2-3 Ma après la formation des premiers solides, [Villeneuve et al., 2009](#); [Connelly et al., 2012](#); [Kita and Ushikubo, 2012](#); [Schrader et al., 2017](#)) mais résulterait plutôt de la présence d'une barrière dynamique, proto-Jupiter par exemple, formée très tôt dans l'histoire du disque (~1 Ma; [Kruijer et al., 2017](#)).



**Fig. 1-4** – Dichotomie des isotopes du molybdène ( $^{94}\text{Mo}$  et  $^{95}\text{Mo}$ ) des météorites de fer et des chondrites. Ces deux groupes de météorites définissent 2 tendances statistiques distinctes séparant le réservoir des Chondrites Carbonées (CC, en bleu) du réservoir des chondrites Non Carbonées (NC, en rouge) (figure d'après [Kruijer et al., 2017](#)).

## 2) La Terre : corps anormalement riche en eau

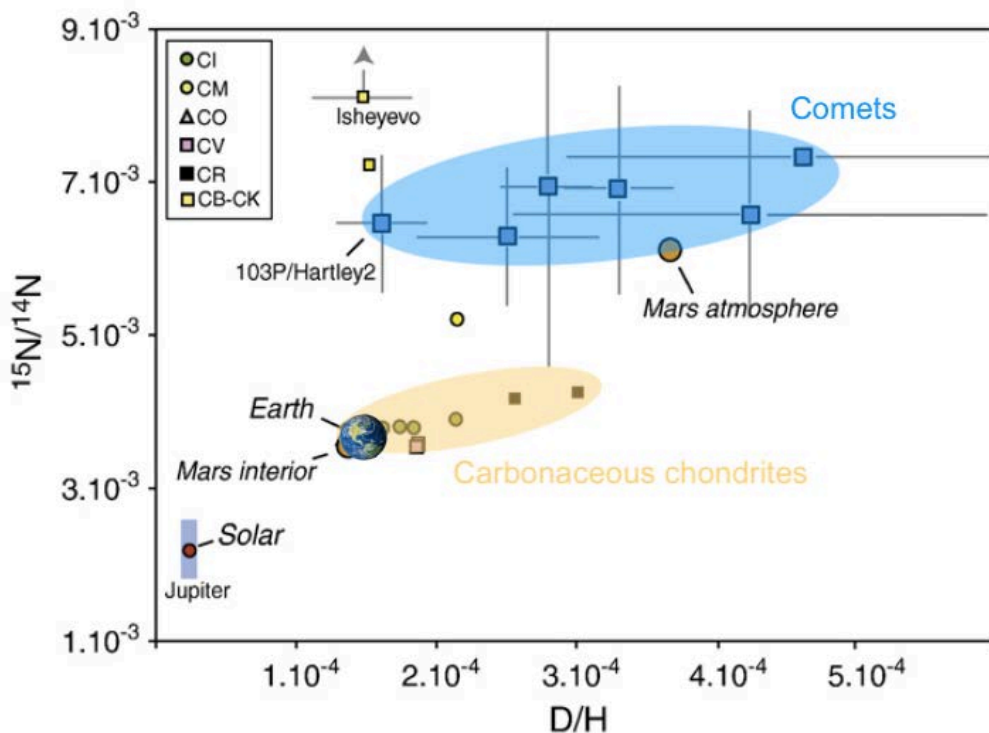
Il existe une corrélation positive entre la distance héliocentrique et la teneur en eau des corps du Système Solaire (**Fig. 1-5**, [Morbidelli et al., 2012](#)). Les chondrites à enstatite sont les météorites les plus sèches (0.05-0.2 wt% d'H<sub>2</sub>O, [Huston and Ruzicka, 2000](#)) et sont reliées aux astéroïdes de type E situés très proche de la Terre (1.5-2 UA) ([Fornasier et al., 2008](#)). Les chondrites ordinaires sont associées aux corps parents des astéroïdes de type S (2-2.5 UA) et contiennent jusqu'à 1 wt% d'H<sub>2</sub>O ([Alexander et al., 2012](#)). Les chondrites carbonées sont les météorites contenant le plus d'eau (jusqu'à 13 wt% d'H<sub>2</sub>O pour les chondrites CI, [Alexander et al., 2012](#)) et sont associées aux astéroïdes de type C, localisés à 2.5-3 UA ([Burbine et al., 2002](#)). D'après cette corrélation, la Terre, située à 1 UA, ne devrait pas posséder d'eau car cette dernière est localisée proche du Soleil (**Fig. 1-5**). Hors, notre planète est plus enrichie en eau que les chondrites à enstatite, ces dernières étant isotopiquement identiques à la Terre sont supposées avoir participé de façon prépondérante à sa formation ([Javoy et al., 2010](#)). *Alors pourquoi la Terre est-elle anormalement riche en eau comparée à ce qui est prédit par la corrélation entre la position des corps parents des chondrites et leur concentration en eau ?*



**Fig. 1-5** – Représentation schématique de la teneur en eau (en fraction de masse) des corps parents de différents types de chondrites en fonction de leur distance héliocentrique supposée (figure d'après [Morbidelli et al., 2012](#)). D'après cette tendance, la Terre (localisée à 1 UA) ne devrait pas contenir d'eau, hors celle-ci contient 0.04 wt% d'H<sub>2</sub>O. Abréviation : MB = Main Belt.



Il est généralement admis que si l'eau est abondante sur notre planète, c'est probablement qu'elle en a hérité après son accréation via des apports tardifs par des planétésimaux riches en eau, comme les astéroïdes carbonés ou les comètes (Owen and Bar-Nun, 1995; Drake and Righter, 2002; Marty, 2012; Marty et al., 2016). Cet évènement est appelé le Vernis tardif (ou Late Veneer) qui aurait eu lieu après la formation de la Lune, entre 4.51 et 4.4 Ga (Genda et al., 2017). Avec cet évènement, il est possible de (i) reproduire le bilan des volatils de la Terre (H, C, N), en supposant que cette dernière ait accrété 2-4 wt% de planétésimaux carbonés type CM/CI (Marty, 2012) et (ii) d'expliquer la composition isotopique en xénon (Xe) de l'atmosphère de la Terre actuelle en ajoutant 10-30% de xénon cométaire (Marty et al., 2016). Toutefois, cette hypothèse ne fait pas encore consensus dans la communauté car d'après de récentes mesures isotopiques en oxygène de basaltes lunaires et d'olivines terrestres, il se pourrait que l'essentiel de l'eau sur Terre (i.e., 70-95%) daterait d'avant l'impact géant ayant donné naissance à la Lune (Greenwood et al., 2018).



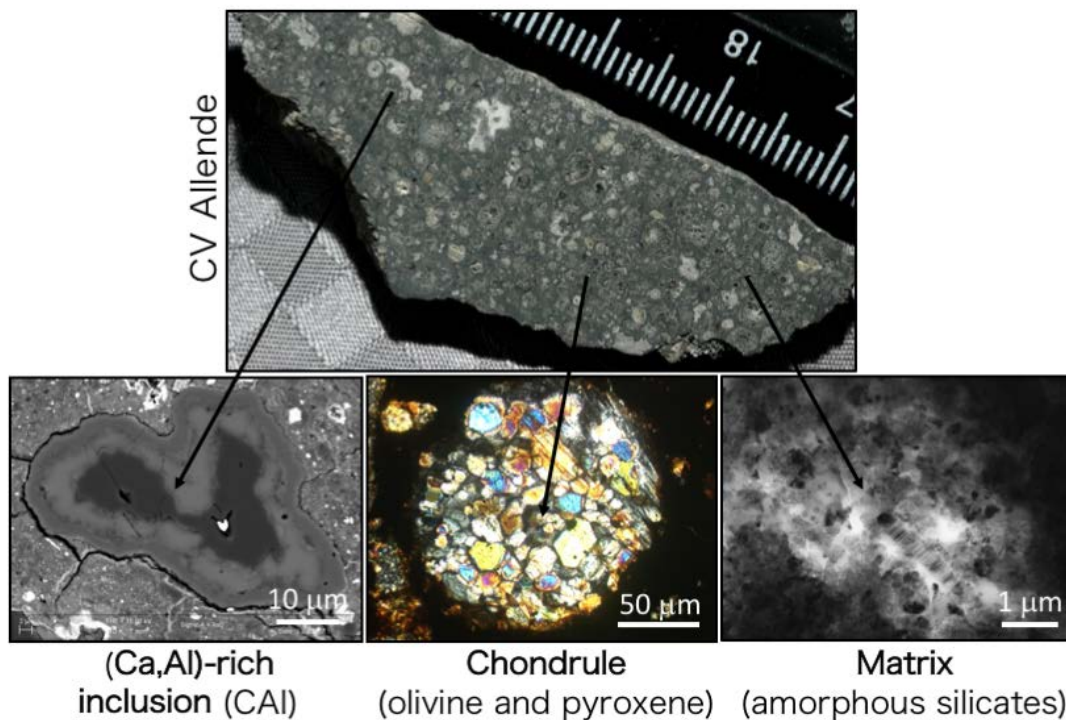
**Fig. 1-6** Compositions isotopiques en D/H et  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  des différents objets du Système Solaire (figure modifiée d'après Marty, 2012). Ce diagramme montre que les compositions isotopiques en azote (N) et en hydrogène (D/H) de la Terre sont plus proches des chondrites carbonées que celles des comètes, privilégiant ainsi une source chondritique pour l'apport d'eau sur Terre.

Quelle que soit l'hypothèse privilégiée quant à l'origine de l'eau sur Terre, il est indéniable que l'une des *clés* qui nous permettra de répondre à cette problématique est l'étude d'un des réservoirs du Système Solaire interne le plus riche en eau : les astéroïdes carbonés. *Dans la suite de cette introduction, je vais m'intéresser aux chondrites carbonées, et plus particulièrement aux chondrites possédant la plus grande concentration en eau et montrant d'intenses épisodes d'altération aqueuse ayant eu lieu très tôt dans l'histoire de la formation du Système Solaire.*

## II. Les chondrites carbonées

### 1) Généralités sur les chondrites

Les chondrites (ou météorites primitives) sont parmi les objets les plus primitifs du Système Solaire car elles n'ont pas subi de processus de différenciation sur leurs corps parents. Ce sont donc des objets de choix pour étudier les premiers stades de la formation du Système Solaire. Les chondrites constituent un agrégat hétéroclite de différents composants : (i) les inclusions réfractaires riches en Ca et Al (CAIs) considérées comme étant les premières phases de haute température à s'être formées dans le disque, (ii) les



**Fig. 1-7** Photographies et images MEB & MET de la chondrite carbonée Allende (CV) et des trois principaux constituants des chondrites : les inclusions réfractaires riches en Ca et Al (CAIs), les chondres et la matrice à grains fin.

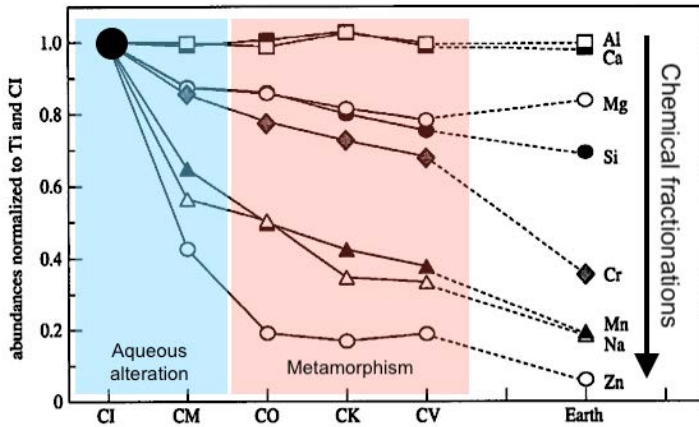
chondres, sphérules silicatées composées de minéraux de hautes températures (e.g., olivine et pyroxène) encapsulés dans une mésostase vitreuse, (iii) les nodules de sulfures et billes de métal riches en Fe-Ni et (iv) une matrice à grains fins, très hétérogène, enrichie en éléments volatils servant de ciment à la météorite (**Fig. 1-7**).

Sur base de leurs chimie (i.e., éléments non volatils : Si, Mg, Al, Ca et Fe), texture, pétrologie et composition isotopique en oxygène, les chondrites sont divisées en 3 groupes (à l'exception des chondrites R et K) : les chondrites ordinaires, les chondrites carbonées et les chondrites à enstatite ([Weisberg et al., 2006](#)). Les chondrites ordinaires sont de loin les météorites les plus abondantes sur Terre. Elles représentent  $\approx 80\%$  des échantillons de météorites et sont divisées en 3 sous-groupes selon leur abondance en fer : les LL (pour "very Low", appauvries en fer), les L (pour "Low", contiennent peu de fer) et H (pour "High", enrichies en fer). Les chondrites à enstatite sont nommées ainsi à cause de leur minéralogie dominée par l'enstatite. Tout comme les chondrites ordinaires, les chondrites à enstatite sont également subdivisées en 2 sous-groupes en fonction leur concentration en fer : les EL (appauvries en fer) et EH (enrichies en fer).

## 2) Classification des chondrites carbonées

Historiquement, le groupe des chondrites carbonées a ainsi été dénommé en raison de leur enrichissement en carbone. En réalité, les chondrites carbonées contiennent des concentrations variables, et parfois relativement faible, de carbone ( $\approx 0.5$  wt% dans Allende [CV3], [Jarosewich, 1990](#)), principalement sous la forme de matière organique insoluble ([Alexander et al., 2007](#)). Comme pour l'ensemble des météorites, les chondrites carbonées sont également séparées en 7 sous-groupes dont la deuxième lettre fait référence à un échantillon caractéristique. Ces groupes sont classés d'après leurs différences chimiques, pétrographiques et isotopiques en oxygène : (i) CI ("I" pour Ivuna), (ii) CM ("M" pour Mighei), (iii) CO ("O" pour Ornans), (iv) CV ("V" pour Vigarano), (v) CR ("R" pour Renazzo) et (vi) CK ("K" pour Karoonda) et (vii) CH-CB ("B" pour Bencubbin).

2.1) Les classifications chimique et pétrographique



**Fig. 1-8** Eléments majeurs et volatils dans les chondrites carbonées et dans le manteau terrestre normalisés aux chondrites CI (figure modifiée d'après [Palme, 2001](#)).

Les chondrites de type CI présentent la particularité d'avoir la composition chimique la plus proche de celle de la photosphère solaire (à l'exception des éléments les plus volatils) et sont donc utilisées comme référence pour les compositions solaires ([Fig. 1-8, Anders and Grevesse, 1989; Lodders, 2003](#)). Les autres groupes des chondrites carbonées montrent des profils de concentrations

élémentaires distincts les uns des autres, causés notamment par des processus de fractionnements chimiques (i.e., condensation/évaporation) entre éléments volatils (e.g., Mn) et réfractaires (e.g., Al, [Fig. 1-8, Palme, 2001](#)).

**Tableau 1-1** – Les différents groupes des chondrites carbonées et leurs principales caractéristiques

Groupe	Type	Caractéristique	Matrice (vol%)	Chondre (vol%)	Métal (vol%)	CAIs (vol%)	Fe <sub>tot</sub> (wt%)
CI	1	Altérée	> 99	< 1	0	< 0.01	19
CM	1-2		70	20	0-3	5	21
CO	3	Métamorphique	35	40	1-5	13	25
CV	2-3		40	45	0-5	10	24
CK	3-6		75	15	0	4	24
CR	1-2	Altérée	30-50	50-60	5-8	0.5	24
CH	3	Riche en métal	5	70	20-80	0.1	> 40
CB	3		< 5	30-40	60-70	< 0.1	> 70

Les données sont tirées de : [Jarosewich, 1990; Scott and Krot, 2007](#)

D'un point de vue pétrographique, les différents sous-groupes de chondrites carbonées ne présentent pas les mêmes volumes de constituants primaires ([Tableau 1-1](#)). Ainsi, les CI-CM sont caractérisées par une quantité importante de matrice (70-99 vol%) et une faible proportion de chondres et CAIs. A l'inverse, les chondrites CO-CV montrent des valeurs de proportions de matrices intermédiaires (35-40 vol%) mais contiennent beaucoup plus de chondres que les CI-CM. Les chondrites CH-CB, quant à elles, sont très riches en métal ( $\geq 70$  vol. %) par rapport aux autres chondrites carbonées.

## 2.2) Les isotopes de l'oxygène

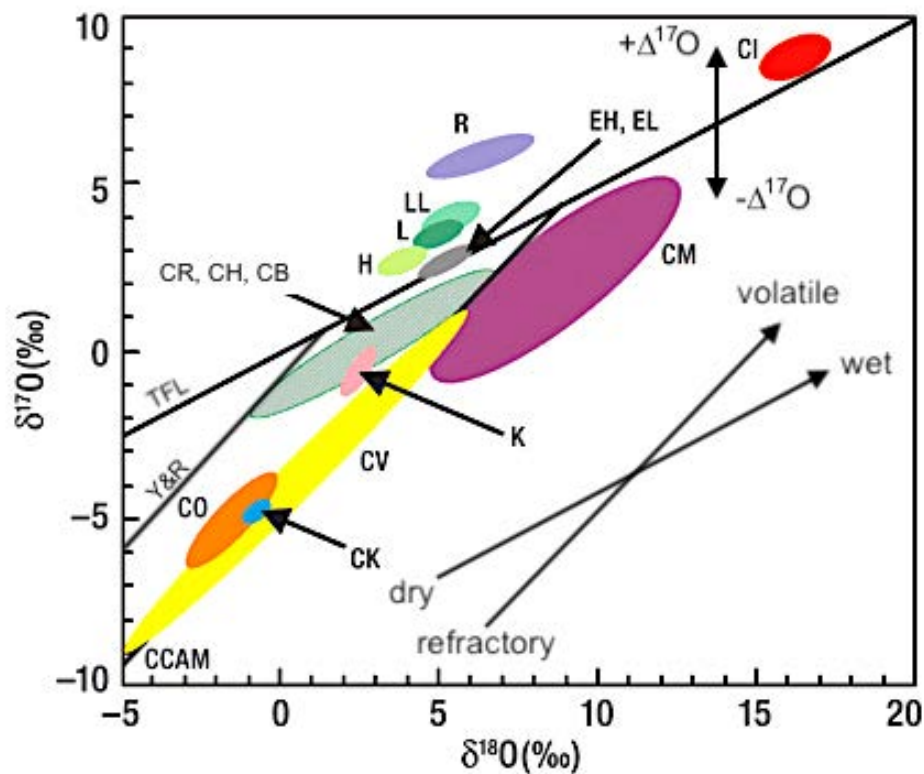
L'atome d'oxygène (O), élément omniprésent dans le Système Solaire, possède 3 isotopes stables en proportions différentes :  $^{16}\text{O}$  (99.758%),  $^{17}\text{O}$  (0.038%) et  $^{18}\text{O}$  (0.0204%). Comme la différence des masses entre les isotopes  $^{18}\text{O}$  (17.9992 u) et  $^{16}\text{O}$  (15.9949 u) est deux fois plus importante que la différence des masses du  $^{17}\text{O}$  (16.9991 u) et  $^{16}\text{O}$ , les processus physicochimiques, tels que la cristallisation, l'évaporation ou la condensation, engendrent un fractionnement isotopique dépendant de la masse (MD) affectant deux fois plus le  $^{18}\text{O}$  que le  $^{17}\text{O}$ . Ainsi, dans un diagramme des 3 isotopes de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$ ), les roches terrestres (ayant toutes été affectées par des processus MD) se retrouvent sur une même droite de pente 0.52, appelée la droite de fractionnement terrestre (TFL).

En cosmochimie, les mesures des rapports isotopiques d'un échantillon sont toujours rapportées à celles d'un standard (SMOW ou VSMOW pour l'oxygène) et sont exprimées par la notation  $\delta$  (delta). Pour le  $\delta^{18}\text{O}$ , cette notation est exprimée selon l'équation 1-1 :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \left( \frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{sample}}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Eq. 1-1})$$

Chaque groupe de chondrites carbonées (tout comme les ordinaires et enstatite) possède des signatures isotopiques différentes (Clayton et al., 1999) et peut donc être distingué des autres groupes dans un diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$  (Fig. 1-9). Cependant, les chondrites carbonées ne s'alignent pas sur la TFL comme les corps différenciés du Système Solaire, mais le long d'une droite de pente 0.84 (Marrocchi et al., 2018) proche de la droite de pente 1 définie par les Minéraux Anhydres des Chondrites Carbonées (CCAM). Cet écart par rapport à la TFL est exprimé par la notation  $\Delta$  (grand delta), avec  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ . L'origine de cette droite de pente 1 est encore mal comprise mais pourrait être le résultat de fractionnements indépendants de la masse (NMD, Clayton, 1993), comme proposés par le modèle du "Self-Shielding" (Clayton, 2002; Lyons & Young, 2005; Yurimoto et al., 2008).

Les champs de compositions isotopiques des chondrites sont finalement le résultat des différentes combinaisons et des proportions des constituants primordiaux des chondrites. En conséquence, les chondrites carbonées CI-CM sont les groupes les plus enrichis en  $^{17,18}\text{O}$  du fait de leurs volumes importants de matrices porteuses des éléments volatils (comme l'eau supposée enrichie en  $^{17,18}\text{O}$ , Sakamoto et al., 2007). Au contraire, les CO-CV-CK sont plutôt appauvries en  $^{17,18}\text{O}$  car elles sont majoritairement composées d'éléments réfractaires (e.g., les chondres et CAIs, Fig. 1-9, Tableau 1-1).

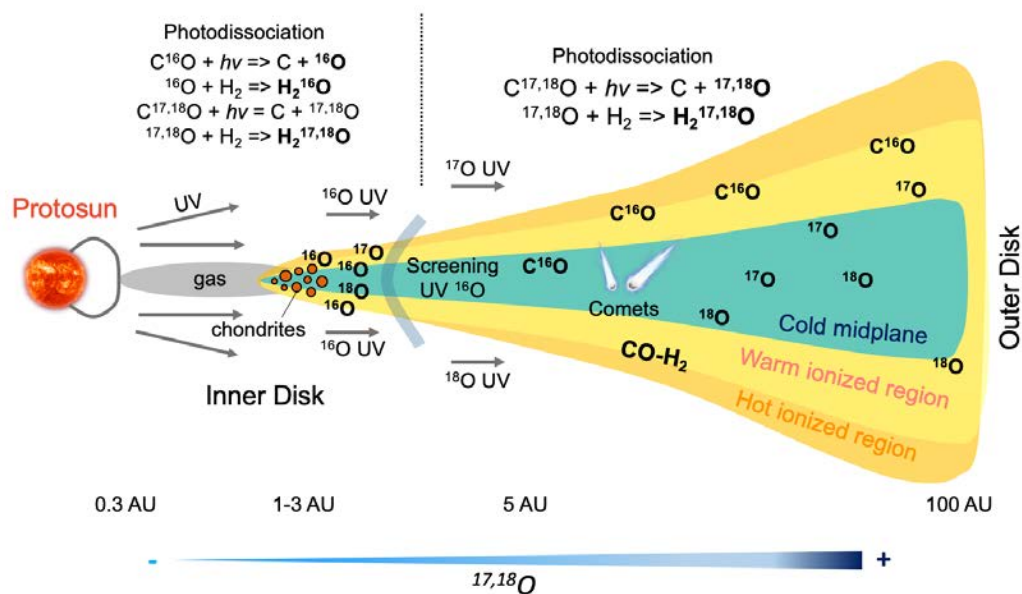


**Fig. 1-9** Champs de compositions isotopiques en oxygène des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatites (figure modifiée d'après Grady, 2009). TFL : droite de fractionnement terrestre, CCAM : Minéraux Anhydres des Chondrites Carbonées, Y&R : la droite Young and Russel (pente 1).



## 2.3) Le modèle du Self-Shielding ou auto-écranage

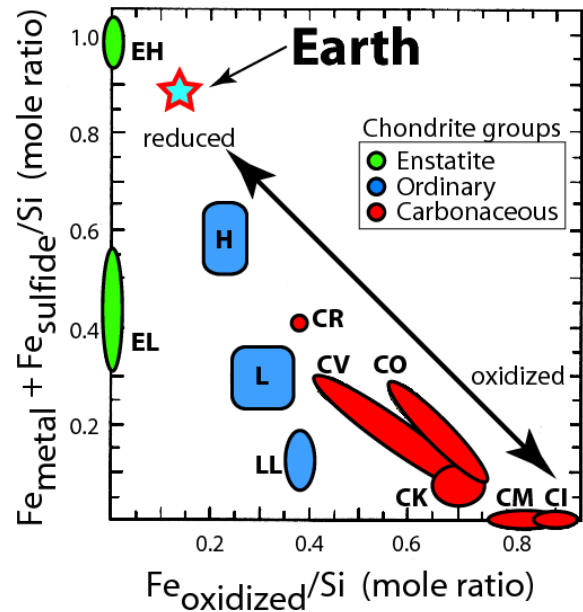
Le modèle du Self-shielding ou auto-écranage de la molécule de CO est un phénomène qui a été proposé en premier lieu par Clayton (2002) afin d'expliquer la variabilité des compositions isotopiques en oxygène des différents constituants du système solaire. L'hypothèse de ce modèle est que la composition isotopique en oxygène du système solaire a évolué depuis une composition enrichie en  $^{16}\text{O}$  (i.e., les CAIs) vers une composition appauvrie en  $^{16}\text{O}$  (i.e., les chondres) provoquée par la photodissociation sélective de la molécule CO. Les différents isotopomères du CO (i.e.,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ) sont ainsi photodissociés à différentes longueurs d'onde UV (Gounelle, 2017). Cependant, comme la molécule de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  est plus abondante que les molécules de  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , les longueurs d'onde UV nécessaires à sa photodissociation sont rapidement saturées (Lyons and Young, 2005). Ainsi, une faible quantité de  $^{16}\text{O}$  est libéré dans la nébuleuse solaire par rapport aux  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ . Le gaz de la nébuleuse solaire s'enrichit alors en  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  (Fig. 1-10). Par la suite, ces atomes d'oxygène réagissent avec  $\text{H}_2$  pour former des molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  (i.e.,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) (Fig. 1-10). Un témoin possible de ce processus est la détection de grains appelés « *Cosmic Symplectite* » (COS) constitués d'un mélange de sulfure/magnétite très enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  ( $\Delta^{17}\text{O} = 90\text{‰}$ ) dont on suppose qu'ils se sont formés par l'oxydation de particules de métal/sulfure par de la vapeur d'eau également enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  dans la partie externe du disque protoplanétaire (Sakamoto et al., 2007).



**Fig. 1-10** Illustration schématique du modèle du Self-Shielding de la molécule de CO dans la nébuleuse solaire.

### 3) L'état d'oxydation et les différents types pétrographiques

Grâce aux différents états redox du fer ( $\text{Fe}^0$  : fer métal,  $\text{Fe}^{2+}$  : fer ferreux et  $\text{Fe}^{3+}$  : fer ferrique), il est possible de distinguer les différents groupes de chondrites selon leur degré d'oxydation dans un diagramme Urey-Craig (Fig. 1-11, Urey et Craig, 1953). Ce type de graphique permet de mettre en évidence que les chondrites à enstatite sont le groupe de météorites les plus réduites, suivies par les chondrites ordinaires montrant des états d'oxydation intermédiaires et enfin les chondrites carbonées qui sont les plus oxydées (Fig. 1-10). Au sein des chondrites carbonées, les larges gammes d'oxydation observées entre les groupes sont le résultat de modifications secondaires des matériaux chondritiques sur le corps parent : le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse.

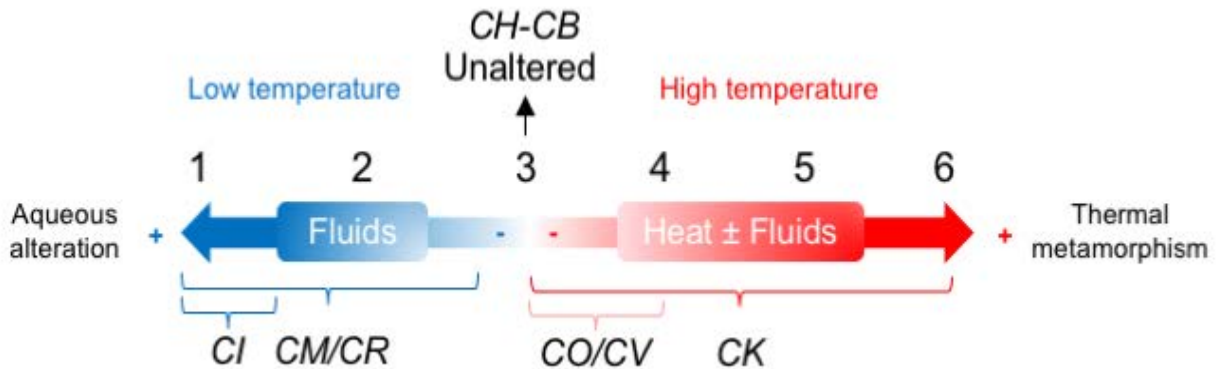


**Fig. 1-11** Diagramme Urey-Craig affichant les abondances du fer dans ses différents états d'oxydation, normalisées au Si (d'après Bellini et al., 2013).

Sur la base d'observations pétrographiques et chimiques, Van Schmus et Wood (1967) ont proposé une série de critères permettant de caractériser l'intensité du métamorphisme ou de l'altération aqueuse endurés par les chondrites sur leur corps parent (Weisberg, 2006). Ainsi, il a été attribué à chaque chondrite un type pétrographique (chiffré entre 1 et 6) permettant d'identifier le type de processus secondaire et de déterminer son degré d'intensité (Fig. 1-12). Le type 3 désigne les chondrites les plus primitives, n'ayant quasiment pas été modifiées ou altérées (e.g., les CH-CB). Les types de 3 à 6 définissent l'augmentation du degré de métamorphisme thermique provoquant la déshydratation du corps parent à haute température (500-900°C, Huss et al., 2006), le rééquilibrage textural et chimique et la recristallisation de certains minéraux (e.g., CK). À l'inverse, les types 3 à 1 traduisent une augmentation du degré d'altération aqueuse résultant notamment de la fusion de la glace contenue dans la matrice à basse température (< 300°C, Verdier-Paoletti et al., 2017a). Ainsi, les CI-CM (ainsi que les CR) sont les groupes montrant les



signes d'altération aqueuse les plus significatifs (Brearley, 2006), car ces dernières contiennent les volumes de matrice les plus importants (Tableau 1-1).



**Fig. 1-12** Les différents types pétrographiques des chondrites carbonées d'après la classification de Van Schmus et Wood (1967).

Si l'on veut essayer de déchiffrer l'origine de l'eau des astéroïdes primitifs et de comprendre comment celle-ci a évolué durant les premiers stades de la formation du Système Solaire, les chondrites carbonées de type 1-3 sont donc les échantillons les plus adaptés. *Dans la partie suivante, je vais concentrer mon argumentation sur les chondrites CI-CM et notamment sur les processus d'altération aqueuse qui ont modifié en grande partie la minéralogie primaire de ces chondrites. Je vais également m'intéresser au constituant majoritaire de ces chondrites : la matrice abritant l'essentiel de l'eau, notamment sous la forme de phases d'altération secondaires.*

### III. Conséquences de l'altération aqueuse

L'une des conséquences les plus remarquables engendrée par l'altération aqueuse sur les chondrites carbonées est la modification de leur minéralogie primaire anhydre au profit de la formation de phases d'altération secondaires (Brearley, 2006). Cependant, toutes les phases primaires ne sont pas affectées de la même manière par l'altération, car certains minéraux sont beaucoup plus résistants à l'altération que d'autres. C'est notamment le cas des olivines et des pyroxènes, présents majoritairement dans les chondres, qui nécessitent des conditions de pression/température plus élevées (i.e., 200-350°C et 2-300 MPa, Martin and Fyfe, 1970; Lafay et al., 2012) pour être dissous de façon significative comparés aux silicates amorphes de la matrice, aux billes de fer métal ou à la mésostase des chondres qui sont systématiquement remplacés (ou partiellement) par des minéraux secondaires (Rubin et al., 2007; Palmer and Lauretta, 2011; Leroux et al., 2015).

#### 1) Les principales phases d'altération secondaires

Les phases d'altération montrent une grande diversité minéralogique dans les chondrites carbonées (Brearley, 2006). Le **Tableau 1-2** ci-dessous montre un aperçu de l'ensemble des phases minéralogiques rencontrées dans les chondrites carbonées de types 1-4. Les phyllosilicates sont les phases hydratées les plus importantes (Beck et al., 2014), car ils peuvent atteindre une abondance modale jusqu'à 95% dans les CM les plus altérées (Howard et al., 2015). Les phyllosilicates sont essentiellement présents sous la forme de serpentines riches en fer ou en magnésium dans la matrice (Beck et al., 2010), tels que

**Tableau 1-2** – Vue d'ensemble des phases d'altération retrouvées dans les chondrites carbonées de type 1-4

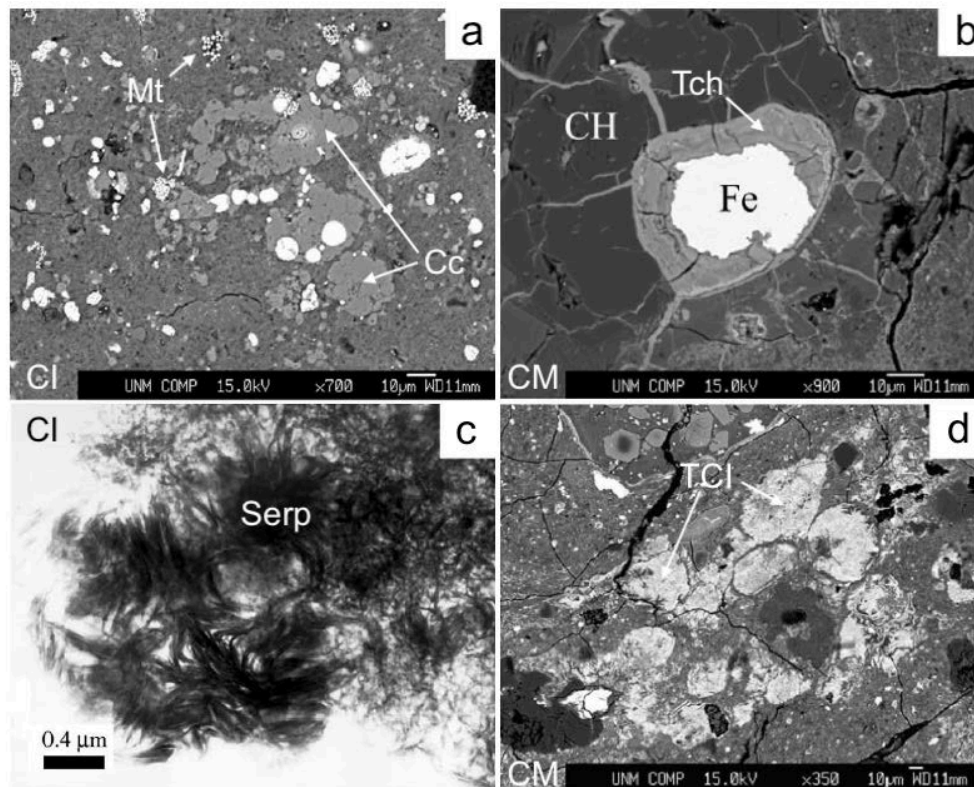
CC groupe	Silicates	Carbonates	Sulfates	Oxydes/Hydroxydes	Sulfures	Tochilinite
CI Chondrites	Fe-Mg serpentines	Calcite	Gypse	Magnetite	Pyrrhotite	
	Saponite	Dolomite		Ferrihydrite	Pentlandite	
		Breunnerite				
		Siderite				
CM Chondrites	Fe-Mg serpentine	<b>Calcite</b>	Gypse	Magnetite	Pyrrhotite	<b>Tochilinite</b>
	<b>Cronstedtite</b>	<b>Aragonite</b>	Anhydrite	Amakinite	Pentlandite	
	Greenalite	Dolomite		Brucite		
	Chrysotile	Breunnerite		Goethite		
CO Chondrites	Fe-Mg serpentines					
CR Chondrites	Fe-Mg serpentines	Calcite		Magnetite	Pyrrhotite	
	Saponite				Pentlandite	
CV Chondrites	Fe-Mg serpentines	Calcite		Magnetite	Pyrrhotite	
	Fayalite				Pentlandite	

Données d'après Brearley, 2006; Lee et al., 2014; Pignatelli et al., 2017

la cronstedtite ou le chrysolite, respectivement (**Fig. 1-13c & d**, [Brearley, 2006](#); [Vebel et al., 2014](#); [Lee et al., 2016](#); [Pignatelli et al., 2016](#)).

Les carbonates sont omniprésents dans les chondrites carbonées, mais ne représentent qu'une faible proportion des phases secondaires (jusqu'à 5-6 vol%, [Endreß and Bischoff, 1996](#); [Marrocchi et al., 2014](#); [Howard et al., 2015](#)). Ils apparaissent le plus souvent sous la forme de calcite (carbonate de calcium, **Fig. 1-13a**) et de dolomite (carbonate de calcium et magnésium), mais peuvent également prendre des minéralogies diverses, notamment dans les chondrites CI, par incorporation de fer dans leur structure, formant ainsi la breunnerite (ferrromagnésite) ou la sidérite (carbonate de fer) ([Johnson and Prinz, 1993](#); [Gounelle and Zolensky, 2014](#)).

Les oxydes et sulfures occupent une part importante dans la diversité des phases d'altération des chondrites, représentant respectivement jusqu'à 6% et 9% de l'abondance minéralogique dans les chondrites CR ([Howard et al., 2015](#)). La magnétite framboïdale



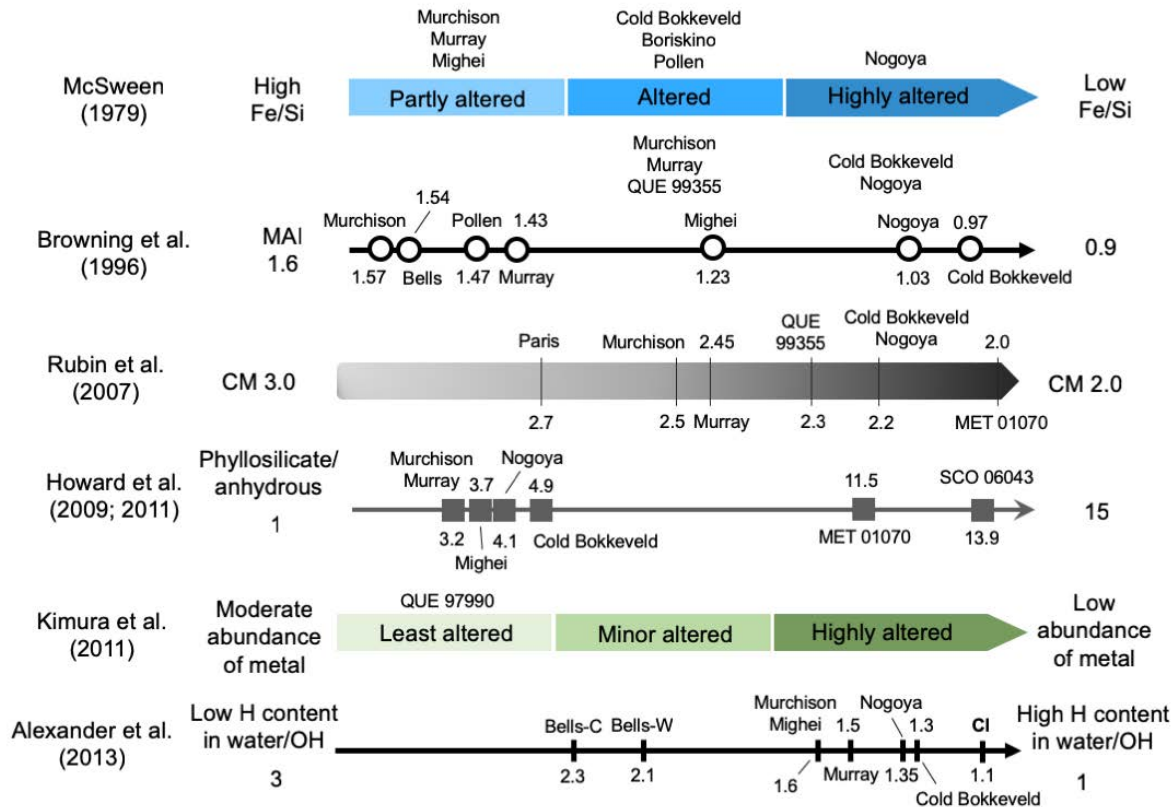
**Fig. 1-13** a) Image MEB de la matrice d'une CI révélant la présence de magnétite (Mt) et de carbonates (Cc). b) Image MEB d'une bille de fer métal dans une CM partiellement remplacée par de la tochilinite compacte (Tch). c) Image MET de phyllosilicate/saponite (Serp) dans la matrice d'une CI. d) Image MEB d'agrégats fibreux de tochilinite/cronstedtite (TCI) dans la matrice d'une CM (figure modifiée d'après [Brearley, 2006](#)).

(**Fig. 1-13a**) et la pyrrhotite sont les phases les plus couramment retrouvées dans les chondrites CI-CM-CR (Brearley, 2006). La **tochilinite** est également un sulfure (ferromagnésien) hydraté caractéristique des phases d'altération, mais uniquement présente dans le groupe des chondrites CM (**Fig. 1-13b & d**, Zolensky and Mackinnon, 1985; Palmer and Lauretta, 2011).

La diversité minéralogique et les variations d'assemblages et de proportions des phases d'altération constatées entre les différents types d'astéroïdes suggèrent que les conditions d'altération et la disponibilité de l'eau ont été variables selon les groupes de chondrites (Zolensky et al., 1993). Cependant, ces différences sont également observées au sein d'un même corps parent (e.g., dans les CM) et traduisent des degrés d'altération différents.

## 2) Les échelles d'altération aqueuse

Bien que leur composition chimique soit similaire à celle de la photosphère solaire, les chondrites CI sont le groupe de météorites montrant les plus importants degrés d'altération, pouvant contenir jusqu'à 15 wt% d'H<sub>2</sub>O (e.g., Orgeuil, Jarosewich, 1990). Les CM (et des CR) affichent une grande gamme de degrés d'altération différents, allant des chondrites les moins altérées (proches du type 3) aux plus altérées (proches du type 1, Van Schmus and Wood, 1967). Au cours des dernières décennies, de nombreux auteurs ont proposé de classer les chondrites CM selon leurs niveaux d'altération (McSween, 1979; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009; 2011; Kimura et al., 2011; Alexander et al., 2013). McSween (1979) est le premier à suggérer que les composants de la matrice peuvent être utilisés pour mesurer de façon qualitative le degré d'altération aqueuse de chaque météorite. Il propose une échelle d'altération pour les chondrites CM basée sur le rapport chimique Fe/Si de leur matrice, diminuant avec l'augmentation du degré d'altération, et traduisant la formation de phyllosilicates à fort rapport Mg/Fe (**Fig. 1-14**). Il décide donc de séparer les CM en 3 familles : les faiblement altérées (rapport Fe/Si élevé), les altérées et les fortement altérées (rapport Fe/Si faible, **Fig. 1-14**).



**Fig. 1-14** Résumé de l'ensemble des échelles d'altérations des chondrites CM proposées au cours des dernières décennies (données d'après [McSween, 1979](#); [Browning et al., 1996](#); [Rubin et al., 2007](#); [Howard et al., 2009; 2011](#); [Kimura et al., 2011](#); [Alexander et al., 2013](#)).

Presque 20 ans plus tard, [Browning et al. \(1996\)](#) proposent un nouvel outil pour quantifier la progression du degré d'altération dans les chondrites CM. A partir de différents paramètres, comme par exemple : (i) la substitution progressive du Si et du  $Fe^{3+}$  dans les phyllosilicates au cours de l'altération (estimée à partir de la composition chimique des phyllosilicates dans la matrice), (ii) le volume de minéraux silicatés et (iii) le pourcentage d'altération des chondres, ces auteurs proposent d'attribuer à chacune des CM un indice d'altération minéralogique (MAI), allant de 1.6 pour les moins altérées à 0.9 pour les plus altérées (**Fig. 1-14**).

Cependant, un des inconvénients de cette dernière classification réside dans le fait que, pour l'utiliser, il est nécessaire d'employer un algorithme de correction compliqué et hasardeux utilisant les données mesurées par sonde électronique. C'est pourquoi, [Rubin et al. \(2007\)](#) ont proposé une nouvelle séquence numérique d'altération des CM, plus facile à mettre en œuvre, basée seulement sur des observations pétrographiques (e.g., le volume de fer métal, de phyllosilicates et de silicates mafiques dans les chondres) et sur

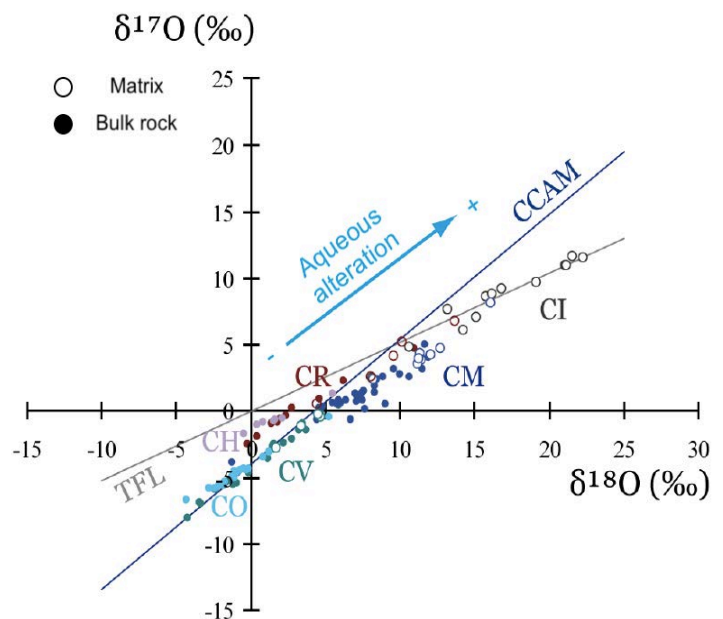


des mesures de compositions chimiques dans les phyllosilicates (i.e., rapport  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$  dans les TCI). Avec cette nouvelle hiérarchisation, ces auteurs attribuent aux CM un sous-type pétrographique, allant de CM 2.7 (pour les moins altérées, Rubin 2015) à CM 2.0 (pour les plus altérées) (Fig. 1-14).

Par la suite, d'autres études plus récentes ont encore proposé différentes échelles d'altération pour les CM, selon différents paramètres : (i) la proportion de phyllosilicates par rapport aux silicates anhydres (Howard et al., 2009; 2011), (ii) la quantité d'hydrogène contenue dans les phyllosilicates (Alexander et al., 2013) ou (iii) l'abondance du fer métal (Kimura et al., 2011) (Fig. 1-14). Toutefois, seule la séquence d'altération de Rubin et al. (2007) sera prise en compte pour la suite du manuscrit, car cette dernière est la plus pratique à utiliser et la plus adaptée aux méthodes analytiques qui vont être employées dans les chapitres suivants (e.g., le MEB ou la sonde électronique). C'est également la méthode la plus utilisée dans la littérature.

### 3) Les effets de l'altération sur les isotopes de l'oxygène

Comme pour la diversité des phases d'altération secondaires, les effets de l'altération aqueuse sur les chondrites carbonées peuvent également s'observer via les isotopes de l'oxygène. Dans un diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$ , les chondrites les plus altérées sont les météorites plus enrichies en  $^{17,18}\text{O}$  (Fig. 1-15). Ces variations isotopiques traduisent en réalité différentes proportions de glace accrétées dans la matrice de ces chondrites (Clayton and Mayeda, 1999). Ainsi, les chondrites carbonées contenant le volume de matrice le plus important (i.e., les CI-CM) sont celles qui contiennent la plus grande concentration en eau (Alexander et al., 2013) et affichent



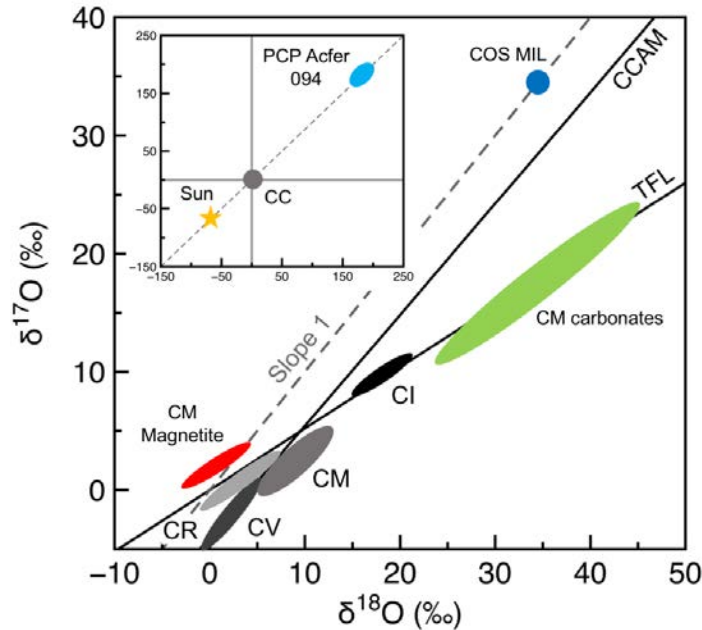
**Fig. 1-15** Diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$  des chondrites carbonées en roche totale (ronds pleins) et de la matrice (ronds vides). Les CI sont exclusivement composées de matrice (figure modifiée d'après Piani, 2012). Données d'après Clayton & Mayeda, 1999.

les plus hautes valeurs en  $\delta^{17,18}\text{O}$  (**Fig. 1-15, Tableau 1-1**). Cet enrichissement en isotopes lourds révèle également que les fluides d'altération étaient plus enrichis en  $^{17,18}\text{O}$  contrairement aux minéraux anhydres, riches en  $^{16}\text{O}$ , avec lesquels ils ont interagi (e.g., la matrice ou les chondres) (Clayton and Mayeda, 1984; Choi et al., 1998; Lyons and Young, 2005; Sakamoto et al., 2007). Cette hypothèse est également renforcée par l'enrichissement en  $^{17,18}\text{O}$  généralement mesuré dans les phases d'altération secondaires (e.g., dans les carbonates, les phyllosilicates ou les magnétites, **Fig. 1-16**).

L'enrichissement en isotopes lourds observé dans la plupart des phases d'altération n'est pas uniquement contrôlé par la composition du fluide initial, mais est également influencé par le facteur de fractionnement isotopique ( $1000 \ln \alpha$ ) existant entre le minéral et le fluide, proportionnel à la température de formation ( $\alpha \propto 1/T$ ). Cependant, analyser la composition isotopique des minéraux secondaires permet d'obtenir, de manière indirecte, la composition isotopique du réservoir d'eau initial, n'ayant pas encore été équilibré avec les silicates anhydres (en émettant quelques hypothèses de départ). Ainsi, Clayton and Mayeda (1999) ont déterminé que l'eau primordiale des CM (HW) a une composition isotopique initiale très enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  (i.e.,  $\delta^{18}\text{O} = 28.1\text{‰}$  et  $\delta^{17}\text{O} = 17.7\text{‰}$ ) et que les processus d'altération aqueuse se produisent essentiellement en système fermé, par l'interaction d'un fluide statique avec les silicates anhydres (DuFresne and Anders, 1962; Clayton and Mayeda, 1999; Benedix et al., 2003).

Certaines phases d'altération (i.e., les Cosmic Symplectite ou COS, voir Chapitre 3 §II.1) ont également permis de mettre en évidence que les compositions isotopiques des fluides pouvaient atteindre des valeurs en  $\delta^{17,18}\text{O}$  très élevées, jusqu'à 180‰ dans la chondrite primitive Acfer 094 (Sakamoto et al., 2007). Ces phases anormalement enrichies en isotopes lourds confortent le scénario du *Self-Shielding* et pourraient provenir de la zone externe du disque, impliquant des flux de glace vers l'intérieur du Système Solaire (Sakamoto et al., 2007; Piani et al., 2018). Toutefois, cette hypothèse s'oppose aux valeurs en D/H de l'eau des chondrites carbonées affichant des valeurs différentes de celles des comètes et donc, allant à l'encontre d'un transport de glace en provenance de l'extérieur du Système Solaire (Alexander et al., 2012).

Ainsi, est-il tout de même possible qu'une partie de la glace d'eau accrétée par les chondrites soit originaire de la zone externe du disque protoplanétaire ? L'analyse isotopique des phases d'altération des chondrites CM les moins altérées (ayant peut-être préservées la signature primitive du fluide d'altération) semble donc être un outil essentiel pour retracer l'origine de l'eau accrétée dans les chondrites. Cette problématique sera abordée dans le CHAPITRE 3 : **Origine de l'eau dans le Système Solaire interne.**



**Fig. 1-16** Diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$  des chondrites carbonées et champs de compositions isotopiques de quelques phases d'altération riches en  $^{17,18}\text{O}$  : des carbonates (Lee and Lindgren, 2016), des magnétites (Telus et al., 2017), des Cosmiques Symplectites (COS MIL et PCP Acfer 094, Sakamoto et al., 2007; Nittler et al., 2015). CC : chondrites carbonées.

## IV. Mécanismes et durée de l'altération aqueuse

### 1) Les différents scénarios astéroïdaux

Comprendre les mécanismes initiant l'altération aqueuse et estimer la durée de l'activité hydrothermale des chondrites carbonées est primordial si l'on veut retracer l'histoire géologique des astéroïdes. La localisation de l'altération aqueuse dans les chondrites altérées est un sujet controversé dans la littérature, et plus particulièrement pour les chondrites CM (Brearley, 2006). Quatre scénarios différents ont été proposés par différents auteurs, dont trois (i-iii) impliquant une altération aqueuse pré-accrétionnelle



(nébulaire ou sur un corps parent préexistant puis détruit) contre un (iv) proposant une activité hydrothermale post-accrétionnelle (sur le corps parent final) :

- (i) Le modèle d'hydratation de poussières de silicates dans la nébuleuse solaire pendant le passage d'ondes de chocs dans des régions où le rapport glaces/poussières est élevé (Ciesla et al., 2003).
- (ii) Le modèle de phases anhydres qui condensent à haute température avec de la vapeur d'eau dans la nébuleuse solaire et qui vont ensuite refroidir jusqu'à atteindre la température de condensation de la glace d'eau (i.e., 160K) (Cyr et al., 1998; Drake, 2005).
- (iii) Le modèle d'altération dans des aquifères éphémères de petites tailles (quelques mètres) au sein des planétésimaux qui sont par la suite détruits et où les composants altérés sont dispersés et réaccrétés avec du matériel anhydre pour former les astéroïdes actuels (Metzler et al., 1992; Bischoff, 2010).
- (iv) Le modèle d'altération aqueuse des corps parents astéroïdaux où l'hydratation se passe après l'accrétion de l'astéroïde (Zolensky & McSween, 1988; Hanowski et Brearley, 2001).

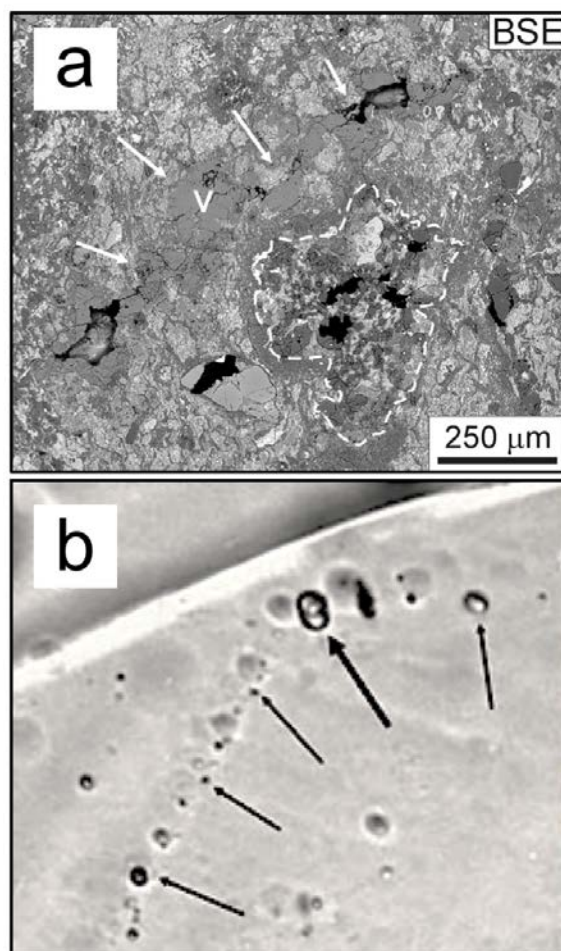
### *1.1) Arguments pour une altération nébulaire*

Il est admis que les bordures à grains fins (FGR) entourant certains objets des chondrites, tels que les CAIs, les chondres et même certains phyllosilicates, sont le résultat de l'accrétion de poussières dans le disque solaire (Nakamura et al., 1999). En conséquence, la présence de matériaux hydratés dans les FGR entourant certains chondres ne présentant pas de mésostase altérée (pourtant très susceptible à l'altération) est un argument fort pour affirmer que l'altération aqueuse a dû se produire dans la nébuleuse solaire avant l'accrétion de ces grains fins sur le corps parent (Metzler et al., 1992). L'hydratation des CAIs dans les chondrites CV (caractérisée par l'introduction de Fe, alcalins, halogène et CO<sub>2</sub>) est également supposée résulter d'un processus d'origine nébulaire, ayant eu lieu 2 Ma après leur formation (MacPherson et al., 1988).

## 1.2) Arguments pour une altération sur les corps parents

La présence de veines composées de minéraux secondaires est généralement interprétée en faveur de processus d'altération sur les corps astéroïdaux (Brearley, 2006). De nombreuses études ont rapporté la présence de veines secondaires dans les chondrites carbonées, composées de calcites (Fig. 1-17a, Lingren et al., 2011; Lee et al., 2013), de sulfates (Fredricksson and Kerridge, 1988) ou encore de phyllosilicates (Tomeoka and Buseck, 1990). Un autre argument soutenant le modèle du corps parent est le changement de la composition isotopique en oxygène des carbonates des CM qui évoluent avec l'augmentation du degré d'altération, suggérant une interaction isotopique entre un fluide s'équilibrant progressivement avec les silicates anhydres en système fermé (Benedix et al., 2003). De plus, les récentes observations d'inclusions fluides piégées dans des phases d'altération secondaires (e.g., carbonate ou halite) sont également la preuve de circulation d'eau liquide sur le corps parent (Yurimoto et al., 2014; Zolensky et al., 2017). Même s'il existe aujourd'hui un consensus privilégiant la localisation de l'altération aqueuse sur le corps parent, il est important de noter que les modèles nébulaire et astéroïdal ne sont pas mutuellement opposés et que l'altération pré-accrétionnelle aurait pu se produire en premier lieu, suivi d'un deuxième épisode d'altération sur le corps parent (Brearley, 2006).

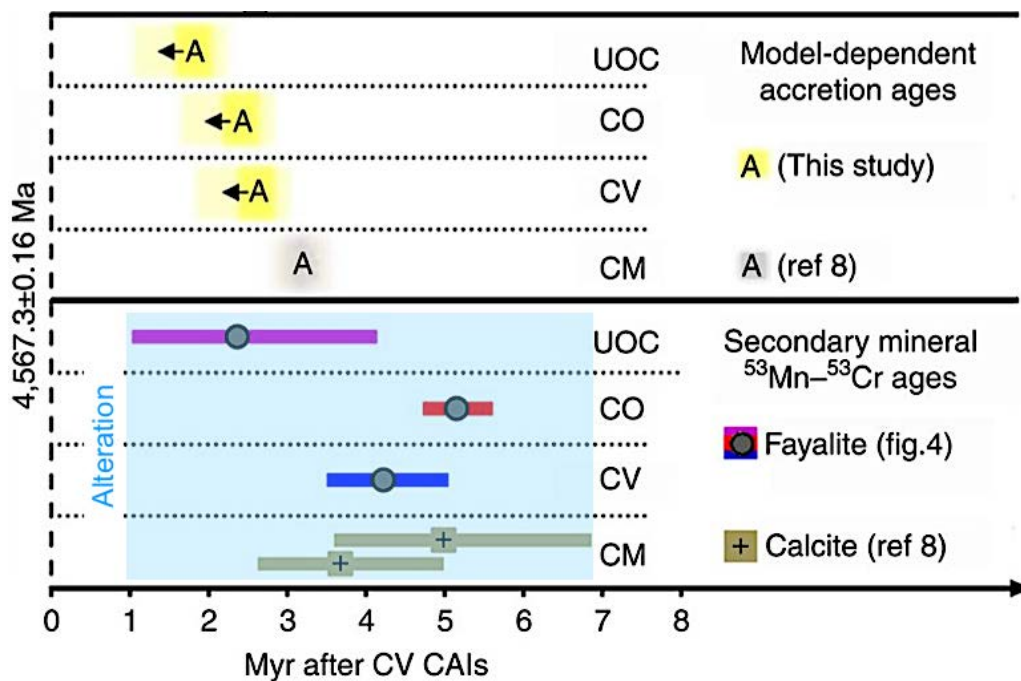
Du fait de la robustesse des arguments présentés ci-dessus, il sera postulé, pour la suite de cette thèse, que les phases d'altérations observées et étudiées (i.e., carbonates et phyllosilicates) se sont formées sur leur corps parent astéroïdal.



**Fig. 1-17** a) Image MEB d'une veine de calcite (V) dans la chondrite CM LON 94101 (Lingren et al., 2011). b) Photographie d'inclusions fluides piégées dans un carbonate d'une chondrite CI (Zolensky, 2010).

## 2) Durée de l'altération

Un outil permettant de dater la formation des minéraux secondaires des chondrites est l'utilisation du couple isotopique  $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Cr}$ . Grâce à sa courte période de demi-vie (i.e., 3.7 Ma), sa relative abondance et son fractionnement lors de processus d'altération aqueuse, ce couple isotopique est un excellent chronomètre pour estimer les périodes de temps de l'altération aqueuse (Krot et al., 2006). Les mesures isotopiques effectuées dans les carbonates des CM et les fayalites des CV ont permis de mettre en évidence que les processus d'altération aqueuse ont débuté peu de temps après la formation des premiers solides et se sont étalés sur plusieurs millions d'années (e.g., 3-7 Ma pour les carbonates des CM et de 4-6 Ma pour les fayalites des CO-CV, Fig. 1-18, Fujiya et al., 2012; Doyle et al., 2015). Combinés à des calculs thermodynamiques et à des modèles physiques, ces résultats indiquent que les astéroïdes hydratés se sont accrétés à proximité de la ceinture d'astéroïdes (i.e., 2-4 UA) il y a 2-4 Ma après la formation des premiers solides (Doyle et al., 2015).

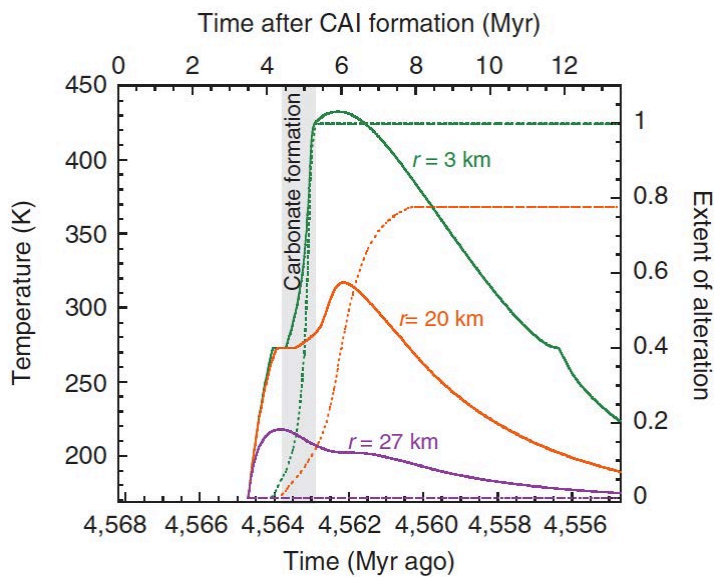


**Fig. 1-18** Chronologie des phases d'altération secondaire (fayalite et calcite) dans les chondrites carbonées et âges modèles d'accrétion de leurs corps parents. Le temps 0 équivaut à  $4567.3 \pm 0.16$  Ma (figure modifiée d'après Doyle et al., 2015). Ref 8 : Fujiya et al. (2012). UOC : chondrite ordinaire non-équilibrée.

### 3) Initiation de l'altération : la radioactivité vs impacts

#### 3.1) La désintégration de $^{26}\text{Al}$

L'aluminium 26 ( $^{26}\text{Al}$ ) est un radionucléide à courte période de demi-vie (i.e., 0.705 Ma, [Norris et al., 1983](#)) qui se désintègre en magnésium 26 ( $^{26}\text{Mg}$ ). Sa courte existence et sa présence dans le Système Solaire durant les premiers millions d'années de sa formation en fait donc un excellent chronomètre pour dater les processus ayant eu lieu tôt dans le disque protoplanétaire ([Villeneuve et al., 2009](#); [Schrader et al., 2017](#)). L' $^{26}\text{Al}$  est également la source de chaleur des corps parents la plus probable, car ce dernier a été incorporé tôt dans les planétésimaux, i.e. lors de leurs accrétions ([Urey, 1955](#) ; [Ghosh and McSween, 1998](#); [Hevey and Sanders, 2010](#)). Ainsi, [Grimm and McSween \(1989\)](#) proposent que l'altération aqueuse des corps parents est la conséquence directe de la fusion de la glace provoquée par désintégration de l' $^{26}\text{Al}$ , modèle aujourd'hui globalement accepté par la communauté scientifique.



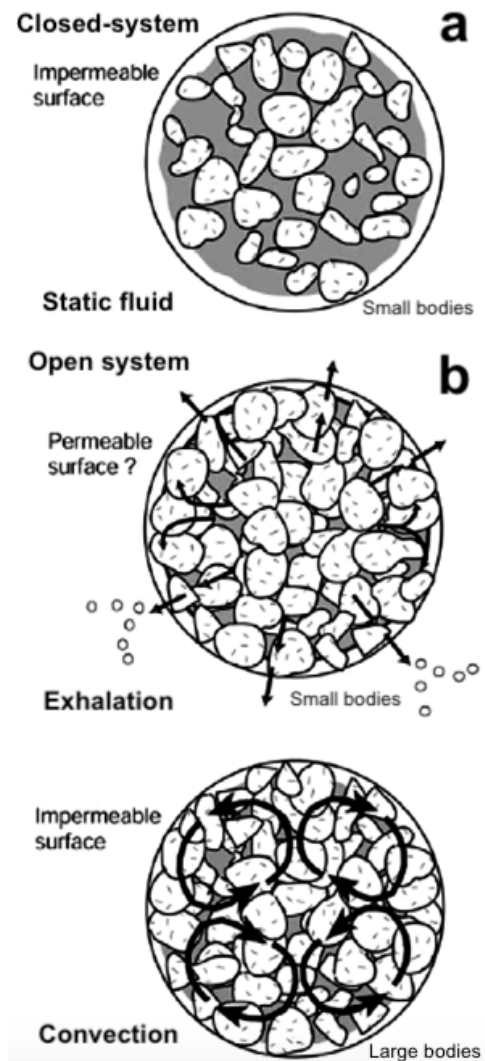
**Fig. 1-19** Histoire thermique du corps parent des chondrites CM par désintégration de  $^{26}\text{Al}$  pour différentes distances à partir du centre ( $r$ ) et d'un âge d'accrétion de 3.5 Ma après la formation des CAIs (figure d'après [Fujiya et al., 2012](#)). Taux d'altération =  $(1 - \text{olivine}_{\text{res}} / \text{olivine}_{\text{ini}})$ .

Avec ce modèle, l'altération aqueuse se déroule en plusieurs étapes : (i) l'accrétion du corps parent avec incorporation de grains de glace, (ii) chauffage interne du corps par désintégration progressive de l' $^{26}\text{Al}$  et (iii) altération aqueuse et refroidissement de l'astéroïde ([Ghosh et al., 2006](#)). Selon le temps d'accrétion et la taille du corps parent, les modèles thermiques prédisent des pics de températures de chauffe pour les corps parents des CM de  $-20^\circ\text{C}$  à  $+175^\circ\text{C}$  ( $\sim 200\text{-}450\text{K}$ ) pour des planétésimaux de 54 à 6 km de diamètre, respectivement (en supposant un âge d'accrétion de 3.5 Ma, **Fig. 1-19**, e.g. [Fujiya et al., 2012](#)).

Il existe deux grands modèles concernant les circulations d'eau ayant eu lieu à l'intérieur des corps parents : (i) un modèle en système fermé où le déplacement des fluides était très limité (jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  au maximum, [Kerridge et al., 1979](#); [Bland et al., 2009](#)) et (ii) un système ouvert où les fluides ont pu être transportés sur de grandes distances (jusqu'à 10 km, [Young et al., 1999](#); [Young, 2001](#)).

### 3.2) Modèle en système ouvert

Tous les modèles numériques et thermiques d'altération aqueuse prédisent de grandes circulations d'eau liquide à l'intérieur des planétésimaux ([Grimm and McSween, 1989](#); [Young et al., 1999](#); [Young 2001](#); [Cohen and Coker, 2000](#); [Coker and Cohen, 2001](#)). Dans la plupart des cas, les résultats de ces simulations montrent que l'eau est transportée sur de grandes distances (jusqu'à 10 km) grâce à différents processus de transport, tels que *l'exhalation* (transport de fluide de l'intérieur vers l'extérieur du corps provoqué par une forte pression du gaz, [Young et al., 1999](#); [McSween et al., 2002](#)), ou des cellules de convections formées par flottabilité (**Fig. 1-20b**, [Grimm and McSween, 1989](#); [Young et al., 1999](#); [Travis and Schubert, 2005](#)). Cependant, le déplacement de flux d'eau sur de longues distances au travers de la matrice devrait fractionner les éléments solubles, ce qui est en contradiction avec les compositions similaires observées dans différentes chondrites carbonées ayant des degrés d'altération variables (e.g., les CM, [Bland et al., 2009](#)). Les observations pétrographiques des phases d'altération secondaires suggèrent également que le transport d'éléments mobiles n'a pas excédé des distances supérieures à 100  $\mu\text{m}$  (e.g., [Chizmadia and Brearley, 2004](#); [Brearley and Chizmadia, 2005](#)).



**Fig. 1-20** Illustration des différents types de régime thermique (a : en système fermé et b : en système ouvert) dans les corps parents des chondrites carbonées (figure modifiée d'après [Young et al., 2003](#)).

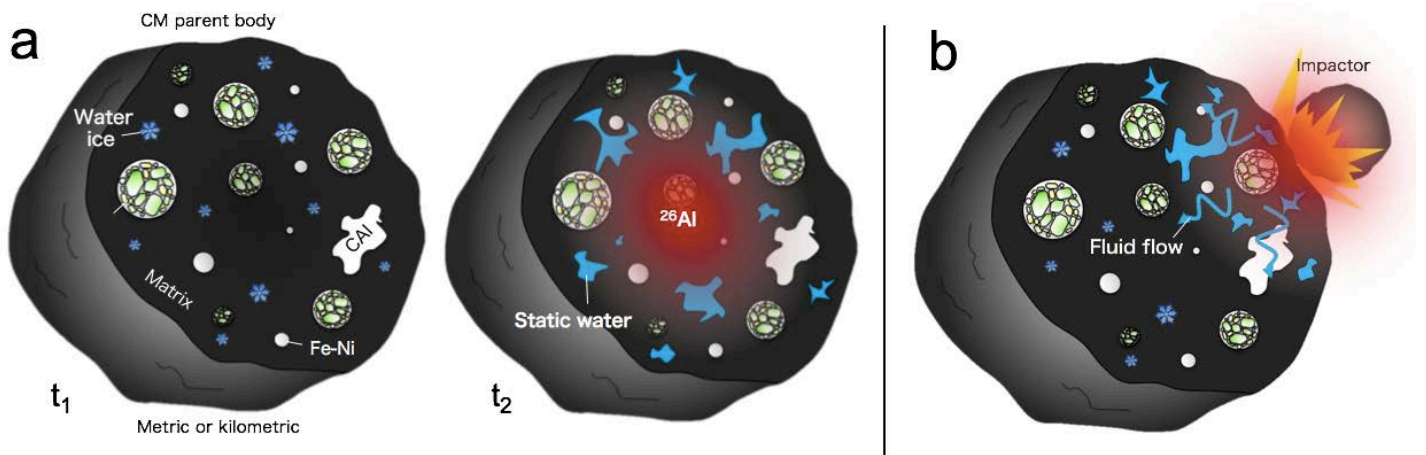


### 3.3) Modèle en système fermé

Le modèle de l'altération aqueuse en système fermé est aujourd'hui le scénario le plus accepté. Afin de préserver l'abondance solaire des éléments chimiques mobiles dans les chondrites carbonées (notamment pour les CI), il a été postulé que l'altération aqueuse était isochimique (McSween, 1979) et se déroulait en système fermé, avec le transport d'éléments sur de faibles distances (Kerridge et al., 1979). Par la suite, Clayton and Mayeda (1987) et (1999) ont conforté ce scénario grâce aux isotopes de l'oxygène et ont proposé que les constituants anhydres des astéroïdes ont interagi isotopiquement avec un fluide statique (Fig. 1-20a), avec un rapport eau/roche élevé. De plus, la récente réévaluation de la faible perméabilité des chondrites carbonées (six ordres de grandeur inférieur à ce qui a été précédemment supposé) a permis de démontrer que l'eau liquide ne peut circuler que sur de courtes distances ( $< 100 \mu\text{m}$ ), formant des microenvironnements géochimiques (Brearley, 2006; Bland et al., 2009; Pignatelli et al., 2016).

### 3.4) Le rôle des impacts

Même si aujourd'hui le modèle de l'altération aqueuse en système fermé initiée par désintégration de  $^{26}\text{Al}$  semble le plus adapté (Fig. 1-21a), il n'est toutefois pas en accord avec l'observation de veines d'altération plurimillimétriques (e.g., de calcite, voir §IV.1.4) ou avec la corrélation négative entre les isotopes de l'oxygène et du carbone



**Fig. 1-21** Illustration des différents modèles thermiques entraînant la fusion de la glace d'eau des astéroïdes. a) Fusion de la glace par désintégration de  $^{26}\text{Al}$  et b) Fusion de la glace et transport d'eau liquide suite à la collision de deux corps parents.

( $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$ ) dans les carbonates des CM (suggérant un dégazage de  $\text{CH}_4$  produit par serpentinisation en système ouvert, [Guo and Eiler, 2007](#)).

*En prenant en compte ces nouvelles données, est-il toutefois possible que des flux d'eau liquide aient pu circuler sur de plus grandes distances que ce qui était prédit par le modèle des fluides statiques (i.e.  $> 100 \mu\text{m}$ ) ? En se basant sur des observations pétrographiques, certains auteurs ont proposé que l'énergie générée par des impacts entre corps parents pourrait engendrer des circulations d'eau liquide au travers de fractures et fissures formées à la suite d'impacts (**Fig. 1-21b**, [DeCarli et al., 2001](#); [Rubin, 2012](#)). Ce processus aurait pu se produire soit tardivement (remobilisant des fluides déjà précipités en minéraux secondaires par déshydratation de phyllosilicates, [Rubin, 2012](#)), soit précocement dans l'histoire de l'évolution du corps parent, avant la fusion de la glace initialement déclenchée par l' $^{26}\text{Al}$ . Cette question sera traitée dans le CHAPITRE 6 : **Évolution thermique et histoire collisionnelle des astéroïdes hydratés.***

## V. Les conditions d'altération aux premiers stades de l'altération aqueuse

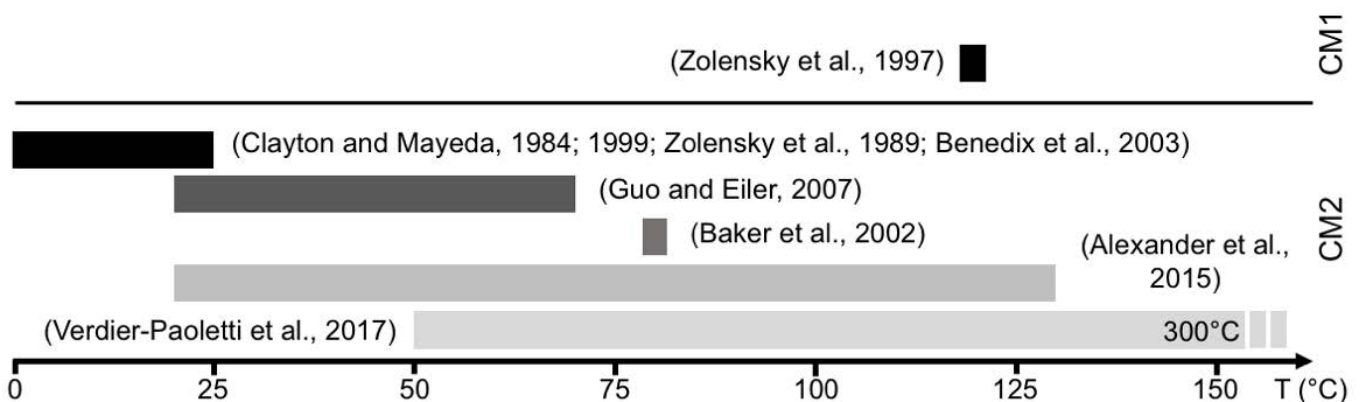
### 1) Les paramètres physico-chimiques

Retracer les conditions physico-chimiques des chondrites hydratées (i.e., température, pH,  $f\text{O}_2$ , rapport eau/roche, etc) est l'un des enjeux les plus importants pour la compréhension des activités géologiques des astéroïdes. Il existe de nombreuses approches permettant d'avoir accès à ces conditions, telles que la modélisation thermodynamique, l'isotopie ou encore l'étude des champs de stabilité minéralogique. Cependant, toutes ces approches imposent l'élaboration d'hypothèses et donc d'incertitudes ([Brearley, 2006](#)). C'est pourquoi, il est nécessaire d'entrecroiser toutes ces méthodes afin de contraindre le mieux possible les paramètres physiques de l'altération aqueuse.

## 1.1) Les températures

Même si les températures d'altération aqueuse des chondrites carbonées sont encore largement débattues, il existe un consensus sur le fait que celles-ci n'ont pas excédé 200-300°C sur les corps parents des chondrites CI-CM-CR (Brearley, 2006). Sur base des études minéralogiques et isotopiques, les premières températures d'altération ont été estimées à 0-25°C pour les CM (Fig. 1-22, Clayton and Mayeda, 1984; Zolensky et al., 1989) et à 20-150°C pour les CI-CR (DuFresne and Anderse, 1962; Zolensky et al., 1989; 1993). Par la suite, Zolensky et al. (1997) ont proposé que certaines CM fortement altérées (classées en CM1) avaient subi des épisodes d'altération plus intenses que l'ensemble des autres CM (classées en CM2), cette observation étant expliquée notamment par des températures plus élevées (i.e., ~150°C, Fig. 1-22) ou des temps d'altération plus importants.

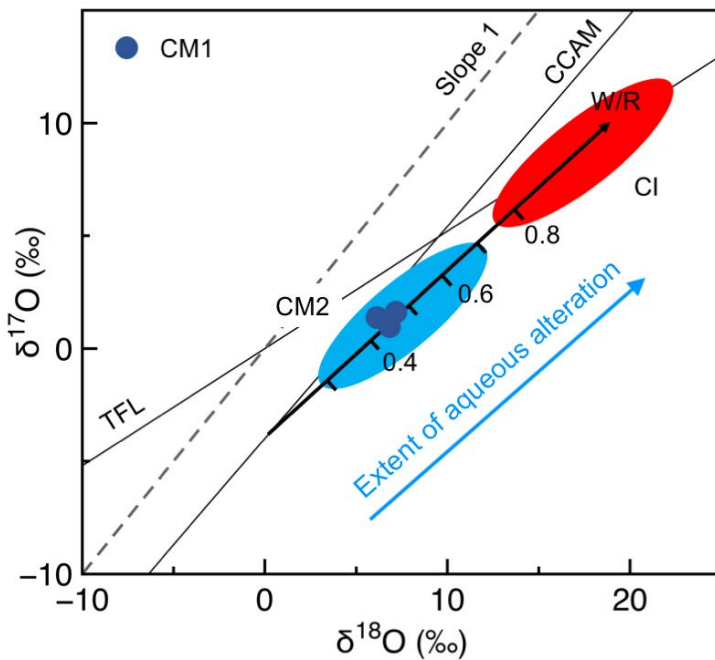
Récemment, Verdier-Paoletti et al. (2017a) ont réévalué les limites maximales des températures d'altération connues pour les CM. En effet, à partir de mesures isotopiques de l'oxygène sur les carbonates des CM2, ces auteurs ont suggéré que ces phases secondaires ont précipité à des températures variables, entre 50 et 300°C (Fig. 1-22). Ces résultats semblent indiquer que bien que les CM soient moins altérées que les CI, elles ont pu endurer des températures d'altération au moins tout aussi élevées. Cette contradiction semble indiquer que ce n'est pas la température qui a contrôlé l'étendue des degrés d'altération des CM, mais probablement des variations des rapports eau/roche (traduisant une accréation hétérogène de glace sur le corps parent, Verdier-Paoletti et al., 2017b).



**Fig. 1-22** Résumé de l'ensemble des gammes de températures estimées pour les chondrites CM (données d'après la littérature).



## 1.2) Le rapport eau/roche



**Fig. 1-23** Diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$  des chondrites carbonées CM et CI (en roche totale) et estimation du W/R à partir du modèle isotopique de Clayton and Mayeda (1999) (données d'après Clayton and Mayeda, 1999; 2001; Zolensky et al., 1997).

Le rapport eau/roche (W/R) permet de remonter à la quantité d'eau accrétée par les astéroïdes hydratés. Il est calculé à partir (i) du rapport de proportion d'atomes d'oxygène de l'eau sur celui de la roche et (ii) des compositions isotopiques en oxygène de ces dernières (Clayton and Mayeda, 1999; Young et al., 1999) :

$$\frac{N_w}{N_r} = \frac{(\delta_r^f - \delta_r^0)}{\delta_w^0 - (\delta_r^f - \Delta)} \quad \text{Eq. 1-2}$$

Avec  $N$  le nombre d'atomes d'oxygène dans l'eau ( $w$ ) et la roche ( $r$ ),  $\delta$  leurs compositions isotopiques initial ( $\delta^0$ ) et finale ( $\delta^f$ ) et  $\Delta$  représente la différence entre la roche et l'eau à l'équilibre.

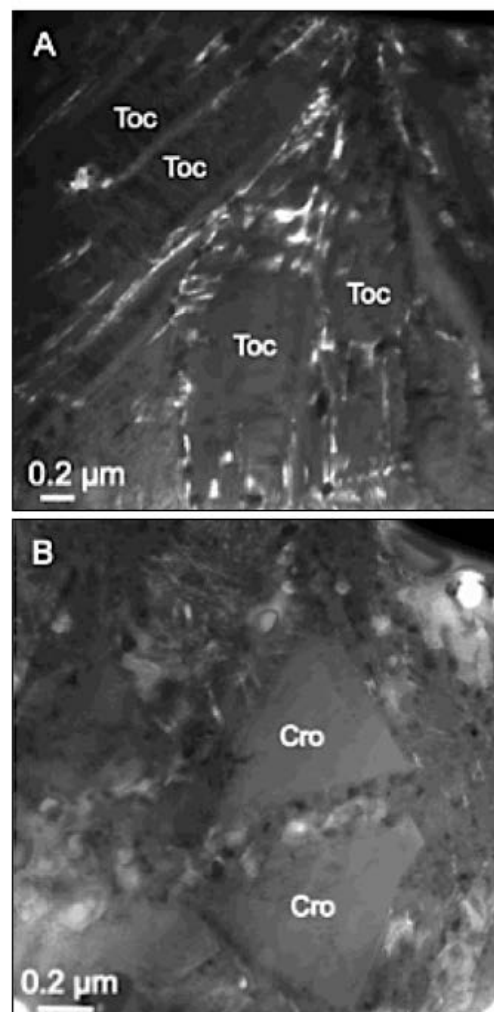
En se basant sur le fractionnement isotopique du  $^{18}\text{O}$  entre les phyllosilicates et les silicates anhydres, certains auteurs ont estimé que les W/R des chondrites carbonées varient entre 0.3 et 0.7 pour les CM2 et atteignent des valeurs jusqu'à 1.1-1.2 pour les CI-CR (Clayton and Mayeda, 1999; 2001; Zolensky et al., 1997; Marrocchi et al., 2018). De plus, Clayton and Mayeda (1999) ont également suggéré que les CM2 les plus altérées ont probablement eu les W/R les plus élevés (Fig. 1-23). Cependant, ce modèle ne semble pas fonctionner pour les CM1 car ces dernières affichent des compositions isotopiques en oxygène similaires aux CM2 les moins altérées, malgré leur degré d'altération supérieur (Fig. 1-23, Zolensky et al., 1997).

1.3)  $fO_2$ ,  $pH$  et compositions chimiques des fluides

Les nombreuses études portant sur la caractérisation minéralogique des phases secondaires, les simulations thermodynamiques et les expériences d'altération aqueuse en laboratoire ont permis de mieux contraindre les conditions physico-chimiques de l'altération aqueuse des astéroïdes (DuFresne and Anderse, 1962; Zolensky et al., 1989; Browning and Bourcier, 1996; Kozorenko et al., 2001; Beck et al., 2012; Zolotov, 2014; Pignatelli et al., 2017). Pour les chondrites CM, c'est notamment l'étude des phases d'altération caractéristiques : la tochilinite ( $6Fe_{0.9}S \cdot 5(Mg, Fe^{2+})(OH)_2$ ) et la cronstedtite ( $((Fe^{2+}_2 Fe^{3+})_3(Fe_{3+}Si)O_5(OH)_4)$ ) (Fig. 1-24), qui a permis d'apporter le plus de contraintes aux conditions physico-chimiques des fluides d'altération

Le champ de stabilité de la tochilinite indique des conditions de formation pour ce minéral très réduites (i.e.,  $-91 < \text{Log } fO_2 < -85$ ) en milieu neutre à alcalin ( $8 < \text{pH} < 12$ ) à partir d'un fluide enrichi en  $Fe^{2+}$  et  $S^{2-}$  (Browning and Bourcier, 1996; Kozorenko et al. 2001; Palmer and Lauretta, 2011) (Fig. 1-24a). Contrairement à la tochilinite, la cronstedtite est plus stable en milieu neutre ( $\text{pH} = 7-8$ ) à forte concentration de  $SiO_{2(aq)}$  et  $Fe^{3+}$ , à faible activité de  $fH_2$  et dans des conditions modérément oxydantes (i.e.,  $-65 < \text{Log } fO_2 < -55$ ) (Rosenberg et al., 2001; Zolotov, 2014; Pignatelli et al., 2014; 2017) (Fig. 1-24b).

Les différentes conditions nécessaires à la formation de la cronstedtite et tochilinite impliquent un changement des paramètres physico-chimiques du fluide au cours de l'altération aqueuse. De plus, la coexistence de ces deux phases en intercroissance suggère que, pendant une courte période de temps, ces deux minéraux ont précipité dans des

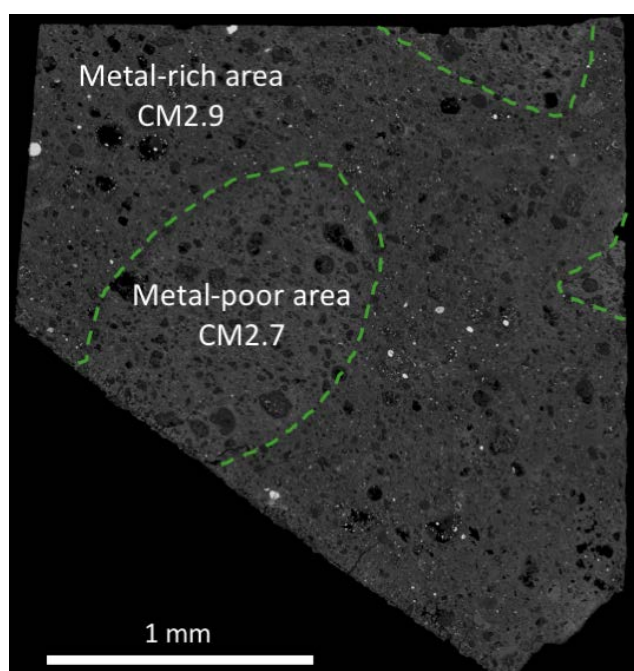


**Fig. 1-24** a) & b) Images MET de cristaux de tochilinite (Toc) et cronstedtite (Cro) dans la matrice de la chondrite CM Paris (figure modifiée d'après Pignatelli et al., 2017).

conditions similaires (Pignatelli et al., 2017). Malgré l'ensemble de ces résultats, les champs de stabilité de la cronstedtite et de la tochilinite sont encore peu connus, notamment à cause de leur rareté en environnement terrestre.

Pour contourner cela, des expériences de laboratoire ont été conduites afin de produire de la cronstedtite et tochilinite artificiellement, en contrôlant certains paramètres, tels que la nature des produits de départ, la composition initiale du fluide, la température et le W/R (Kozerenko et al., 2001; Lanson et al., 2012; Pignatelli et al., 2013; Peng and Jing, 2014). Toutefois, seules très peu d'expériences se sont rapprochées des conditions physico-chimiques des chondrites CM et ont obtenu des phases minéralogiques aux caractéristiques comparables à celles observées dans les météorites (Peng et al., 2007; Peng and Jing, 2014).

*C'est pourquoi il s'est avéré judicieux que je réalise de nouvelles expériences hydrothermales d'altération aqueuse se rapprochant au plus près des conditions physico-chimiques présumées pour les astéroïdes hydratés. Il est évident qu'il ne sera pas possible d'entreprendre des expériences d'altération respectant les temps d'altération présumés pour les astéroïdes hydratés (i.e., plusieurs millions d'années, voir §IV.2). Ainsi, les résultats de ces expérimentations à courte durée pourront être couplés à des simulations géochimiques, des interactions eau-roche à plus long terme. A l'aide d'expériences d'altération hydrothermale à basse température, les conditions d'altération aqueuse des chondrites CM seront investiguées dans le CHAPITRE 5 : Conditions de l'altération géologique des astéroïdes primitifs.*



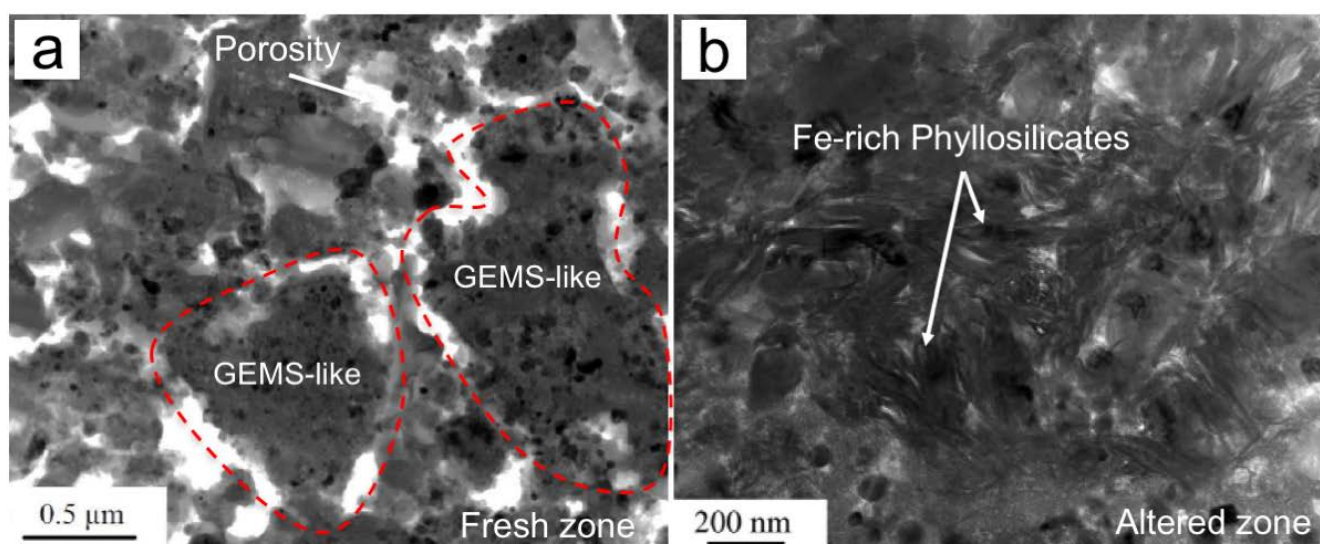
**Fig. 1-25** Image MEB d'une section polie de la CM Paris montrant des clastes riches enrichis en fer métal (CM2.9) et dépourvus de fer métal (CM2.7).

## 2. Les premiers stades de l'altération aqueuse

Du fait de l'absence de chondrites CM préservées de l'altération aqueuse (hypothétiquement classées en CM3), il est difficile d'avoir accès aux minéraux primaires précurseurs des phases d'altération (Lee et al., 2016). Cependant, nous disposons à ce jour de quelques échantillons faiblement altérés qui nous permettent de retracer et de comprendre les premiers stades de l'altération aqueuse. C'est notamment le cas de la météorite récemment découverte Paris, classée en CM2.7 (Marrocchi et al., 2014), ayant la particularité de présenter une lithologie majoritaire pratiquement épargnée par l'altération aqueuse, correspondant au sous-type pétrographique 2.9 (Fig. 1-25, Hewins et al., 2014; Leroux et al., 2015; Rubin, 2015). Ainsi, étudier les phases minéralogiques de ces clastes primitifs (e.g., la matrice) nous offre une opportunité unique de caractériser les premiers stades de l'altération des chondrites CM (Pignatelli et al., 2017).

### 2.1) La matrice primitive des chondrites CM

La lithologie la plus altérée de Paris (i.e., CM2.7) est composée d'une matrice altérée, affichant d'abondantes proportions de phyllosilicates (TCI), de magnétites et de carbonates de calcium (Hewins et al., 2014). Au contraire, la lithologie la plus primitive de Paris (i.e., CM2.9) est caractérisée par des concentrations élevées de fer métal (jusqu'à 3 vol%, Marrocchi et al., 2014), une forte porosité (30%) ainsi qu'une matrice dominée



**Fig. 1-26** Images MET de la matrice de la CM Paris montrant a) la présence de silicates amorphes (GEMS-like) dans la lithologie la plus primitive et b) la dissolution et le remplacement de ces amorphes par des phyllosilicates riches en Fe dans la lithologie la plus altérée (figure modifiée d'après Leroux et al., 2015).

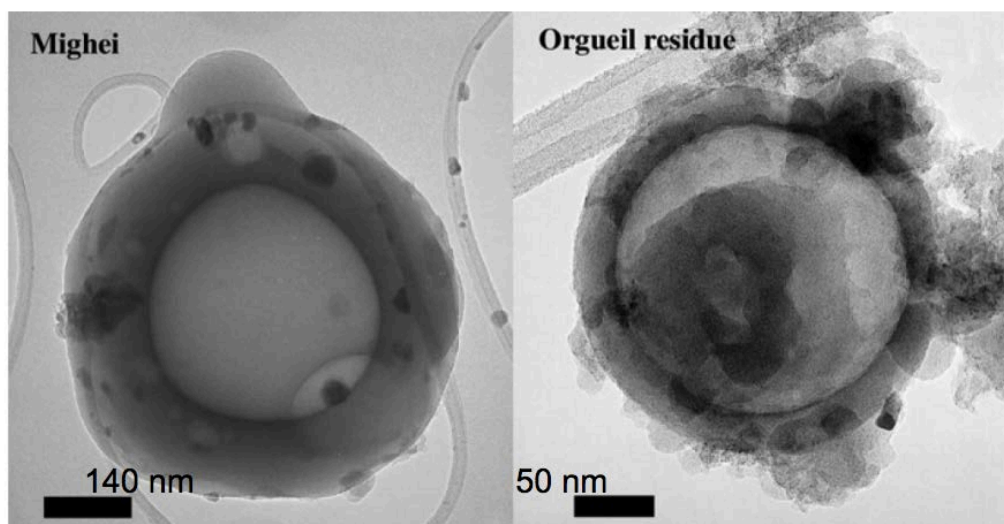
par des grains silicatés amorphes, similaires aux GEMS ("Glass Embedded with Metal and Sulfides", [Leroux et al., 2015](#)) (**Fig. 1-26a**) retrouvés dans les particules de poussière interplanétaire (IDP, [Bradley, 1994](#); [Keller and Messenger, 2011](#)) et dans les chondrites primitives de type 3 (e.g., Acfer 094). Ces grains silicatés amorphes appelés GEMS-like sont de tailles  $\mu\text{m}$  à  $\text{nm}$  et possèdent une composition chimique moyenne proche de celle des chondrites CI ([Leroux et al., 2015](#)). En raison des similarités minéralogiques et chimiques constatées entre les GEMS-like des CM et les GEMS des chondrites primitives, [Leroux et al. \(2015\)](#) ont proposé que ces derniers correspondraient aux briques élémentaires ayant formé la matrice des CM.

Dans les zones les plus altérées de Paris, les observations minéralogiques montrent que la matrice est caractérisée par un mélange de silicates amorphes et de phyllosilicates faiblement cristallisés riches en Fe ([Leroux et al., 2015](#)) (**Fig. 1-26b**). Cette étroite association suggère que ces amorphes ont été remplacés par des phyllosilicates riches en Fe lors de l'altération. L'enrichissement progressif en Fe de la matrice altérée de Paris laisse suggérer qu'une dissolution préférentielle du fer métal et des sulfures s'opère lors des premiers stades d'altération des chondrites CM ([Leroux et al., 2015](#)).

## 2.2) *Le rôle de la matière organique*

Des globules organiques ont également été observés dans la matrice de Paris et dans de nombreuses chondrites carbonées (**Fig. 1-27**, [Remusat et al., 2011](#); [Hewins et al., 2014](#); [Vinogradoff et al., 2017](#)). La composition moléculaire et isotopique de ces éléments organiques apporte des informations sur les premiers stades de l'altération aqueuse des astéroïdes primitifs ([Alexander et al., 2011](#)). Deux types de matière organique ont été définis dans les chondrites carbonées : les matières organiques insoluble (IOM) et soluble (SOM). L'IOM représente la majorité de la matière organique (i.e., 75-95 wt% du contenu de matière organique total) et constitue un assemblage macromoléculaire complexe montrant des variations de composition élémentaire, isotopique et de degré d'aromatisation ([Derenne and Robert, 2010](#)). La SOM constitue la plus petite fraction de matière organique (i.e., 5-25 wt%) et est constituée notamment d'acides carboxyliques, acides aminés, sucres, amines ou carbones aliphatiques ([Aponte et al., 2014](#); [Pizzarello et al., 2006](#)).

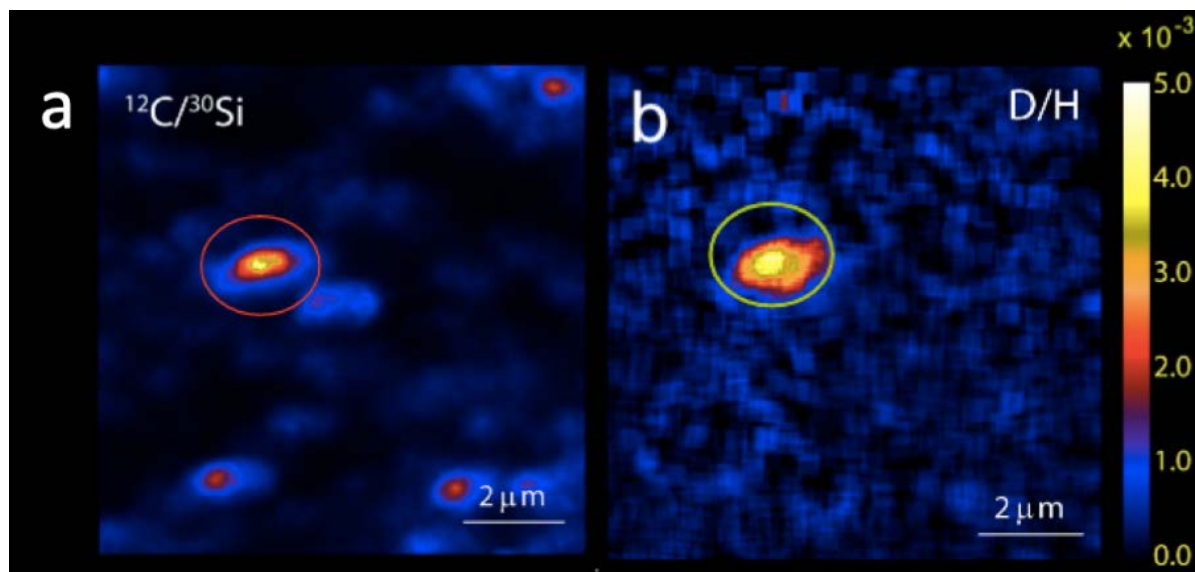




**Fig. 1-27** Images MET de globules organiques nanométriques observés dans les chondrites CM Mighei et CI Orgueil (figure modifiée d'après [Garvie and Buseck, 2004](#)).

La proximité spatiale entre la matière organique et certains types de phyllosilicates (e.g., les argiles) observée dans la matrice de certaines chondrites hydratées ([Piani et al., 2012](#)), induit que la matière organique a pu participer à la formation de phases secondaires lors des processus d'altération aqueuse ([Le Guillou et al., 2011](#)). Par exemple, à partir de spectres Raman, [Chan et al. \(2017\)](#) ont proposé que certains carbonates des CM ont précipité à partir d'un fluide évolué en présence de matière organique, formant ainsi une génération tardive de carbonates porteurs de matière organique. De plus, la composition isotopique en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de certains acides aminés intégrés dans la SOM (i.e.,  $\delta^{13}\text{C} = 10\text{-}60\text{‰}$ , [Pizzarello and Weber, 2004](#); [Aponte et al., 2016](#)) affiche des valeurs cohérentes avec les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates des CM (i.e.,  $\delta^{13}\text{C} = 25\text{-}80\text{‰}$ , [Alexander et al., 2015](#); [Tyra et al., 2016](#)). Cependant, si des interactions chimiques et isotopiques ont bien eu lieu entre les fluides et la matière organique, il s'avère surprenant de retrouver des anomalies isotopiques très riches en D dans la matière organique, et plus particulièrement dans les chondrites fortement altérées, telles que les CI (**Fig. 1-28**, [Remusat et al., 2009](#)). Ces *hotspots* démontrent que la matière organique n'a pas été homogénéisée et qu'aucune diffusion de l'hydrogène n'a été constatée entre les constituants organiques et la matrice environnante ([Remusat et al., 2010](#)).

Face à ces observations, quel rôle la matière organique, constituant une part importante de la matrice des chondrites carbonées, a-t-elle joué dans la formation des phases secondaires lors des processus d'altération aqueuse ? Est-ce qu'une analyse plus ciblée sur les premiers stades d'altération, via l'étude des CM les plus préservées de l'altération, peut nous renseigner sur les interactions isotopiques qui ont eu lieu entre les fluides et la matière organique ? Ces questions seront abordées dans le CHAPITRE 4 : Source(s) du carbone à l'origine de la formation des carbonates.



**Fig. 1-28** Cartographies isotopiques obtenues par NanoSIMS des isotopes a)  $^{12}\text{C}/^{30}\text{Si}$  et b) D/H démontrant l'hétérogénéité isotopique de l'IOM à l'échelle micrométrique dans la matrice de la CI Orgueil (figure modifiée d'après [Rémusat et al., 2010](#)).





# CHAPITRE 2

---

## MÉTHODES ANALYTIQUES

---

---

## Sommaire

---

I. Pourquoi et comment analyser les carbonates extraterrestres ?	44
II. Préparation des échantillons	46
III. Microscope électronique à balayage (MEB)	47
1) Les électrons rétrodiffusés (BSE)	48
2) La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	49
IV. Microsonde électronique (EPMA)	49
V. La spectroscopie Raman	50
VI. Isotopie de l'hydrogène	52
VII. La sonde ionique CAMECA IMS 1280	54
1) Principe de fonctionnement	54
2) Instrumentation	54
2.1 <i>La colonne primaire &amp; canon à électrons</i>	56
2.1.1 La source d'ions primaires	56
<b>Le duoplasmatron</b>	56
<b>La source Césium</b>	56
2.1.2 Le canon à électrons	57
2.2 <i>La colonne secondaire</i>	57
2.2.1 L'optique de transfert	58
2.2.2 Le spectromètre de masse	58
<b>Le secteur électrostatique</b>	59
<b>Le secteur magnétique</b>	60
<b>La fente en énergie</b>	60
2.3 <i>La détection des ions</i>	60
2.3.1 Le multiplicateur d'électrons	61
2.3.2 La cage de Faraday	62
2.3.3 Les modes de collection	62
2.3.4 La résolution de masse (MRP)	63

---

## Sommaire *(suite)*

---

2.4	<i>L'analyse des rapports isotopiques</i>	64
2.4.1	Le fractionnement instrumental	64
2.5	<i>La caméra CCD</i>	65
<b>3)</b>	<b>Mesures des isotopes de l'oxygène et du carbone sur carbonates dans les chondrites CM</b>	<b>66</b>
2.1	<i>Mesures isotopiques d'oxygène</i>	67
2.1.1	Le centrage des pics	67
2.1.2	La reproductibilité des standards (oxygène)	68
2.1.3	La droite de fractionnement terrestre	69
2.2	<i>Mesures isotopiques du carbone</i>	69
2.2.1	La métallisation à l'or	69
2.2.2	La reproductibilité des standards (carbone)	70
2.2.3	La dérive linéaire de l'IMF	71

---

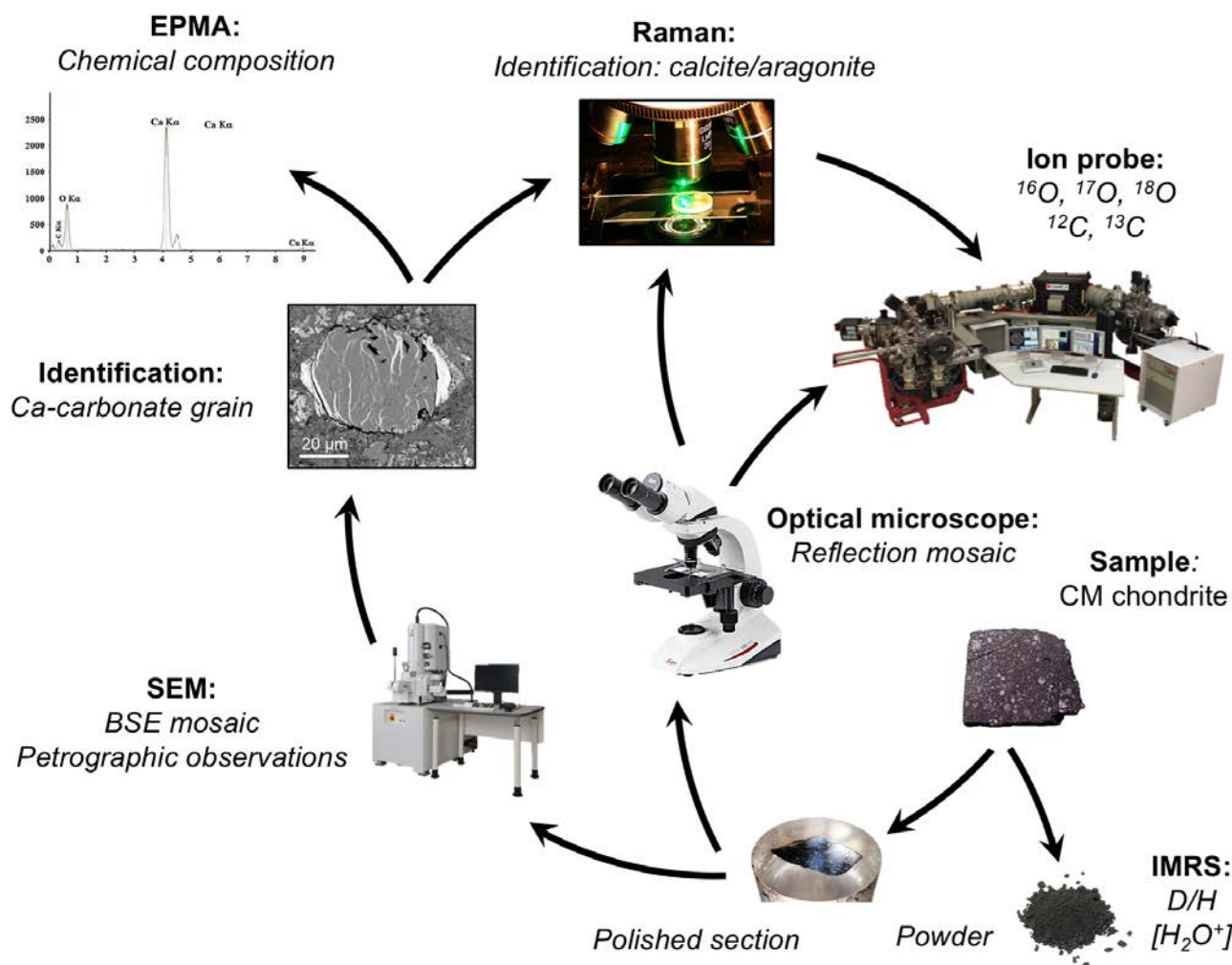
## I. Pourquoi et comment analyser les carbonates extraterrestres ?

La majorité des travaux réalisés lors de cette thèse s'est focalisée sur l'observation pétrographique et l'analyse isotopique de carbonate de calcium dans les chondrites altérées CM (cf. chapitre 3, 4 et 6). L'une des principales motivations concernant le choix de ces minéraux secondaires est que les carbonates sont omniprésents dans les chondrites hydratées et ont précipité directement à partir du fluide d'altération sous forme de cristaux automorphes à subautomorphes (Lee et al., 2014). A l'inverse, les phyllosilicates sont des assemblages minéralogiques souvent complexes qu'il est difficile d'étudier en raison de leur aspect fibreux et leur composition chimique hétérogène (Tomeoka and Buseck 1985; Nakamura and Nakamura 1996). Les carbonates représentent donc des cibles analytiques de choix car leur minéralogie et leur composition isotopique nous renseignent sur les mécanismes d'altération aqueuse ayant eu lieu lors de l'évolution des corps parents astéroïdaux. Ainsi, la minéralogie et la composition chimique des carbonates fournissent des informations sur l'évolution du fluide d'altération. En effet, la présence de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et l'absence de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) dans les chondrites les plus altérées suggèrent une augmentation de la concentration du Mg dans le fluide lors de l'altération, causée notamment par la dissolution progressive de minéraux ferromagnésiens (Tomeoka and Buseck, 1982; Lee et al., 2016). Par ailleurs, l'analyse isotopique de l'oxygène nous renseigne sur les températures de précipitation des carbonates ainsi que l'origine et l'évolution du fluide d'altération (Clayton and Mayeda, 1984; 1999; Benedix et al., 2003; Lee et al., 2013; Verdier-Paoletti et al., 2017a). Les compositions isotopiques en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des carbonates nous apportent également des indications sur la source du carbone impliquée dans la formation des carbonates (Grady et al., 1988; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015).

Les carbonates sont généralement présents en faible proportion dans les chondrites CM (i.e., 0.5-2.5 vol.%, Lee et al., 2014; Marrocchi et al., 2014) et sont de petites tailles (i.e., quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ). De plus, l'altération terrestre peut également engendrer la formation de carbonates dans les chondrites sous la forme de veines de calcite dans les chondrites trouvées en Antarctique (Jull et al., 1988; Velbel, 1988; Tyra et al., 2007). Il apparaît donc que l'étude et l'analyse des carbonates extraterrestres ne sont pas une activité de tout repos et nécessitent d'utiliser tout un ensemble de techniques analytiques, telles que la microscopie optique, le microscope électronique à balayage (SEM), la sonde

électronique (EPMA), la spectroscopie Raman ou la sonde ionique (SIMS) (**Fig. 2-1**).

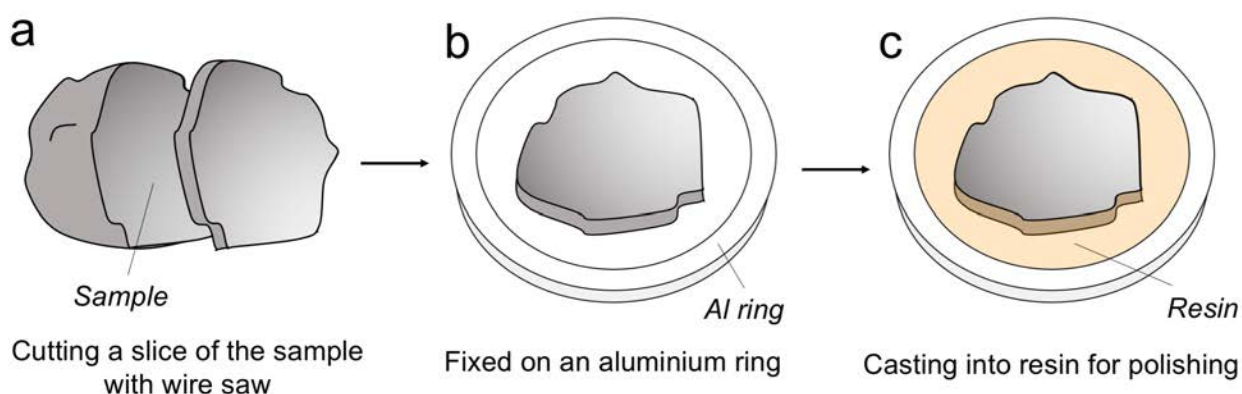
Ce chapitre décrit les principes de fonctionnement et les applications de ces différentes techniques. Il introduit également la préparation des échantillons, les conditions analytiques et la calibration des standards nécessaire à l'analyse des carbonates des chondrites CM.



**Fig. 2-1** Vue générale de l'ensemble des techniques analytiques mises en œuvre au cours de cette thèse pour étudier et analyser les carbonates des chondrites CM.

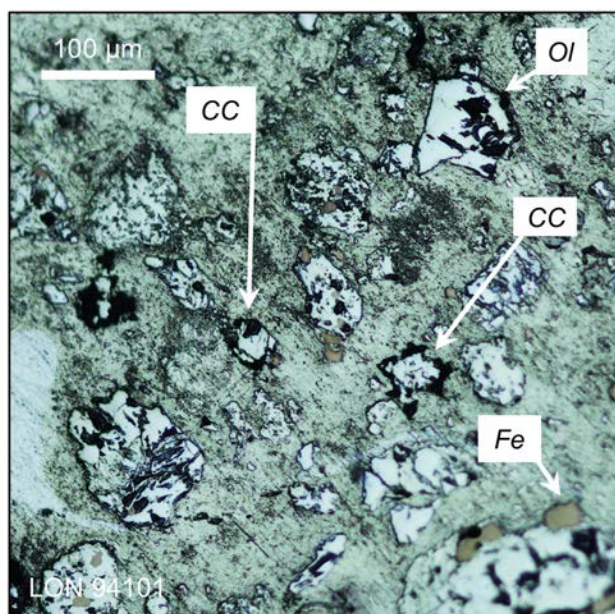
## II. Préparation des échantillons

Les échantillons de chondrites carbonées CM utilisés lors de cette thèse (i.e., les CM Paris, Boriskino, Maribo et LON 94101) ont été mis à disposition par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN), The Natural Museum History of Denmark (University of Copenhagen) et par The Astromaterials Acquisition & Curation Office (NASA). Ces échantillons se présentent sous la forme (i) de sections polies déjà préparées et prêtes à être directement analysées ou (ii) de fragments de tailles millimétriques à centimétriques qu'il est nécessaire de préparer et de monter en résine (**Fig. 2-2**). Pour ce faire, les fragments de météorites sont découpés en tranches d'épaisseurs millimétriques (**Fig. 2-2a**) à l'aide d'une scie à fil diamanté, qui sont placées dans des bagues métalliques en aluminium de  $\sim 2.5$  cm de diamètre et de  $\sim 0.5$  cm d'épaisseur, adaptées aux portes-échantillons des microscopes électroniques à balayage et sonde ionique (**Fig. 2-2b**). Les échantillons sont enrobés dans une résine qui, une fois polymérisée, est polie à l'aide d'éthanol et de papiers abrasifs au carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante (600, 1200, 2400 grains/cm<sup>2</sup>) (**Fig. 2-2c**). Le polissage est finalisé sur des disques de feutre imprégnés de pâte diamantée de granulométrie 6, 3, 1 et 1/4  $\mu\text{m}$ . Une fois le polissage terminé, les bagues sont métallisées à l'aide d'un fin dépôt de carbone (20 nm) permettant une bonne conduction des électrons et des ions à la surface, avant d'être observées et analysées par microscopie électronique ou sonde ionique.



**Fig. 2-2** Représentation schématique de la préparation d'un échantillon de météorite. a) Découpe de l'échantillon à l'aide d'une scie à fil diamanté. b) Montage de l'échantillon dans une bague d'aluminium. c) Coulage de la résine enrobant l'échantillon.

### III. Microscope électronique à balayage (MEB)



**Fig. 2-3** Photographie au microscope optique en lumière réfléchie d'une zone délimitée de la matrice de LON 94101. L'échantillon est métallisé au carbone. CC : carbonate de calcium, Ol : olivine et Fe : fer métal.

L'observation au microscope optique en lumière réfléchie n'est pas la méthode la plus adaptée pour le repérage des carbonates de calcium dans les chondrites carbonées CM. En effet, hormis le fer métal et les sulfures qui se distinguent très facilement des autres constituants de par leur forte réflexion et leurs couleurs caractéristiques, il est difficile de différencier dans la matrice les minéraux primaires (i.e., olivine et pyroxène) des minéraux secondaires (**Fig. 2-3**). C'est pourquoi, l'utilisation du microscope électronique à balayage a été privilégiée pour détecter les carbonates. L'avantage du MEB est que celui-ci permet l'observation à très haute résolution spatiale de la surface d'échantillon (jusqu'à 1 $\mu$ m-100nm) et de

distinguer les différentes phases minéralogiques par contraste de compositions chimiques.

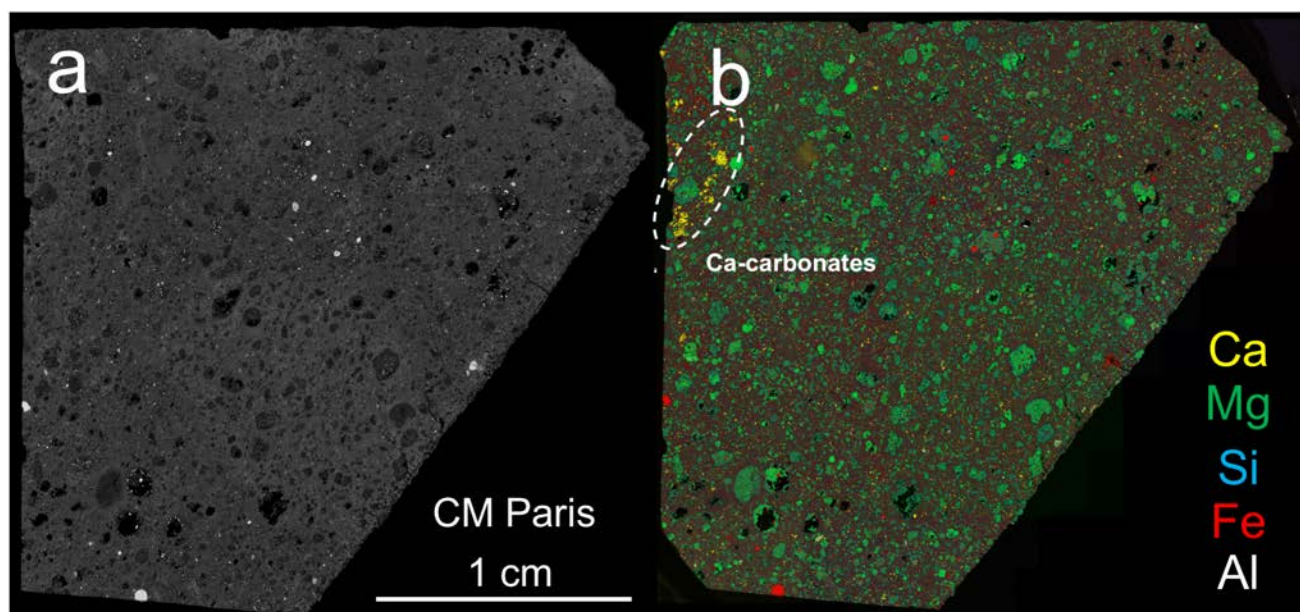
Le microscope électronique à balayage utilisé lors de cette thèse est un JEOL JSM-6510 équipé d'un détecteur à énergie dispersive (Bruker-AXS XFlash, détecteur au silicium à diffusion (SDD)) situé au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy (France). Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre les électrons et la matière solide en surface. Le MEB va générer un faisceau d'électrons primaires depuis son canon grâce au chauffage d'un filament de tungstène (W) qui va ensuite être accéléré par une haute tension de 2-30kV. Ce faisceau balaie la surface de l'échantillon et crée des interactions entre les électrons accélérés et les atomes du matériel solide. Cette interaction engendre l'émission (i) d'électrons : secondaires (SE), rétrodiffusés (BSE) et de Auger (AE) et (ii) de rayons X ou photoniques (i.e., cathodoluminescence).



## 1) Les électrons rétrodiffusés (BSE)

Les électrons rétrodiffusés sont formés suite aux interactions élastiques des électrons primaires avec des noyaux d'atomes. Ils sont fortement énergétiques (jusqu'à 30 keV) et peuvent être émis en profondeur (poire d'interaction :  $\sim 1\mu\text{m}^3$ ), se révélant ainsi peu sensibles aux variations de topographie. L'imagerie BSE est particulièrement adaptée aux échantillons sous forme de section polie. En effet, cette imagerie peut être employée pour observer et caractériser les microstructures des cristaux à l'échelle de quelques centaines de nm. Elle est également très dépendante du numéro atomique moyen des atomes ( $Z$ ) ce qui permet, par contraste chimique, d'obtenir une information chimique qualitative de l'échantillon. Ainsi, les phases contenant des atomes légers ( $Z$  faible) apparaîtront sombres alors que les phases les plus denses ( $Z$  élevé) apparaîtront claires.

Les différentes sections polies ont ainsi toutes été cartographiées en imagerie BSE sous forme de mosaïque contenant jusqu'à plusieurs centaines d'images assemblées les unes avec les autres, comme illustrées sur la **Figure 2-4a** pour la CM Paris. Pour l'acquisition des mosaïques BSE, le courant du faisceau d'électrons était réglé à 3nA et accéléré à 15kV.



**Fig. 2-4** a) Mosaïque d'images BSE d'une section polie de la CM Paris. b) Cartographie élémentaire EDX de la mosaïque BSE présentée en (a) pour les éléments Ca (jaune), Mg (vert), Si (bleu), Fe (rouge) et Al (jaune). Les carbonates de calcium apparaissent uniquement en jaune.

## 2) Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie ou abrégée *EDX* est une technique très utile qui peut être couplée avec l'imagerie BSE. Elle permet d'obtenir des analyses qualitative et semi-quantitative de phases ou de zones délimitées de l'échantillon. Les rayons X sont produits par l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Ces rayons sont caractéristiques des éléments constituant le matériel et peuvent servir à déterminer la composition élémentaire d'un minéral et de faire ressortir la distribution élémentaire d'une phase sous forme d'image.

En associant cette technique à la cartographie BSE, il a été possible de localiser les grains de carbonates de calcium sur la surface de l'échantillon. En effet, ces grains étant composés principalement de Ca, ils apparaissent donc uniquement jaunes sur la cartographie EDX (**Fig. 2-4b**).

## IV. Microsonde électronique (EPMA)

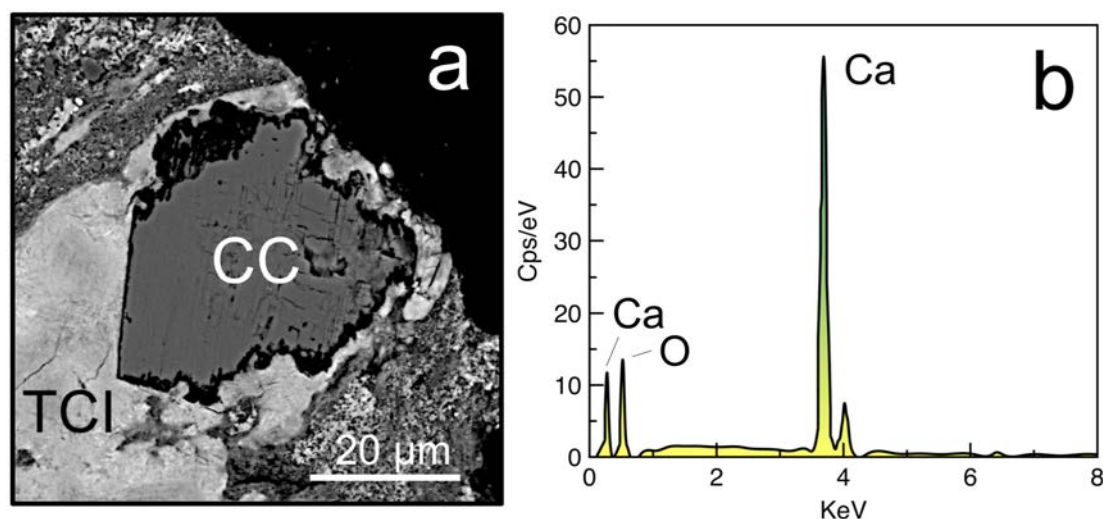
L'analyse chimique qualitative permet d'identifier les éléments chimiques présents dans les carbonates (**Fig. 2-5**), alors que l'analyse chimique quantitative permet de déterminer les concentrations de ces éléments (**Tableau 2-1**). La microsonde électronique (EPMA) employée pour réaliser les analyses chimiques des carbonates de calcium (et des associations tochilinite-cronstedtite les entourant (TCI), cf. chapitre 6) est une CAMECA SX-100 localisée au Service Commun de Microscopie Electronique et

**Tableau 2-1** – Standards utilisés pour les analyses EPMA

Elément	Standard
Na, Si	Albite
Mg	Dolomite
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K	Feldspath orthose
Ca	Calcite
S	Barite
Ti, Mn	Titane de manganèse
Fe	Hématite
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni	NiO

Microanalyses (SCMEM) de l'Université de Lorraine à Nancy (France). Le principe de fonctionnement de l'EPMA est très similaire à celui du MEB : l'échantillon est également bombardé par un faisceau primaire d'électrons. Cependant, à la différence du MEB, ce sont les photons X émis lors de la désexcitation des atomes ciblés qui vont être analysés. Les rayons X sont ensuite réfléchis sur 4 cristaux monochromateurs de distances réticulaires différentes afin de recouvrir l'ensemble des longueurs d'ondes et donc l'ensemble des éléments chimiques.

La calibration des spectres émissions X à partir de standards de minéraux naturels permet d'obtenir la concentration des différents éléments chimiques de manière quantitative. Ainsi, les carbonates de calcium et les TCI ont été analysés à partir de différents standards listés dans le **Tableau 2-1**, avec une tension d'accélération de 12kV et un courant de faisceau primaire de 12nA.

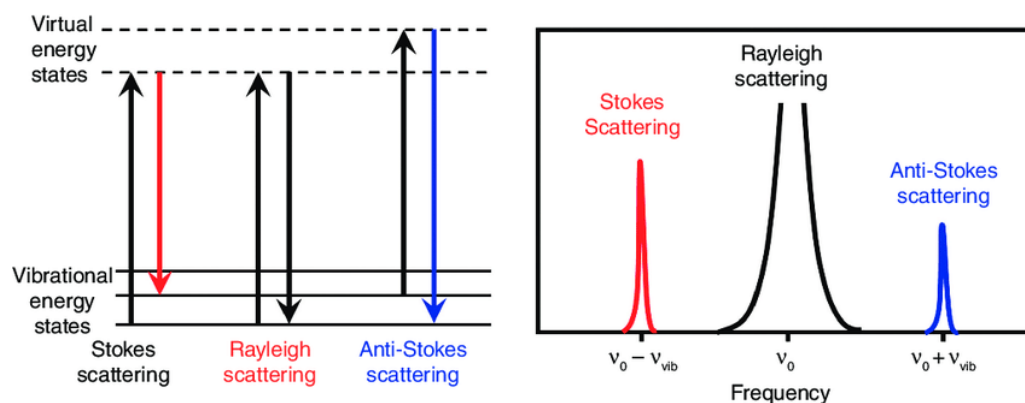


**Fig. 2-5** a) Image BSE d'un carbonate de calcium (CC) entouré de phyllosilicates (TCI), situé dans la matrice de la CM Paris. b) Spectre EDX caractéristique d'un carbonate de calcium obtenu par analyse chimique qualitative.

## V. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique permettant de caractériser une molécule et sa structure grâce à un faisceau laser de taille micrométrique, ciblé sur un échantillon. C'est une méthode de caractérisation très puissante qui peut être utilisée pour l'identification de minéraux et autres composés et qui a l'avantage d'être non-destructive. La Raman utilisé durant cette thèse est un microspectromètre Raman de type LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) situé au laboratoire GéoRessources de Nancy (France). Les longueurs d'excitation des lasers sont définies à 457nm (bleu) et 660nm (rouge) et sont générées à une puissance de 20mW. Les lasers sont concentrés sur l'échantillon grâce à un objectif x100 LWD IR de la marque Olympus. Le temps d'acquisition des spectres Raman était de 2 x 5s.

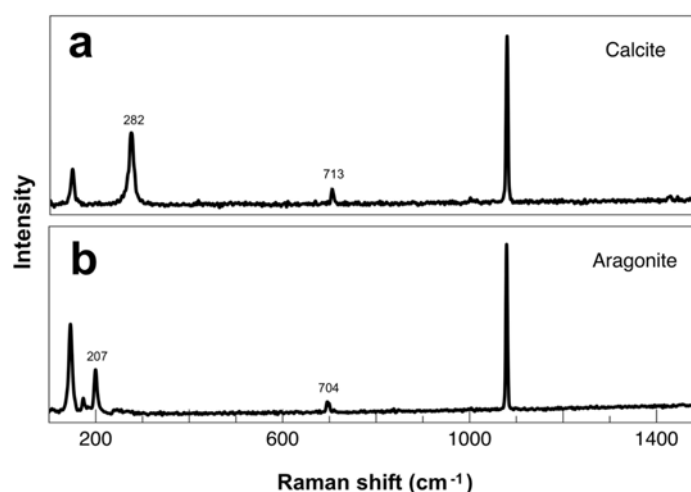
Cette technique est basée sur la diffusion Raman, qui correspond à la diffusion inélastique de la lumière par des molécules, résultant du couplage entre le champ électrique d'une radiation excitatrice monochromatique (i.e., un laser) et les variations



**Fig. 2-6** Représentation schématique du processus vibrationnel Raman (figure d'après Kim et al., 2017).

de polarisation de la molécule (i.e., des déformations du nuage électronique). Ce phénomène de diffusion correspond à la création d'un dipôle induit qui rayonne et qui est lié à la polarisabilité de la molécule (i.e., une déformation de son nuage électronique). Comme l'excitation de la molécule est provoquée par un laser monochromatique, celui-ci possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction entre le laser et la molécule, cette dernière est portée dans un état énergétique supérieur à courte durée de vie appelé *état virtuel*. Lors de la désexcitation de la molécule, deux cas peuvent être envisagés : la désexcitation se fait (i) soit à une fréquence différente de la fréquence d'excitation (diffusion inélastique de Stokes et anti-Stokes), soit (ii) à la même fréquence que celle de l'excitation (diffusion de Rayleigh élastique) (**Fig. 2-6**).

La position de la longueur d'onde et l'intensité de l'effet Raman sont exprimées par des pics sur le spectre Raman correspondant chacun à une vibration particulière de la liaison moléculaire (e.g., C=C). Ainsi, la spectroscopie Raman a été utilisée durant cette thèse pour distinguer les polymorphes des carbonates de calcium : l'aragonite et la calcite. La calcite possède des bandes spécifiques à 282 et 713  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig.**



**Fig. 2-7** Spectres Raman caractéristiques d'une calcite (a) et aragonite (b) de chondrites carbonées CM.

**2-7a**) alors que l'aragonite affiche des bandes à 207 et 704 $\text{cm}^{-1}$  (**Fig. 2-7b**).

## VI. Isotopie de l'hydrogène

Les mesures en roche totale des teneurs en eau ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) et du rapport D/H des échantillons ont été effectuées au laboratoire du CRPG à l'aide d'un Analyseur Élémentaire (EA) de type Eurovector connecté à un Spectromètre de Masse VG Isoprime à Rapport Isotopique (IRMS). Le principe d'un EA est de faire réagir un échantillon sur une colonne à chaud et sous flux continu. Les gaz ainsi produits sont ensuite séparés par une colonne chromatographique en sortie de colonne de réaction et transférés dans le spectromètre de masse à l'aide d'un capillaire. La colonne chromatographique permet de séparer l'analyte (i.e., le gaz recherché) des autres gaz que l'on ne souhaite pas analyser. L'analyse isotopique est faite en continu sur les gaz en sortie de chromatographie. L'abondance et la composition isotopique du gaz sont déterminées en intégrant le signal mesuré sur le temps (Lupker, 2011).

Afin d'éviter au maximum une possible contamination d'eau d'origine terrestre, les échantillons (chondrites carbonées) ont été préalablement déshydratés sous vide. Pour ce faire, les échantillons ont tout d'abord été réduits en poudre dans un mortier en agate avant d'être séparés en plusieurs aliquotes d'environ 2 mg chacun. Les échantillons ont ensuite été chargés dans des capsules en platine et placés dans un cylindre de dégazage sous vide à  $120^\circ\text{C}$  pendant 48h (Fig. 2-8 ; Lupker et al., 2012). Bien qu'il n'existe pas de consensus dans la littérature à propos des températures et durées de pompage nécessaires pour extraire l'eau terrestre des échantillons, il semblerait qu'un chauffage préalable entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$  soit suffisant pour éviter la contamination par de l'eau terrestre (Kerridge 1985; Baker et al., 2002; Garenne et al., 2014). Après déshydratation et remise à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), le cylindre de dégazage



**Fig. 2-8** – Photographie du système de dégazage sous vide utilisé pour la déshydratation des échantillons.



a été ouvert dans une boîte à gants sous argon pour éviter tout contact entre les météorites et l’atmosphère (Lupker et al., 2012; Gaudin et al., 2015). Les échantillons ont ensuite été chargés dans un passeur automatique étanche, connecté à l’EA, et mis en pompage pendant 20 min. Une fois le vide effectué, le passeur est rempli d’hélium et ouvert sur la colonne.

Les échantillons tombent alors les uns après les autres dans la colonne de réduction afin de convertir les OH en H<sub>2</sub>. Cette colonne est composée d’un tube de carbone (rempli de copeaux de carbone vitreux) qui est lui-même placé à l’intérieur d’un tube en alumine. Cet ensemble est ensuite chauffé à 1450°C grâce à un four tubulaire vertical. Un flux d’hélium parcourt en continu la colonne jouant le rôle de gaz vecteur. En contact avec le carbone, les échantillons sont déshydroxylés (i.e., les groupements OH sont extraits des phyllosilicates) et l’eau ainsi libérée est réduite. Les gaz produits (e.g., H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>) sont ensuite séparés sur la colonne chromatographique à une température de 60°C. Après cette séparation, les gaz sont transférés à la source du spectromètre de masse pour l’analyse du rapport D/H sous la forme HH et HD, en flux continu. En intégrant le signal obtenu, il est possible de déterminer l’abondance relative de H<sub>2</sub> et le rapport isotopique D/H des échantillons. Pour normaliser ces mesures et s’affranchir du fractionnement instrumental, des standards ont été analysés à multiples reprises au cours de chaque séance d’analyse.

Lors de mes mesures isotopiques en hydrogène des chondrites carbonées CM Paris, Maribo et LON 94101, trois standards internes issus des travaux de Lupker et al. (2011) ont été utilisés : SO 188 (un sédiment marin de la Baie du Bengal), Mica-Mg (une phlogopite) et MuscD65 (une muscovite). Leurs teneurs en eau, compositions isotopiques en hydrogène ainsi que leurs reproductibilités sont résumées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 2-2**) :

**Tableau 2-2** – Teneurs en eau (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>), compositions isotopiques en hydrogène (D/H) et reproductibilités des standards (SE) analysés durant cette thèse.

#	N	[H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ] (wt%)	2SE	D/H (x 10 <sup>-6</sup> )	2SE
SO 188	22	4.40	0.04	142.7	0.1
Mica-Mg	22	2.61	0.03	143.8	0.1
MuscD65	21	4.27	0.04	142.6	0.1

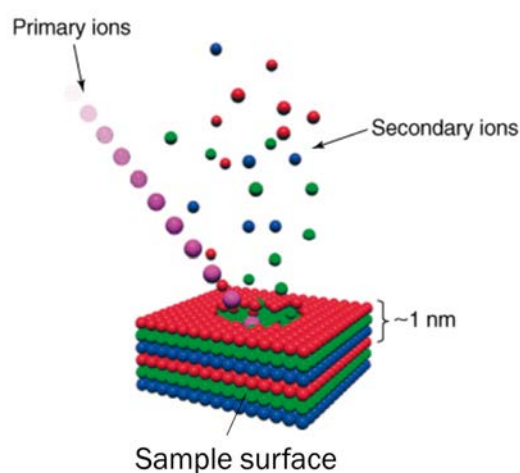
N = nombre de mesures

## VII. La sonde ionique CAMECA IMS 1280

Une grande partie de cette thèse a été consacrée à l'analyse isotopique en oxygène et en carbone des carbonates de calcium par sonde ionique (SIMS). A ce titre, cette technique sera développée de façon détaillée dans ce chapitre.

### 1) Principe de fonctionnement

De façon très générale, la sonde ionique est un instrument analytique conçu pour analyser à l'échelle microscopique les compositions isotopiques et les concentrations d'éléments chimiques, même de faible teneur. Le principe de fonctionnement d'une sonde ionique est de bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires. La zone de l'échantillon pulvérisée, sous l'effet de l'impact, émet une partie de ses éléments la constituant sous forme d'ions secondaires (**Fig. 2-9**). Ces derniers sont ensuite accélérés par un champ électrique, focalisés par un jeu de lentilles électrostatiques, séparés en fonction de leur énergie, leur charge et leur masse avant d'être quantifiés. Pratiquement tous les éléments chimiques peuvent être mesurés avec une limite de détection pouvant atteindre quelques ppm à ppb.



**Fig. 2-9** Schéma du processus d'ionisation de l'échantillon lors d'un bombardement par un faisceau d'ions primaires (figure modifiée, source : [www.simsworkshop.org](http://www.simsworkshop.org)).

### 2) Instrumentation

La sonde ionique peut être séparée en 4 parties bien distinctes : (i) le sas ("airlock") permettant l'introduction de l'échantillon dans la machine, (ii) la colonne primaire comprenant les sources des ions primaires et les composants nécessaires à la focalisation du faisceau primaire, (iii) la colonne secondaire comprenant le spectromètre de masse et (iv) un bloc de détection qui va permettre de compter et visualiser les ions (**Fig. 2-10**).



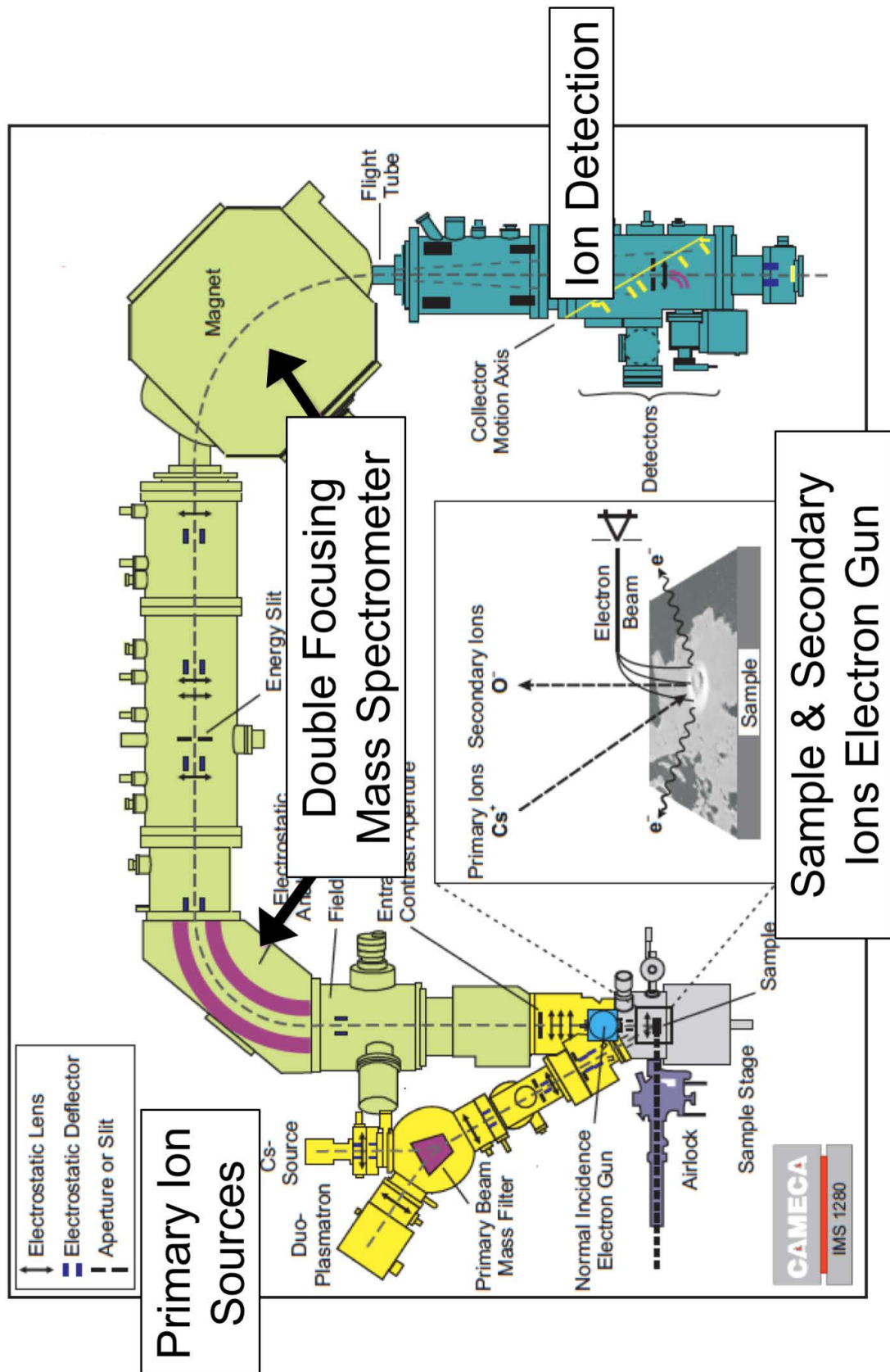


Fig. 2-10 Schéma des différentes parties de la sonde ionique CAMECA ims 1280.

## 2.1) La colonne primaire &amp; canon à électrons

## 2.1.1) La source d'ions primaires

Il existe deux grands types de sources permettant la génération d'ions primaires, chacune adaptée au potentiel d'ionisation de l'élément que l'on souhaite analyser : (i) la source duoplasmatron (principalement pour former des ions  $O^-$ , primaires négatifs) et (ii) la source à Césium (ions  $Cs^+$ , primaires positifs).

## Le duoplasmatron

La source duoplasmatron, inventée par Von Ardenne (1956) permet l'émission d'ions, le plus souvent négatifs  $O^-$ , grâce à la formation d'un plasma formé suite à une fuite de gaz et confiné dans une cathode en nickel creuse. Les ions de plasma  $O^-$  traversent ensuite une anode percée avant d'être accéléré dans la colonne primaire. L'utilisation de la source duoplasmatron permet d'analyser des ions secondaires positifs, comme par exemple  $Mg^+$ ,  $Ca^+$  et  $Pb^+$  (Fig. 2-11).

H																		He																											
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Primary  $O^-/Sec(+)$   
 Primary  $Cs^+/Sec(-)$

Fig. 2-11 Tableau périodique des éléments montrant les ions secondaires mesurables selon la source utilisée (figure modifiée source : [www.eaglabs.com](http://www.eaglabs.com)).

## La source Césium

La source Césium permet la production d'ions  $Cs^+$  à partir du chauffage d'un réservoir de carbonate de césium ( $Cs_2CO_3$ ). De la vapeur de césium est ainsi produite et ionisée sur la surface d'une plaque de tungstène chauffée à une température de  $1100^\circ C$  (Storms et al., 1977). Les ions  $Cs^+$  sont ensuite extraits et accélérés dans la colonne primaire via un champ électrique appliqué entre la plaque et la lentille d'extraction. L'utilisation des ions  $Cs^+$  va permettre la mesure d'ions secondaires chargés

négativement, tels que O<sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, S<sup>-</sup> et Si<sup>-</sup> (**Fig. 2-11**). Cette source est donc parfaitement adaptée à la mesure des isotopes de l'oxygène et du carbone des carbonates.

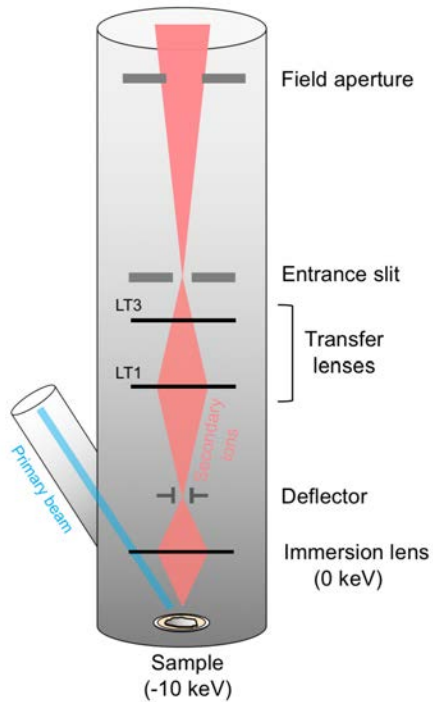
### 2.1.2) Le canon à électrons

Le bombardement et l'implantation d'ions Cs<sup>+</sup> va créer un effet de charge positive à la surface de l'échantillon engendrant ainsi une perturbation des ions secondaires et qui empêche leur bonne transmission dans la colonne secondaire. Afin de contourner ce problème, la SIMS est équipée d'un canon à électrons à incidence normale (NEG) qui permet de générer un nuage électronique au-dessus de la surface de l'échantillon pour compenser l'effet de charge. Ce nuage va permettre l'auto-compensation des charges lorsque celles-ci apparaissent.

## 2.2) *La colonne secondaire*

Les ions secondaires émis à la surface de l'échantillon possèdent une large gamme de valeurs d'énergies cinétiques (1eV-1keV) et de distribution angulaire. Cependant, le spectromètre de masse de la sonde ionique n'est pas adapté pour analyser des ions aussi dispersés en énergies et en trajectoires. C'est pourquoi, il est nécessaire de modifier le flux d'ions secondaires en réduisant leur différence d'énergie et en éliminant les trajectoires extrêmes avant leur entrée dans le spectromètre de masse. Cette modification se fait à l'aide de l'optique de transfert.

## 2.2.1) L'optique de transfert

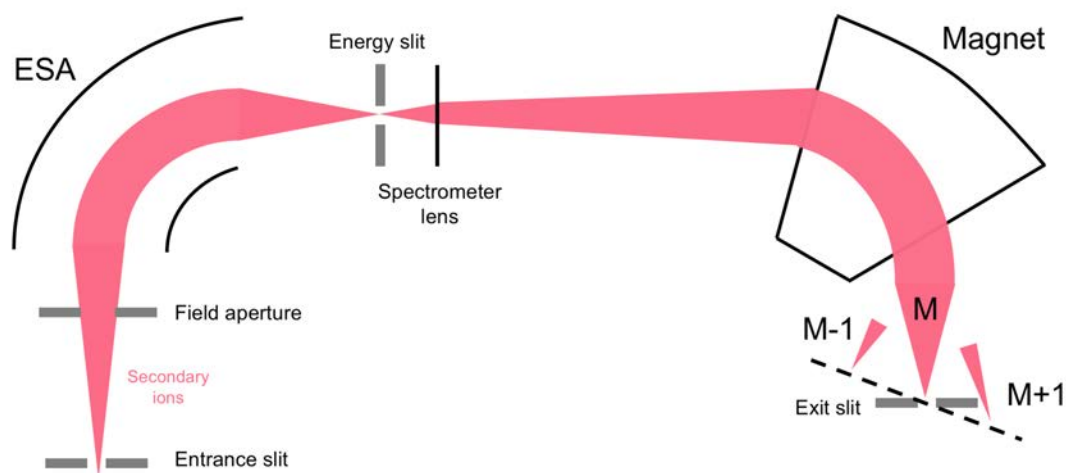


**Fig. 2-12** Représentation schématique de l'optique de transfert de la sonde ionique.

Le but de l'optique de transfert est de faire passer un maximum d'ions secondaires dans la fente d'entrée du spectromètre de masse. Pour ce faire, l'échantillon est tout d'abord soumis à une forte tension (-10 keV). Ensuite, les ions secondaires sont accélérés vers une lentille à immersion à 0 keV (permettant un delta de 10keV avec l'échantillon et l'accélération des ions secondaires) afin d'être focalisés sur la fente d'entrée du spectromètre de masse via 2 lentilles de transfert (LT1 et LT3) (**Fig. 2-12**). Les diaphragmes placés dans l'optique de transfert (diaphragme de contraste et diaphragme de champ) éliminent physiquement les ions présentant des trajectoires extrêmes. Le diaphragme de contraste permet également d'améliorer la résolution spatiale de l'image ionique de la surface alors que le diaphragme de champ permet de transmettre uniquement les ions secondaires provenant d'une aire définie de la surface de l'échantillon.

## 2.2.2) Le spectromètre de masse

Le principe d'un spectromètre de masse est de trier les ions selon leur énergie et selon leur rapport masse/charge ( $m/q$ ) grâce à un secteur électrostatique et magnétique, respectivement (**Fig. 2-13**). Ce double système de tri permet d'atteindre des résolutions de masse (*Mass Resolving Power* ou MRP) de l'ordre de  $\sim 20\,000$  sur la SIMS 1270 E7 (voir §VI.1.3.5).



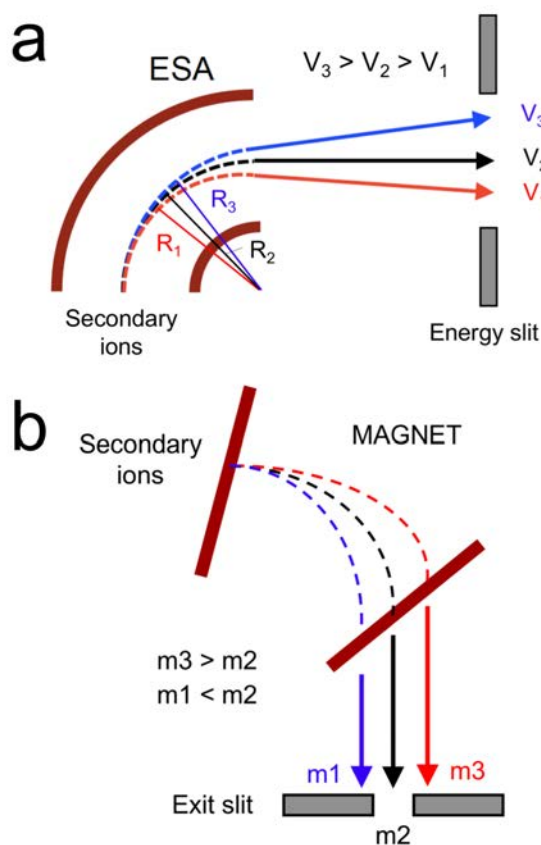
**Fig. 2-13** Représentation schématique du spectromètre de masse de la sonde ionique (d'après Rollion-Bard, 2001).

### Le secteur électrostatique

Le secteur électrostatique (*Electrostatic Analyser* ou ESA) est composé de deux plaques de mêmes rayons de courbure entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel (**Fig. 2-14a**). Le mouvement des ions dans ce secteur est fonction de leur énergie. La relation qui lie le rayon de la trajectoire circulaire de l'ion accéléré ( $R$ ) à son énergie cinétique initiale ( $V$ ) dans un champ électrostatique ( $E$ ) est donnée par :

$$R = \frac{2V}{E} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Ainsi, les ions de même énergie initiale seront focalisés au même endroit alors que les ions d'énergies différentes auront des rayons de courbures différents.



**Fig. 2-14** Représentation schématique de la trajectoire des ions secondaires accélérés dans le secteur (a) électrostatique et (b) magnétique ((a) : figure modifiée source : [www.geoscience.wisc.edu](http://www.geoscience.wisc.edu)).

### Le secteur magnétique

Le secteur magnétique est constitué d'une bobine dans laquelle circule un champ magnétique (B) qui applique une force constante et perpendiculaire à la trajectoire des ions accélérés (**Fig. 2-14b**). Dans un champ magnétique, le rayon moyen de la trajectoire circulaire des ions (R) dépend de sa charge (q), sa masse (m) et son énergie initiale (V) suivant l'équation :

$$R = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Ainsi, seuls les ions ayant un rapport m/q équivalent seront focalisés au même endroit à la fente de sortie (à B et V constant).

### La fente d'énergie

La fente d'énergie permet d'éviter la plupart des interférences causées par l'incorporation d'ions moléculaires pouvant être formés lors d'interactions entre les ions primaires et des éléments de la matrice de l'échantillon. Du fait de la différence d'énergie entre les ions moléculaires et atomiques, il est possible de supprimer une grande partie de ces molécules en *fermant* la fente en énergie, c'est-à-dire en la plaçant de telle façon que les ions de plus forte énergie initiale seront sélectionnés préférentiellement. Toutefois, cette technique ne permet pas de s'affranchir de l'interférence des hydrures (e.g., le  $^{16}\text{OH}^-$ ), car ces derniers possèdent des distributions en énergie trop proches de celles des ions atomiques ([Hinton, 1995](#)).

### 2.3) La détection des ions

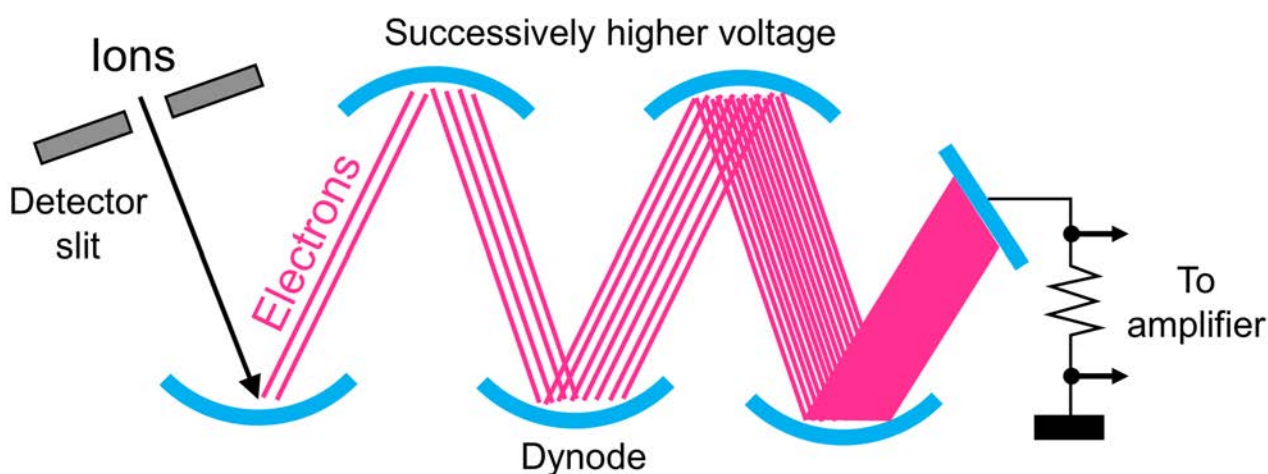
Situé derrière la fente de sortie, un secteur électrostatique permet d'envoyer les ions soit sur un écran fluorescent (visualisation au choix d'un plan image ou d'un plan cross-over) soit sur un des systèmes de comptage des ions. Selon l'intensité des ions secondaires, deux types de système de comptage sont utilisés : le multiplicateur d'électrons et la cage de Faraday.

## 2.3.1) Le multiplicateur d'électrons (EM)

Lorsque l'intensité des ions secondaires est faible (i.e.,  $< 1 \times 10^6$  Cps), on utilise un multiplicateur d'électrons (EM) comme système de comptage. Le principe de l'EM est de convertir chaque impact d'ions secondaires en une cascade d'électrons de façon à obtenir un courant mesurable (**Fig. 2-15**). Le taux de conversion des ions en électrons varie d'un élément à l'autre et entre isotopes d'un même élément (Rollion-Bard, 2001 et ses références associées). Lorsque les taux de comptage sont trop élevés, l'EM se dégrade rapidement et une importante dérive est observée lors de la session de mesure. D'autre part, les EM montrent un temps de latence minimum entre deux impulsions, appelé temps mort ( $\tau$ ), au cours duquel aucun signal électrique ne peut être émis, même lors d'un impact d'ion secondaire. Il est donc indispensable de faire une correction des pertes de comptage dues au temps mort :

$$I_{vraie} = I_{mesurée} \times (1 - \tau) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Cependant, l'intensité des ions secondaires mesurée sur nos échantillons était souvent trop élevée pour utiliser un système de comptage comme l'EM. Par exemple, le taux de comptage typique du  $^{17}\text{O}$  (isotopes de l'oxygène dont l'intensité la plus faible) sur un standard de calcite (MEX) était de  $1.2 \times 10^6$  pour un courant primaire de 5nA. Nous avons donc opté pour la cage de Faraday comme système de comptage lors de nos mesures.



**Fig. 2-15** Représentation schématique d'un multiplicateur d'électrons.



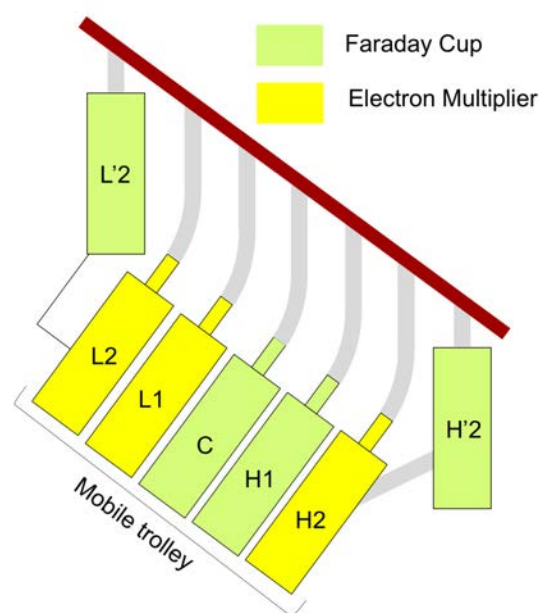
### 2.3.2) La cage de Faraday (FC)

Lorsque l'intensité des ions secondaires est suffisamment élevée pour être mesurée directement, on utilise une cage de Faraday (FC). A la différence de l'EM, la FC convertit directement chaque impact d'ions secondaires en électrons pour un rendement de  $\sim 1$  (ce rendement varie très peu au cours du temps). Toutefois, l'utilisation d'une cage de Faraday implique des bruits de fond relativement élevés, de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  Cps.

### 2.3.3) Les modes de collection

La sonde ionique offre le choix entre deux modes de détection : soit de manière séquentielle (monocollection) soit simultanée (multicollection). Le système de monocollection permet de compter les ions sur un seul détecteur fixe à la fois. Il est constitué de deux FC (FC1 et FC2) et d'un EM (axial), qui peuvent être choisis en fonction de la dynamique désirée. La différence entre ces deux cages est que FC1 est principalement utilisée pour les réglages (équipée d'une résistance de  $10^{10}\Omega$ ) alors que FC2 est utilisée pour des mesures précises d'isotopes (équipée d'une résistance de  $10^{11}\Omega$ ).

Le système de multicollection offre la possibilité de mesurer des ions de masses différentes mais proches de façon simultanée. Le principe est de régler l'aimant à la valeur moyenne des masses des éléments que l'on souhaite mesurer et de déplacer ensuite les détecteurs mobiles en face de chacune des masses. La multicollection est constituée d'un rail comportant 7 détecteurs mobiles : 2 FC (L'2 et H'2) couplés à 2 EM (L2 et H2, respectivement), 2 autres détecteurs FC (C et H1) et 1 EM (L1) (**Fig. 2-16**). Ainsi, il est possible de mesurer simultanément des éléments de masse voisins, comme cela est nécessaire pour les isotopes du carbone ou de l'oxygène. Pour l'analyse isotopique des carbonates, les isotopes du carbone ont été mesurés en multicollection sur les cages de



**Fig. 2-16** Représentation schématique de la configuration du système de multicollection composé de 7 détecteurs : 2 fixes (L'2 et H'2) et 5 mobiles (L2, L1, C, H1 et H2).

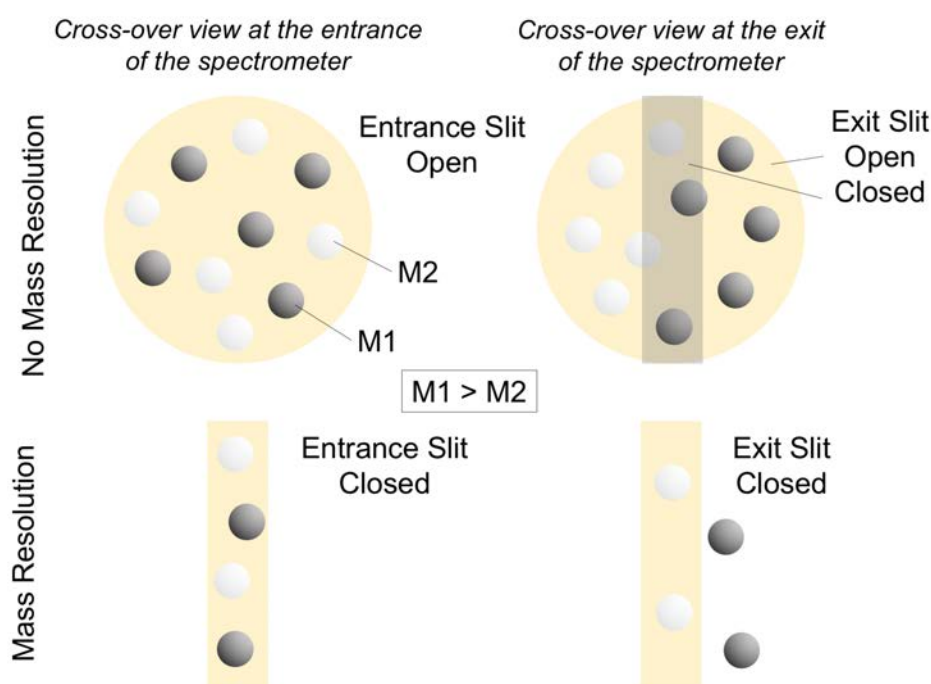
Faraday C et H1 pour le  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement. Pour l'oxygène, il a été utilisé à la fois une cage de Faraday du mode monocollection pour le  $^{17}\text{O}$  (FC2) et les cages de Faraday L'2 et H1 du mode multicollection pour le  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , respectivement.

### 2.3.4) La résolution de masse (MRP)

La résolution de masse (MRP) est la quantification de la faculté d'un spectromètre de masse à séparer deux ions de masse proche. La résolution de masse est donnée par la relation :

$$M = \frac{M}{\Delta M} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Avec  $M$  la masse et  $\Delta M$  la largeur du pic à 10% de sa hauteur (par convention). Pour séparer deux pics de masses proches, il faut que la résolution de masse soit plus grande que la différence de masses entre les deux pics. Par exemple, pour séparer le pic d'hydrure ( $^{16}\text{OH}^-$ ) du pic du  $^{17}\text{O}$ , la MRP doit être supérieure à  $\sim 5000$ . L'obtention d'une haute résolution de masse est atteinte grâce (i) au couplage des secteurs électrostatique et magnétique et (ii) à la diminution de la fente en énergie, d'entrée et de sortie (**Fig. 2-17**).



**Fig. 2-17** Représentation schématique du principe de la résolution de masse (figure modifiée d'après [Chaussidon, 1998](#); [Rollion-Bard, 2001](#); [Villeneuve, 2010](#))

## 2.4) L'analyse des rapports isotopiques

### 2.4.1) Le fractionnement instrumental

Pour un élément donné, les isotopes légers sont émis préférentiellement par rapport aux isotopes lourds. Il en résulte que les rapports isotopiques mesurés ne donnent pas directement les véritables rapports de l'échantillon. C'est pourquoi, il existe un fractionnement instrumental de masse (IMF) correspondant à la différence entre le rapport isotopique mesuré ( $\delta_{\text{mesuré}}$ ) et le rapport réel ( $\delta_{\text{réel}}$ ) :

$$IMF = \delta_{\text{mesuré}} - \delta_{\text{réel}} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

La valeur de l'IMF est déterminée à l'aide de standards dont le fractionnement réel est connu. Etant donné que la valeur de l'IMF peut être influencée par de nombreux paramètres de réglages (Rollion-Bard, 2001), il est important que la mesure des rapports isotopiques du standard s'effectue dans les mêmes conditions analytiques que celles de l'échantillon.

De plus, l'IMF varie également en fonction de la matrice de l'échantillon. Ce fractionnement est appelé *effet de matrice*. Ainsi, il est nécessaire que les matrices du standard et de l'échantillon soient les mêmes. Dans le cas des carbonates de calcium, les standards utilisés sont des calcites (**Tableau 2-3**).

L'IMF peut aussi être influé par un changement de composition chimique au sein même d'une matrice. Par exemple, la présence de Mg dans la matrice d'une calcite peut influencer de façon significative l'IMF des isotopes de l'oxygène (e.g., le  $\delta^{18}\text{O}$  diminue de 0.3‰ par wt% de MgO, Rollion-Bard and Marin-Carbone, 2011). Il est donc primordial d'utiliser un standard de composition chimique similaire à celle de l'échantillon. Cependant, les compositions chimiques des carbonates de calcium des chondrites CM sont très pauvres en éléments mineurs, tels que le Mg, Fe ou Mn. Les IMF des échantillons ont donc été déterminés à partir de standards de calcite quasiment « pure » (**Table 2-3**).

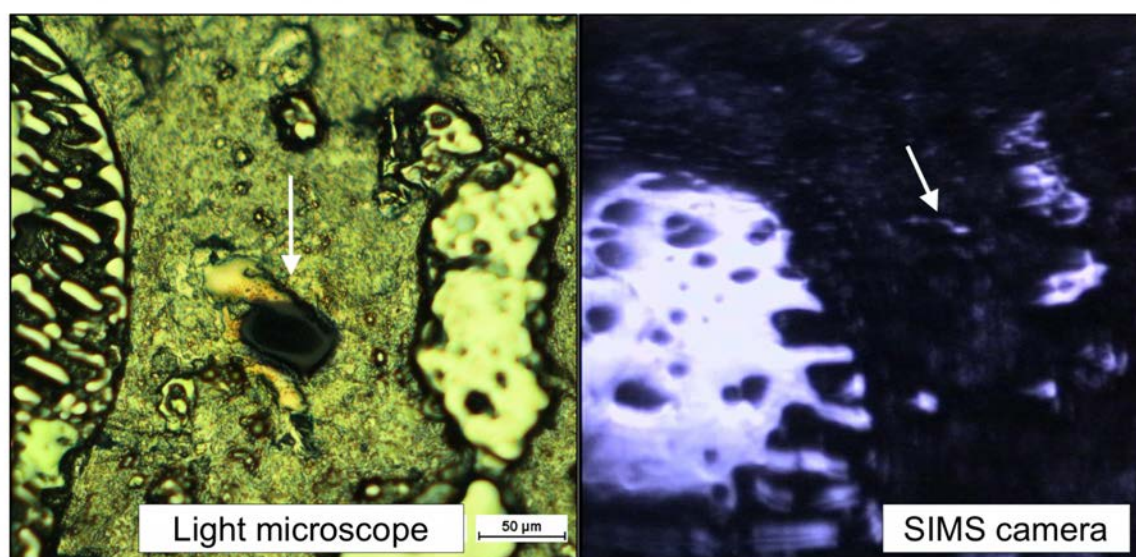
**Tableau 2-3** - Composition chimique moyenne des standards et des échantillons analysés par sonde ionique durant cette thèse.

#		CaO (wt%)	MgO (wt%)	FeO (wt%)	K <sub>2</sub> O (wt%)
MEX	Calcite	55.6	0.03	-	-
Carb*	Calcite	55	0.4	-	-
CM Paris	Ca-Carb. T1a	54.1 (0.9)	0.2 (0.1)	0.9 (0.3)	0.3 (0.1)
CM Paris	Ca-Carb. T0	54.3 (1.9)	-	0.7 (0.2)	0.5 (0.6)
CM Boriskino	Ca-Carb.	53.7 (2.4)	0.7 (0.5)	1 (1)	-

\*Valeurs provenant de [Rollion-Bard et al. \(2007\)](#)

### 2.5) La caméra CCD

Pour se repérer à la surface de l'échantillon et identifier les zones que l'on souhaite analyser, la sonde ionique est équipée d'une caméra à capteur CCD (i.e., Charge Coupled Device, dispositif à transfert de charges) à lumière bleue située au-dessus de la chambre de l'échantillon. La caméra capte la lumière réfléchie depuis la surface de l'échantillon grâce à un système de prisme et miroir permettant de focaliser et réfléchir la lumière jusqu'à la caméra. La résolution de la caméra est imposée par la longueur d'onde de la lumière et l'angle d'incidence des rayons réfléchis entre la surface de l'échantillon et le prisme. Ainsi, avec une lumière bleue de longueur d'onde  $\lambda = \sim 450\text{nm}$ , la résolution de la caméra est théoriquement de  $\sim 3\mu\text{m}$ .



**Fig. 2-18** Photographies en lumière réfléchie de la surface d'une section polie de la CM NWA 10827 montrant le contraste de résolution entre la caméra du microscope optique (à gauche) et celle de la sonde ionique (à droite). La flèche blanche indique la position du carbonate mesuré sur les deux images.

Malgré cette résolution, le repérage des grains de carbonates dans les chondrites reste difficile en raison de la très petite taille des carbonates (souvent  $< 50 \mu\text{m}$ ). De plus, comme les chondrites CM sont composées majoritairement d'une matrice à grains fins, une grande partie de la surface de l'échantillon apparaît très sombre avec de nombreux trous et fractures où il est souvent difficile de se repérer. C'est pourquoi, il est préférable d'avoir repéré au préalable les grains à analyser au microscope optique. La **Fig. 2-18** ci-dessus illustre la différence de résolution entre la caméra du microscope optique et celle de la sonde ionique.

### 3) Mesures des isotopes de l'oxygène et du carbone sur carbonates dans les chondrites CM

Au cours de cette thèse, les isotopes de l'oxygène et du carbone ont été mesurés sur des carbonates de calcium dans différents échantillons de chondrites CM. Afin de calculer leur valeurs d'IMF, j'ai utilisé des standards (i) de calcites : MEX et Carb et (ii) de matrices différentes permettant de calibrer la droite de fractionnement terrestre (TFL) (**Tableau 2-4**). Les conditions analytiques et les standards utilisés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

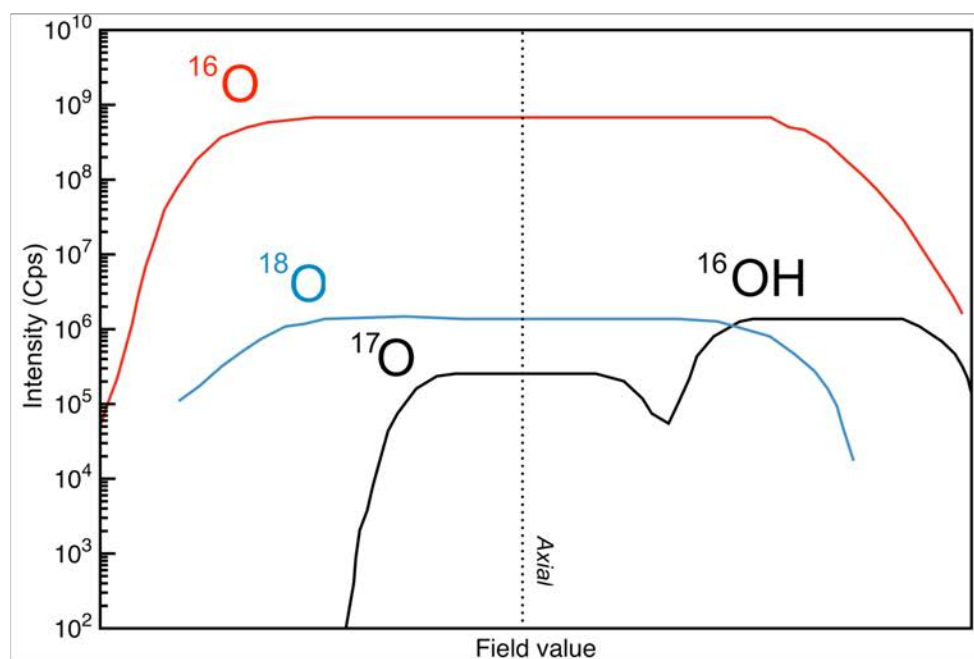
**Tableau 2-4** - Conditions analytiques pour les mesures isotopiques de l'oxygène et du carbone.

	Oxygène	Carbone
Isotopes analysés	$^{16}\text{O} - ^{17}\text{O} - ^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$
Faisceau primaire	$\text{Cs}^+$	$\text{Cs}^+$
Intensité primaire	$\sim 5\text{nA}$	$\sim 5\text{nA}$
Interférences	$^{16}\text{OH}^-$	$^{12}\text{CH}^-$
MRP	$\sim 7000$ pour $^{17}\text{O}$ $2500$ (slit 1 pour $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ )	$\sim 5000$ (slit 2)
Taille du faisceau	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$
Fente d'entrée	$80\mu\text{m}$	$70\mu\text{m}$
Fente de sortie	$170\mu\text{m}$	$170\mu\text{m}$
Cycles	30	40
Standards	MEX ( $\delta^{18}\text{O} = 23.6\text{‰}$ ) BRES ( $\delta^{18}\text{O} = 9.6\text{‰}$ ) SCF ( $\delta^{18}\text{O} = 5.5\text{‰}$ )	MEX ( $\delta^{13}\text{C} = -6.4\text{‰}$ ) Carb ( $\delta^{13}\text{C} = -5.4\text{‰}$ )

## 3.1) Mesures isotopiques d'oxygène

## 3.1.1) Le centrage des pics

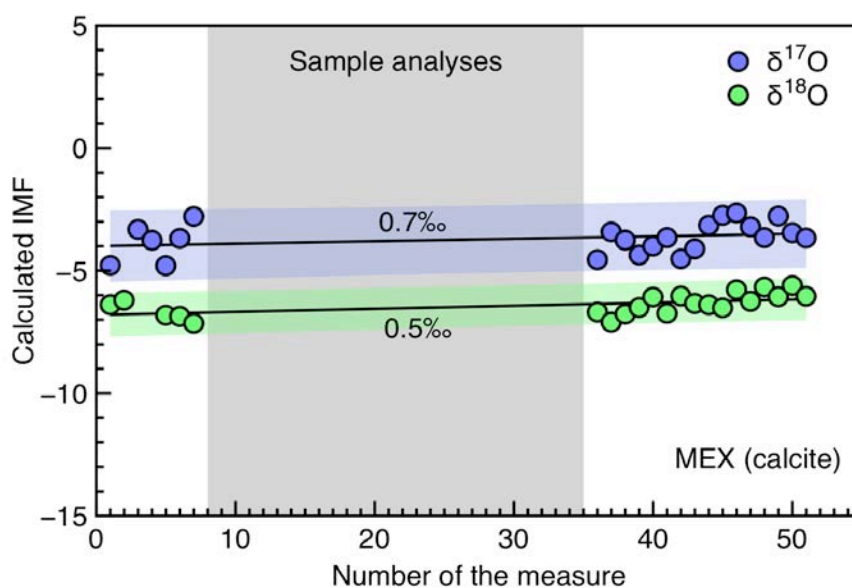
Les spectres de masse du  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  ont été obtenus avec une MRP  $\approx 2500$  en multicollecion réglée en *slit* 1 (sur L'2 et H1, respectivement) alors que le pic du  $^{17}\text{O}$  est mesurée avec une MRP  $\approx 7000$  et est mesuré sur une FC axiale (FC2). En effet, à cause de l'interférence du pic de l'hydrure ( $^{16}\text{OH}$ ) sur le  $^{17}\text{O}$ , très présent dans les phases hydratées de nos échantillons (e.g., les phyllosilicates), il est nécessaire de travailler avec une MRP supérieure à  $\sim 5000$  afin de bien séparer ces deux spectres de masse (**Fig. 2-19**). Une autre façon de limiter la contribution du pic d'hydrure est de diminuer au maximum la pression de la chambre à échantillon via l'ajout d'azote liquide régulier ( $P < 5 \times 10^{-9}$  torr).



**Fig. 2-19** Diagramme montrant la forme des pics des trois isotopes de l'oxygène et la séparation du pic du  $^{17}\text{O}$  avec celui de l'hydrure  $^{16}\text{OH}$  pour une résolution de masse de 7000.

## 3.1.2) La reproductibilité des standards (oxygène)

Pour les isotopes de l'oxygène, c'est le standard de calcite MEX qui a été principalement utilisé pour la correction de l'IMF des échantillons. En effet, ce standard affiche un écart-type de  $\sim 0.5\text{‰}$  en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\sim 0.7\text{‰}$  en  $\delta^{17}\text{O}$  ( $n = 23$ ) sur l'ensemble d'une session de mesures (**Fig. 2-20**). L'estimation de l'incertitude totale associée à la mesure des échantillons a été calculée par la somme quadratique des erreurs internes et externes associées.

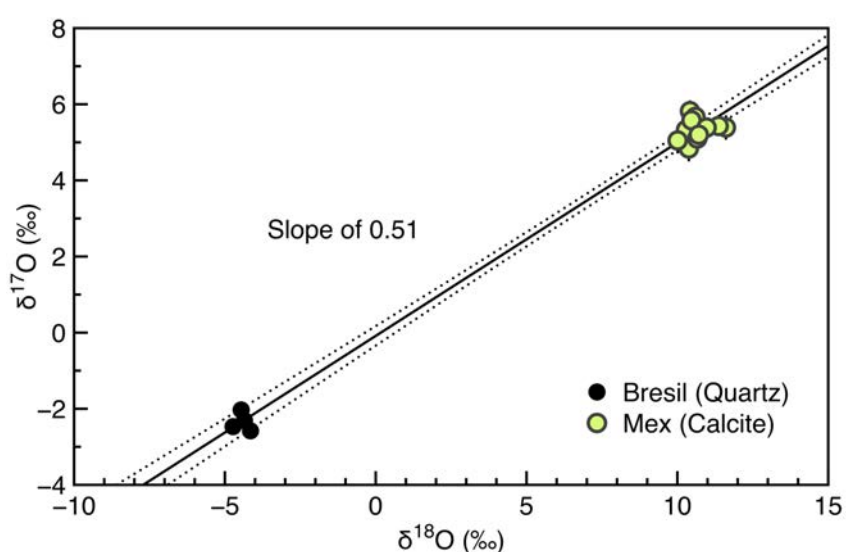


**Fig. 2-20** Reproductibilité des valeurs de l'IMF pour le  $\delta^{18}\text{O}$  (en vert) et le  $\delta^{17}\text{O}$  (en bleu) pour le standard MEX au cours d'une session de mesure en isotopie de l'oxygène.



## 3.1.3) La droite de fractionnement terrestre

Avant de démarrer la session de mesure des échantillons, il faut s'assurer que nos standards s'alignent sur une droite de pente  $\sim 0.52$ , correspondant à la droite de fractionnement terrestre (TFL). C'est pourquoi, en plus des standards de calcite, d'autres standards de matrices différentes ont été mesurés (e.g., BRES). La différence de composition isotopique entre les standards nous permet d'étirer la droite de corrélation linéaire reliant ces derniers et de déterminer plus précisément la pente de la TFL (**Fig. 2-21**).



**Fig. 2-21** Diagrammes des trois isotopes de l'oxygène montrant les compositions isotopiques des standards terrestres mesurées pour calibrer la TFL.

## 3.2) Mesures isotopiques du carbone

## 3.2.1) La métallisation à l'or

Contrairement aux isotopes de l'oxygène, il n'est pas possible de recouvrir la surface de nos échantillons avec une métallisation au C pour analyser les isotopes du carbone. C'est pourquoi, les échantillons doivent être recouverts d'un autre élément conducteur que le C, comme par exemple l'or (Au). Comme les échantillons ont été préalablement recouverts de C suite aux analyses isotopiques en oxygène, il est indispensable d'enlever la couche de C préexistante avant d'effectuer une métallisation à l'or. Ainsi, les surfaces des échantillons ont été polies à l'oxyde de Cérium liquide (CeO)

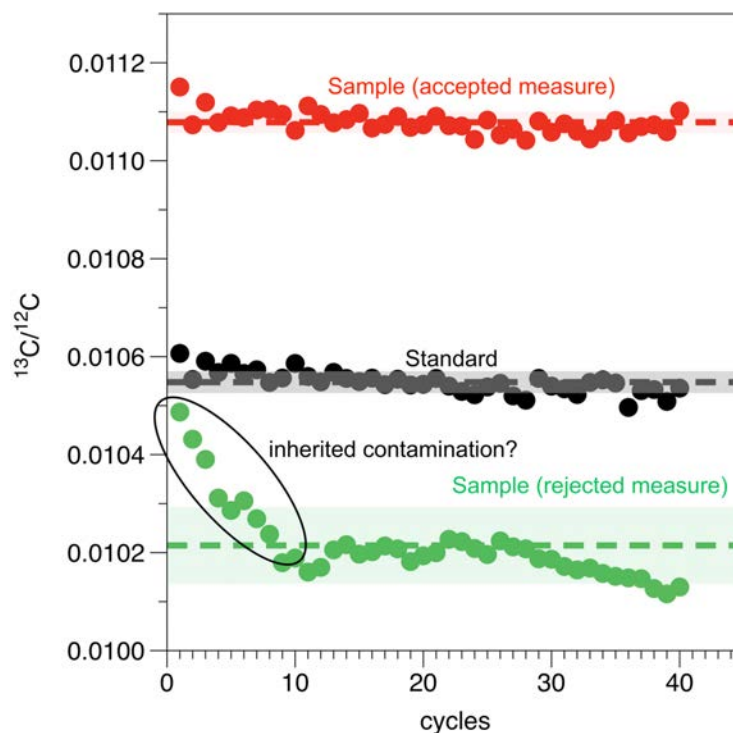
sur quelques microns et ultrasonnés dans de l'éthanol pendant 5min (Hanon et al., 1998). Ensuite les échantillons ont été recouverts d'une couche d'Or d'environ ~20nm d'épaisseur.

Pour éviter au maximum la contamination au C résiduel résultant de la précédente métallisation (pouvant être piégé dans des trous et fractures), une pré-pulvérisation d'ions primaires d'un balayage de 20 x 20µm a été appliquée systématiquement pendant 120s avant analyse. De plus, les analyses suspectées d'être contaminées par la métallisation

ont été contrôlées via l'évolution de leurs rapports isotopiques au cours des 40 cycles de mesures (**Fig. 2-22**). Par exemple, une analyse contaminée par du C résiduel présentera de larges variations de son rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , notamment lors des premiers cycles de mesures, alors qu'une mesure sans contamination affichera des rapports homogènes tout au long des cycles (**Fig. 2-22**).

### 3.2.2) La reproductibilité des standards (carbone)

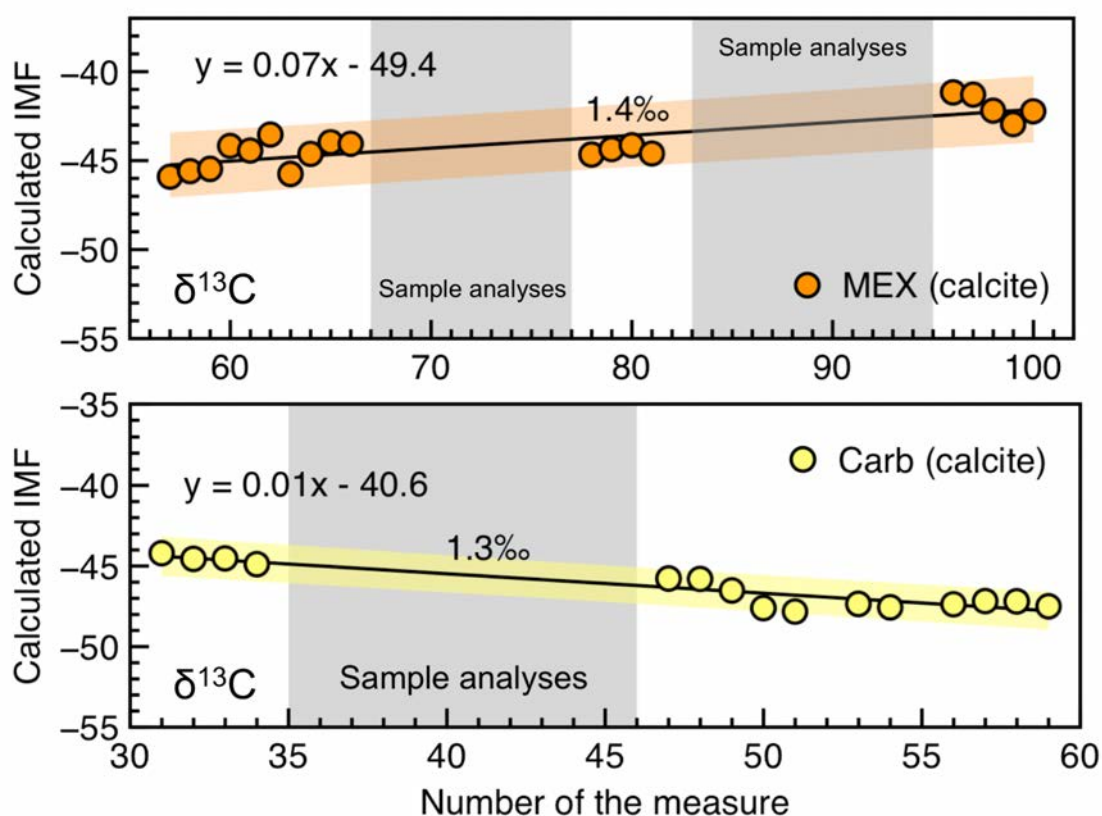
Pour l'analyse des isotopes du carbone, deux standards de calcite ont été utilisés selon les sessions de mesures : (i) MEX qui possède un écart-type de ~1.4‰ en  $\delta^{13}\text{C}$  ( $1\sigma$ ,  $n = 21$ ) et (ii) Carb qui affiche un écart-type de ~1.3‰ en  $\delta^{13}\text{C}$  ( $n = 15$ ) sur l'ensemble d'une session de mesures (**Fig. 2-23**). L'estimation de l'incertitude totale associée à la mesure des échantillons a été calculée de la même manière que pour l'oxygène.



**Fig. 2-22** Evolutions du rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  lors d'une analyse de 40 cycles sur un standard de calcite (en noir), un carbonate de chondrite CM non contaminé par la métallisation au carbone (rouge) et un carbonate contaminé par du carbone (vert).

## 3.2.3) La dérive linéaire de l'IMF

Au cours des mesures de standards, une dérive linéaire plus ou moins significative de l'IMF a été observée. Cette dérive est majoritairement dépendante de la température de la pièce où se situe la SIMS qui est contrôlée et réglée au cours de la journée. Cependant, des variations de températures peuvent survenir et perturber légèrement les mesures. C'est pourquoi, il a été nécessaire de corriger l'IMF des échantillons de la dérive linéaire observée au cours des mesures. Ainsi, l'IMF des échantillons a été recalculé en extrapolant sa valeur sur la corrélation linéaire déterminée à partir des valeurs d'IMF des standards mesurés au cours du temps (matérialisées par l'ordre de mesures) (**Fig. 2-23**).

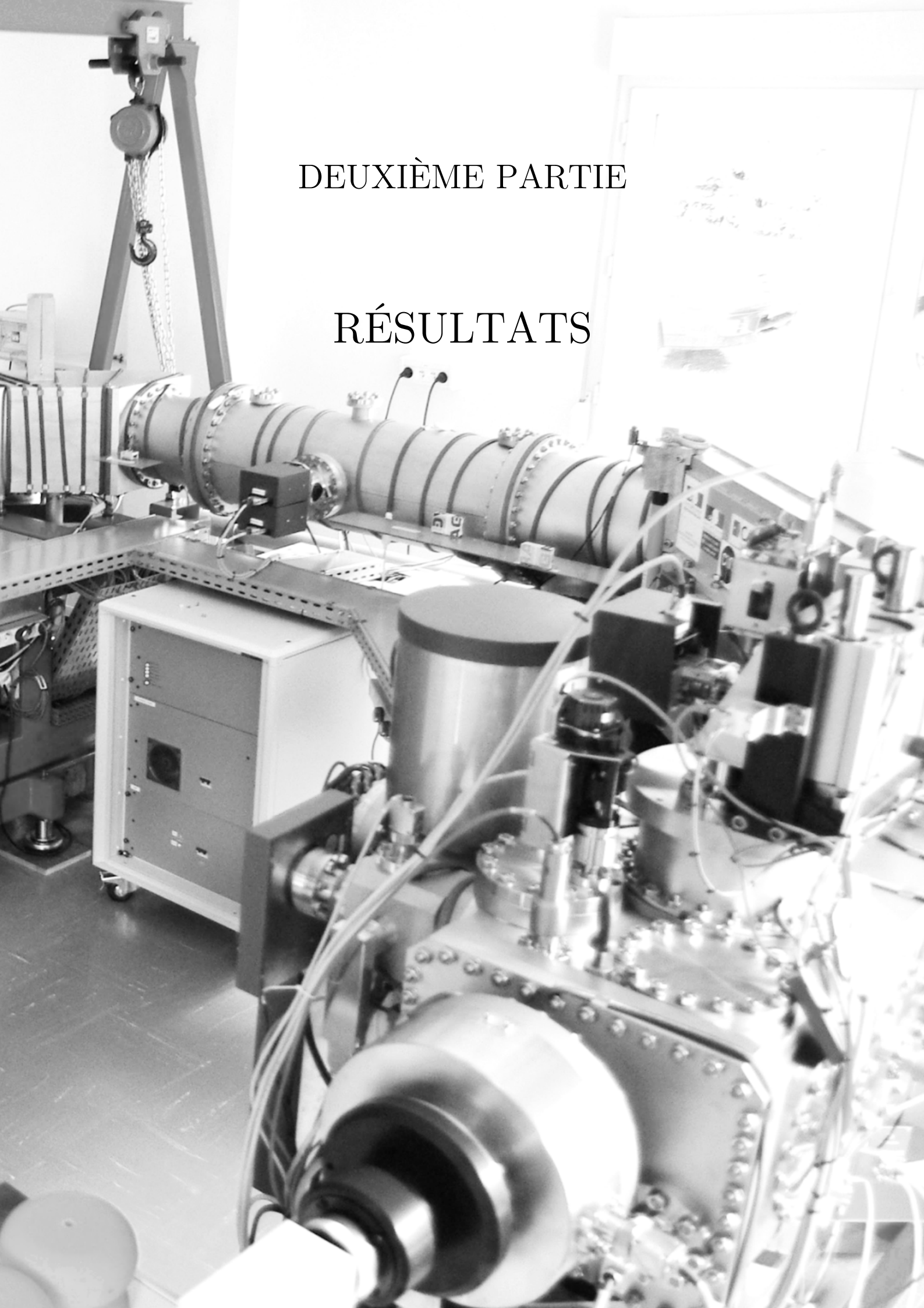


**Fig. 2-23** Reproductibilités des valeurs de l'IMF pour le  $\delta^{13}\text{C}$  des standards MEX (en orange) et Carb (en jaune) au cours d'une session de mesures en isotopie du carbone. L'IMF a été corrigé de la dérive linéaire en extrapolant sa valeur sur la droite de régression linéaire.



# DEUXIÈME PARTIE

## RÉSULTATS



## CHAPITRE 3

---

### ORIGINE DE L'EAU DANS LE SYSTEME SOLAIRE INTERNE

---

ORIGIN OF WATER IN THE INNER SOLAR SYSTEM

---

## Sommaire

---

Summary of the chapter	76
<b>I. Introduction du chapitre</b>	77
<b>II. Evidences isotopiques d'incorporation d'eau du Système Solaire externe dans Paris</b>	79
1) <b>Résumé de l'article</b>	79
2) <b>Article publié dans ApJ</b>	80
<i>Abstract</i>	<i>p1</i>
1) <i>Introduction</i>	<i>p1</i>
2) <i>Material and methods</i>	<i>p2</i>
2.1) Water content and bulk D/H isotopic composition	<i>p2</i>
2.2) In situ oxygen-isotope measurements	<i>p2</i>
3) <i>Results</i>	<i>p2</i>
4) <i>Discussion</i>	<i>p3</i>
5) <i>Conclusions</i>	<i>p5</i>
6) <i>References</i>	<i>p5</i>
7) <i>Erratum</i>	<i>pp1</i>
<b>III. Etude des carbonates des CM Maribo et LON 94101</b>	88
1) <b>Objectifs de l'étude</b>	88
2) <b>Présentation des CM Maribo et LON 94101</b>	89
2.1) <i>Maribo</i>	89
2.2) <i>LON 94101</i>	89
3) <b>Méthodologie</b>	90
3.1) <i>Observations pétrographiques et repérage des carbonates</i>	90
3.2) <i>Analyses isotopiques en oxygène</i>	92

---



---

## Sommaire (*suite*)

---

<b>4)</b>	<b>Résultats</b>	93
	4.1) <i>Compositions isotopiques</i>	93
	4.1.1) Maribo	93
	4.1.2) LON 94101	94
	4.2) <i>Mesures D/H et teneur en [H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>]</i>	96
<b>5)</b>	<b>Discussion</b>	97
	5.1) <i>Isotopes de l'oxygène des carbonates</i>	97
	5.2) <i>Isotopie de l'hydrogène</i>	98
<b>6)</b>	<b>Conclusions</b>	105
<b>IV.</b>	<b>Annexes</b>	106

---

## Summary of the chapter

Along with CAIs, chondrules and matrix, CM chondrites also accreted submillimetre water ice grains, which experience subsequent melting leading to low temperature hydrothermal alteration. Two principle sources are generally considered for the origin of these water ice grains: (i) **a local source** and (ii) **an outer disk source**. However, the respective proportions of local and outer disk water ices accreted into chondrites are still matter of debates. The recent discovery of the pristine CM Paris offers a unique opportunity to estimate amounts of the D-rich and <sup>17,18</sup>O-rich outer Solar System water ices. Based on O-isotopic analyses of Ca-carbonates, I proposed that **CM Paris accommodated 8-35% of outer disk water ice** grains during its accretion. This estimation is confirmed by the distinct C/H *vs* D/H correlation reported for the Paris' matrix, highlighting the accretion of D-rich water signature in Paris comparing to the other CMs. The only report of unique D-rich water signature in Paris could be linked to its low H<sub>2</sub>O content relative to the other CM, which would prevent **the dilution of isotopic signature of the D-rich outer disk water by D-poor local water**. The presence of outer water ices in CM chondrites implies significant inward radial transports of ice in the protoplanetary disk during the first million years of the history of the Solar System.

## I. Introduction du chapitre

Une question essentielle concernant la formation du Système Solaire porte sur l'identification des sources d'eau et des éléments volatils du Système Solaire interne. Malgré les nombreuses études conduites sur des chondrites riches en eau (i.e., les chondrites CM & CI), notre compréhension des processus d'accrétion des astéroïdes et des transferts de glace d'eau dans le disque protoplanétaire restent aujourd'hui encore limitée.

Lors de leur accrétion, les chondrites carbonées CM ont probablement incorporé une quantité significative de grains de glace d'eau, entraînant par la suite des épisodes d'altération hydrothermale de basse température. L'origine de cette eau est encore très controversée, mais deux principales sources sont généralement admises : (i) une origine locale située dans la région interne du disque protoplanétaire (Alexander et al., 2012) et (ii) une origine externe localisée dans les parties froides et éloignées du disque, région où sont observées les comètes (Lunine, 2006) (**Fig. 3-1**). Une question fondamentale en astrophysique est de comprendre si des transferts de glace entre ces deux réservoirs ont pu se dérouler *via* (i) des processus de friction gazeuse (Armitage, 2007) ou (ii) la migration de Jupiter vers l'intérieur du disque (Walsh et al., 2011). Les traceurs géochimiques tels que les isotopes de l'hydrogène (D/H) et de l'oxygène ( $\delta^{17,18}\text{O}$ ) sont des outils puissants pour déterminer l'origine de l'eau accrétée par les chondrites primitives. En effet, l'eau du Système Solaire externe est supposée être plus enrichie en D et  $^{17,18}\text{O}$  en comparaison de l'eau présente dans le Système Solaire interne (Sakamoto et al., 2007; Alexander et al., 2012; Jacquet and Robert, 2013). Ainsi, si de la glace du Système Solaire externe était présente dans la zone d'accrétion des chondrites, il est possible de la détecter grâce à d'éventuels enrichissements en D et en  $^{17,18}\text{O}$  à l'échelle de la roche totale. De plus, il est également possible de déterminer la composition isotopique de l'eau d'altération des chondrites carbonées par l'analyse isotopique de leurs phases d'altération formées à partir de cette eau. Des résultats récents suggèrent que des transferts de glace de l'extérieur vers l'intérieur du disque ont pu se dérouler (Piani et al., 2015, 2018) mais la quantité d'eau externe accrétée par les astéroïdes est encore mal connue.

Parmi les nombreuses phases minéralogiques recensées dans les chondrites hydratées, les carbonates sont des minéraux particulièrement intéressants car ils ont enregistré la composition isotopique du fluide à partir duquel ils ont précipité (Johnson and Prinz, 1993). Cependant, le fort degré d'altération de nombreuses chondrites CM (Rubin et al., 2007) brouille ce message car les carbonates sont souvent issus de phénomènes de dissolution/précipitation de carbonates primaires et ont donc perdu la signature originelle de l'eau à partir de laquelle ils se sont formés (Lee et al., 2014). Afin de s'affranchir de cette limitation, je me suis intéressé à la météorite Paris qui est considérée comme la moins altérée des chondrites CM connues à ce jour (Hewins et al., 2014). Paris offre ainsi une opportunité unique de quantifier la signature isotopique initiale du fluide d'altération, ce dernier n'ayant subi qu'un degré d'échange isotopique limité.

Dans la première partie de ce chapitre, je me suis intéressé à la composition isotopique (i) en hydrogène en roche totale de la météorite de Paris et (ii) en oxygène des carbonates de calcium de Paris *via* des analyses *in situ* par sonde ionique. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication scientifique dans la revue scientifique *Astrophysical Journal Letter*. La seconde partie est centrée sur des analyses isotopiques complémentaires par sonde ionique de carbonates dans deux autres chondrites CM : Maribo et LON 94101. Ces chondrites sont susceptibles d'avoir accrété une eau enrichie en D et  $^{17,18}\text{O}$ . Cette partie me permettra de mettre en perspective les derniers résultats obtenus avec ceux publiés dans mon premier article scientifique qui date de 2016.

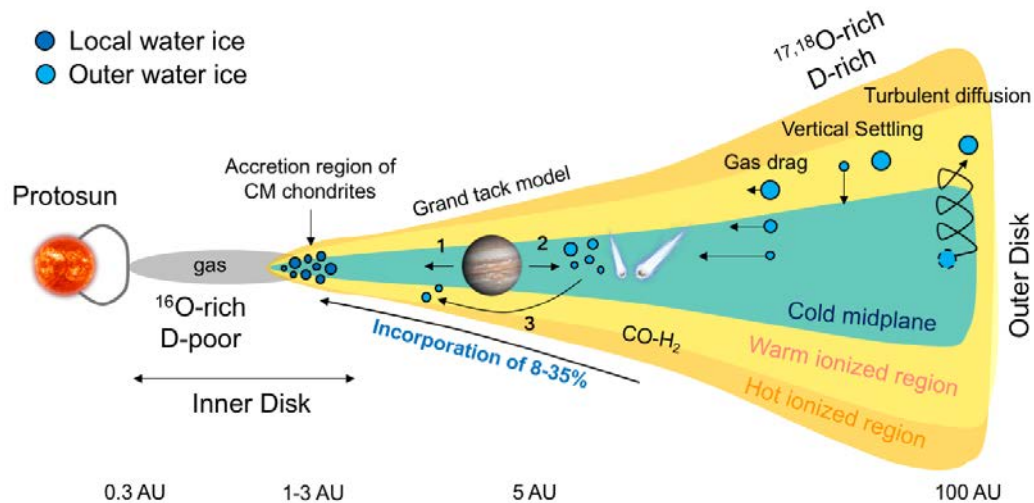
## II. Evidences isotopiques d'incorporation d'eau du Système Solaire externe dans Paris

### 1) Résumé de l'article

Les résultats obtenus montrent que les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium de Paris varient considérablement, de  $\sim 24\%$  à  $\sim 41\%$  en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\sim 12\%$  à  $\sim 24\%$  en  $\delta^{17}\text{O}$ . Ils révèlent également l'existence de deux populations isotopiques bien distinctes de carbonates. En combinant nos données avec celles de la littérature, les compositions isotopiques en oxygène des carbonates des CMs définissent **deux tendances statistiques** : (i) la tendance ISS (Inner Solar System) montrant une pente de 0.65 et un  $\Delta^{17}\text{O} \approx 0\%$  et (ii) la tendance ISM (InterStellar Medium) affichant une pente  $> 1$  et un  $\Delta^{17}\text{O} > 0\%$ . Les trois aliquotes en roche totale mesurées pour Paris indiquent une concentration d'eau  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 4.8 \text{ wt}\%$  et une valeur moyenne en  $\text{D}/\text{H} = 175 \times 10^{-6}$  ( $\delta\text{D} = 123.5\%$ ).

La pente de 0.65 (ISS) définie par la majorité des carbonates des CMs n'est pas le résultat d'un fractionnement de masse induit par un gradient de température lors de la précipitation des carbonates (qui aurait engendré une pente de 0.52), mais provient d'un processus d'échange isotopique entre une eau enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  et des silicates anhydres riches en  $^{16}\text{O}$  (Clayton and Mayeda, 1984). Ces carbonates présentent des  $\Delta^{17}\text{O}$  proches de la valeur terrestre (i.e.,  $\Delta^{17}\text{O} \approx 0\%$ ), démontrant ainsi une origine principalement locale (Alexander et al., 2012). En revanche, la pente  $> 1$  (ISM) affichée par certains carbonates (i.e., provenant des CM Maribo, LON 94101 et Paris) implique la présence d'eau bien plus enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  que celle du réservoir local. En émettant l'hypothèse que cette glace très enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  proviendrait du Système Solaire externe, il est possible de quantifier la proportion de cette eau par calcul de bilan de masse isotopique selon l'équation :  $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{fluid}} = f \times \delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISS}} + (1 - f) \times \delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISM}}$ . Ainsi, considérant que les compositions isotopiques en oxygène des "Cosmic Symplectite" (COS) représentent les compositions de l'eau externe (Sakamoto et al., 2007; Nittler et al., 2015), les carbonates affichant un  $\Delta^{17}\text{O} > 0$  ont pu précipiter à partir d'une eau ayant accommodé 8-35% de glace d'eau d'origine externe, très enrichie en  $^{17,18}\text{O}$ .

Ces estimations sont également en accord avec l'enrichissement en D mesuré dans Paris comparé à l'ensemble des CM ( $D/H_{\text{Paris}} = 175 \times 10^{-6}$  vs  $D/H_{\text{CM}} = 139 \times 10^{-6}$ ). Ainsi, connaissant la valeur moyenne en D/H de l'eau locale des CM ( $D/H_{\text{WCM}} = 87 \times 10^{-6}$ , Alexander et al., 2012) et de l'eau cométaire ( $D/H_{67P} = 530 \pm 70 \times 10^{-6}$ , Altwegg et al., 2015), un mélange de 21% d'eau cométaire avec l'eau des chondrites de type CM est en mesure d'expliquer l'enrichissement en D observé dans la météorite Paris. Ces transferts dans le disque ont pu être causés par différents phénomènes physiques, tels que (i) la friction gazeuse, (ii) la sédimentation verticale, (iii) des processus de diffusion turbulente ou (iv) la migration de Jupiter vers l'intérieur (1) puis vers l'extérieur du disque (2) (**Fig. 3-1**). La présence d'eau du Système Solaire externe dans Paris implique que les transferts de glace depuis l'extérieur vers l'intérieur du disque protoplanétaire ont pu être assez conséquents durant les premiers millions d'années de l'histoire de la formation du Système Solaire.



**Fig. 3-1** - Coupe verticale schématique du disque protoplanétaire autour du proto-soleil. A partir des analyses isotopiques en oxygène et en hydrogène dans la CM Paris (Vacher et al., 2016 ; Piani et al., 2018), il a été mis en évidence qu'une incorporation de 8-35% de glace d'eau du Système Solaire externe (enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  et D) a dû avoir lieu très tôt dans le disque protoplanétaire. Cette migration a pu être causée par différents phénomènes, tels que (i) la friction gazeuse, (ii) la sédimentation verticale, (iii) des diffusions turbulentes ou (iv) la migration de Jupiter vers l'intérieur (1) puis vers l'extérieur du disque (2).

## 2) Article publié dans la revue ApJ



# INWARD RADIAL MIXING OF INTERSTELLAR WATER ICES IN THE SOLAR PROTOPLANETARY DISK

LIONEL G. VACHER<sup>1</sup>, YVES MARROCCHI<sup>1</sup>, MAXIMILIEN J. VERDIER-PAOLETTI<sup>2</sup>, JOHAN VILLENEUVE<sup>1</sup>, AND MATTHIEU GOUNELLE<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre-lès-Nancy, F-54501, France; [lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr)

<sup>2</sup>IMPMC, MNHN, UPMC, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, F-75005 Paris, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint-Michel, F-75005 Paris, France

Received 2016 June 3; revised 2016 June 23; accepted 2016 June 24; published 2016 August 2

## ABSTRACT

The very wide diversity of asteroid compositions in the main belt suggests significant material transport in the solar protoplanetary disk and hints at the presence of interstellar ices in hydrated bodies. However, only a few quantitative estimations of the contribution of interstellar ice in the inner solar system have been reported, leading to considerable uncertainty about the extent of radial inward mixing in the solar protoplanetary disk 4.56 Ga ago. We show that the pristine CM chondrite Paris contains primary Ca-carbonates whose O-isotopic compositions require an 8%–35% contribution from interstellar water. The presence of interstellar water in Paris is confirmed by its bulk D/H isotopic composition that shows significant D enrichment ( $D/H = (167 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ ) relative to the mean D/H of CM chondrites ( $(145 \pm 3) \times 10^{-6}$ ) and the putative D/H of local CM water ( $(82 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ ). These results imply that (i) efficient radial mixing of interstellar ices occurred from the outer zone of the solar protoplanetary disk inward and that (ii) chondrites accreted water ice grains from increasing heliocentric distances in the solar protoplanetary disk.

*Key words:* meteorites, meteors, meteoroids – minor planets, asteroids: general – protoplanetary disks

## 1. INTRODUCTION

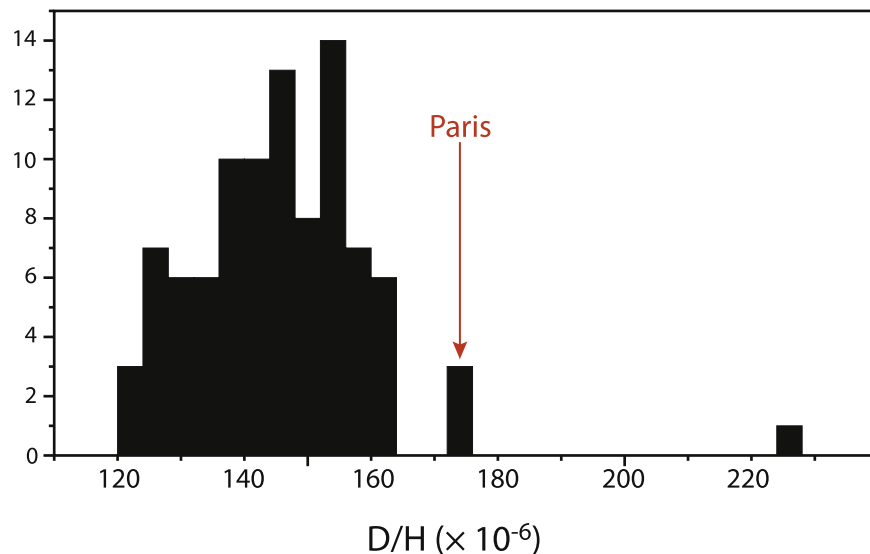
Primitive meteorites (chondrites) were formed 4.56 Ga years ago by the accretion of different components produced in the accretion disk: refractory inclusions, chondrules, Fe–Ni metal, and volatile-rich matrix (Marrocchi & Libourel 2013; Scott & Krot 2014). Submillimeter water ice grains also represented a significant proportion of the building blocks of chondrites, leading to episodes of hydrothermal alteration that have strongly modified their petrography (Brearley 2006; Marrocchi et al. 2014). Two principle sources are generally considered regarding the origin of water ices in the chondrite-accretion regions, with local water being directly condensed from the gas and interstellar water coming from the coldest part of the solar system (Lunine 2006). However, the respective proportions of local and interstellar water ices incorporated along with rock during chondrite accretion are still a matter of debate (Alexander et al. 2012).

The hydrogen isotopic composition (expressed as D/H ratio) is a powerful tool for understanding the origin of water accreted by primitive meteorites (Duprat et al. 2010; Alexander et al. 2012; Piani et al. 2012, 2015; Jacquet & Robert 2013). Bulk carbonaceous chondrites are enriched by a factor of 5–10 in deuterium ( $120\text{--}230 \times 10^{-6}$ ; Jacquet & Robert 2013) relative to the initial isotopic composition of the solar system (i.e.,  $25 \times 10^{-6}$ ; Geiss & Gloeckler 2003). The D/H of comets is generally higher by a factor 2–3 relative to chondritic values with D/H values ranging from  $(161 \pm 24)$  to  $(530 \pm 70) \times 10^{-6}$  (Altwegg et al. 2015; Marty et al. 2016). The distribution of the D/H of whole rock carbonaceous meteorites is asymmetric with a mean isotopic composition of  $(149 \pm 3) \times 10^{-6}$  and a significant tail toward high D/H ratios (Robert 2006; Jacquet & Robert 2013). Considering only hydrated CM chondrites, bulk D/H ratios present a significant D enrichment (Figure 1; mean D/H =  $(145 \pm 3) \times 10^{-6}$ ) relative to the putative local CM water (D/H =  $(83 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ ) determined from the correlation observed in CM chondrites between D/H and C/H ratios (Alexander

et al. 2012). In addition, hydrated interplanetary dust particles show (i) mineralogical similarities with CM chondrites and (ii) D/H isotopic compositions close to CMs, but with a significant tail extending toward cometary values (Bradley et al. 2007). Taken together, such features suggest that carbonaceous chondrites could have accreted variable contributions of water ices formed at different heliocentric distances (Jacquet & Robert 2013).

Oxygen isotopic compositions of aqueously formed minerals in hydrated chondrites can be also used to better estimate the contribution of interstellar water ices in CM chondrites (Sakamoto et al. 2007; Fujiya et al. 2015). Oxygen isotopic compositions are expressed in delta units (‰) relative to the Standard Mean Ocean Water (SMOW;  $\delta^{17,18}\text{O} = [(^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000$ ) and mass-independent variations of oxygen isotopes are described by the parameter  $\Delta^{17}\text{O}$ , defined as  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$  (Marrocchi & Chaussidon 2015). Outer disk water ices are expected to present significant  $^{17,18}\text{O}$ -rich enrichments ( $\Delta^{17}\text{O} \gg 0$ ) relative to the terrestrial values due to the self-shielding of  $^{16}\text{O}$ -rich nebular CO gas by UV light (Clayton 2002; Lyons & Young 2005; Yurimoto et al. 2008). Meteoritic carbonates represent direct snapshots of the isotopic compositions of alteration fluids and can in theory be used to decipher the origin of water in the chondrite-forming region. However, water-rich chondrites are characterized by a high degree of alteration and the dissolution of primary carbonates and subsequent precipitation of secondary carbonates have removed any record of their water ice origin (Lee et al. 2014). The recent discovery of Paris—a new CM chondrite characterized by a very low degree of alteration (Hewins et al. 2014; Marrocchi et al. 2014; Pignatelli et al. 2016)—offers a unique opportunity to (i) determine the origin of water ice grains accreted in Paris and (ii) quantitatively estimate the respective contributions of D-poor and  $^{16}\text{O}$ -rich local inner solar system water ( $\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ; hereafter W-ISS, Alexander et al. 2012) and D-rich and  $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water ( $\Delta^{17}\text{O} = 20$  to 90‰; hereafter W-ISM;





**Figure 1.** Distribution of D/H ratios in whole rocks of CM chondrites. The large range of D/H likely results from a variable contribution of water ices from increasing heliocentric distances. Data are from Boato 1954; Kolodny et al. 1980; Kerridge 1985; Robert & Epstein 1982; Yang & Epstein 1983; Alexander et al. 2012. The red arrow corresponds to the D/H value determined for the pristine CM chondrite Paris.

Sakamoto et al. 2007). In this paper, we thus report the bulk D/H ratio of the Paris chondrite and the oxygen isotopic analysis of Paris Ca-carbonates. We used the data to quantitatively estimate the proportion of interstellar ices in the inner solar system during the accretion of hydrated chondrites.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Water Content and Bulk D/H Isotopic Composition

The determination of  $[\text{H}_2\text{O}^+]$  and D/H of the Paris chondrite were performed on-line using an elemental analyzer (EA) connected to a VG Isoprime Isotope Ratio Mass Spectrometer according to the procedure developed by Lupker et al. (2012). A 10.6 mg chip of Paris was crushed and separated in three aliquots. The samples were then pre-weighed, loaded in tin capsules, placed in a sample carousel, and degassed at 120°C under vacuum for 48 hr in a degassing canister (Lupker et al. 2012; Gaudin et al. 2015). After dehydration, the automatic sampler was then connected to the EA and pumped out for 20 minutes before opening to the reduction column to suppress potential rehydration of the samples by atmospheric water (Lupker et al. 2012).

Combustion of the samples was performed at 1450°C on an EA glassy carbon reaction tube packed with glassy carbon chips and enclosed in a ceramic liner to reduce hydroxyls to  $\text{H}_2$ . After chromatographic separation of the produced gases at 60°C,  $\text{H}_2$  was introduced into the mass spectrometer and analyzed for D/H isotopic composition. The amount of  $\text{H}_2$  produced was corrected of  $\text{H}^{3+}$  contribution and determined by comparison with different internal standards (e.g., muscovite, phlogopite, and fine-grained marine sediments from the Bay of Bengal). D/H is reported as  $\delta\text{D}$  and is normalized against SMOW. The reproducibility of the method is better than 2‰ ( $1\sigma$ ) for  $\delta\text{D}$  and 0.1% for the determination of the water content.

### 2.2. In Situ Oxygen-isotope Measurements

Ca-carbonates were spotted in two sections of the Paris chondrite (#2010-1 and #2015-L1) using the JEOL JSM-

6510 scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) Genesis detector at CRPG-CNRS (Nancy, France). A 3 nA primary beam accelerated at 15 kV was used for observations.

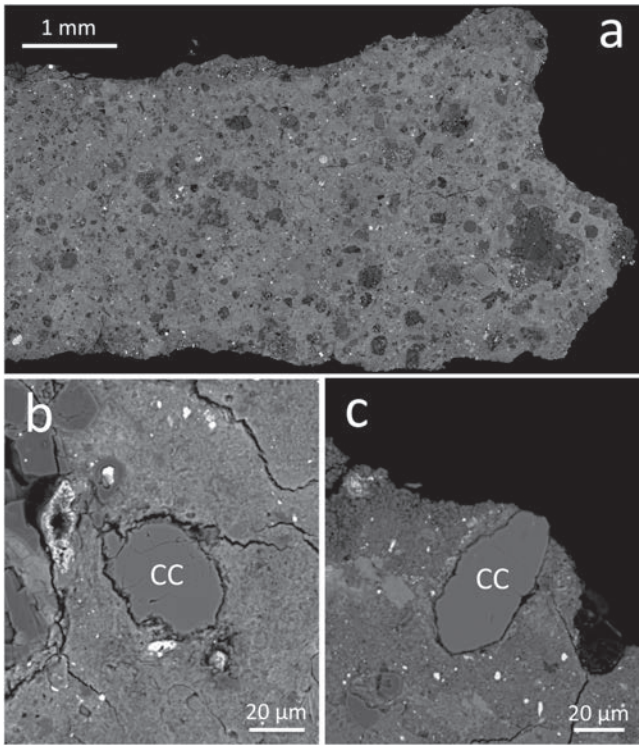
Oxygen isotopic compositions were measured with a CAMECA IMS 1280 HR2 at CRPG-CNRS (Nancy, France).  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{17}\text{O}^-$ , and  $^{18}\text{O}^-$  ions produced by a  $\text{Cs}^+$  primary ion beam (15  $\mu\text{m}$ , 5 nA) were measured in multi-collection mode using three Faraday cups. To remove  $^{16}\text{OH}^-$  interference on the  $^{17}\text{O}^-$  peak and to achieve maximum flatness of the  $^{16}\text{O}^-$  and  $^{18}\text{O}^-$  peak-tops, the entrance and exit slits were adjusted on the central Faraday cup to obtain an MRP of  $\approx 7000$  for  $^{17}\text{O}^-$ .  $^{16}\text{O}^-$  and  $^{18}\text{O}^-$  were measured on L/2 and H1 (slit 1, MRP  $\approx 2500$ ). Acquisition times were set to lengths that would provide counting statistics on the order of  $\pm 0.2\%$  ( $1\sigma$ ) for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$ . We measured two terrestrial standards (quartz and calcite) to define the instrument mass fractionation line. The oxygen isotopic compositions of the Paris Ca-carbonates were normalized to that of terrestrial calcite. The typical count rates obtained on the calcite standards were  $2.5 \times 10^8$  cps for  $^{16}\text{O}$ ,  $1.1 \times 10^6$  cps for  $^{17}\text{O}$ , and  $5.3 \times 10^6$  cps for  $^{18}\text{O}$ . The  $2\sigma$  errors were  $\approx 0.6\%$  for  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\approx 0.6\%$  for  $\delta^{17}\text{O}$ , and  $\approx 0.4\%$  for  $\Delta^{17}\text{O}$  ( $\Delta^{17}\text{O}$  representing the deviation from the TFL,  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ).

## 3. RESULTS

The three aliquots of Paris show reproducible water content ( $[\text{H}_2\text{O}^+] = 4.78 \text{ wt}\% \pm 0.03$ ) and hydrogen isotopic composition (Figure 1;  $\text{D}/\text{H} = (167 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ ). These results are consistent with previous measurements reported for CM chondrites (Robert & Epstein 1982; Kerridge 1985; Robert 2006; Alexander et al. 2012).

The two sections of Paris present heterogeneous alteration degrees characterized by significant differences in abundance of Fe-Ni metal beads (Figure 2(a)). Thirty-five Ca-carbonate grains were selected in the fresh areas of Paris sections (Figures 2(b) and (c)) for oxygen isotopic analysis. The O-isotopic compositions of Paris carbonates vary widely, from 24.2‰ to 40.8‰ in  $\delta^{18}\text{O}$  and 11.6‰ to 23.8‰ in  $\delta^{17}\text{O}$  and



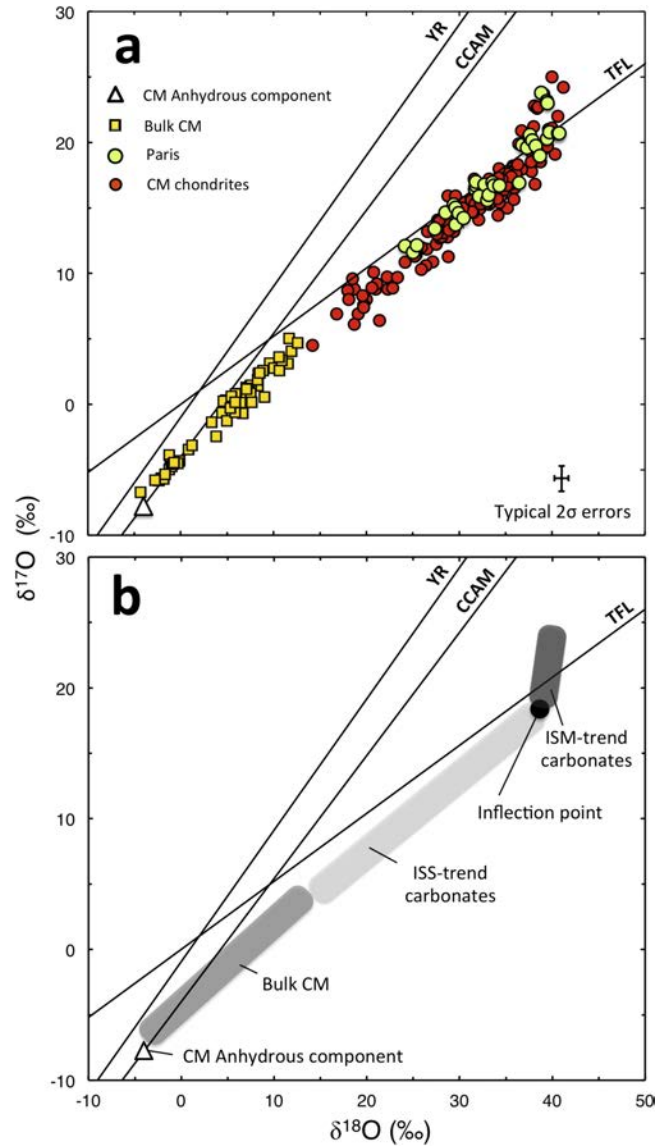


**Figure 2.** (a) Back-scattered electron image of a fresh metal-rich zone in one section of Paris chondrite (#2015-L1). (b) and (c) Back-scattered images of two Ca-carbonates dispersed through the fresh metal-rich matrix.

reveal the existence of two distinct populations of carbonates (Figure 3(a); Table 1). When combined with the literature data from other CM chondrites (Benedix et al. 2003; Tyra et al. 2012, 2016; Lee et al. 2013; Horstmann et al. 2014), the carbonate O-isotopic compositions define two statistically different trends (Figure 3(b)). The ISS trend is characterized by large isotopic variations, with  $\Delta^{17}\text{O} < 0$  and a slope of 0.65 in a  $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$  diagram (Figure 3(b)). A secondary trend shows less isotopic variation, but has  $\Delta^{17}\text{O} > 0$  and a steeper slope  $> 1$  (Figure 3(b)). The inflection point between these two trends is estimated to have  $\delta^{18}\text{O} = 39.0\text{‰}$  and  $\delta^{17}\text{O} = 18.5\text{‰}$  (Figure 3(b)). The trends observed in the  $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$  diagram demonstrate the occurrence of two types of carbonates that recorded aqueous fluids with different origins in the solar protoplanetary disk.

#### 4. DISCUSSION

The main carbonate ISS population is indistinguishable within error from the trend defined by the matrix phyllosilicates and bulk O-isotopic compositions of CM chondrites (slope 0.65; Figure 3(b)). This continuous trend does not follow a mass-dependent fractionation trend (Figure 3(b)), implying that the carbonate O-isotopic compositions were not affected by terrestrial alteration (Tyra et al. 2012) and did not result from fluid circulation along a temperature gradient, which would have produced a trend with a slope of 0.52. Instead, it implies that carbonate O-isotopic compositions are a direct proxy for the degree of O-isotopic equilibration between  $^{17,18}\text{O}$ -rich fluids and  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous minerals. In addition, the fluids from which W-ISS carbonates precipitated had near terrestrial  $\Delta^{17}\text{O}$  values, demonstrating that most water ices accreted by CM chondrites had a dominantly local origin from the inner



**Figure 3.** (a) Oxygen three-isotope plot for Ca-carbonates in Paris (this study; green squares) and other CM chondrites from the literature (red circles). Bulk CM and CO chondrites are also represented (yellow squares). The white triangle corresponds to the O-isotopic composition of anhydrous silicates determined from mass balance calculations (Clayton & Mayeda 1999). Ca-carbonates reveal the existence of two trends characterized by different slopes. (b) Schematic representation of the two trends defined by the O-isotopic compositions of Ca-carbonates in CM chondrites. The ISS trend is characterized by  $\Delta^{17}\text{O} < 0$  and large O-isotopic variability, while carbonate on the ISM trend show  $\Delta^{17}\text{O} > 0$  and a narrow range of O-isotopic compositions. The intersection between the two trends corresponds to the inflection point. TFL denotes the terrestrial fractionation, CCAM denotes the carbonaceous chondrite anhydrous minerals line, and YR denotes the Young and Russell line.

solar system (i.e.,  $\Delta^{17}\text{O} \approx 0$ ; Alexander et al. 2012). However, the significant departure of certain carbonates from the W-ISS trend (Figures 3(a) and (b)) implies the presence of interstellar water with  $\Delta^{17}\text{O} \gg 0$  within CM chondrites (Figure 3(b)).

The contribution of interstellar water ices can be quantitatively estimated from isotopic mass balance calculations. The O-isotopic compositions of fluids from which a carbonate located at the inflection point precipitated (Figure 4(a)) were calculated at different temperatures ( $10^\circ\text{C}$ – $150^\circ\text{C}$ ) using the equation  $1000 \ln \Delta^{18}\text{O} = (2.78 \times 10^6 \text{ T}^{-2}) - 3.39$

**Table 1**  
Oxygen Isotopic Compositions of Paris Ca-carbonates

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$
#1	24.18	0.23	12.09	0.47	-0.48	0.38
#2	25.01	0.27	11.63	0.78	-1.37	0.68
#3	25.45	0.27	12.14	0.73	-1.09	0.63
#4	27.37	0.25	13.40	0.56	-0.83	0.46
#5	28.54	0.63	14.65	0.59	-0.19	0.46
#6	29.41	0.21	15.25	0.38	-0.04	0.36
#7	29.59	0.17	13.72	0.50	-1.66	0.44
#8	29.60	0.26	15.01	0.49	-0.38	0.31
#9	29.95	0.24	14.59	0.55	-0.99	0.46
#10	30.46	0.29	14.23	0.78	-1.61	0.67
#11	31.71	0.32	16.44	0.79	-0.04	0.32
#12	31.78	0.61	16.71	0.58	0.19	0.45
#13	31.81	0.67	16.99	0.48	0.45	0.38
#14	32.15	0.17	15.88	0.51	-0.84	0.44
#15	32.74	0.20	16.79	0.43	-0.23	0.48
#16	33.01	0.19	15.60	0.63	-1.56	0.56
#17	33.16	0.16	15.98	0.75	-1.26	0.69
#18	33.58	0.75	16.95	0.51	-0.52	0.40
#19	33.74	0.64	16.71	0.81	-0.83	0.64
#20	34.33	0.58	16.70	0.57	-1.15	0.44
#21	36.43	0.20	16.91	0.55	-2.03	0.47
#22	36.79	0.13	19.80	0.36	0.67	0.46
#23	37.31	0.13	19.61	0.51	0.21	0.38
#24	37.57	0.54	20.40	0.52	0.87	0.40
#25	37.60	0.23	20.57	0.50	1.01	0.68
#26	37.85	0.19	20.16	0.37	0.48	0.46
#27	38.25	0.18	19.73	0.53	-0.16	0.40
#28	38.69	0.13	18.98	0.39	-1.14	0.34
#29	38.83	0.64	23.80	0.59	3.61	0.46
#30	39.41	0.73	23.15	0.57	2.65	0.39
#31	39.45	0.60	20.29	0.45	-0.22	0.35
#32	39.51	0.71	23.00	0.55	2.46	0.38
#33	39.71	0.16	20.78	0.43	0.14	0.41
#34	40.66	0.54	20.70	0.46	-0.45	0.36
#35	40.76	0.14	20.71	0.67	-0.49	0.61

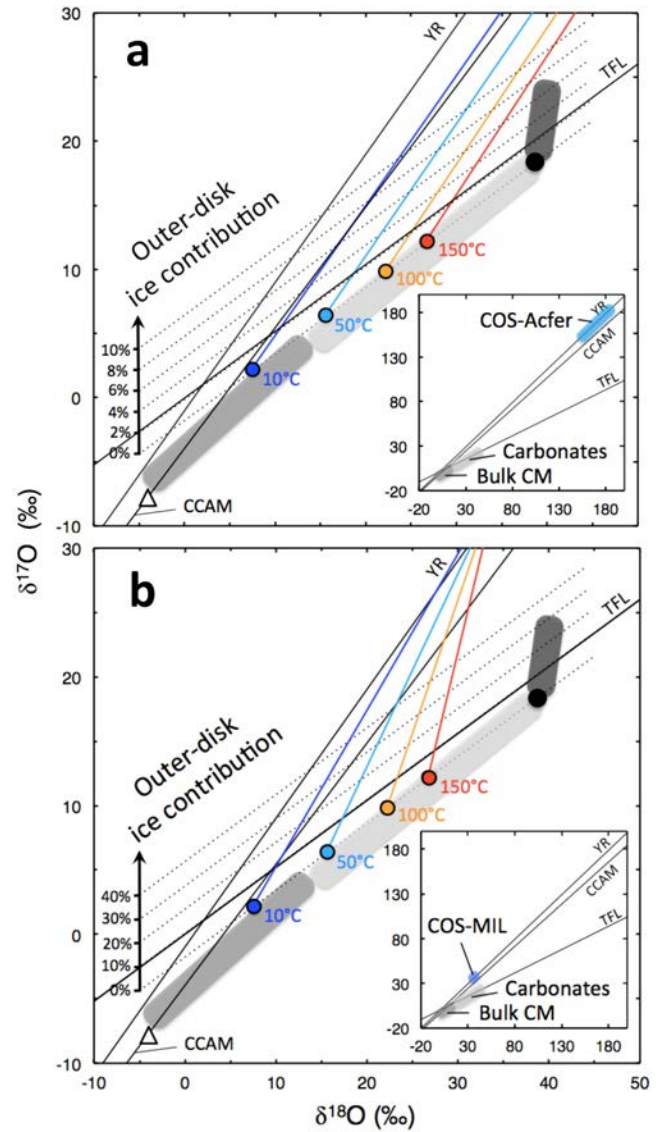
**Note.**  $\Delta^{17}\text{O}$  errors were calculated using the errors of the  $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$  ratio.

$= \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$  (Kim & O’Neil 1997). In the absence of a contribution from  $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water, the fluid compositions excepted for the inflection point define a mass-dependent trend that is located slightly below the TFL (defined by the colored points; Figure 4). Hence, for each temperature, we calculated the O-isotopic composition of a fluid ( $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{fluid}}$ ) resulting from mixing of inner solar system water ( $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISS}}$ ) with varying proportion of  $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water (Sakamoto et al. 2007) ( $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISM}} = +180\text{‰}$ ), according to the following isotopic mass balance:

$$\delta^{17,18}\text{O}_{\text{fluid}} = f \times \delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISS}} + (1 - f) \times \delta^{17,18}\text{O}_{\text{W-ISM}}, \quad (1)$$

where  $f$  is the concentration of inner solar system water ices relative to the concentration of interstellar water ices. The results demonstrate that W-ISM carbonates precipitated from alteration fluids that accommodated up to 8% of  $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water (Figure 4(a)).

Regardless of the temperature of carbonate precipitation, there is a significant difference in the slopes of the trends defined by the W-ISM carbonates and the slopes of the W-ISS/W-ISM mixing lines (Figure 4(a)). This could be due to variations in the O-isotopic compositions of interstellar water.



**Figure 4.** (a) Oxygen three-isotope plot showing the composition of the alteration fluids calculated at different temperatures (10°C, 50°C, 100°C and 150°C) for a given carbonate located at the inflection point. For each temperature, the O-isotopic compositions of alteration fluids resulting from mixing inner solar system water with varying proportions of interstellar  $^{17,18}\text{O}$ -rich water (Sakamoto et al. 2007) ( $\delta^{17,18}\text{O} = 180\text{‰}$ ) are represented by colored lines starting at a given temperature. The dashed lines correspond to the percentage contributions of outer disk water ices in carbonates that lie along the ISM trend. (b) The same oxygen three-isotope plot, but recalculated to take into account the O-isotopic composition of interstellar water determined in MIL 07687 (Nittler et al. 2015) ( $\delta^{17,18}\text{O} = 34\text{‰}$ ).

A recent report confirms the extreme  $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$  values measured in the Acfer 094 chondrite (Sakamoto et al. 2007; Nittler et al. 2015), but also points out the existence of less- $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water in another chondrite (Nittler et al. 2015) (i.e., MIL 07687;  $\delta^{17,18}\text{O} = 34\text{‰}$ ;  $\Delta^{17}\text{O} = +16\text{‰}$ ). For the latter O-isotopic composition, the isotopic mass balance calculations reproduce the carbonate W-ISM trend (Figure 4(b)) and demonstrate the contribution of  $^{17,18}\text{O}$ -rich interstellar water ices at a level of up to 35% (Figure 4(b)).

Our results confirm the unique nature of the pristine CM chondrite Paris that kept the record of the presence of interstellar water due to its limited degree of alteration (Hewins

et al. 2014; Marrocchi et al. 2014). At the exception of Maribo and LON 94091 (Lee et al. 2013; Horstmann et al. 2014), the O-isotopic compositions of Ca-carbonates (Figure 3(a)) of other CM chondrites suggest that they did not accrete significant amounts of interstellar water. In addition, Paris's carbonates show O-isotopic compositions that fall on both trends in the oxygen three-isotope plot (W-ISS and W-ISM; Figure 3(a) and Table 1), suggesting that the accretion of interstellar water ice grains were heterogeneous and contributed to different extents to the alteration fluids. Due to the low permeabilities of CM chondrites (Bland et al. 2009), the alteration processes are expected to be isochemical with minimal fluid flow and mainly controlled by the existence of microenvironments (<100  $\mu\text{m}$ ; Bland et al. 2009). Considering Paris, these microenvironments were thus characterized by varying abundances of interstellar water relative to local water, leading to the precipitation of W-ISS and W-ISM carbonates (Figure 3(a)).

Our oxygen isotopic data reveal that interstellar water ices contributed significantly to the total Paris water budget. This is confirmed by the bulk D/H ratio of Paris that shows significant D enrichment (i.e.,  $D/H = (167 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ ; Figure 1) relative to (i) the mean (D/H) of CM chondrites ( $139 \times 10^{-6}$ ) and (ii) the putative D/H of local CM water (i.e.,  $D/H = (82 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ ; Alexander et al. 2012). Such a result is in line with the asymmetric distribution of bulk D/H ratios toward cometary values observed in carbonaceous chondrites, which suggests significant contribution of water ice grains coming from the outer part of the solar system (Robert 2006). In addition, even though the D/H ratio of only one other W-ISM carbonate-bearing CM is available (Alexander et al. 2012) (i.e., LON 94091), we note that this CM shows also a significant enrichment in deuterium (Alexander et al. 2012) (i.e.,  $D/H = 152 \times 10^{-6}$ ). Given the initial D/H inferred for inner solar system water ( $D/H = (82 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ ; (Alexander et al. 2012)) and the recent determination of the D/H of the Comet 67P (i.e.,  $D/H = (530 \pm 70) \times 10^{-6}$ ; Altwegg et al. 2015), the D enrichment observed in LON 94091 and Paris can be explained by a contribution of 15.5% and 19% of interstellar water ice grains, supporting our mass balance calculation based on the O-isotopic composition of carbonates. Thus, we propose that the abundance of interstellar water varies among CM chondrites, affecting their isotopic D/H and O-isotopic compositions at both the bulk and mineral scales.

The presence of interstellar water ices from the outer part of the solar system in CM chondrites requires inward radial transport in the protoplanetary disk, which could be achieved either by gas drag (Lunine 2006) or turbulent diffusion (Jacquet & Robert 2013). An alternative scenario could involve impacts between asteroids formed in the main belt and ice-rich bodies coming from the outer part of the solar system due to planetesimal migration induced by the early core formation of Jupiter and Saturn (Grazier et al. 2014). Interestingly, the latter scenario would have generated collisions at velocities low enough to have allowed fragments to be re-accreted and this could therefore account for the highly brecciated nature of CM chondrites (Brearley 2006; Briani et al. 2012). In addition, this model predicts that a large fraction of water and volatiles in the main belt originates from the outer solar system, in line with (i) the finding of this study and the recent detection of ammoniated phyllosilicates at the surface of (1) Ceres (De Sanctis et al. 2015) and (ii) disk ionization modeling that suggests

that terrestrial oceans should contain 7 to 30%–50% of interstellar ices (Cleeves et al. 2014).

Taken together, these results reveal the presence of interstellar water ices in the accretion zone of carbonaceous chondrites at a level of 8%–35%. This is consistent with the contribution of interstellar ices at a level of 9% in ordinary chondrites determined from the D/H ratios of organic matter/phyllosilicates intergrowths (Piani et al. 2015). As the accretion of carbonaceous chondrites may have predated the accretion of ordinary chondrites (Jacquet et al. 2012), this would suggest that the inward transport of interstellar water ices took place early in the history of the Solar protoplanetary disk. Thus, isotopic compositions of chondrites and hydrodynamical modeling both show that outer disk materials contributed significantly to the delivery of water and volatile elements in the chondrite- and Earth-accretion regions (Cleeves et al. 2014; Marty et al. 2016).

## 5. CONCLUSIONS

The in situ analysis of the oxygen isotopic compositions of Ca-carbonates in the pristine CM chondrite Paris revealed the presence of two distinct trends in a  $\delta^{17}\text{O}$ – $\delta^{18}\text{O}$  diagram. They are respectively characterized by (i) large isotopic variations, with  $\Delta^{17}\text{O} < 0$  and a slope of 0.65 and (ii) less isotopic variation, with  $\Delta^{17}\text{O} > 0$  and a steeper slope  $> 1$ . While the former is coherent with an inner solar system origin of water, the latter highlights the presence of interstellar water in Paris. Based on mass balance calculations, we estimate that Paris contains 8 to 35% of interstellar water. The bulk D/H of Paris present significant D enrichment ( $D/H = (167 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ ) relative to the mean D/H of CM chondrites ( $(139 \pm 3) \times 10^{-6}$ ) and the putative D/H of local CM water ( $(82 \pm 1.5) \times 10^{-6}$ ). This confirmed the presence of interstellar water in the Paris chondrite. Our results are coherent with previous studies that suggest efficient radial mixing of interstellar ices from the outer zone of the Solar protoplanetary disk.

We are grateful to Guillaume Avice for his helpful discussions and to Nordine Bouden for his assistance with oxygen isotopic measurements. We thank Thomas Rigaudier and Christian France-Lanord for the determination of the D/H isotopic composition of the Paris chondrite. This work was funded by l'Agence Nationale de la Recherche through grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). This is CRPG contribution #2440 and SAPINS contribution #07.

## REFERENCES

- Alexander, C. M. O., Bowden, R., Fogel, M. L., et al. 2012, *Sci*, **337**, 721  
 Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., et al. 2015, *Sci*, **347**, 1261952  
 Benedix, G. K., Leshin, L. A., Farquhar, J., & Jackson, T. 2003, *GeCoA*, **67**, 1577  
 Bland, P., Jackson, M. D., Coker, R. F., et al. 2009, *E&PSL*, **287**, 559  
 Boato, G. 1954, *GeCoA*, **6**, 209  
 Bradley, J. P., Heinrich, D. H., & Karl, K. T. 2007, in *Interplanetary Dust Particles, Treatise on Geochemistry*, ed. H. D. Holland & K. K. Turekian (Oxford: Pergamon), 689  
 Brearley, A. J. 2006, in *Meteorites and Early Solar System II*, ed. D. S. Lauretta & H. Y. McSween (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 587  
 Briani, G., Gounelle, M., Bourout-Denise, M., & Zolensky, M. E. 2012, *M&PS*, **47**, 880  
 Clayton, R. N. 2002, *Natur*, **415**, 860  
 Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1999, *GeCoA*, **63**, 2089



- Cleeves, L. I., Bergin, E. A., Alexander, C. M. O. d., et al. 2014, *Sci*, **345**, 1590
- De Sanctis, M. C., Ammannito, E., Raponi, A., et al. 2015, *Natur*, **528**, 241
- Duprat, J., Dobrica, E., Engrand, C., et al. 2010, *Sci*, **328**, 742
- Fujiya, W., Sugiura, N., Marrocchi, Y., et al. 2015, *GeCoA*, **161**, 101
- Gaudin, A., Ansan, S., & Rigaudier, T. 2015, *Catena*, 133, 97
- Geiss, J., & Gloeckler, G. 2003, in *Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements*, Vol. 16, ed. R. Kallenbach et al. (Dordrecht: Springer Netherlands)
- Grazier, K. R., Castillo-Rogez, J. C., & Sharp, P. W. 2014, *Icar*, **232**, 13
- Hewins, R. H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., et al. 2014, *GeCoA*, **124**, 190
- Horstmann, M., Vollmer, C., Barth, M. I. F., et al. 2014, *LPSC*, **45**, 1761
- Jacquet, E., Gounelle, M., & Fromang, S. 2012, *Icar*, **220**, 162
- Jacquet, E., & Robert, F. 2013, *Icar*, **223**, 722
- Kerridge, J. F. 1985, *GeCoA*, **49**, 1707
- Kim, S. T., & O'Neil, J. R. 1997, *GeCoA*, **61**, 3461
- Kolodny, Y., Kerridge, J. F., & Kaplan, I. R. 1980, *E&PSL*, **46**, 149
- Lee, M. R., Lindgren, P., & Sofo, M. R. 2014, *GeCoA*, **144**, 126
- Lee, M. R., Sofo, M. R., Lindgren, P., Starkey, N. A., & Franchi, I. A. 2013, *GeCoA*, **121**, 452
- Lunine, J. I. 2006, in *Meteorites and the Early Solar System II*, ed. D. S. Lauretta & H. Y. McSween, Jr. (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 309
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., et al. 2012, *GeCoA*, **84**, 410
- Lyons, J. R., & Young, E. D. 2005, *Natur*, **435**, 317
- Marrocchi, Y., & Chaussidon, M. 2015, *E&PSL*, **430**, 308
- Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F., & Kearsley, A. T. 2014, *M&PS*, **49**, 1232
- Marrocchi, Y., & Libourel, G. 2013, *GeCoA*, **119**, 117
- Marty, B., Avice, G., Sano, Y., et al. 2016, *E&PSL*, **441**, 91
- Nittler, L. R., Davidson, J., Liu, N., Alexander, C. M. O. D., & Stroud, R. M. 2015, *LPSC*, **46**, 2097
- Piani, L., Robert, F., Beyssac, O., et al. 2012, *M&PS*, **47**, 8
- Piani, L., Robert, F., & Remusat, L. 2015, *E&PSL*, **415**, 154
- Pignatelli, I., Marrocchi, Y., & Vacher, L. G. 2016, *M&PS*, **51**, 785
- Rivkin, A. S., Howell, E. S., Vilas, F., & Lebofsky, L. A. 2002, in *Asteroids III*, ed. W. Bottke et al. (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 235
- Robert, F. 2006, in *Meteorites and the Early Solar System II*, ed. D. S. Lauretta & H. Y. McSween, Jr. (Tucson, AZ: Univ. Arizona Press), 341
- Robert, F., & Epstein, S. 1982, *GeCoA*, **46**, 81
- Sakamoto, N., Seto, Y., Itoh, S., et al. 2007, *Sci*, **317**, 231
- Scott, E. R. D., & Krot, A. N. 2014, *Treatise on Geochemistry*, ed. A. M. Davis (Oxford: Elsevier), 65
- Tyra, M., Brearley, A., & Guan, Y. 2016, *GeCoA*, **175**, 195
- Tyra, M. A., Farquhar, J., Guan, Y., & Leshin, L. A. 2012, *GeCoA*, **77**, 383
- Yang, J., & Epstein, S. 1983, *GeCoA*, **47**, 2199
- Yurimoto, H., Krot, A. N., Choi, B. G., et al. 2008, *Rev. Mineral. Geochem.*, **68**, 141



## Erratum: “Inward Radial Mixing of Interstellar Water Ices in the Solar Protoplanetary Disk” (2016, *ApJL*, 827, L1)

Lionel G. Vacher<sup>1</sup>, Yves Marrocchi<sup>1</sup>, Maximilien J. Verdier-Paoletti<sup>2</sup>, Johan Villeneuve<sup>1</sup>, and Matthieu Gounelle<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre-lès-Nancy, F-54501, France; [lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr)

<sup>2</sup>IMPMC, MNHM, UPMC, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

*Received 2017 January 18; published 2017 February 13*

The bulk D/H value of the CM chondrite Paris (i.e.,  $(167 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ ) reported in the published article is incorrect (Vacher et al. 2016). The  $D/H_{\text{SMOW}}$  value used for the D/H calculation was  $149 \times 10^{-6}$  (i.e., D/H ratio of the Bulk Silicate Earth; Lécuyer et al. 1998) instead of  $155.76 \times 10^{-6}$  (i.e., D/H ratio of the Standard Mean Ocean Water). It implies that (i) all the bulk D/H values of Paris displayed in the Letter must be replaced by  $174.5 \times 10^{-6}$  and (ii) our previous estimation of the contribution interstellar water ice in Paris should be reevaluated to 20.6% (instead of 19%; page 5). However, the histogram distribution of bulk D/H ratios of CM chondrites (Figure 1) is correct, and the new bulk D/H value of Paris does not change the interpretations of the Letter.

### References

Lécuyer, C., Gillet, Ph., & Robert, F. 1998, *Chem. Geol.*, 145, 249

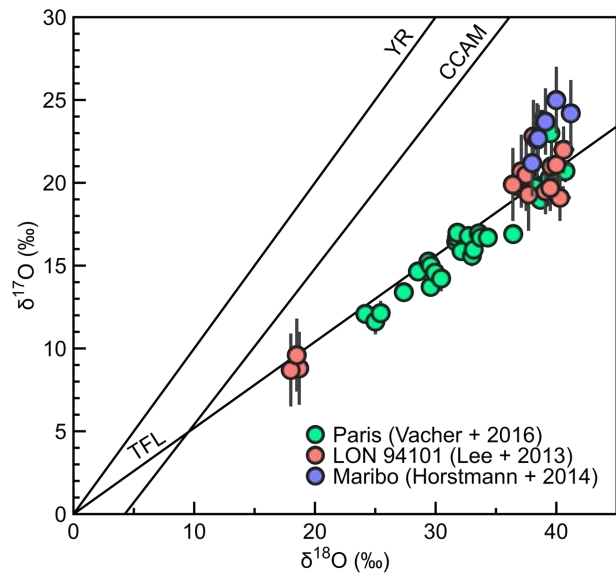
Vacher, L. G., Marrocchi, Y., Verdier-Paoletti, M., Villeneuve, J., & Gounelle, M. 2016, *ApJL*, 826, L1

### III. Etude des carbonates des CM MARIBO et LON 94101

#### 1) Objectifs de l'étude

Comme discuté dans la partie précédente de ce chapitre (cf. partie II), la météorite Paris a vraisemblablement accrété une quantité significative de grains de glace d'eau originaire du Système Solaire externe, très enrichie en D et  $^{17,18}\text{O}$ . Cependant, si des transferts de glace ont bien eu lieu entre les zones externe et interne du disque protoplanétaire et que, de façon générale, les corps-parents des chondrites CM ont accrété une faible quantité d'eau provenant de la partie externe du disque protoplanétaire, alors les enrichissements en  $^{17,18}\text{O}$  et D ne devraient pas être uniquement visibles dans la météorite Paris, mais également dans d'autres chondrites de type CM.

Parmi les carbonates de calcium qui composent la tendance ISM définie par Vacher et al. (2016) (i.e., pente  $> 1$  et  $\Delta^{17}\text{O} \gg 0\text{‰}$ ), on retrouve des carbonates provenant de Paris ( $n = 12$ ), mais également deux autres CM : LON 94101 ( $n = 13$ , Lee et al., 2013) et Maribo ( $n = 6$ , Horstmann et al., 2014) (**Fig. 3-2**). Ainsi, s'il existe un lien entre la composition des carbonates riches en  $^{17,18}\text{O}$  et l'incorporation de glace d'eau du Système Solaire externe, alors LON 94101 et Maribo devraient également afficher les mêmes signatures isotopiques que Paris. Grâce à des demandes effectuées à la NASA et au Natural Museum History of Denmark, j'ai pu avoir accès à ces deux météorites et ainsi déterminer (i) leur composition isotopique D/H en roche totale et (ii) composition isotopique en oxygène des carbonates de calcium.



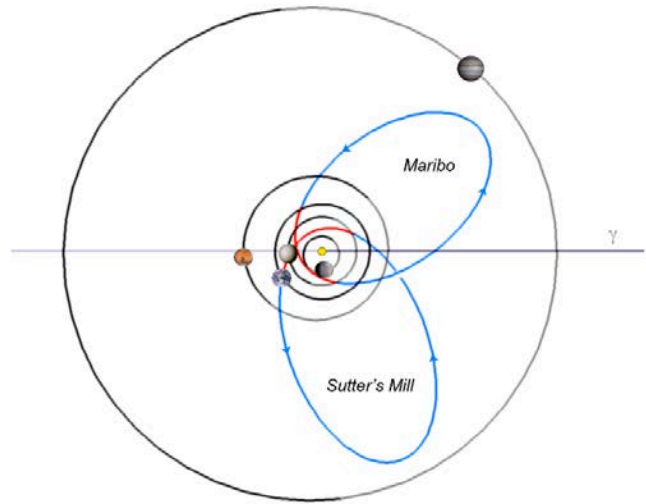
**Fig. 3-2** – Diagramme des trois isotopes de l'oxygène montrant les deux tendances (i.e., ISS :  $\Delta^{17}\text{O} \approx 0\text{‰}$  et ISM :  $\Delta^{17}\text{O} \gg 0\text{‰}$ , Vacher et al., 2016) affichées par la composition isotopique en oxygène des carbonates de calcium des CM Paris, LON 94101 et Maribo.

## 2) Présentation des CM Maribo et LON 94101

### 2.1) Maribo

Maribo est une chondrite carbonée classée dans la catégorie des CM, tombée le 17 janvier 2009 au Danemark, près de la ville de Maribo. C'est une chute observée et collectée rapidement, après seulement 6 jours de recherche. Elle n'a donc quasiment pas été exposée à l'altération terrestre. Ses descriptions pétrographique et chimique, ainsi que sa composition isotopique en oxygène en roche totale ( $\delta^{18}\text{O} = 4.96 \pm 0.3\text{‰}$  et  $\delta^{17}\text{O} = -1.27 \pm 0.3\text{‰}$ , [Haack et al., 2012](#)) suggèrent que Maribo pourrait faire partie des CM les moins altérées, à un niveau équivalent à celle de Paris. Il existe très peu d'études sur la météorite

Maribo, mais l'une d'entre elles, basée sur sa vitesse d'entrée et sa trajectoire observée dans l'atmosphère, propose que Maribo pourrait être d'origine cométaire. En effet, cette dernière possède une orbite à forte excentricité, similaire à celle de la comète Encke (**Fig. 3-3**, [Haack et al., 2011](#)). Ainsi, considérant son faible degré d'altération, ses carbonates riches en  $^{17,18}\text{O}$  et sa possible origine cométaire, Maribo est un objet d'étude de choix pour détecter une signature isotopique de glace d'eau du Système Solaire externe.



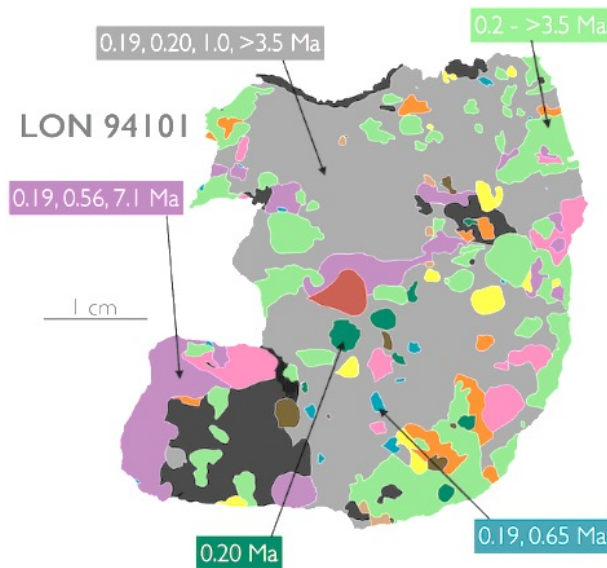
**Fig. 3-3** – Orbites préatmosphériques des chondrites CM Sutter's Mill et Maribo. Les couleurs bleu et rouge représentent les parties de l'orbite respectivement en-dessous et au-dessus du plan écliptique ([Jenniskens et al., 2012](#)).

### 2.2) LON 94101

LON 94101 est une chondrite carbonée CM trouvée en Antarctique en 1994 à Lonewolf Nunataks (81° 20'S, 152° 50'E) par l'US Antarctic Search for Meteorites program (ANSMET) ([Lindgren et al., 2011](#)). Cette météorite est composée d'une grande variété de clastes de degrés d'altération différents et présentant des âges d'exposition au rayonnement cosmique différents (i.e., des intervalles de temps qui sépare l'instant où



une météorite est extraite du corps parental, jusqu'à sa capture et à sa chute sur Terre; **Fig. 3-4**). Ces éléments suggèrent un mélange dans un environnement dynamique, impliquant du matériel de sources multiples (Lindgren et al., 2013 ; Gregory et al., 2015). LON 94101 présente deux générations isotopiques de carbonates formées à la suite de deux épisodes d'altération : (i) une première génération de petits grains (30-50  $\mu\text{m}$ ) riche en  $^{17,18}\text{O}$  composés d'aragonite et de calcite et (ii) une deuxième génération sous forme de veines de calcite riches en  $^{16}\text{O}$  (Lee et al., 2013). Certaines calcites de première génération affichent des valeurs en  $\Delta^{17}\text{O} > 0\text{‰}$ , tombant dans la tendance ISM définie par Vacher et al. (2016). De plus, sa composition moyenne en D/H est relativement haute comparée à la valeur moyenne des CM ( $D/H_{\text{LON 94101}} = 152 \times 10^{-6}$  vs  $D/H_{\text{CM}} = 139 \times 10^{-6}$ , Alexander et al., 2012). Combinés, ces éléments laissent penser que la CM LON 94101 pourrait avoir également accrété de la glace d'eau du Système Solaire externe très riche en D et  $^{17,18}\text{O}$ .

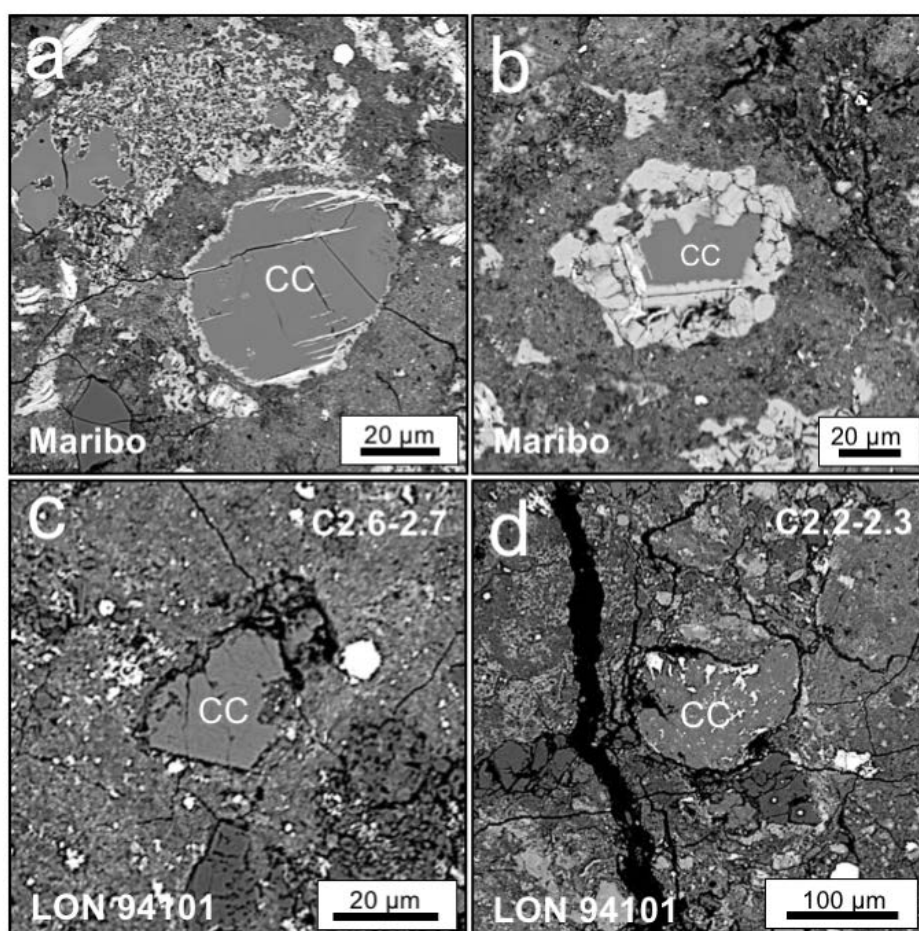


**Fig. 3-4** – Représentation schématique d'une section polie de la CM LON 94101. Chaque couleur représente une lithologie différente. Au total, 11 lithologies ont été identifiées dans cet échantillon à partir de leurs âges d'exposition (Gregory et al., 2015).

### 3) Méthodologie

#### 3.1) Observations pétrographiques et repérage des carbonates

Deux lames minces provenant des météorites Maribo (lame C, Natural Museum History of Denmark) et de LON 94101 (NASA) ont été métallisées au carbone et cartographiées sous forme de mosaïque (**Fig. 3-A1 & 3-A2**) au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) en utilisant un microscope électronique à balayage (SEM) JEOL JSM-6510 équipé d'un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les observations MEB ont été réalisées avec un courant de faisceau de 3 nA à 15 kV. A partir des mosaïques des échantillons, 23 et 16 grains de carbonates de calcium ont été respectivement repérés dans les échantillons Maribo et LON 94101 (**Fig 3-5**) pour être ensuite analysés par sonde ionique.



**Fig. 3-5** – Images MEB des grains de carbonates de calcium (CC) analysés par sonde ionique dans la météorite Maribo (a & b) et LON 94101 (c & d).

### 3.2) Analyses isotopiques en oxygène

Les compositions isotopiques des carbonates de calcium ont été mesurées en utilisant la sonde ionique CAMECA ims 1280 du CRPG lors de deux sessions (Mai 2016 et Octobre 2017). Les ions  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{17}\text{O}^-$ , et  $^{18}\text{O}^-$  produits par faisceau d'ion primaire  $\text{Cs}^+$  ( $\approx 15 \mu\text{m}$  de taille de faisceau à 5 nA) ont été collectés en mode multicollection sur 3 cages de Faraday. Pour compenser l'effet de charge, un canon à électrons a été utilisé afin de former un nuage électronique au-dessus de la surface de l'échantillon. A cause de l'interférence du  $^{16}\text{OH}^-$  sur le pic du  $^{17}\text{O}^-$  (et pour obtenir le maximum de plat de pic pour les pics du  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$ ), les fentes d'entrée et de sortie de la cage de Faraday centrale ont été ajustées (80 and 173  $\mu\text{m}$ , respectivement) pour atteindre un pouvoir de résolution de masse ( $\text{MRP} = M/\Delta M$ ) d'environ 7000 sur le  $^{17}\text{O}^-$ .  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{18}\text{O}^-$  ont été mesurés en L'2 et H1 (fente 1,  $\text{MRP} \approx 2500$ ).

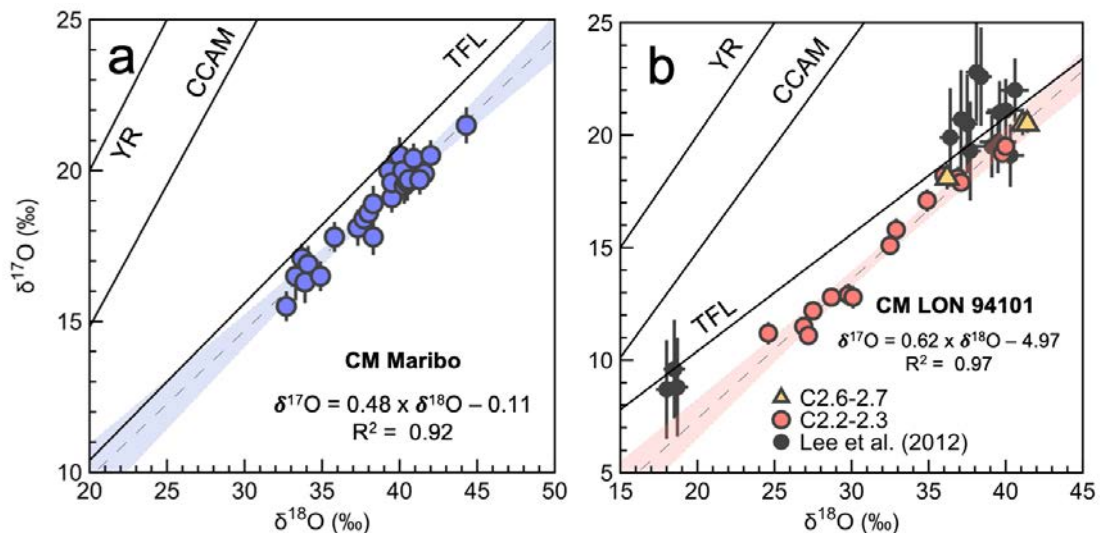
Quatre standards terrestres ont été analysés pour déterminer la droite de Fractionnement Terrestre (TFL) : (i) deux quartz (Bresil :  $\delta^{18}\text{O} = 9.6\text{‰}$  et Sonar 2 :  $\delta^{18}\text{O} = \text{N.D.}$ ), une dolomite (G119,  $\delta^{18}\text{O} = 23.8\text{‰}$ ) et une calcite (Carb,  $\delta^{18}\text{O} = 11.3\text{‰}$ ). Deux calcites ont été utilisés pour déterminer le fractionnement instrumental (IMF) : (i) MEX pour les carbonates de LON 94101 et (ii) G113 ( $\delta^{18}\text{O} = 15.6\text{‰}$ ,  $\text{CaO} = 53.8\%$  et  $\text{MgO} = 1.4\%$ ) pour les carbonates de Maribo. Les valeurs des IMF utilisées ont été corrigées de la dérive linéaire observée lors des deux sessions d'analyses en interpolant leurs valeurs au cours du temps. Les effets de matrice causés par (i) la différence de composition chimique entre les standards et les échantillons et (ii) la présence de grains d'aragonite et calcite induisent des incertitudes sur les mesures isotopiques ([Rollion-Bard and Marin-Carbonne, 2011](#) ; [Lécuyer et al., 2012](#)), mais sont considérés comme négligeables face aux gammes de variations observées pour les valeurs en  $\delta^{17,18}\text{O}$  des carbonates de calcium des CM Maribo et LON 94101 (i.e.,  $\sim 25\text{-}44\text{‰}$  et  $\sim 11\text{-}22\text{‰}$  pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{17}\text{O}$ , respectivement). Les erreurs typiques de mesures ( $2\sigma$ ) ont été estimées à  $\sim 0.4\text{‰}$  pour le  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\sim 0.6\text{‰}$  pour le  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\sim 0.8 \text{‰}$  pour le  $\Delta^{17}\text{O}$ .

## 4) Résultats

## 4.1) Compositions isotopiques en oxygène

## 4.1.1) Maribo

Les observations pétrographiques de la lame mince de Maribo montrent la présence d'une matrice hydratée, composée de nombreux patches de phyllosilicates et carbonates de calcium, compatible avec une lithologie de CM2. Les carbonates repérés sur la section de Maribo ont été identifiés comme étant exclusivement des calcites. Ils sont présents sous forme de grains isolés dans la matrice (**Fig. 3-5a & b**). Ils sont de taille  $\approx 30\text{-}80\ \mu\text{m}$  et se présentent sous forme de grains subautomorphes ou xénomorphes entourés par une fine bordure (1-2  $\mu\text{m}$ ) de tochilinite en forme d'aiguilles (**Fig. 3-5a**) ou d'oxydes riches en Fe et S d'épaisseurs variables (i.e., 5-10  $\mu\text{m}$ , **Fig. 3-5b**). Ainsi, à partir de la classification des carbonates des chondrites CM définies par Lee et al. (2014), ces carbonates correspondent à des carbonates de type 1a. Les analyses effectuées par sonde ionique révèlent des compositions isotopiques en oxygène variable, allant de  $\sim 33$  à  $\sim 44\text{‰}$  en  $\delta^{18}\text{O}$  (moyenne à  $38.3\text{‰}$ ,  $\sigma = 3.1\text{‰}$ ), de  $\sim 16$  à  $\sim 22\text{‰}$  en  $\delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $18.7\text{‰}$ ,  $\sigma = 1.6\text{‰}$ ) et de  $-1.7$  à  $-0.3\text{‰}$  en  $\Delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $-1.2\text{‰}$ ,  $\sigma = 0.5\text{‰}$ ) (**Fig. 3-6a, Tableau 3-1**).



**Fig. 3-6** – a & b Diagrammes des trois isotopes de l'oxygène des carbonates de LON 94101 (cercles rouges) et Maribo (cercles violets). Les droites en pointillés rouges et bleus représentent la corrélation linéaire des données pour LON 94101 et Maribo, respectivement. Les carbonates mesurés par Lee et al. (2013) dans une autre section de LON 94101 sont représentés en cercles noirs. Les erreurs sont données en  $2\sigma$ .

## 4.1.2) LON 94101

Les observations pétrographiques effectuées sur la section de LON 94101 confirment la présence de clastes indigènes comme l'ont démontrée Lindgren et al. (2013) (**Fig. A3-2**). La lithologie principale est composée essentiellement d'une matrice hydratée type CM2 composée d'abondants phyllosilicates finement cristallisés (serpentes riches en Fe et Mg) et de patches de sulfures/serpentes en intercroissance (Lindgren et al., 2011). Cette lithologie contient 2.3 vol.% de carbonates de calcium, principalement sous la forme de calcite (Lindgren et al., 2011; Lee et al., 2014) et a été classé en type pétrographique 2.2-2.3 d'après la classification de Rubin et al. (2007). Parmi les clastes restants, certains ont pu être identifiés grâce aux descriptions proposées par Lindgren et al. (2013). Ainsi, il a été identifié : (i) deux clastes de type C2.0 (pas de silicate anhydre, pas de carbonate de calcium mais contenant des agrégats d'oxyde de fer fromboïdales) et (ii) trois clastes de type C3.0 (composés essentiellement de silicates anhydres et sulfures, pas de carbonate) (**Fig. A3-2**). Cette section contient également une lithologie non décrite par Lindgren et al. (2013), très riche en métal ( $> 1$  vol%), avec de rares évidences de phyllosilicates dans la matrice, des phénocristaux d'olivine et pyroxène non altérées dans les chondres et quelques grains de carbonates de calcium isolés dans la matrice et non entourés par des serpentes (**Fig. A3-2**). Basée sur l'ensemble de ces observations pétrographiques, cette lithologie est considérée comme étant de type pétrographique 2.6-2.7 (Rubin, 2015). Trois carbonates de calcium identifiés comme des aragonites ont été mesurés dans cette lithologie très peu altérée et présentent des tailles relativement petites (20-30  $\mu\text{m}$ ) et des formes plutôt subautomorphes (**Fig. 3-5b**). Les mesures par sonde ionique montrent des compositions isotopiques en oxygène allant de  $\sim 36$  à  $\sim 41\text{‰}$  en  $\delta^{18}\text{O}$  (moyenne à  $39.6\text{‰}$ ,  $\sigma = 2.9\text{‰}$ ),  $\sim 18$  à  $\sim 21\text{‰}$  en  $\delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $19.7\text{‰}$ ,  $\sigma = 1.4\text{‰}$ ) et de  $-0.8$  à  $-0.6\text{‰}$  en  $\Delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $-0.7\text{‰}$ ,  $\sigma = 0.1\text{‰}$ ) (**Fig. 3-6b, Tableau 3-2**). Les autres carbonates, identifiés comme calcite, sont localisés dans la lithologie hôte et possèdent des tailles et des formes plus variables (30-150  $\mu\text{m}$ , de formes subautomorphes ou xénomorphes). Ils affichent des compositions isotopiques en oxygène plus variables, avec des valeurs comprises entre  $\sim 25$  à  $\sim 40\text{‰}$  en  $\delta^{18}\text{O}$  (moyenne à  $32.3\text{‰}$ ,  $\sigma = 4.9\text{‰}$ ), de  $\sim 11$  à  $\sim 20\text{‰}$  en  $\delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $15\text{‰}$ ,  $\sigma = 3.1\text{‰}$ ) et de  $-2.8$  à  $-0.4\text{‰}$  en  $\Delta^{17}\text{O}$  (moyenne à  $-1.7\text{‰}$ ,  $\sigma = 0.8\text{‰}$ ) (**Fig. 3-6b, Tableau 3-2**).

**Tableau 3-1** – Composition isotopique en oxygène des carbonates de calcium de la CM Maribo

#	Polymorphe	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$
<i>CM Maribo</i>							
CC7	Calcite	32.7	0.3	15.5	0.5	-1.5	0.8
CC21-1	Calcite	33.3	0.3	16.5	0.8	-0.8	1.0
CC21-2		33.9	0.3	16.3	0.7	-1.3	0.9
CC22	Calcite	33.7	0.3	17.1	0.5	-0.4	0.8
CC20	Calcite	34.1	0.4	16.9	0.6	-0.9	0.9
CC27	Calcite	34.9	0.2	16.5	0.5	-1.7	0.7
CC30	Calcite	35.8	0.3	17.8	0.5	-0.8	0.7
CC10	Calcite	37.3	0.6	18.1	0.6	-1.3	1.0
CC11	Calcite	37.7	0.2	18.4	0.5	-1.3	0.7
CC4-1	Calcite	41.6	0.3	19.9	0.5	-1.7	0.7
CC4-2		38.0	0.3	18.6	0.5	-1.1	0.8
CC5	Calcite	38.3	0.3	18.9	0.6	-1.1	0.8
CC17	Calcite	38.3	0.3	17.8	0.6	-2.2	0.8
CC9	Calcite	39.3	0.3	20.0	0.5	-0.4	0.8
CC33	Calcite	39.5	0.3	19.1	0.5	-1.4	0.5
CC32	Calcite	39.5	0.3	19.6	0.7	-0.9	0.9
CC13	Calcite	40.0	0.5	20.5	0.6	-0.3	1.0
CC3	Calcite	40.2	0.3	20.0	0.6	-0.9	0.7
CC28	Calcite	40.3	0.2	19.5	0.6	-1.4	0.8
CC29	Calcite	40.5	0.3	19.6	0.6	-1.5	0.6
CC12	Calcite	40.6	0.3	19.7	0.5	-1.4	0.8
CC15	Calcite	40.9	0.4	20.4	0.5	-0.9	0.6
CC2	Calcite	41.3	0.3	19.7	0.5	-1.7	0.8
CC18	Calcite	42.0	0.3	20.5	0.5	-1.4	0.8
CC1	Calcite	44.3	0.3	21.5	0.6	-1.5	0.8

**Tableau 3-2** – Composition isotopique en oxygène des carbonates de calcium dans la CM LON 94101

#	Polymorphe	Clastes	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$
<i>CM LON 94101</i>								
CC9-2	Calcite	C2.2-2.3	24.6	0.3	11.2	0.5	-1.5	0.6
CC9-1		C2.2-2.3	27.5	0.5	12.2	0.4	-2.0	0.5
CC17-2	Calcite	C2.2-2.3	28.7	0.4	12.8	0.4	-2.0	0.5
CC17-3		C2.2-2.3	29.8	0.6	12.9	0.5	-2.5	0.6
CC17-4		C2.2-2.3	30.1	0.4	12.8	0.5	-2.8	0.6
CC19	N.D.	C2.2-2.3	26.9	0.3	11.5	0.4	-2.4	0.5
CC6	Calcite	C2.2-2.3	27.2	0.5	11.1	0.4	-3.0	0.5
CC2	Aragonite	C2.6-2.7	36.2	0.6	18.1	0.5	-0.6	0.6
CC7	Calcite	C2.2-2.3	32.5	0.3	15.1	0.4	-1.6	0.4
CC5	Calcite	C2.2-2.3	32.9	0.4	15.8	0.5	-1.2	0.6
CC13	Calcite	C2.2-2.3	34.9	0.5	17.1	0.5	-0.9	0.6
CC20	Calcite	C2.2-2.3	36.0	0.4	18.2	0.4	-0.4	0.5
CC10	Calcite	C2.2-2.3	36.9	0.5	18.1	0.5	-1.0	0.6
CC12	Calcite	C2.2-2.3	37.1	0.4	17.9	0.4	-1.3	0.5
CC8	Calcite	C2.2-2.3	39.8	0.4	19.2	0.4	-1.3	0.5
CC4	Calcite	C2.2-2.3	40.0	0.4	19.5	0.4	-1.1	0.5
CC3	Aragonite	C2.6-2.7	41.1	0.4	20.5	0.5	-0.7	0.6
CC1	Cal./Ara.	C2.6-2.7	41.4	0.3	20.5	0.4	-0.8	0.5

#### 4.2) Mesures de D/H et teneur en $[\text{H}_2\text{O}^+]$

Les 2 aliquotes respectives des échantillons Maribo et LON 94101 montrent des teneurs en eau comparables ( $[\text{H}_2\text{O}^+]_{\text{Maribo}} = 7.2 \text{ wt}\% \pm 0.1$  et  $[\text{H}_2\text{O}^+]_{\text{LON 94101}} = 7.5 \text{ wt}\% \pm 0.1$ ), alors que leurs compositions isotopiques en hydrogène affichent des valeurs bien distinctes ( $\text{D}/\text{H}_{\text{Maribo}} = (149.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$  et  $\text{D}/\text{H}_{\text{LON 94101}} = (131.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$  (**Tableau 3-3**). Les mesures en D/H de l'aliquote de la lithologie altérée de Paris révèle une teneur en eau plus importante que celle précédemment mesurée ( $[\text{H}_2\text{O}^+]_{\text{Paris}} = 6.2 \text{ wt}\% \pm 0.1$ )



contrairement au rapport D/H qui est légèrement plus faible ( $D/H_{\text{Paris}} = (170.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ ) (**Tableau 3-3**).

**Tableau 3-3** - Compositions isotopiques en hydrogène et teneurs en eau en roche totale des CM Paris, Maribo et LON 94101

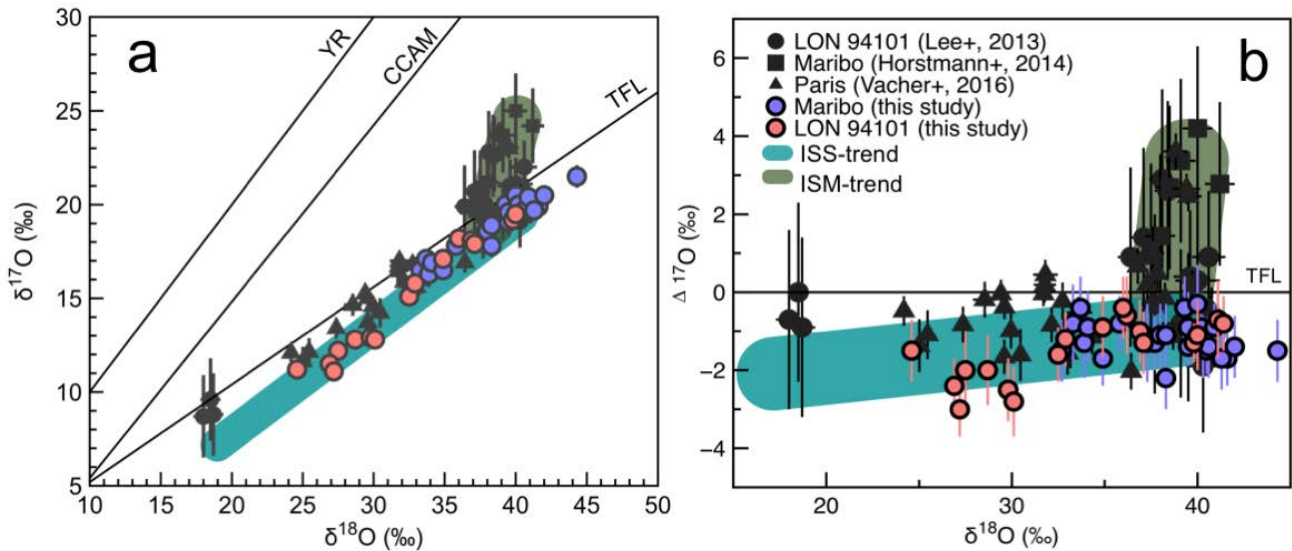
#	Roche totale D/H ( $\times 10^{-6}$ )	$2\sigma$	[H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ] (wt%)	$2\sigma$
Paris <sup>a</sup> (n = 3)	174.5	0.2	4.8	0.1
Paris (altérée)	170.4	0.3	6.2	0.1
Maribo	149.9	0.3	7.2	0.1
Maribo	149.8	0.3	7.1	0.1
LON 94101	131.9	0.3	7.5	0.1
LON 94101	131.5	0.3	7.5	0.1
LON 94101 <sup>b</sup>	152	0.5	8.4	0.2

Paris<sup>a</sup> : [Vacher et al. \(2016\)](#)  
 LON 94101<sup>b</sup> : [Alexander et al. \(2012\)](#)

## 5) Discussion

### 5.1) Isotopes de l'oxygène des carbonates

Les résultats obtenus pour les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de calcium des CM Maribo et LON 94101 montrent des valeurs en  $\delta^{18}\text{O}$  très élevées (jusqu'à 41-44‰), comparables aux valeurs précédemment mesurées dans Paris, Maribo et LON 94101 (**Fig. 3-7a**, [Lee et al., 2013](#) ; [Horstmann et al., 2014](#)). Néanmoins, les valeurs en  $\Delta^{17}\text{O}$  associées n'affichent jamais de valeurs positives, mais oscillent entre -1.7‰ et -0.7‰ (**Tableau 3-1 & 2**). Aucun carbonate n'a été identifié comme faisant partie de la tendance ISM (pente > 1 et  $\Delta^{17}\text{O} \gg 0\text{‰}$ ), et n'ont donc probablement pas précipité à partir d'un mélange entre une eau locale et externe (riche en  $^{17,18}\text{O}$ ). Au contraire, leurs compositions isotopiques en oxygène sont en accord avec les valeurs de la tendance ISS (*Inner Solar System*, pente de 0.6-0.7 et  $\Delta^{17}\text{O} \leq 0\text{‰}$ ), indiquant une source d'eau locale (plus riche en  $^{16}\text{O}$ ) ayant subi un degré d'équilibration variable avec les silicates anhydres des chondrites CM (**Fig. 3-7a & b**).

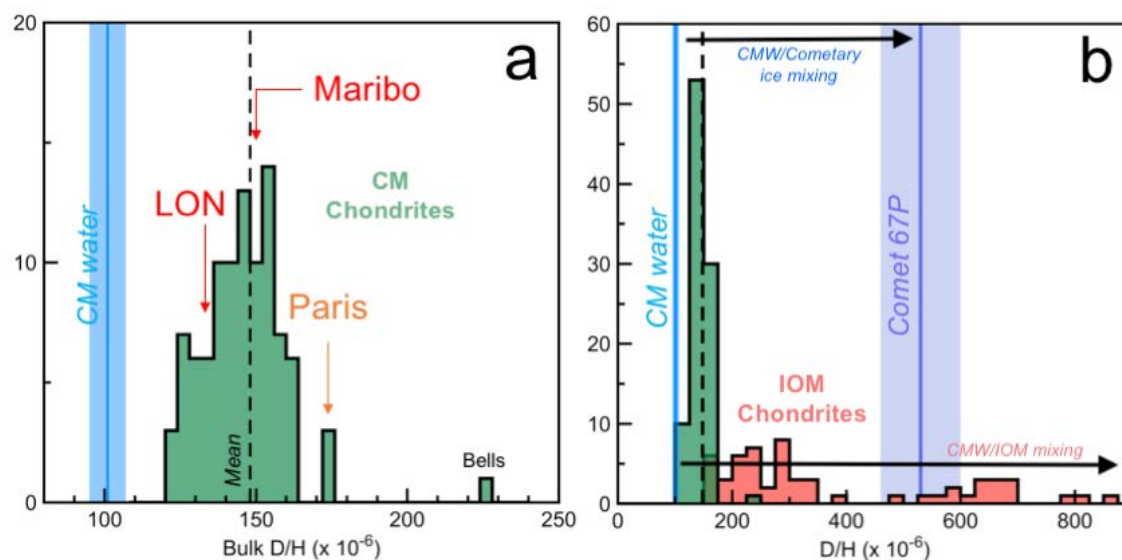


**Fig. 3-7** – Diagrammes a)  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{17}\text{O}$  et b)  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\Delta^{17}\text{O}$  montrant les compositions isotopiques en oxygène des carbonates de LON 94101 (cercles rouges) et Maribo (cercles violets). Les tendances ISS-ISM sont également respectivement représentées en verts clair et foncé. Les données de la littérature pour Paris (triangles), Maribo (carrés) et LON 94101 (cercles) sont représentées en noir. Les erreurs sont données en  $2\sigma$ .

Malgré des indices prometteurs, l'ensemble des résultats isotopiques en oxygène obtenus à partir de nos échantillons n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de carbonates très enrichis en  $^{17,18}\text{O}$ , comme mesurés précédemment par d'autres études (Lee et al., 2013; Horstmann et al., 2014). Cette disparité pourrait être liée à : (i) la nature béchique des CM qui peuvent contenir des clastes centimétriques de nature et degré d'altération différents (Rubin and Wasson, 1986; Metzler et al., 1992; Lindgren et al., 2013; Bischoff et al., 2017) ou (ii) d'un biais statistique de mesures (pas assez de carbonates mesurés compte tenu de la très faible proportion de grains ISM détectée).

### 5.2) Isotopie de l'hydrogène

Les rapports D/H et les teneurs en  $\text{H}_2\text{O}^+$  de Maribo ( $\text{D}/\text{H} = 149.9 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 7.2 \text{ wt}\%$ ) et LON 94101 ( $\text{D}/\text{H} = 131.7 \times 10^{-6}$  et  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 7.5 \text{ wt}\%$ ) ne montrent pas d'enrichissement significatif en D, ni de teneurs en  $\text{H}_2\text{O}^+$  aussi basses que Paris ( $\text{D}/\text{H} = 175 \times 10^{-6}$  et  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 4.8 \text{ wt}\%$ ) (Fig. 3-8a). Au contraire, les valeurs de nos échantillons sont cohérentes avec les compositions isotopiques et les teneurs en eau affichées par l'ensemble des chondrites CM ( $\text{D}/\text{H} = 148 \times 10^{-6}$ ,  $\sigma = 20 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}^+] = 10.4 \text{ wt}\%$ ,  $\sigma = 1.6 \text{ wt}\%$ ,  $n = 49$ , Alexander et al., 2012) (Fig. 3-8a).

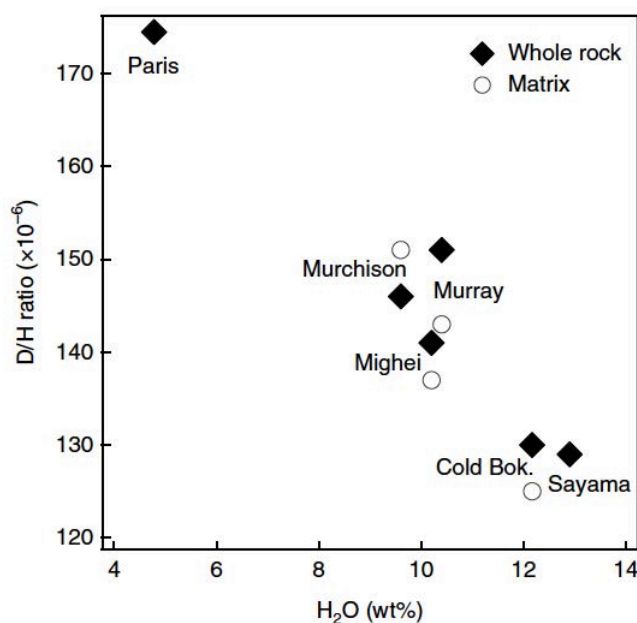


**Fig. 3-8** a) Histogramme des rapports D/H en roche totale des chondrites CM. Les mesures en D/H de nos échantillons sont indiquées par les flèches rouges. Les valeurs en roche totale et de l'eau des CM sont indiquées par des pointillés ( $148 \times 10^{-6}$ ,  $\sigma = 20 \times 10^{-6}$ ,  $n = 49$ , Alexander et al., 2012) et la ligne bleue, respectivement ( $D/H_{CM} = 101 \pm 6$ , Piani et al., 2018). b) Histogramme des rapports D/H des CM et de la matière organique insoluble (IOM) des chondrites (Alexander et al., 2007). La composition moyenne en D/H de la comète 67P est représentée par la ligne violette ( $D/H_{67P} = 530 \pm 70$ , Altwegg et al., 2015). Les flèches noires indiquent l'effet sur le D/H des CM suite à un ajout d'eau cométaire ou d'IOM à l'eau des CM.

Contrairement à ce qui a été discuté dans l'article scientifique de la partie précédente de ce chapitre, la composition isotopique moyenne en hydrogène des chondrites CM ne reflète pas uniquement la composition de l'eau accrétée par celles-ci, mais également : (i) la proportion de composés organiques très riches en D (Alexander et al., 2007) et (ii) des processus de fractionnement de masse de l'hydrogène qui ont pu avoir lieu, comme par exemple la production de  $H_2$  (Alexander et al., 2010). En effet, la valeur haute en D/H mesurée dans Paris peut également être reproduite par d'autres modèles ne faisant pas intervenir un apport de glace du Système Solaire externe riche en D. Alexander et al. (2017) ont montré qu'il était possible de reproduire la gamme des valeurs en D/H des chondrites CM simplement en mélangeant l'eau des CM ( $D/H_{WCM} = 87 \times 10^{-6}$ ) à différentes proportions de Matière Organique Insoluble (IOM) très riche en D ( $D/H_{IOM} = 700 \times 10^{-6}$ ) (Fig. 3-8b). Ainsi, l'enrichissement en D mesuré dans Paris peut s'expliquer par un rapport  $H_2O/IOM$  plus bas que pour les autres CM. Ce modèle est supporté par (i) la faible teneur en  $H_2O$  de Paris pour des teneurs en IOM comparables aux autres CM ( $IOM_{Paris} = 1.5 \text{ wt\% de C de vs } IOM_{Murchison} = 1.5-2 \text{ wt\% de C}$

C, [Vinogradoff et al., 2017](#)) et (ii) l'anticorrélation entre les teneurs en H<sub>2</sub>O et les rapports en D/H des CM proposés par [Piani et al. \(2018\)](#) (**Fig. 3-9**).

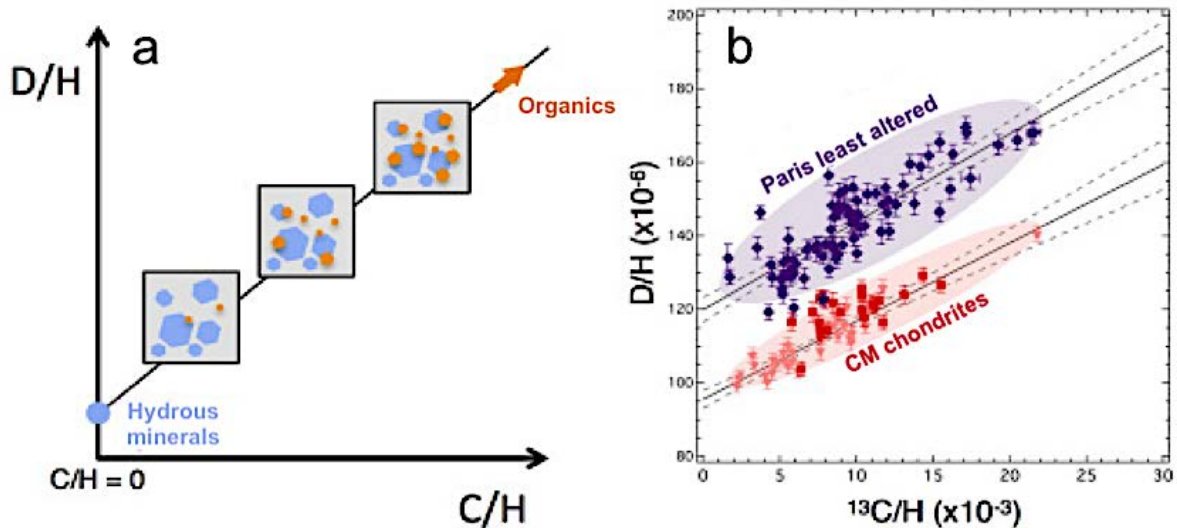
Un moyen de vérifier si Paris possède un rapport H<sub>2</sub>O/IOM plus important que l'ensemble des CM est de mesurer les rapports C/H *vs* D/H de sa matrice. En effet, [Alexander et al. \(2012\)](#) ont montré qu'il existait une relation linéaire entre les rapports D/H et C/H en roche totale des CM résultant d'un mélange isotopique entre les composés organiques riches en carbone et les minéraux hydratés (les phyllosilicates) dépourvus de carbone. Ainsi, en extrapolant cette corrélation jusqu'à l'intercepte de l'ordonnée (C/H)<sub>0</sub>, il est possible de retrouver la composition isotopique des minéraux hydratés contenant l'eau sous forme OH (servant donc de proxy pour retrouver la composition de l'eau), sans contribution de la matière organique (car C/H<sub>organiques</sub> = 0, **Fig. 3-10a**). Grâce à cette méthode, [Alexander et al. \(2012\)](#) ont montré que la composition isotopique de l'eau des CM est appauvrie en D comparée à la glace des comètes (D/H<sub>CM water</sub> = 86 x 10<sup>-6</sup> *vs* D/H<sub>67P</sub> = (530 ± 70) x 10<sup>-6</sup>, [Alexander et al., 2012](#) ; [Altwegg et al., 2015](#)) (**Fig. 3-10b**).



**Fig. 3-9** – Teneur en H<sub>2</sub>O *vs* compositions en D/H de la matrice (losanges noirs) et de la roche totale (cercles blancs) des chondrites CM. D'après [Piani et al. \(2018\)](#).

Il est également possible d'utiliser la corrélation C/H *vs* D/H *in situ* dans la matrice de chaque chondrite altérée pour déterminer individuellement la composition isotopique en D/H de leurs minéraux hydratés ([Piani et al., 2015](#)). Ainsi, [Piani et al. \(2018\)](#) ont déterminé la valeur isotopique en hydrogène de l'eau de plusieurs CM, dont la météorite Paris. Leurs résultats pour les CM Sayama, Cold Bokkeveld, Mighei, Murray

et Murchison confirment les valeurs précédemment trouvées par Alexander et al. (2012) ( $(D/H_{CM\ water} = 101 \pm 6) \times 10^{-6}$ , Piani et al., 2018) (Fig. 3-10a). Toutefois, cette valeur attendue n'est pas retrouvée dans Paris qui montre une composition isotopique plus enrichie en D que ses homologues, notamment dans sa lithologie la plus primitive ( $(D/H_{Paris\ water} = 145 \pm 25) \times 10^{-6}$ , Piani et al., 2018) (Fig. 3-10b). Piani et al. (2018) ont donc conclu que l'enrichissement en D observé dans Paris n'est pas le résultat d'une contribution de composés organiques plus importante que pour les autres CM, mais bien le résultat d'une eau initiale riche en D, potentiellement originaire du Système Solaire externe. Ceci confirme les interprétations faites précédemment à partir des isotopes de l'oxygène dans les carbonates de Paris.



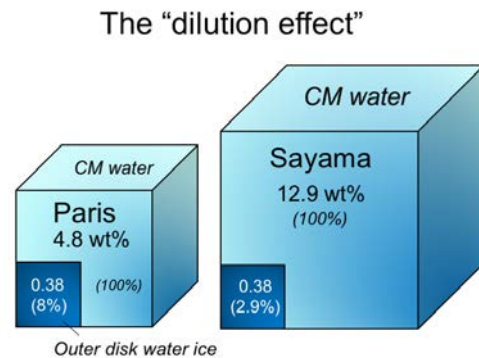
**Fig. 3-10** – a) Représentation schématique montrant l'évolution des rapports C/H vs D/H en fonction des proportions des composés carbonés et minéraux hydratés. b) D/H vs C/H mesurés *in situ* dans la matrice la moins altérée de Paris et d'autres CM (d'après [www.cosmolau.com](http://www.cosmolau.com)).

Il semblerait donc que, à l'heure actuelle, Paris soit la seule chondrite à posséder la signature isotopique d'eau plus riche en D, potentiellement originaire du Système Solaire externe. *Alors pourquoi Paris est-elle l'unique CM à posséder de telles caractéristiques ?*

Paris est, jusqu'à présent, la chondrite CM la moins altérée (classifiée en CM2.7-2.9 ; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014; Rubin, 2015) et contient une quantité d'eau deux fois moins importante que l'ensemble des autres CM ( $[H_2O^+]_{Paris} = 4.8\ wt\%$  vs  $[H_2O^+]_{CM} = 10.4\ wt\%$ ,  $\sigma = 1.6\ wt\%$ , Alexander et al., (2012)). Cette faible teneur en

eau pourrait être le résultat (i) d'une proportion plus faible de matrice et donc de glace, (ii) d'une perte d'eau par un/des épisode(s) de chauffe suffisamment intense(s) ou (iii) une accréation hétérogène de glace avec une quantité plus faible de grains de glace comparée aux autres CM. Cependant, Paris contient  $63 \pm 2$  vol% de matrice (Marrocchi et al., 2014), volume quasiment similaire à celui de Murchison (64 vol% pour 9.6 wt% d' $\text{H}_2\text{O}^+$ , Alexander et al., 2012; Lee and Lindgren, 2016) et Murray (61 vol% pour 10.4 wt% d' $\text{H}_2\text{O}^+$ , Lee and Ellen, 2008; Alexander et al., 2012). De plus, les investigations minéralogiques faites au sein de sa matrice (composée de silicates amorphes et d'inclusions nanométriques de sulfure de fer) démontrent qu'elle n'a pas subi de métamorphisme thermique (Leroux et al., 2015).

En conséquence, il semblerait que Paris ait accréé une quantité plus faible de grains de glace comparée aux autres chondrites CM, minimisant ainsi un "effet de dilution isotopique" entre la glace enrichie en D (minoritaire) et l'eau locale appauvrie en D (largement majoritaire) (Fig. 3-11). Les Fig. 3-12a & b montrent les conséquences de cet effet de dilution sur les valeurs D/H de l'eau des CM. Dans ce modèle, il est considéré que Paris contient 8% d' $\text{H}_2\text{O}$  enrichie en D (comme estimé à partir de l'isotopie des carbonates) mélangée à 92% d' $\text{H}_2\text{O}$  locale (Tableau 3-4).



**Fig. 3-11** Représentation schématique des concentrations d'eau locale et externe dans les CM Paris et illustrant l'effet de dilution isotopique sur les rapports en D/H de l'eau des CM.

Ainsi, si on émet l'hypothèse que chaque chondrite CM a accréé la même quantité d'eau riche en D que Paris (i.e., 8% soit  $\approx 0.4$  wt%) mais à concentration d'eau locale variable (i.e., 4.4-12.5 wt%), alors il est possible de déterminer le pourcentage d'eau externe contenu dans chaque CM (Table 3-4) et de calculer la composition isotopique en hydrogène de l'eau des CM ( $D/H_{CM}$ ) résultant du mélange isotopique entre l'eau locale ( $D/H_{locale}$ ) et externe ( $D/H_{externe}$ ) suivant les Eq. 3-1 et Eq. 3-2 de bilan de masses isotopiques :

$$D/H_{CM} = D/H_{locale} \times \left[ 1 - \left( \frac{[H_2O^+]_{Paris} \times 0.08}{[H_2O^+]_{total}} \right) \right] + D/H_{externe} \times \left[ \frac{[H_2O^+]_{Paris} \times 0.08}{[H_2O^+]_{total}} \right]$$

**(Eq. 3-1)**



$$D/H_{\text{externe}} = \frac{D/H_{\text{Paris}} - (D/H_{\text{locale}} \times 0.92)}{0.08} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Les résultats du modèle reproduisent avec succès la diminution des rapports isotopiques en D/H de l'eau des CM en fonction de l'augmentation de la teneur en eau. Une meilleure correspondance des données du modèle est obtenue en utilisant l'eau des CM déterminée par [Alexander et al. \(2012\)](#) plutôt que celle calculée par [Piani et al. \(2018\)](#). Toutefois, la concordance optimum est obtenue pour une valeur de l'eau locale de  $72 \times 10^{-6}$ . Il est également à noter qu'avec ce modèle, l'eau du Système Solaire externe est nécessairement très enrichie en D ( $650\text{-}1000 \times 10^{-6}$ ) comparée à la gamme de valeurs affichées par les comètes (jusqu'à  $500 \times 10^{-6}$ , [Altwegg et al., 2015](#)), mais reste en accord avec les valeurs mesurées pour l'eau des minéraux hydratés de la chondrite ordinaire Sermakona ( $150\text{-}1600 \times 10^{-6}$ , [Piani et al., 2015](#)). Cependant, il est possible de diminuer le D/H de l'eau externe si on augmente la quantité de glace externe accrétée initialement dans Paris (e.g., avec une quantité initiale de 35% d'eau externe, la valeur calculée de l'eau externe diminue à  $D/H_{\text{best fit}} = 280 \times 10^{-6}$ ).

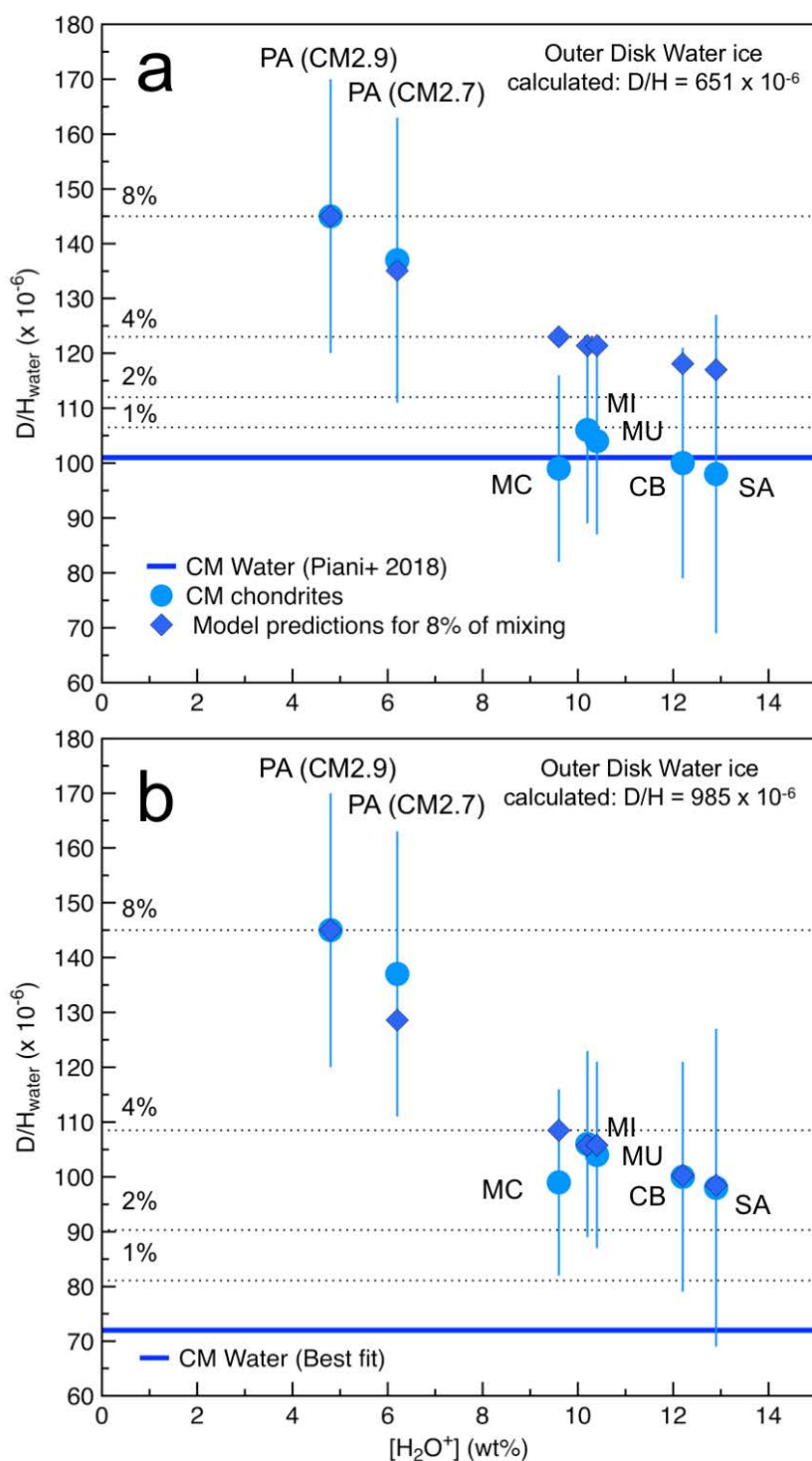
**Tableau 3-4** – Calcul de l'effet de la dilution isotopique sur la teneur en glace d'eau du Système Solaire externe en fonction des concentrations d'eau (considérant un mélange initial de 8% dans Paris).

#	[H <sub>2</sub> O] <sub>total</sub> (wt%)	% d'eau externe	D/H <sub>CM</sub> (x 10 <sup>-6</sup> ) (Alexander + 2012)	D/H <sub>CM</sub> (x 10 <sup>-6</sup> ) (Piani + 2018)	D/H <sub>CM</sub> (x 10 <sup>-6</sup> ) (Best fit)
Paris (CM2.9)	4.8 <sup>a</sup>	8	145	145	145
Paris (CM2.7)	6.2	6.2	132	135.1	128.6
Sayama	12.9 <sup>b</sup>	2.9	109	117	81.1
Cold Bokkeveld	12.2 <sup>c</sup>	3.1	109.5	118.1	100.3
Mighei	10.2 <sup>c</sup>	3.7	113.8	121.4	105.8
Murray	10.4 <sup>c</sup>	3.7	113.8	121.4	105.8
Murchison	9.6 <sup>d</sup>	4	116	123	108.5
Eau locale	100	0	87 <sup>c</sup>	101 <sup>b</sup>	72
Eau externe	100	100	812	651	984.5

<sup>a</sup>: [Vacher et al. \(2016\)](#), <sup>b</sup>: [Piani et al. \(2018\)](#), <sup>c</sup>: [Alexander. \(2012\)](#), <sup>d</sup>: [Browning et al. \(1996\)](#)

Si ce modèle est exact, alors celui-ci présente plusieurs implications de premier ordre : (i) toutes les CM ont pu accréter de la glace du Système Solaire externe très enrichie en D et (ii) que le volume d'eau locale initialement incorporé peut masquer cette signature isotopique considérant les gammes de variations des valeurs de l'eau des CM.





**Fig. 3-12** – a) & b) Modèles isotopiques  $H_2O$  vs  $D/H$  illustrant l'effet de dilution des plus grandes concentrations en eau pour l'ensemble des CM comparé à Paris pour une eau locale à  $D/H = 101 \times 10^{-6}$  (a) et  $D/H = 72 \times 10^{-6}$ . Les points bleus représentent les compositions en  $D/H$  de l'eau des CM mesurées d'après Piani et al. (2018). Les losanges bleus indiquent les valeurs prédites par le modèle considérant un mélange de 8% d'eau du Système Solaire externe avec de l'eau locale. PA : Paris, MC : Murchison, MI : Mighei, MU : Murray, CB : Cold Bokkeveld et SA : Sayama.

## 6) Conclusions

Les analyses isotopiques en oxygène des carbonates des CM LON 94101 et Maribo ne permettent pas de mettre en évidence la présence de carbonates riches en  $^{17,18}\text{O}$ , comme rapporté pour la météorite Paris et dans de précédentes études.

Comme pour l'oxygène, les isotopes de l'hydrogène n'ont également pas détecté d'enrichissement en D comme pour la météorite Paris. Cependant, les récentes mesures D/H *vs* C/H dans la lithologie la plus primitive de Paris confirment l'existence d'eau très riche en D contenue dans les minéraux hydratés de la matrice. Le fait que Paris soit l'unique CM à préserver la signature isotopique d'une eau riche en D du Système Solaire externe peut être la conséquence d'un effet de dilution isotopique dû aux concentrations d'eau plus élevées affichées par d'autres CM.

Combinés, mes résultats et modèles indiquent que de la glace du Système Solaire externe a pu être accrétée de façon générale à l'ensemble des chondrites CM, mais que leur nature bréchique et leur fort degré d'altération peuvent brouiller la détection de cette signature isotopique.

IV. Annexes

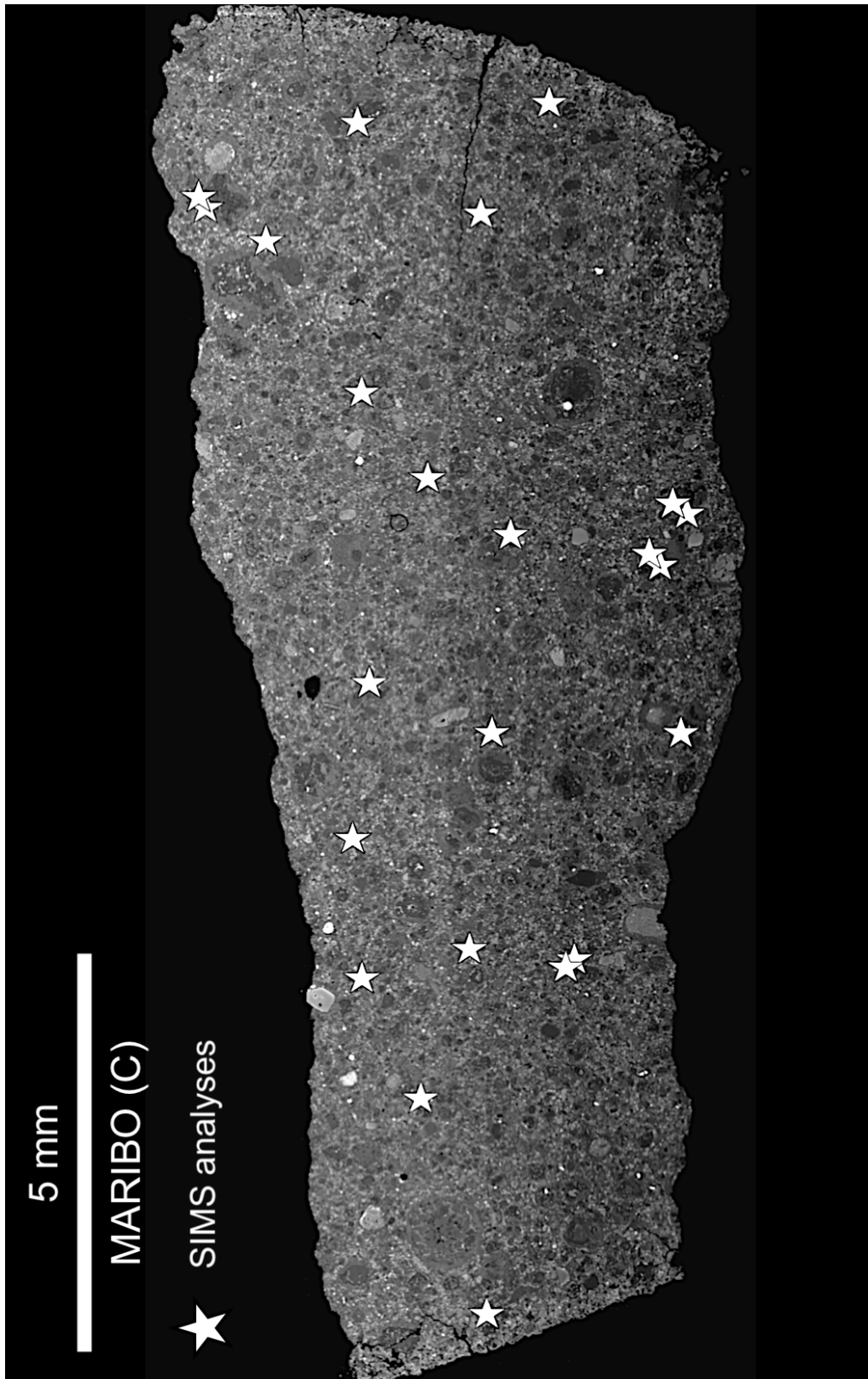
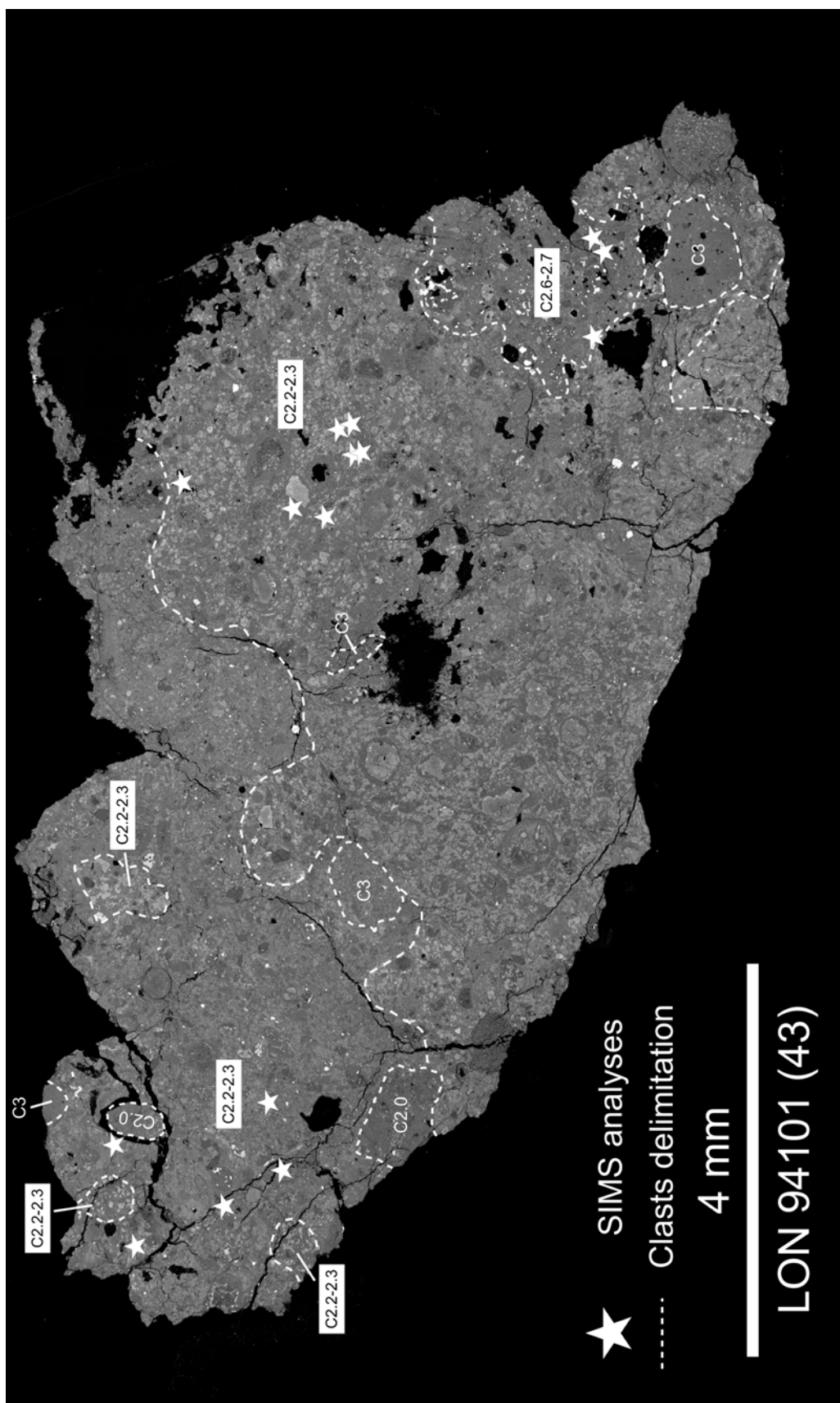


Fig. A3-1 – Cartographie MEB de la lame mince Maribo-C montrant la localisation des carbonates de calcium analysés par sonde ionique.



**Fig. A3-2** – Cartographie MEB de la lame mince LON 94101-43 montrant la présence de différents clastes (délimités par des pointillés blancs) et la localisation des carbonates de calcium analysés par sonde ionique.



## CHAPITRE 4

---

### SOURCE(S) DU CARBONE A L'ORIGINE DE LA FORMATION DES CARBONATES

---

CARBONE SOURCE(S) AT THE ORIGINE OF THE  
FORMATION OF CARBONATES

## Sommaire

---

<b>I. Introduction du chapitre</b>	111
<b>II. Caractéristiques pétrographiques et isotopiques (C &amp; O) des premiers stades d'altération des chondrites CM</b>	113
<b>1) Résumé de l'article</b>	113
<b>2) Article publié dans GCA</b>	115
<i>Abstract</i>	<i>p271</i>
1) <i>Introduction</i>	<i>p271</i>
2) <i>Material and methods</i>	<i>p273</i>
2.1) Petrographic and mineralogical characterizations	<i>p273</i>
2.2) Raman spectroscopy	<i>p273</i>
2.3) Oxygen-isotope measurements	<i>p273</i>
2.4) Carbon-isotope measurements	<i>p273</i>
3) <i>Results</i>	<i>p274</i>
3.1) Petrographic and mineralogical observations	<i>p274</i>
<b>3.1.1) Type 1a Ca-carbonate</b>	<i>p274</i>
<b>3.1.2) Type 0 Ca-carbonates</b>	<i>p274</i>
3.2) Carbon and oxygen isotopic compositions	<i>p274</i>
<b>3.2.1) Carbon isotopes</b>	<i>p275</i>
<b>3.2.2) Oxygen isotopes</b>	<i>p275</i>
4) <i>Discussion</i>	<i>p275</i>
4.1) Relationship between Type 1a Ca-carbonates and TCI rims	<i>p275</i>
4.2) Isotopic compositions of alteration fluids	<i>p279</i>
<b>4.2.1) Sources of carbon</b>	<i>p279</i>
<b>4.2.2) Carbon and oxygen isotopes</b>	<i>p282</i>
<b>4.2.3) Aragonite vs calcite</b>	<i>p284</i>
5) <i>Conclusions</i>	<i>p286</i>
6) <i>Acknowledgments</i>	<i>p286</i>
7) <i>References</i>	<i>p287</i>
<b>III. Annexes</b>	136

---



## I. Introduction du chapitre

Les carbonates sont omniprésents dans les CM et représentent jusqu'à 2-3 vol% des constituants de ces chondrites (Lee et al., 2014). Avec la matière organique soluble (SOM) et insoluble (IOM), ils représentent l'un des plus importants réservoirs de carbone des chondrites hydratées (Alexander et al., 2015). Cependant, la source principale du carbone impliquée dans leur formation n'a pas encore été clairement établie (Grady et al., 1988; Fujiya et al., 2015; 2018; Alexander et al., 2015). En se basant sur l'identification de phases porteuses de carbone, plusieurs sources ont ainsi été proposées : (i) les grains présolaires (Grady et al., 1988), (ii) la glace inorganique accrétée avec les astéroïdes (Alexander et al., 2015) ou encore (iii) l'IOM (Fujiya et al., 2015).

L'une des clés permettant de retracer le cycle du carbone dans les chondrites hydratées est la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates. En effet, en raison du faible facteur de fractionnement isotopique entre les ions carbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et la calcite (i.e., 1-2‰ de 0 à 300°C, Deines et al., 1974), la composition isotopique en carbone des carbonates nous permet d'avoir accès, de manière indirecte, aux valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  du fluide d'altération. Toutefois, il est possible que leur composition isotopique ne reflète pas uniquement la composition des sources desquelles ils sont originaires, mais résulte de mécanismes de fractionnement isotopique dépendant de la masse, comme par exemple la perte de gaz enrichi en  $^{12}\text{C}$  (cf. chapitre 4). En conséquence, il est important d'analyser des carbonates ayant précipité durant les premiers stades de l'altération et dont la composition isotopique en carbone n'a pas été modifiée par des mécanismes de fractionnement isotopique tardifs (Guo and Eiler, 2007).

Comme discuté dans le chapitre 3, certains carbonates de calcium de la chondrite primitive Paris montrent des compositions isotopiques en oxygène suggérant l'accrétion d'une faible proportion de glace du Système Solaire externe. De ce fait, si ces carbonates ont enregistré la composition isotopique de la source du carbone à l'origine de leur formation, il est alors possible que ces derniers aient pu enregistrer la signature isotopique de glace inorganique cométaire (i.e.,  $\text{CO}_2$ ) riche en  $^{13}\text{C}$  (Hassig et al., 2017) et provenant de la partie externe du disque protoplanétaire (Fujiya et al., 2018). Toutefois, la composition isotopique en carbone des carbonates de Paris n'a pas encore été déterminée alors qu'elle pourrait révéler des informations sur les conditions physico-chimiques des premiers stades de l'altération et sur le cycle du carbone des chondrites hydratées.

Dans ce chapitre, je me suis attaché à retracer l'origine du carbone impliqué dans la formation des carbonates de calcium de la météorite Paris à travers des mesures isotopiques de l'oxygène et du carbone des carbonates *in situ* par sonde ionique. Les résultats acquis durant cette étude ont fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Geochimica et Cosmochimica Acta* en 2017.

## II. Caractéristiques pétrographiques et isotopiques (C & O) des premiers stades d'altération des chondrites CM

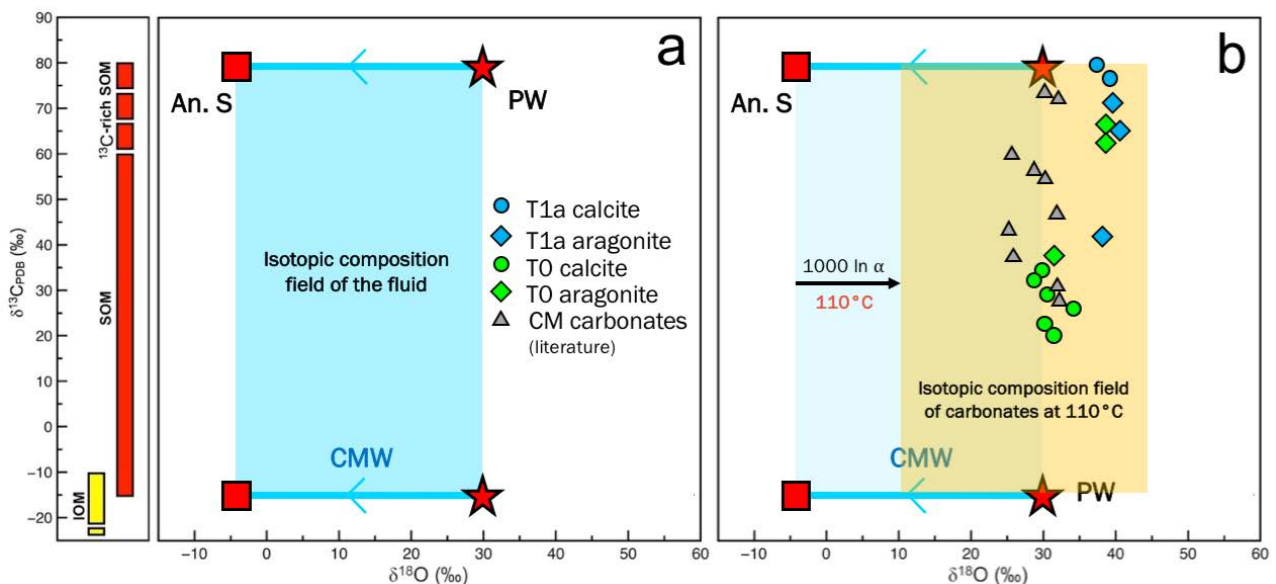
### 1. Résumé de l'article

Les résultats des caractérisations minéralogiques effectuées sur les carbonates de calcium révèlent que Paris est composée majoritairement de calcite (~69%), mais également d'une proportion significative d'aragonite (~31%). Sur la base d'observations pétrographiques, deux populations de carbonates ont ainsi été identifiées : les type 1a (T1a) et un nouveau groupe, les type 0 (T0). Les T1a sont entourés d'une bordure de phyllosilicates riches en Fe et S (TCI), identifiée principalement en tant que tochilinite par spectroscopie Raman. Au contraire, les T0 sont dépourvus de bordures de TCI. J'ai également observé que les bordures de TCI entourant les T1a présentent communément des bordures rectilignes subparallèles aux faces cristallines du carbonate hôte. Ainsi, l'ensemble de ces observations suggère que ces deux groupes de carbonates n'ont pas précipité au même moment. Les T1a se seraient formés lors des premiers stades de l'altération, avant d'être partiellement ou totalement remplacés par les TCI lors d'un processus de pseudomorphose (i.e., remplacement d'un minéral hôte par un second minéral tout en gardant sa morphologie). Les T0, quant à eux, auraient précipité plus tardivement, après la formation des phyllosilicates, expliquant l'absence de bordure de TCI autour de ces grains. Les analyses des isotopes de l'oxygène et du carbone réalisées sur ces deux groupes de carbonates confirment également l'existence de ces deux populations : (i) les T1a sont plus enrichis en  $^{17,18}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}$  (moyenne à  $\delta^{17}\text{O} = 20.4\text{‰}$ ,  $\sigma = 0.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 39.4\text{‰}$ ,  $\sigma = 1.3\text{‰}$  et  $\delta^{13}\text{C} = 48.2\text{‰}$ ,  $\sigma = 16.9\text{‰}$ ) que les T0 (moyenne à  $\delta^{17}\text{O} = 17.1\text{‰}$ ,  $\sigma = 2.7\text{‰}$ , et  $\delta^{18}\text{O} = 32.5\text{‰}$ ,  $\sigma = 3.9\text{‰}$  et  $\delta^{13}\text{C} = \sim 33.8\text{‰}$ ,  $\sigma = 13.9\text{‰}$ ).

A partir des isotopes du carbone, j'ai également montré que les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  affichées par les carbonates de Paris (i.e., 19-80‰) sont similaires à celles mesurées récemment dans la matière organique soluble (SOM) des chondrites CM (i.e.,  $\delta^{13}\text{C} = -15$  à  $+60\text{‰}$ , [Aponte et al., 2016](#)). En conséquence de la forte abondance de matière organique dans les chondrites carbonées (jusqu'à 4 wt%, [Alexander et al., 2007](#)), j'ai proposé que la SOM soit la source de carbone la plus probable impliquée dans la formation des carbonates des chondrites CM.

De plus, grâce au couplage des mesures en  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates de Paris, j'ai développé un nouveau modèle isotopique permettant de reproduire les compositions en C & O observées dans les carbonates des CM. Ce modèle considère que les carbonates ont précipité à partir de différents fluides, eux-mêmes résultant (i) de différentes équilibraisons isotopiques entre une eau primordiale (PW) enrichie en  $^{17,18}\text{O}$  et les silicates anhydres de la matrice enrichie en  $^{16}\text{O}$  et (ii) de différentes contributions de SOM affichant des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  variables. Ainsi, en émettant l'hypothèse que les carbonates se soient formés à une température moyenne de  $110^\circ\text{C}$  (**Fig. 4-1**, Verdier-Paoletti et al., 2017a), les compositions en  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates prévues par ce modèle prédisent une zone de valeurs, délimitée dans un diagramme  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ , par (i) les valeurs initiales en  $\delta^{18}\text{O}$  de la PW, (ii) des silicates anhydres de la matrice et (iii) des valeurs extrêmes en  $\delta^{13}\text{C}$  de la SOM (**Fig. 4-1a**).

Ce modèle implique également que, selon le degré d'équilibre isotopique du fluide d'altération et la variabilité des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  de la SOM, des corrélations à la fois négatives et positives peuvent être observées à partir des carbonates. Toutefois, étant donné que ces minéraux secondaires se forment (i) à des températures variables, (ii) à partir de différents fluides et (iii) de la SOM de composition variable, il est davantage probable qu'aucune corrélation en  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  ne soit détectée dans les carbonates des CM, comme précédemment observé dans d'autres études (**Fig. 4-1b**, Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016).



**Fig. 4-1** a) & b) Simplification du modèle isotopique proposé lors de cette étude pour expliquer la variabilité des compositions en  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les carbonates des chondrites CM. An. S : silicates anhydres, CMW : l'eau des CM, PW : l'eau primordiale, SOM : la matière organique soluble, IOM : la matière organique insoluble.

**2. Article publié dans GCA**



# Petrographic and C & O isotopic characteristics of the earliest stages of aqueous alteration of CM chondrites

Lionel G. Vacher<sup>a,\*</sup>, Yves Marrocchi<sup>a</sup>, Johan Villeneuve<sup>a</sup>,  
Maximilien J. Verdier-Paoletti<sup>b</sup>, Matthieu Gounelle<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre-les-Nancy F-54501, France

<sup>b</sup> IMPMC, Muséum National d'Histoire Naturelle, UPMC, UMR CNRS 7590, 57 rue Cuvier, 75005 Paris, France

<sup>c</sup> Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

Received 9 November 2016; accepted in revised form 29 June 2017; Available online 12 July 2017

## Abstract

CM chondrites form the largest group of hydrated meteorites and span a wide range of alteration states, with the Paris meteorite being the least altered CM described to date. Ca-Carbonates are powerful proxies for the alteration conditions of CMs because they are direct snapshots of the chemical and isotopic compositions of the parent fluids. Here, we report a petrographic and a C isotope and O isotope survey of Ca-carbonates in Paris in order to better characterize the earliest stages of aqueous alteration. Petrographic observations show that Paris contains two distinct populations of Ca-carbonates: Type 1a Ca-carbonates, which are surrounded by rims of tochilinite/cronstedtite intergrowths (TCIs), and new Type 0 Ca-carbonates, which do not exhibit the TCI rims. The TCI rims of Type 1a Ca-carbonates commonly outline euhedral crystal faces, demonstrating that these Ca-carbonates were (i) partially or totally pseudomorphosed by TCI and (ii) precipitated at the earliest stages of aqueous alteration, before Type 0 Ca-carbonates. Isotopic measurements show that Paris' Ca-carbonates have  $\delta^{13}\text{C}$  values that range from 19 to 80‰ (PDB),  $\delta^{18}\text{O}$  values that range from 29 to 41‰, and  $\delta^{17}\text{O}$  values that range from 13 to 24‰ (SMOW). According to the  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  values of Paris' Ca-carbonates, we developed a new alteration model that involves (i) the equilibration of a primordial  $^{17,18}\text{O}$ -rich water (PW) with  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates and (ii) varying contribution of  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -rich soluble organic matter (SOMs). It also suggests that many parameters control the C and O isotopic composition of Ca-carbonates, the principles being the degree of isotopic equilibration between the PW and the anhydrous silicates, the respective contribution of  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ -rich SOMs as well as the thermal evolution of CM parent bodies. Consequently, we suggest that CM Ca-carbonates could record both positive and negative  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  relationships, but a systematic correspondence is probably absent in CM chondrites due to the large number of factors involved in generating the isotopic characteristics of Ca-carbonates. From recent reports of the C-isotopic compositions of SOM in CM chondrites, we propose that water-soluble organic compounds were the most probable source of  $^{13}\text{C}$  enrichment in the majority of CM carbonates.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Chondrites; Secondary alteration; Calcite; Aragonite; Pseudomorphism; Oxygen and carbon isotopes

## 1. INTRODUCTION

The solar system formed 4.567 billion years ago (Connelly et al., 2012) via the collapse of a dense molecular cloud leading to the creation of a protoplanetary disk (Safronov, 1969; Boss and Goswami, 2006). The physico-

\* Corresponding author.

E-mail address: [lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr) (L.G. Vacher).

chemical evolution of the disk led to the formation of several mineral assemblages: calcium- and aluminum-rich refractory inclusions (CAIs), chondrules, Fe-Ni metal and sulphide beads, and a suite of very fine-grained crystalline and amorphous materials. These components accreted to form the asteroidal parent bodies that are the sources of unequilibrated meteorites (i.e., chondrites). Depending on the radial distance to the early Sun and the turbulence within the disk (Johansen et al., 2015), sub-millimeter-sized water ice grains of solar system (Alexander et al., 2012) and interstellar origin (Piani et al., 2015; Vacher et al., 2016) may have comprised a significant proportion of asteroids and comets (Brearley, 2006; Alexander et al., 2015). Heat released from the decay of  $^{26}\text{Al}$  led to melting of the water ice, resulting in the establishment of significant fluid alteration processes within asteroids and shortly after their accretion (Grimm and McSween, 1989; Wilson et al., 1999; Petit et al., 2009; Dyl et al., 2012; Doyle et al., 2015).

The physicochemical conditions under which hydrated chondrites were aqueously altered are poorly constrained (Brearley, 2006), in particular the length scale of liquid water flow. Numerical simulations of asteroidal aqueous alteration in an open system have predicted large-scale flow over tens of km (Grimm and McSween, 1989; Young et al., 1999, 2003; Cohen and Coker, 2000; Coker and Cohen, 2001; Young, 2001a, 2001b, 2004; McSween et al., 2002; Travis and Schubert, 2005; Grimm, 2007). Nevertheless, these results are difficult to reconcile with petrographic and geochemical observations of meteorites. There is little evidence for the redistribution of soluble elements within chondrites at scale greater than 100  $\mu\text{m}$ , thus suggesting that aqueous alteration processes are mostly isochemical (Kerridge et al., 1979; McSween, 1979; Grossman et al., 2000, 2002; Grossman and Alexander, 2004). Moreover, CI chondrites, whose average compositions are similar to that of the solar photosphere (Palme et al., 2014), show the higher degree of alteration. The apparent paradox between the numerical models of fluid and thermal alteration of asteroids and petro-geochemical observations might be due to a significant overestimation of the permeability of chondrites (Bland et al., 2009). Bland et al. (2009) argued that numerical simulations strongly depend on the permeability of chondrites, which is four to eight orders of magnitude lower than previously estimated (Grimm and McSween, 1989; Bland et al., 2009). Taking this re-evaluation into account, the revised numerical simulations suggest that liquid water was transported in the range of 10–100 s of  $\mu\text{m}$  (Bland et al., 2009), a finding which is consistent with the small-scale of alteration observed within the least altered chondrites (Pignatelli et al., 2016). Nevertheless, the early stages of alteration remain poorly understood (Le Guillou et al., 2015) especially in terms of (i) the order of appearance of secondary minerals and the relationships between them, and (ii) the isotopic compositions of the altering fluids.

CM carbonaceous chondrites have clear evidence for the action of fluids and impact brecciation in the early Solar System (Metzler et al., 1992; Zolensky et al., 1997; Brearley, 2006). These chondrites are characterized by a large scale of aqueous alteration degrees (Rubin et al.,

2007), from less altered (CM 2.7; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014; Rubin, 2015) to heavily altered (i.e., CM 2.0). CMs commonly contain a wide range of secondary mineral phases that were likely produced through parent-body processes, for example phyllosilicates, magnetites, carbonates and Fe-Ni sulphides (Zolensky et al., 1997; Brearley, 2006). However, the secondary phases that are the most abundant of the CM chondrites are tochilinite ( $6\text{Fe}_{0.9}\text{S}\cdot 5(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2)$  – cronstedtite ( $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_3(\text{Fe}^{3+}\text{Si})\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) associations (hereafter referred as TCI for Tochilinite-Cronstedtite Intergrowths) (Pignatelli et al., 2016, 2017), which occur as complex, irregular-shaped intergrowths dispersed throughout the matrix (Tomeoka and Buseck, 1985; Rubin et al., 2007). TCIs are commonly observed in close association with grains of calcite, mostly as irregular rims surrounding or penetrating the carbonates (Browning and Bourcier, 1998; Benedix et al., 2003; Lee and Ellen, 2008; De Leuw et al., 2010; Lindgren et al., 2011; Lee et al., 2013, 2014; Fujiya et al., 2015). The textural relationship between TCIs and Ca-carbonates suggests that TCIs are Ca-carbonates pseudomorphs (Lee et al., 2014), but the opposite reaction is also thermodynamically possible (Browning and Bourcier, 1998). Thus, the chronology of the formation of secondary mineralogical assemblages remains largely unconstrained.

Over the last years, several studies have focused on the Paris chondrite, the least altered CM chondrite known to date (Bourot-Denise et al., 2010; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014; Rubin, 2015; Leroux et al., 2015; Pignatelli et al., 2016; Vacher et al., 2016). Although Paris has been classified as a CM 2.7 (Marrocchi et al., 2014), relatively unaltered regions display characteristics corresponding to a subtype 2.9 with abundant proportions of Fe-Ni metal beads and pristine matrix (Hewins et al., 2014; Leroux et al., 2015; Rubin, 2015). Thus, Paris offers a unique opportunity to better characterize the early stages of fluid alteration in CM chondrites (Pignatelli et al., 2016, 2017). Paris contains a significant proportion of Ca-carbonates ( $\approx 2 \pm 0.6$  vol.%; Marrocchi et al., 2014) whose O-isotopic compositions fall along the continuous trend defined by CM chondrites (Vacher et al., 2016; Verdier-Paoletti et al., 2017). However, some Ca-carbonates have peculiar O-isotopic compositions that suggest the accretion of few percent of water ice grains coming from the outer part of the solar system (Vacher et al., 2016). This is supported by the distinct C/H vs. D/H correlation reported for the Paris' matrix compared to the other CM chondrites (Piani et al., 2017). Taken together, these results support a dual origin of water ice grains in the CM-accretion region with contributions either from the inner and outer regions of the Solar System. The detection of interstellar water ices in Paris could be linked to its low  $\text{H}_2\text{O}$  concentration relative to other CMs (i.e., 4.8 wt.% vs.  $\approx 9$  wt.%; Rubin et al., 2007; Vacher et al., 2016) which would preclude the dilution of  $^{17,18}\text{O}$ - and D-rich water ices by local water during the alteration processes. Consequently, Paris could also have kept the record of C-bearing inorganic ices from the outer part of the Solar System (Ciesla and Scott, 2012). However, the C isotopic composition of the Paris' carbonates has not been determined yet would bring important information on



the alteration conditions and the source of carbon involves in the precipitation of carbonates (Fujiya et al., 2015). Previous studies revealed that CI, CR and CM carbonates have  $^{13}\text{C}$ -enriched heterogeneous isotopic compositions ranging from 5 to 80‰ (Grady et al., 1988; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). The process(es) at the origin of the  $^{13}\text{C}$ -enrichment and isotopic variability have remained unclear but could be related to the presence of inorganic ices from the outer part of the Solar System (Ciesla and Scott, 2012) and/or open system fluid alteration that would generate escape of  $^{13}\text{C}$ -depleted methane (Guo and Eiler, 2007). In order to better understand the possible source(s) of oxygen and carbon for carbonates, we report a combined petrographic and C & O isotopic study of the Paris chondrite. In addition, a specific attention has been paid to the textural relationships between TCIs and Ca-carbonates and to the *in situ* determination of C and O-isotopic compositions of Ca-carbonates in the context of their surrounding mineralogy.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Petrographic and mineralogical characterizations

Detailed observations of three sections of the Paris chondrite (#2010-1, #2015-L1 and #2015-L2) were made at Centre de Recherches Pédrographique et Géochimique (CRPG) using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6510 equipped with an Energy Dispersive X-ray (EDX) Genesis detector. A 3 nA electron beam accelerated at 15 kV was used for the observations.

Quantitative determinations of the chemical composition of carbonates and TCIs (Table S1) were made using a CAMECA SX-100 microprobe (EMPA) at the University of Lorraine (Nancy, France). The analyses were performed with an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 12 nA. The microprobe was calibrated using the following natural and synthetic standards: albite for Na and Si, dolomite for Mg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for Al, orthoclase feldspar for K, calcite for Ca, barite for S, manganese titanite for Ti and Mn, hematite for Fe,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  for Cr and NiO for Ni. The detection limits are reported in Table S1.

### 2.2. Raman spectroscopy

Raman spectra were obtained using a LabRAM HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) equipped with a 600  $\text{g}\cdot\text{mm}^{-1}$  grating and an Edge filter. The confocal hole aperture and the slit aperture were 500  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$ , respectively. The excitation beam was provided by a 659.43 nm laser operated at a power of  $\sim 20$  mW, focused on the sample using a  $\times 100$  LWD IR objective (Olympus). The acquisition time and the number of accumulations were chosen in a way as to optimize the signal-to-noise ratio (S/N), usually  $10 \times 10$  s. Calcite and aragonite were identified on the basis of their minor Raman bands; calcite has specific bands at 282 and 713  $\text{cm}^{-1}$  while aragonite has bands at 207 and 704  $\text{cm}^{-1}$  (White, 2009). Tochilinite was identified using its unoriented spectra (785 nm) from the RUFF database (RUFF ID R060887, Steer and Treiman, 2014). Magnetite

was identified using its unoriented spectra (780 nm) for the RUFF database (RUFF ID R080025).

### 2.3. Oxygen-isotope measurements

Carbonate oxygen isotopic compositions were measured using a CAMECA ims 1280 HR2 at CRPG (Nancy, France).  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{17}\text{O}^-$ , and  $^{18}\text{O}^-$  ions produced by a  $\text{Cs}^+$  primary ion beam (15  $\mu\text{m}$ , 5 nA) were measured in multi-collection mode using three Faraday cups. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. In order to remove  $^{16}\text{OH}^-$  interference on the  $^{17}\text{O}^-$  peak and achieve maximum flatness on the top of the  $^{16}\text{O}^-$  and  $^{18}\text{O}^-$  peaks, the entrance and exit slits of the central Faraday cup were adjusted to obtain a Mass Resolving Power (MRP =  $M/\Delta M$ ) of  $\approx 7000$  for  $^{17}\text{O}^-$  on the central Faraday cup.  $^{16}\text{O}^-$  and  $^{18}\text{O}^-$  were measured on L/2 and H1 (slit 1,  $\text{MRP} \approx 2500$ ). Acquisition times were set so as to obtain counting statistics on the order of  $\pm 0.2\%$  ( $1\sigma$ ) for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$ . We measured two terrestrial standards: (i) quartz ( $\text{SiO}_2$ ) from Brazil ( $\delta^{18}\text{O} = 9.6\%$ ) and (ii) calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) from Mexico ( $\delta^{18}\text{O} = 23.64\%$ ) to define the Terrestrial Fractionation Line (TFL). Isotopes ratios of the Paris Ca-carbonates were normalized to Standard Mean Ocean Water (SMOW). Instrumental Mass Fractionation (IMF) for calcite and aragonite was determined from Mexico calcite, because mineralogical identification of Ca-carbonate grains by Raman spectroscopy was performed after isotopic measurements. The IMF values for each sample analysis were determined taking into account the linear deviation during time by calculating the IMF linear regression between the beginning and the end of the session. Typical measurement errors ( $2\sigma$ ), which took into account the errors in each measurement as well as the external reproducibility of the standard, were estimated to be  $\approx 0.4\%$  for  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\approx 0.6\%$  for  $\delta^{17}\text{O}$ , and  $\approx 0.4\%$  for  $\Delta^{17}\text{O}$  (where  $\Delta^{17}\text{O}$  represents the deviation from the TFL:  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ).

### 2.4. Carbon-isotope measurements

The carbon coat of the sample was removed by polishing its surface with liquid cerium oxide after the SEM, EPMA and O-isotope analyses in order to avoid carbon contamination during the C-isotope measurements. The samples were then coated with gold ( $\approx 30$  nm) in preparation for carbon isotope analysis using a CAMECA ims 1280 HR2 ion microprobe at CRPG-CNRS (Nancy, France). A  $\text{Cs}^+$  primary Gaussian beam of 5 nA was focused to produce a  $\approx 20$   $\mu\text{m}$  wide spot. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. The microprobe was specifically tuned to obtain an Mass Resolution Power (MRP) of 5000 so that the  $^{12}\text{CH}^-$  contribution to  $^{13}\text{C}$  could be eliminated and thus we used the following settings: an 80  $\mu\text{m}$  entrance slit, a field aperture of 3000  $\mu\text{m}$ , and a 250  $\mu\text{m}$  multicollector slit (slit 2, Rollion-Bard et al., 2007). Carbon isotopes were measured in multi-collection mode using two off-axis faraday cups, C and H1, with  $10^{11}$  ohm resistors for  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively. Before each measurement, a presputtering step of 120 s with a raster of  $20 \times 20$   $\mu\text{m}$  was included in the routine analysis in

order to remove any remaining traces of the carbon coating. The acquisition times were 5 s long repeated over 30 cycles and the typical internal error for each measurement was  $\approx 0.8\%$  ( $2\sigma$ ) on  $\delta^{13}\text{C}$ . A terrestrial calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) from Mexico ( $\delta^{13}\text{C} = -6.37\%$ ) was used as a standard to correct for Instrumental Mass Fractionation (IMF) for calcite and aragonite. The IMF values for each sample analysis were determined taking into account the linear deviation during time by calculating the IMF linear regression between the beginning and the end of the session. Isotopes ratios of the Paris Ca-carbonates were normalized to Pee Dee Belemnite (PDB). Typical measurement errors ( $2\sigma$ ), which took into account the errors in each measurement as well as the external reproducibility of the standard, were estimated to be  $\approx 1.5\%$ .

### 3. RESULTS

#### 3.1. Petrographic and mineralogical observations

The three sections of Paris examined in this study display heterogeneous degrees of alteration, as marked by significant differences in the abundances of Fe-Ni metal beads and TCIs in the matrix. Relatively fresh zones, rich in Fe-Ni metal ( $\approx 3\%$  of metal), are in direct contact with moderately altered zones that are poor in Fe-Ni metal (only traces of metal, (Hewins et al., 2014)). As already described in previous works, Paris contains abundant Ca-carbonate (hereafter Cc) and TCI alteration products (Marrocchi et al., 2014; Rubin, 2015; Pignatelli et al., 2016, 2017; Vacher et al., 2016). The mineralogical characterization by Raman spectroscopy (Fig. 1a and b) reveals that Ca-carbonates are essentially calcite (hereafter C) ( $\approx 69\%$ ,  $n = 29$ , Table 1), and a significant proportion of aragonite (hereafter A) was also identified ( $\approx 31\%$ ,  $n = 13$ , Table 1). Our petrographic observations highlight that two populations of Ca-carbonates are present. Hereafter, we will follow the isotopic and mineralogical CM carbonates classification proposed by Tyra et al. (2007, 2012) and Lee et al. (2014). This classification grouped the carbonate grains into two populations. Types 1 are small  $^{17,18}\text{O}$ -rich grains dispersed throughout the matrix whereas Types 2 are  $^{17,18}\text{O}$ -poor calcite aggregates (Fig. 2; Tyra et al., 2012). Each of these two types were then subdivided into two subtypes (Lee et al., 2014). Type 1a calcites may have serpentine/tochilinite rim and band of nanopores while Types 1b are similar to Types 1a but they are free of serpentine/tochilinite rim and are intergrown with coarse Fe-Ni/Fe-sulphides crystals (Fig. 2; Lee et al., 2014). Type 2a calcites are polycrystalline, free of serpentine/tochilinite rim and contain few micrometre size of Fe-Ni sulphide inclusions whereas Types 2b are free of sulphides (Fig. 2; Lee et al., 2014). However, because the two populations of Ca-carbonates in Paris correspond to the Type 1a (i.e., with and without serpentine/tochilinite rims), we decided to create a new type of Ca-carbonate (referred as Type 0) characterized by the absence of TCI and direct contact with the matrix (Fig. 2, see discussion below). We also decided to apply this classification to the aragonite grains that we observed with and without serpentine/tochilinite rims (Figs. 3, 4a, 5a and 5b).

##### 3.1.1. Type 1a Ca-carbonate (blue data points in figures herein)

Type 1a Ca-carbonates are dispersed throughout the matrix either in the metal-rich ( $\approx 67\%$ ,  $n = 12$ ) and metal-poor zones ( $\approx 23\%$ ,  $n = 6$ ) (Table 1; Supplementary Fig. S1) and have an average size of a few tens of micrometers. They exhibit various shapes, with euhedral, subhedral and anhedral crystals all commonly observed, and can occur as single crystal or as complex polycrystalline grains (Fig. 4a–d). The Type 1a Ca-carbonates are essentially calcites ( $\approx 72\%$ ,  $n = 13$ , Table 1) but a few grains of aragonites were also identified ( $\approx 28\%$ ,  $n = 5$ , Table 1) (Fig. 4a–d). All of the Type 1a Ca-carbonates analyzed in the present study are devoid of euhedral Fe-Ni sulphides inclusions and contained significant concentrations of iron (0.9 wt.% Fe on average) (Table S1). A few Ca-carbonate grains also contained:  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.2 wt.%,  $n = 13$ ),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.3 wt.%,  $n = 7$ ) and S (0.2 wt.%,  $n = 12$ ) (Table S1). Type 1a Ca-carbonates are partially or totally surrounded by tochilinite/cronstedtite rims (TCI) of varying thickness and with irregular boundaries at the contacts with the carbonate grains (Fig. 4a–d). The rims are characterized by significant FeO,  $\text{SiO}_2$  and S concentrations, with average values of 53.4 wt.%, 14.3 wt.% and 14.3 wt.%, respectively ( $n = 34$ , Table S1). They were mostly found to be composed of tochilinite (Fig. 1c,  $n = 11$ ) but other minerals are also present, such as magnetite (Fig. 5c) as well as other poorly crystalline phases that could not be identified by Raman spectroscopy. The TCI rims are mostly irregular in shape and distorted but some exhibit rectilinear outlines parallel or subparallel to the margin of the central Ca-carbonate grain (Fig. 5a–d). The thickness of the TCI rim around a single polycrystalline grain is often variable (Fig. 5a–d).

##### 3.1.2. Type 0 Ca-carbonate (green data points in figures herein)

Type 0 Ca-carbonates grains are scattered throughout the matrix either in the metal-rich ( $\approx 67\%$ ,  $n = 16$ ) and metal-poor zones ( $\approx 23\%$ ,  $n = 8$ ) (Table 1; Supplementary Fig. S1) and have sizes ranging from few tens to few hundreds of micrometers (Fig. 6a–d). They present euhedral, subhedral or anhedral shapes and are composed of single or polycrystalline grains. They appear to be inclusion-free. Types 0 are characterized by the absence of TCI rims and direct contact of all the grain/crystal edges with the matrix (Fig. 6a–d). Most of the Type 0 Ca-carbonates are calcite ( $\approx 67\%$ ,  $n = 16$ , Table 1), but a higher proportion of aragonite grains compared to Type 1a ( $\approx 33\%$ ,  $n = 8$ , Table 1) was identified. The iron content of Type 0 Ca-carbonates is similar to that of Type 1a Ca-carbonates (mean of 0.7 wt.% FeO,  $n = 27$ , Table S1) and no significant differences in trace-element concentrations were observed between Type 1a and Type 0 Ca-carbonates (Table S1).

#### 3.2. Carbon and oxygen isotopic compositions

Carbon and oxygen isotopes were analyzed for both types of Ca-carbonates either in the metal-rich and metal-poor zones. Due to the small sizes of the Ca-carbonates (i.e., a few tens of micrometers in average), we were only

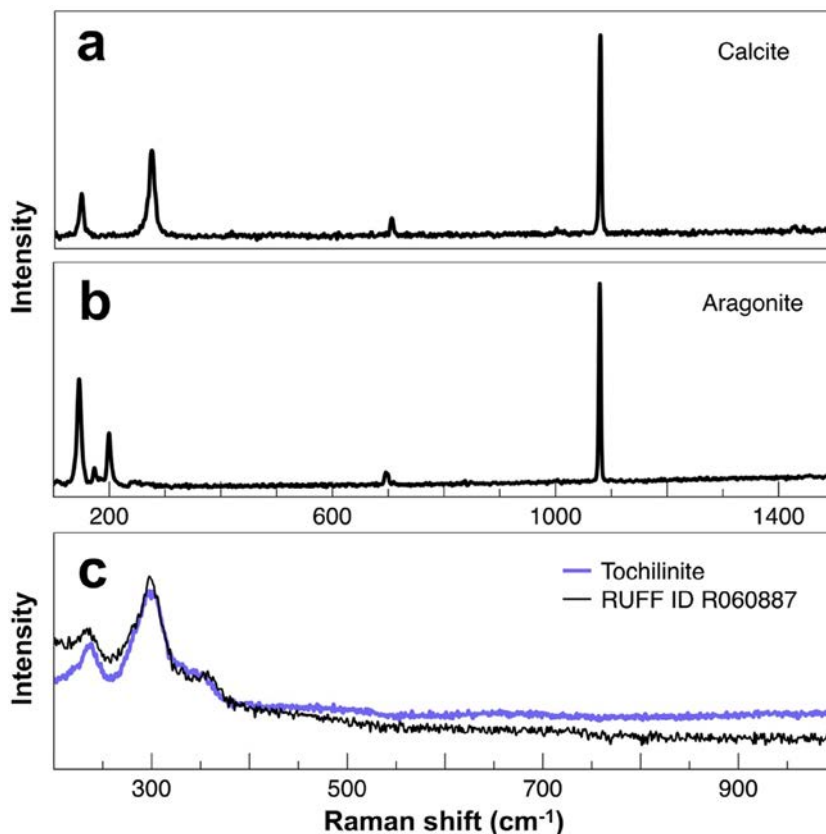


Fig. 1. (a) Raman spectra in the 100–1500  $\text{cm}^{-1}$  region of a typical calcite in Paris. (b) Raman spectra in the 100–1500  $\text{cm}^{-1}$  region of a typical aragonite in Paris. (c) Raman spectra in the 200–1000  $\text{cm}^{-1}$  region of tochilinite rims around Ca-carbonates (purple line) and reference Raman spectra of an unoriented crystal of tochilinite (785 nm) from the RUFF database (RUFF ID 060887, black line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

able to obtain fourteen C & O isotopic compositions of the same carbonate grain (Table 1).

### 3.2.1. Carbon isotopes

Ca-carbonates show distinct  $\delta^{13}\text{C}$  values according to their respective types (T-Student test:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $t_{0.05}(31) = 2.7$ ,  $p = 0.012$ ). Type 1a Ca-carbonates have  $\delta^{13}\text{C}$  ranging from 27.3 to 79.7‰ with an average value of 48.2‰ ( $\sigma = 16.9\%$ ,  $n = 17$ ), while  $\delta^{13}\text{C}$  values of between 19.1 and 66.2‰ were obtained for Type 0 Ca-carbonates (average  $\delta^{13}\text{C} = 33.8\%$ ,  $\sigma = 13.9\%$ ,  $n = 16$ ) (Fig. 7, Table 1). Type 1a and Type 0 aragonite grains are  $^{13}\text{C}$ -rich compared to calcites (55‰ vs. 46.1‰, respectively, for Type 1a, and 53.2‰ vs 27.3‰, respectively, for Type 0) (Fig. 7, Table 1).

### 3.2.2. Oxygen isotopes

In addition to the present data, we also report the oxygen isotopic composition of Ca-carbonates previously measured in Paris (Vacher et al., 2016; denoted as \*, Table 1). Their mineralogy and petrographic type are also reported (Table 1). Ca-carbonates show specific  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  values depending on their respective petrographic types (T-Student test:  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $t_{0.05}(21) = 4.2$ ,  $p = 4.2 \times 10^{-4}$ ;  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $t_{0.05}(21) = 2.9$ ,  $p = 8.2 \times 10^{-3}$ ). The Type 1a Ca-carbonates have  $\delta^{18}\text{O}$  values of between 37.6 and 40.8‰

(mean of 39.4‰,  $\sigma = 1.3\%$ ) and  $\delta^{17}\text{O}$  values of between 19.7 and 20.8‰ (mean of 20.4‰,  $\sigma = 0.4\%$ ) (Fig. 8, Table 1). The oxygen isotopic compositions of Type 0 Ca-carbonates range from 24.2 to 38.8‰ in  $\delta^{18}\text{O}$  (mean of 32.5‰,  $\sigma = 3.9\%$ ) and from 12.1 to 23.8‰ in  $\delta^{17}\text{O}$  (mean of 17.1‰,  $\sigma = 2.7\%$ ) (Fig. 8, Table 1). Type 1a Ca-carbonates have a narrow range in  $\Delta^{17}\text{O}$  of -0.1‰ ( $\sigma = 0.5\%$ ) whereas significant variations are observed between Type 0 Ca-carbonate grains, with  $\Delta^{17}\text{O}$  ranging from -2.5 to 3.6‰ (mean of  $\Delta^{17}\text{O} = 0.2\%$ ,  $\sigma = 1.5\%$ ). Type 1a and Type 0 aragonites show slightly higher mean values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  in comparison to Type 1a and Type 0 calcites (37‰ in  $\delta^{18}\text{O}$  and 19.3‰ in  $\delta^{17}\text{O}$  vs 31.9‰ in  $\delta^{18}\text{O}$  and 16.8‰ in  $\delta^{17}\text{O}$ , respectively), but no significant difference in  $\Delta^{17}\text{O}$  was observed between aragonite and calcite (except for grain #29\*: 3.6‰) (Fig. 8, Table 1).

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Relationship between Type 1a Ca-carbonates and TCI rims

Petrographic observations of Paris confirm that it contains two types of Ca-carbonates: (i) Type 1a Ca-carbonates surrounded by TCI rims with petrographic

Table 1

Carbon and oxygen isotopic compositions of Paris Ca-carbonates.  $\Delta^{17}\text{O}$  errors were calculated using the errors in the  $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$  ratio.

#	Type	Polymorph	Area	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	2 $\sigma$	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	2 $\sigma$
C1	1a	Calcite	Altered	27.3	1.5						
C2	1a	Calcite	Altered	34.1	1.4						
C3	1a	Calcite	Altered	35.8	1.4						
C4	1a	Calcite	Altered	36.7	1.3						
C5	1a	Calcite	Altered	37.1	1.4						
C6	1a	Calcite	Altered	37.4	1.4						
C7	1a	Calcite	Altered	37.6	1.4						
C8	1a	Calcite	Altered	39.3	1.2						
C9	1a	Calcite	Altered	40.9	1.3						
A10	1a	Aragonite	Altered	42.1	1.3						
#27*	1a	Aragonite	Fresh	42.2	1.2	38.3	0.2	19.7	0.5	-0.2	0.4
C11	1a	Calcite	Altered	46	1.6						
#34*	1a	Aragonite	Fresh	64.7	1.3	40.7	0.5	20.7	0.5	-0.5	0.4
C12	1a	Calcite	Fresh	70.6	2.5						
#33*	1a	Aragonite	Fresh	70.9	1.3	39.7	0.2	20.8	0.4	0.1	0.4
#31*	1a	Calcite	Fresh	76.6	1.4	39.5	0.6	20.3	0.5	-0.2	0.4
#24*	1a	Calcite	Fresh	79.7	1.3	37.6	0.5	20.4	0.5	0.9	0.4
#35*	1a	Aragonite	Altered			40.8	0.1	20.7	0.7	-0.5	0.6
Mean				48.2		39.4		20.4		-0.1	
StDev				16.9		1.3		0.4		0.5	
C13	0	Calcite	Altered	19.1	1.3						
#12*	0	Calcite	Altered	19.9	1.3	31.8	0.6	16.7	0.6	0.2	0.5
C14	0	Calcite	Altered	21.9	2.1						
C15	0	Calcite	Altered	22.6	1.2	30.5	0.5	17.1	0.6	1.2	0.4
C16	0	Calcite	Altered	26	1.4						
#20*	0	Calcite	Altered	26	1.6	34.3	0.6	16.7	0.6	-1.2	0.4
C17	0	Calcite	Altered	28.6	1.3						
C18	0	Calcite	Altered	29.1	1.2	30.6	0.3	13.4	0.8	-2.5	0.7
C19	0	Calcite	Altered	32.1	1.2	29	0.5	17.4	0.5	2.3	0.4
C20	0	Calcite	Altered	32.9	1.4						
C21	0	Calcite	Altered	34.1	1.3	29.9	0.6	16.5	0.6	1	0.4
C22	0	Calcite	Altered	35.1	1.2						
#11*	0	Aragonite	Fresh	37.3	1.6	31.7	0.3	16.4	0.8	0	0.3
A23	0	Aragonite	Fresh	46.7	1.6						
#28*	0	Aragonite	Fresh	62.6	1.1	38.7	0.1	19	0.4	-1.1	0.3
#29*	0	Aragonite	Fresh	66.2	1.4	38.8	0.6	23.8	0.6	3.6	0.5
#1*	0	Calcite	Fresh			24.2	0.2	12.1	0.5	-0.5	0.4
#7*	0	Aragonite	Fresh			29.6	0.2	13.7	0.5	-1.7	0.4
#13*	0	Calcite	Altered			31.8	0.7	17.0	0.5	0.5	0.4
#18*	0	Aragonite	Fresh			33.6	0.8	16.9	0.5	-0.6	0.4
#19*	0	Calcite	Altered			33.7	0.6	16.7	0.8	-0.8	0.6
#23*	0	Aragonite	Altered			37.3	0.1	19.6	0.5	0.2	0.4
#25*	0	Aragonite	Fresh			37.6	0.2	20.6	0.5	1.0	0.7
C24	0	Calcite	Altered			30.0	0.6	17.5	0.5	1.9	0.4
Mean				33.8		32.5		17.1		0.2	
StDev				13.9		3.9		2.7		1.5	

\* Same grain as the study of Vacher et al. (2016).

characteristics consistent with previous studies of CM carbonaceous chondrites (Tyra et al., 2012; Lee et al., 2014) and (ii) a new Type 0 Ca-carbonates characterized by the absence of TCI rims. Their petrographic features suggest that they likely correspond to two generations of Ca-carbonate precipitation (Brearley, 1998; Lee and Ellen, 2008; Lindgren et al., 2011; Lee et al., 2013, 2014; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). In such a scenario, the Type 1a Ca-carbonates would have precipitated at the early stage

of alteration, before being partially or totally replaced by TCIs (Figs. 4 and 5). Then, the formation of Type 0 Ca-carbonates could correspond to a late stage of precipitation. However, we do not exclude that the formation of Type 0 Ca-carbonates could also results from an early precipitation in local environments under physicochemical conditions outside the stability field of tochilinite, which forms under restricted conditions characterized by low  $f\text{O}_2$ , high  $f\text{S}_2$  and neutral or alkaline pH (Browning et al.,



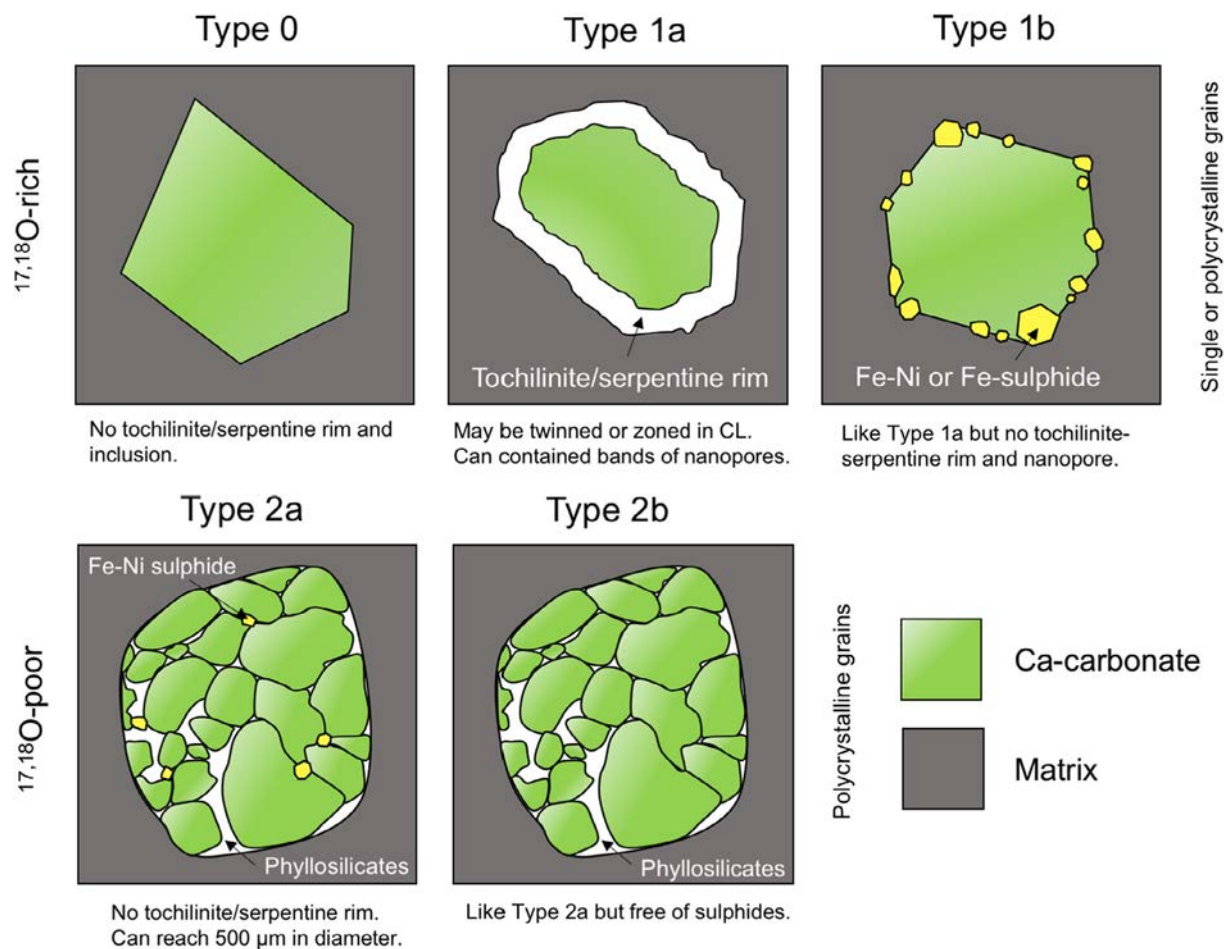


Fig. 2. Summary of the new isotopic and petrographic CM Ca-carbonates classification from Tyra et al. (2007, 2012) and Lee et al. (2014). Type 0 was added from the previous classification and refers to Ca-carbonates without tochilinite/cronstedtite rims where all the edges of the crystal or the grain are in direct contact with the matrix.

1996; Kozerenko et al., 1996, 2001; Browning and Bourcier, 1998; Rubin et al., 2007; Pignatelli et al., 2016, 2017).

The presence of irregular contacts between Ca-carbonate grains and their TCI rims indicates that Ca-carbonate dissolved during the formation of TCIs. Some of the TCI rims have rectilinear outer edges that are parallel or sub-parallel to the faces of the central carbonate (Fig. 5). This petrographic relationship indicates that the Ca-carbonate precursors were partially or totally pseudomorphosed by TCIs. Such a process has been previously reported for the CM 2.2–2.3 carbonaceous chondrite LON 94101, suggesting the ubiquitous nature of Ca-carbonates as precursors of TCIs (Lee et al., 2013). Interestingly, pseudomorphic replacement of calcite by serpentine has also been described in terrestrial environments, for example in magnetite-serpentine-calcite dykes (Robinson, 1975) and in the groundmass of kimberlite (Clement, 1975). In addition, it has been recently shown that the formation of TCIs can result from the pseudomorphic replacement of primary high-temperature minerals such as olivine and pyroxene (Pignatelli et al., 2016). These

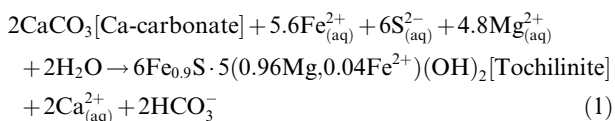
results imply that the TCIs commonly observed throughout the CM matrix (Rubin et al., 2007) result from the alteration of different precursors: (i) anhydrous silicates and (ii) a first generation of Ca-carbonates.

In agreement with other studies (Lee et al., 2014; Verdier-Paoletti et al., 2017), our results demonstrate that the precipitation of Type 1a Ca-carbonates predates the formation of the TCI. Although thermodynamical calculations suggest that the opposite reaction is also possible (Browning and Bourcier, 1998), we did not observe any Ca-carbonates surrounding a tochilinite-cronstedtite core in Paris. We cannot exclude the possibility that the Type 0 Ca-carbonates might result from complete replacement of TCI grains, but no evidence was found to support this in Paris. Hence, if Ca-carbonates are the precursors of TCI rims, then two thermodynamic reactions occurring in different stages of Ca-carbonate alteration can be distinguished:

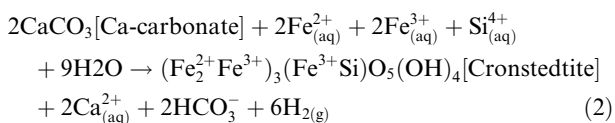
- (i) Precipitation of tochilinite from interactions with Fe, S and Mg-bearing fluids:

	Aragonite		Calcite						
	0	1a	0	1a	1b	2a	2b		Vein
CM 2.7									Paris
CM 2.5									EET 96029
CM 2.4									Murchison
									Murray
									Pollen
CM 2.3									Mighei
									LON 94101

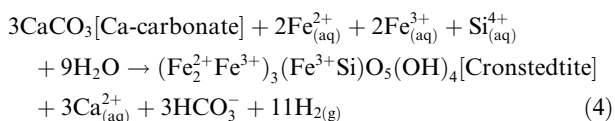
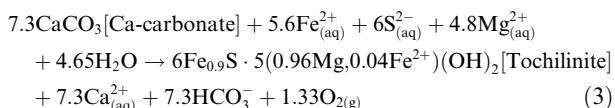
Fig. 3. Summary of the mineralogy and petrographic types of Ca-carbonates for CM chondrites with petrologic subtypes between 2.7 and 2.3 (modified after Lee et al. (2014)). Type 0 was added from the previous classification. Aragonite classification was divided into two subtypes, Type 1a that occur for instance only in Paris and Type 0 that corresponds to the previous description of aragonite report by Lee et al. (2014).



(ii) Precipitation of cronstedtite from interaction with an Mg- and S-poor and Fe- and Si-rich fluid:



Similar thermodynamic equations were proposed in other studies (Browning and Bourcier, 1998; Lee et al., 2013). However, as several authors have pointed out (Merino and Dewers, 1998; Hanowski and Brearley, 2001; Pignatelli et al., 2016), pseudomorphic reactions take place at a constant molar volume. Using molar volumes of  $\approx 37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for calcite (Ayora, 1999),  $\approx 270 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for tochilinite (Organova et al., 1972) and  $\approx 111 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for cronstedtite (Helgeson et al., 1978), Eqs. (1) and (2) can be rebalanced:



These equations show that tochilinite precipitation requires more than twice the amount of Ca-carbonate than cronstedtite precipitation at a constant molar volume. Consequently, the dissolution of Ca-carbonates would enrich the fluid in  $\text{Ca}^{2+}$  and C, which could then re-precipitate to form a second generation of Ca-carbonates (Lee et al., 2013). It should be noted that carbonates could also replace ferromagnesian silicates through the introduction of  $\text{CO}_2$  from carbonation reactions (Hövelmann et al., 2011; Tyra et al., 2012; Lee et al., 2013). Nevertheless, primary minerals that have been partially replaced by carbonates were not observed in these sections of Paris.

The preferential occurrence of tochilinite in the rims of Type 1a Ca-carbonates (Fig. 1c) suggests that reaction (3) is dominant in Paris. However, compositional analyses of TCI rims also revealed a high concentration of  $\text{SiO}_2$  (i.e., 14.3 wt.%, Table S1), indicating that Fe-rich phyllosilicate phases such as cronstedtite are also present in the rims but it could not be identified by Raman spectroscopy. Furthermore, the fact that the Ca-carbonates are often only partially replaced by tochilinite suggests that the replacement reactions did not progress to completion. As shown by Pignatelli et al. (2016), cronstedtite coexists with tochilinite under specific conditions, before the cronstedtite becomes progressively more stable as the alteration reaction progresses. Thus, Ca-carbonate dissolution appears to have slowed or ceased at the first stage of the replacement reaction. This interruption could be the result of (i) a change in the alteration conditions (i.e., pH, fluid composition, and/or temperature) and/or (ii) the presence of fluid-limited microenvironments. Several studies also point out that alteration processes probably occur at the micron scale in geochemical microenvironments (Brearley, 2006; Bland et al., 2009; Pignatelli et al., 2016). In Paris, this hypothesis

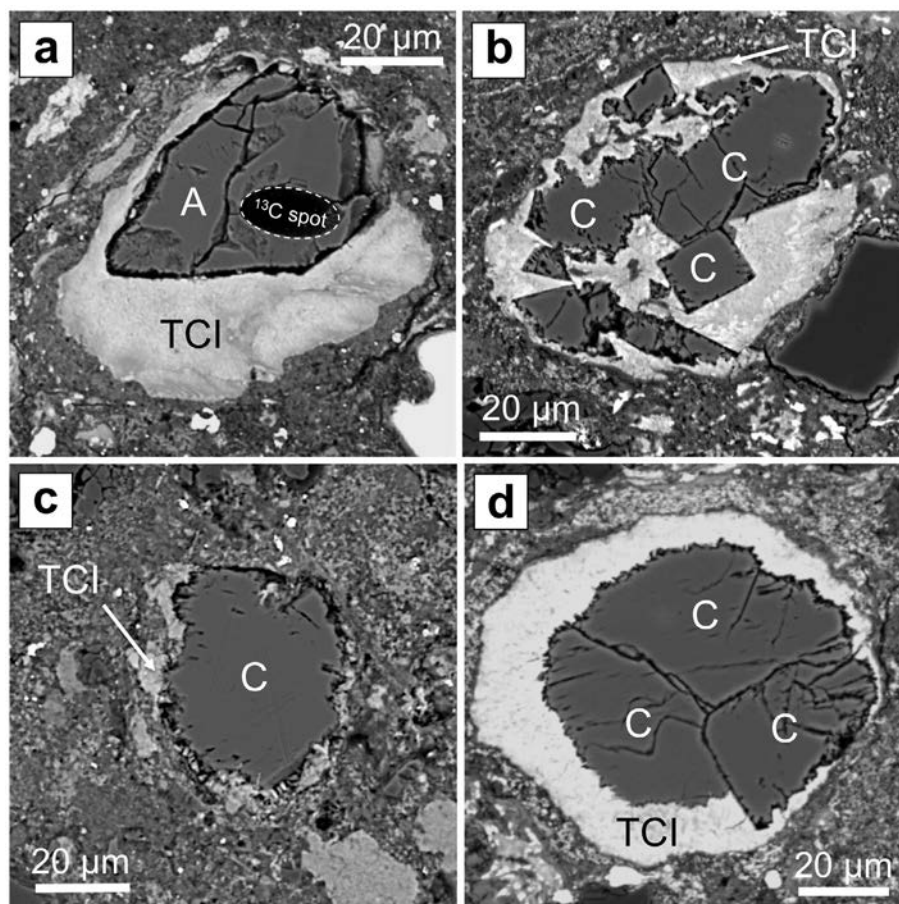


Fig. 4. Back-scattered electron image (BSE) of Type 1a subhedral aragonite grain (A) surrounded by tochlinitite-cronstedtite associations (TCI). The dash ellipse denotes the area of the  $\delta^{13}\text{C}$  ion probe spot. (b) BSE image of polycrystalline Type 1a calcite grains (C) with euhedral, subhedral and anhedral shapes surrounded by TCI rim. (c) BSE image of an anhedral Type 1a calcite grain (C) partially enclosed by a TCI rim. (d) BSE image of a polycrystalline Type 1a calcite (C) equant grain surrounding by a TCI rim.

is supported by the presence of several Ca-carbonates grains that have been replaced by TCI in different proportions at scales smaller than 20  $\mu\text{m}$ . For instance, a single grain of Ca-carbonate divided into three parts displays three different stages of replacement (Fig. 5e): (1) initiation of the replacement of the Ca-carbonate (Fig. 5e), (2) near complete replacement (Fig. 5f), and (3) complete replacement of a former Ca-carbonate precursor (Fig. 5e). This observation highlights the heterogeneous nature of the alteration processes that affected CM chondrites, which likely results from their low permeability (Bland et al., 2009) and/or the heterogeneous accretion of sub-micron-sized water ice grains (Lunine, 2006).

## 4.2. Isotopic compositions of alteration fluids

### 4.2.1. Sources of carbon

The CM carbonates show a large isotopic variability with their  $\delta^{13}\text{C}$  ranging from  $\approx 5$  to 80‰ (this study; Grady et al., 1988; Guo and Eiler, 2007; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). Although different C sources and multiple reservoirs with distinct isotopic compositions have been proposed to explain this  $\delta^{13}\text{C}$

variability (Grady et al., 1988; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016), the origin of the C enrichment in carbonates remains disputed. Three potential C sources are generally considered: (i) inorganic carbonaceous ices, (ii) presolar grains and (iii) organic matter (Fig. 9). With regards to the first of these, cometary ices contain several C-bearing inorganic molecules (i.e., CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, Cochran et al., 2015), amino acids (i.e., glycine C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) and amines (i.e., methylamine CH<sub>5</sub>N and ethylamine C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N) (Altwegg et al., 2016). However, C-bearing molecules measured in 18 comets show an average  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-22 \pm 39\%$  (Fig. 9; Manfroid et al., 2009), a value that is significantly lower than the highest  $\delta^{13}\text{C}$  measured in the Paris Ca-carbonates. The dissolution of presolar grains could also be responsible for  $^{13}\text{C}$ -enrichment in CM carbonates (Grady et al., 1988). However, presolar grains (i) show a wide range of  $\delta^{13}\text{C}$  with extreme values of up to tens of thousands per mil (Fig. 9; Amari et al., 2014; Davidson et al., 2014), (ii) are present in low abundance (i.e., tens of ppm; Huss and Lewis, 1995) and (iii) show a strong resistance to corrosion by fluids (Amari et al., 1994; Huss and Lewis, 1995). Together, these characteristics make presolar grains an unlikely candidate for the source of the



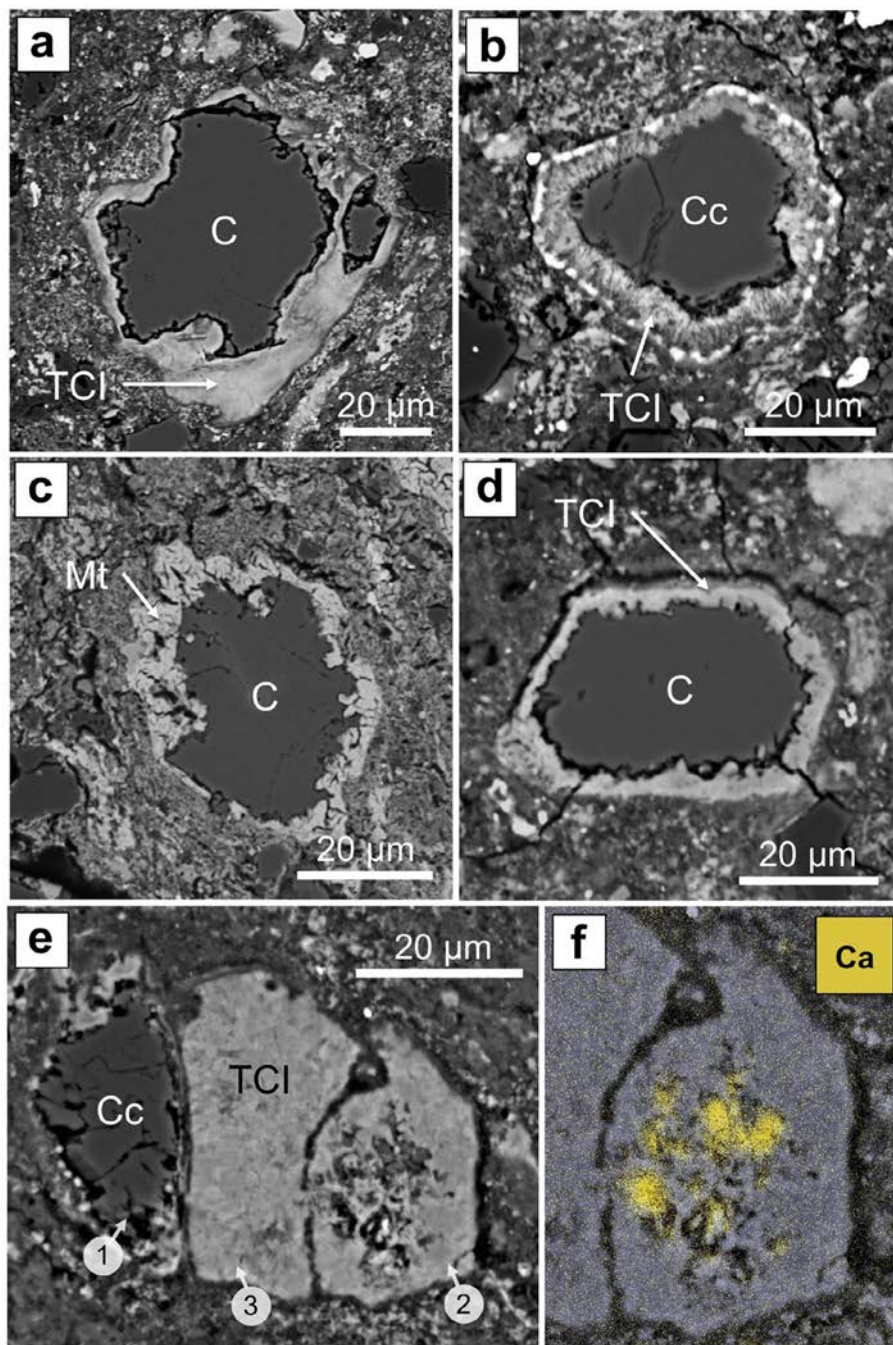


Fig. 5. (a)–(d) Back-scattered electron images of Type 1a calcite (C) and Ca-carbonate (Cc) grains surrounded by TCI rims or magnetite (Mt) with euhedral shapes and crystal faces parallel or subparallel to the central Ca-carbonate. (e) Back-scattered electron images of a Type 1a Ca-carbonate (Cc) grain fractured into three parts, each of which shows a different stages of replacement: (1) beginning of replacement of the Ca-carbonate (Cc), (2) almost complete dissolution and replacement of the Ca-carbonate by TCI, and (3) complete replacement of the Ca-carbonate by TCI. (f) EDX elemental map showing the distribution of Ca (in yellow), revealing the Ca-rich nature of the TCI precursor. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$^{13}\text{C}$ -enrichment of altering fluids (Amari et al., 2014; Davidson et al., 2014). Finally, CM carbonaceous chondrites contain substantial amounts of organic matter (up to 4 wt.%), mostly in the form of insoluble organic matter (IOM) (i.e.,  $\approx 75\%$  of the organic matter; Remusat et al., 2009; Gilmour, 2014; Kuga et al., 2014, 2015; Alexander

et al., 2017). IOM is mainly located in the chondrite matrices and is composed of highly substituted aromatic moieties linked together by short, highly branched, aliphatic chains (Derenne and Robert, 2010; Le Guillou et al., 2014). CM IOM is  $^{13}\text{C}$ -poor, with  $\delta^{13}\text{C}$  ranging from  $\approx -34$  to  $-8\text{‰}$  (Alexander et al., 2007; Alexander et al., 2010) and the

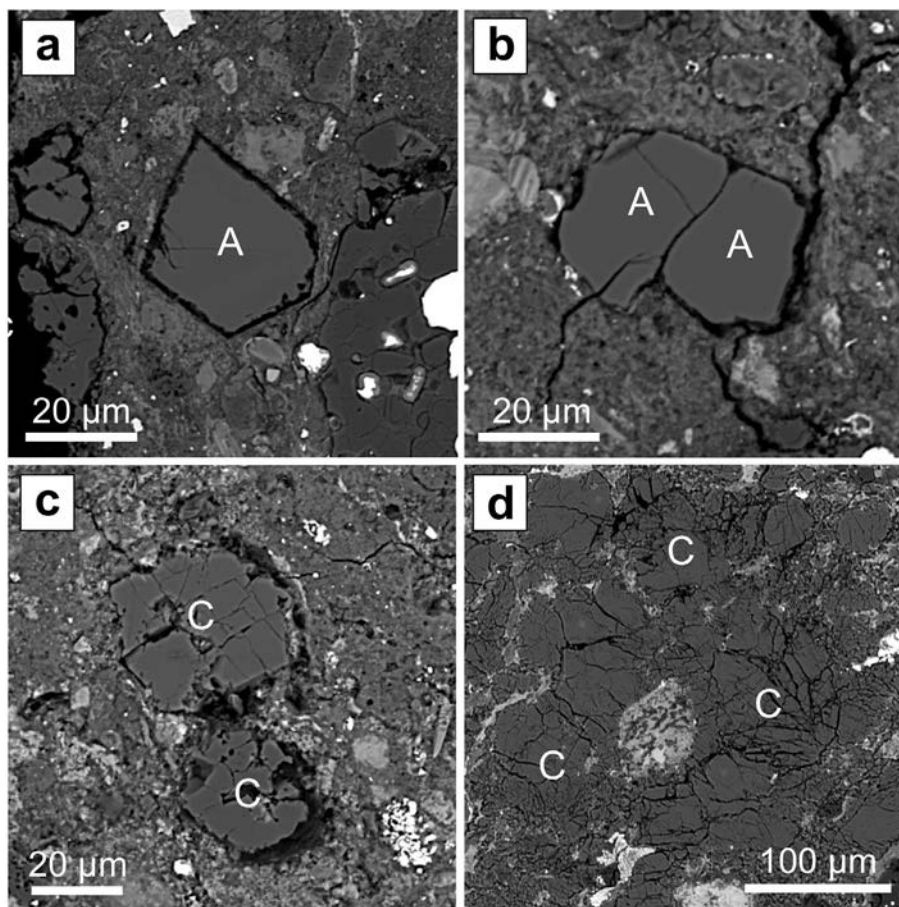


Fig. 6. (a) BSE image of a Type 0 euhedral aragonite grain (A). (b) BSE image of polycrystalline Type 0 aragonite (A) equant grain. (c) BSE image of subhedral and anhedral fractured Type 0 calcite grains (C). (d) BSE image of a group of Type 0 calcite (C) grains that are several hundred of microns in size.

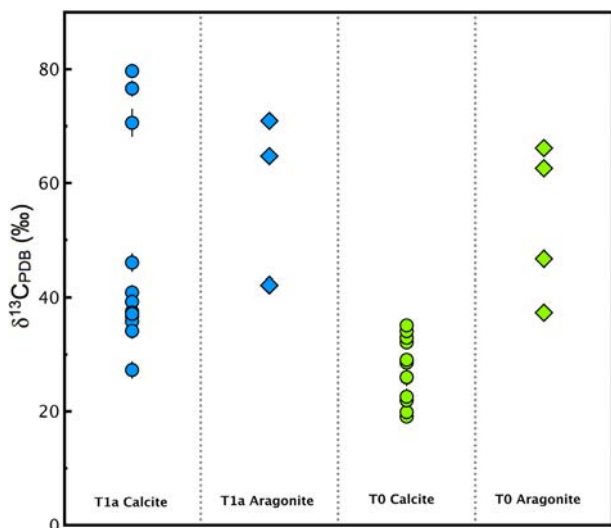


Fig. 7.  $\delta^{13}\text{C}$  values of Type 1a calcite (blue circles), Type 1a aragonite (blue diamonds), Type 0 calcite (green circles) and Type 0 aragonite (green diamonds) from this study (errors =  $2\sigma$ ). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Paris' IOM shows the same characteristics with a  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-15.8\text{‰}$  (Vinogradoff et al., 2017) (Fig. 9). Therefore, the intrinsic insoluble nature of IOM and the range of  $\delta^{13}\text{C}$  measured make it an unlikely direct source of carbon at the origin of CM carbonate precipitation. In contrast, the soluble form of organic matter (SOM), which is present as relatively low molecular weight 'free' compounds, shows a large C-isotopic variability, with  $\delta^{13}\text{C}$  ranging from  $\approx -15$  to  $60\text{‰}$  (Fig. 9; Sephton, 2002; Gilmour, 2014; Aponte et al., 2016). This range of  $\delta^{13}\text{C}$  values is consistent with the C-isotopic compositions of CM carbonates and we therefore suggest that water-soluble organic compounds represent the source of most of the CM carbonates with C isotopic compositions up to  $60\text{‰}$ . Nevertheless, we noted that SOM cannot completely explain the formation of the most  $^{13}\text{C}$ -rich carbonates observed in Paris and in previous studies (i.e., with  $\delta^{13}\text{C}$  between 60 and  $80\text{‰}$ ). The C sources responsible for this enrichment is not clearly identified but could be the result of the oxidation or the heating of anomalous IOM with significant  $^{17,18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  enrichments (i.e.,  $\delta^{17,18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  up to  $530\text{‰}$  and  $850\text{‰}$ , respectively; Hashizume et al., 2011; Fujiya et al., 2015). A contribution of 2–4% of anomalous IOM mixed with SOM would thus explain the carbon isotopic compositions



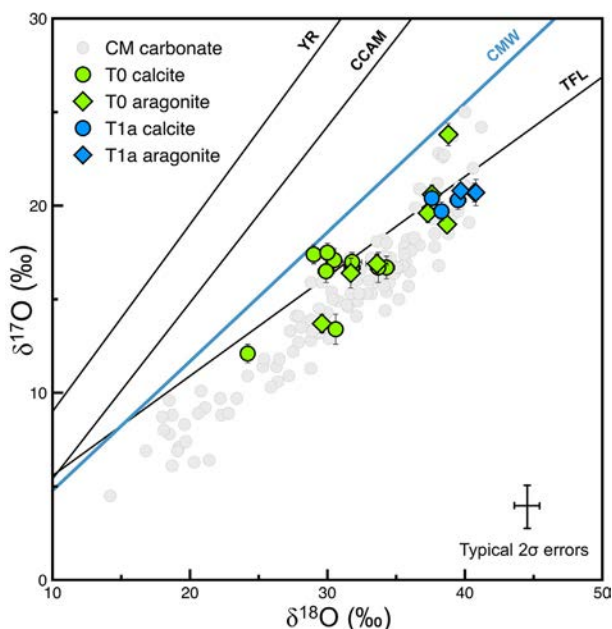


Fig. 8. Oxygen three-isotope plot for Type 1a calcite (blue circles), Type 1a aragonite (blue diamonds), Type 0 calcite (green circles) and Type 0 aragonite (green diamonds) from this study and from Vacher et al., 2016 (errors =  $2\sigma$ ). The data from the literature (grey circles) are also shown with  $2\sigma$  typical errors (Benedix et al., 2003; Tyra et al., 2012, 2016; Lee et al., 2013; Horstmann et al., 2014; Fujiya et al., 2015; Vacher et al., 2016; Lindgren et al., 2017). TFL: Terrestrial Fractionation Line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ . CMW: CM Water line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.69 \times \delta^{18}\text{O} - 2.12$  (Verdier-Paoletti et al., 2017). CCAM: Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.941 \times \delta^{18}\text{O} - 4$ . YR: Young and Russell line,  $\delta^{17}\text{O} = \delta^{18}\text{O}$ .

of the CM  $^{13}\text{C}$ -rich carbonates. However, the behavior of IOM during aqueous alteration processes is not fully understood and there are no clear isotopic trend observed during laboratory experiments (Alexander et al., 2017).

#### 4.2.2. Carbon and oxygen isotopes

The C and O-isotopic compositions of Paris Ca-carbonates are consistent with those of other CM chondrites (Grady et al., 1988; Guo and Eiler, 2007; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). Our data show that Type 1a Ca-carbonates are enriched in  $^{13}\text{C}$  and  $^{17,18}\text{O}$  compared to Type 0 Ca-carbonates (Table 1), thus confirming the existence of two different populations in Paris, as inferred from petrographic observations (Figs. 4–6). Previous studies have also reported these petrographic and isotopic features and proposed that two populations of CM carbonates precipitated under contrasting conditions at different times (Lindgren et al., 2011; Tyra et al., 2012, 2016; Lee et al., 2013, 2014; Fujiya et al., 2015). However, the isotopic evolution of the fluids from which the Ca-carbonates precipitated remains under considerable debate, with both negative and positive  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  correlations have been reported (Grady et al., 1988; Guo and Eiler, 2007; Tsutsui and Naraoka, 2008, 2009; Alexander et al., 2015). Negative correlations were interpreted as a progressive  $^{13}\text{C}$

enrichment of the fluid caused by the release of  $^{12}\text{C}$ -enriched  $\text{CH}_4$  during carbonate precipitation (Guo and Eiler, 2007), whereas positive correlations are understood in terms of carbonate precipitation from the evolution of a single fluid in equilibrium with water and C-bearing gases (i.e.,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  and potentially  $\text{CO}_2$ ) at temperatures in the range 0–130 °C (Yuen et al., 1984; Alexander et al., 2015). In first approximation, the C and O-isotopic compositions of the Paris Ca-carbonates define a positive  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  trend with general relationship of  $\delta^{13}\text{C} = (5.0 \pm 1.8) \times \delta^{18}\text{O} - (128 \pm 65)$  ( $2\sigma$ ,  $R^2 = 0.71$ ,  $n = 14$ ; Fig. 10). However, the Mean Square Weighted Deviation (MSWD) is relatively high (115) and we rather interpret our data as two different carbonate populations with varying  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ . These C and O-isotopic ranges can be approximately reproduced by the equilibration of a  $\text{CO}$ - or  $\text{CH}_4$ -dominated gas ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = -33\text{‰}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -20\text{‰}$ ) with a  $\delta^{18}\text{O}$ -poor aqueous fluid ( $\delta^{18}\text{O} = 5\text{‰}$ ) at different temperatures (Fig. 11, Alexander et al., 2015). However, this model assumes that the O-isotopic composition of the initial alteration fluid is  $\delta^{18}\text{O} \approx 5\text{‰}$  (Alexander et al., 2015). Because Paris is the least altered CM chondrite (Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014), this value appears unlikely and the Paris' water should be  $^{17,18}\text{O}$ -rich compared to the other CM chondrites (Clayton and Mayeda, 1984, 1999; Verdier-Paoletti et al., 2017). In addition, such a model requires infinite C and O fluid reservoirs. This seems unlikely regarding the partial pseudomorphism of Ca-carbonates by TCIs that indicates fluid-limited geochemical microenvironments.

Here, we develop an alternative model that considers that the Paris Ca-carbonates precipitated from different fluids derived from (i) variable equilibration of  $^{17,18}\text{O}$ -rich primordial water (hereafter PW) with  $^{16}\text{O}$ -rich matrix anhydrous silicates and (ii) variable contributions of different  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -rich SOMs. The O-isotopic composition of CM carbonates follows a continuous trend that crosses the mass-dependent fractionation line (Fig. 8; Horstmann et al., 2014; Verdier-Paoletti et al., 2017). This implies that the O-isotopic composition of Ca-carbonates did not result from fluid circulation along a temperature gradient but rather recorded varying isotopic equilibration between a  $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid (i.e.,  $\delta^{18}\text{O} \approx 30.3\text{‰}$ ,  $\delta^{17}\text{O} \approx 20.2\text{‰}$ , Clayton and Mayeda, 1984) and  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates i.e.,  $\delta^{18}\text{O} \approx -4.2\text{‰}$ ,  $\delta^{17}\text{O} \approx -7.4\text{‰}$ , Clayton and Mayeda, 1984). Interestingly, the O-isotopic compositions of water extracted from different CM chondrites also define a linear relationship (the CM water line; hereafter CMW) with a similar slope that the carbonate trend but with a different intercept (Clayton and Mayeda, 1984, 1999; Verdier-Paoletti et al., 2017). The distance between the carbonate trend and the CMW line simply reflect the fractionation factor  $\alpha$ , which is directly related to the temperature of precipitation (Verdier-Paoletti et al., 2017). Consequently, the  $^{17,18}\text{O}$ -rich CM carbonates result from the precipitation of a fluid that is less equilibrated with  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates than the  $^{17,18}\text{O}$ -poor carbonates (Tyra et al., 2012; Lee et al., 2013; Verdier-Paoletti et al., 2017; Lindgren et al., 2017). This also implies that the  $\delta^{18}\text{O}$  of the fluids from which Ca-carbonates precipitated can only be located

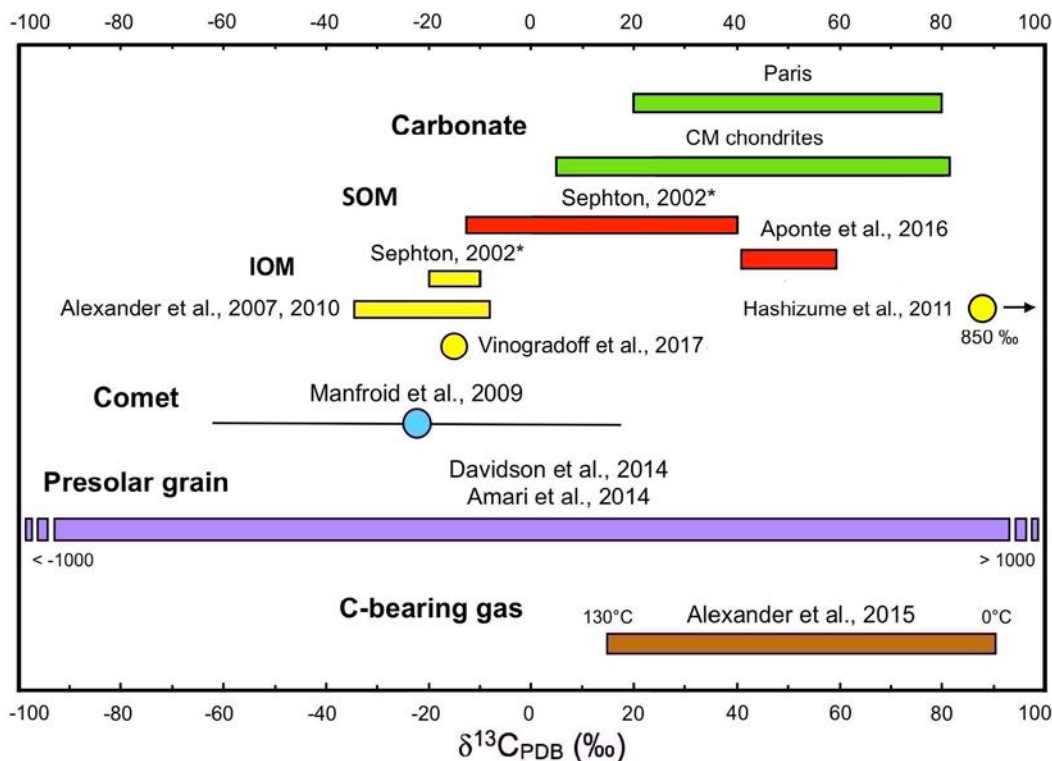


Fig. 9.  $\delta^{13}\text{C}$  values of Ca-carbonates from this study and from the literature (light green) (Grady et al., 1988; Guo and Eiler, 2007; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). The  $\delta^{13}\text{C}$  values of the potential C sources at the origin of the  $^{13}\text{C}$  enrichment in CM carbonates are also plotted. The blue data-point corresponds to the average  $\delta^{13}\text{C}$  value of inorganic carbonaceous ices from Manfroid et al. (2009). The  $\delta^{13}\text{C}$  values of presolar grains are represented in purple (Amari et al., 2014; Davidson et al., 2014), the  $\delta^{13}\text{C}$  values of soluble organic matter are in red (Sephton, 2002 and \*references therein; Aponte et al., 2016), the  $\delta^{13}\text{C}$  values of insoluble organic matter are in yellow (Sephton, 2002 and \*references therein; Alexander et al., 2007, 2010; Hashizume et al., 2011; Vinogradoff et al., 2017), and the predicted  $\delta^{13}\text{C}$  values of CM carbonates that precipitated from a single fluid in equilibrium with water and C-bearing gases are in brown (Alexander et al., 2015). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

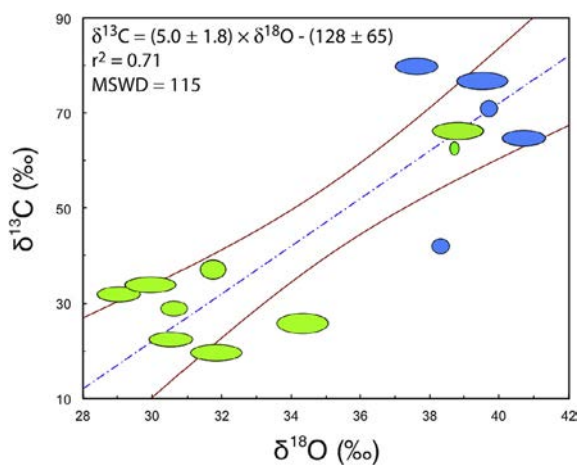


Fig. 10.  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  values of Type 1a Ca-carbonates (blue ellipses) and Type 0 Ca-carbonates (green ellipses) measured in this study. The dash blue line represents the linear regression in our dataset. The solid red lines represent the confidence level of the linear regression ( $2\sigma$ ). Although a positive trend can be observed, the high MSWD (115) suggest that it rather correspond to two different clusters characterized by  $^{13}\text{C}$ - $^{17,18}\text{O}$ -rich and  $^{12}\text{C}$ - $^{16}\text{O}$ -rich Ca-carbonates, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

within a range of values between  $-4.2\text{‰}$  and  $30.2\text{‰}$  (Fig. 12a), which correspond to the values of the starting anhydrous silicates and the primordial water (PW; Fig. 12a), respectively.

The  $^{17,18}\text{O}$ -rich Ca-carbonates are also enriched in  $^{13}\text{C}$  (Fig. 10), with the heaviest carbonates showing a  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\approx 80\text{‰}$ . In contrast, the  $^{17,18}\text{O}$ -poor Ca-carbonates present lower  $\delta^{13}\text{C}$  values in the range  $20\text{--}40\text{‰}$  (Fig. 10, Table 1). As detailed above (see Section 4.2.1), these extreme  $\delta^{13}\text{C}$  values could correspond to the respective contribution of different types of SOMs characterized by  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -enrichments, respectively (Fig. 12a). This suggests that the fluids at the origin of Ca-carbonates can only be located in a specific area of the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  diagram delineated by (i) the extreme  $\delta^{13}\text{C}$  values measured in the different SOMs (Fig. 12a) and (ii) the  $\delta^{18}\text{O}$  of the primordial water and the anhydrous CM silicates (Fig. 12a). Taking into account that the low fractionation factor between Ca-carbonate and carbonate ion in the fluids over a large temperature range (i.e.,  $1000 \ln \alpha_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3^-} = 2.2\text{‰}$  at  $0\text{ °C}$  and  $1.2\text{‰}$  at  $300\text{ °C}$ , Deines et al., 1974; Luo and Wang, 2009) as well as the important fractionation factor of oxygen isotopes between the fluid and the precipitated carbonates (Kim and O'Neil, 1997), the final  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  compositions of Ca-carbonates are shifted to the right of the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$

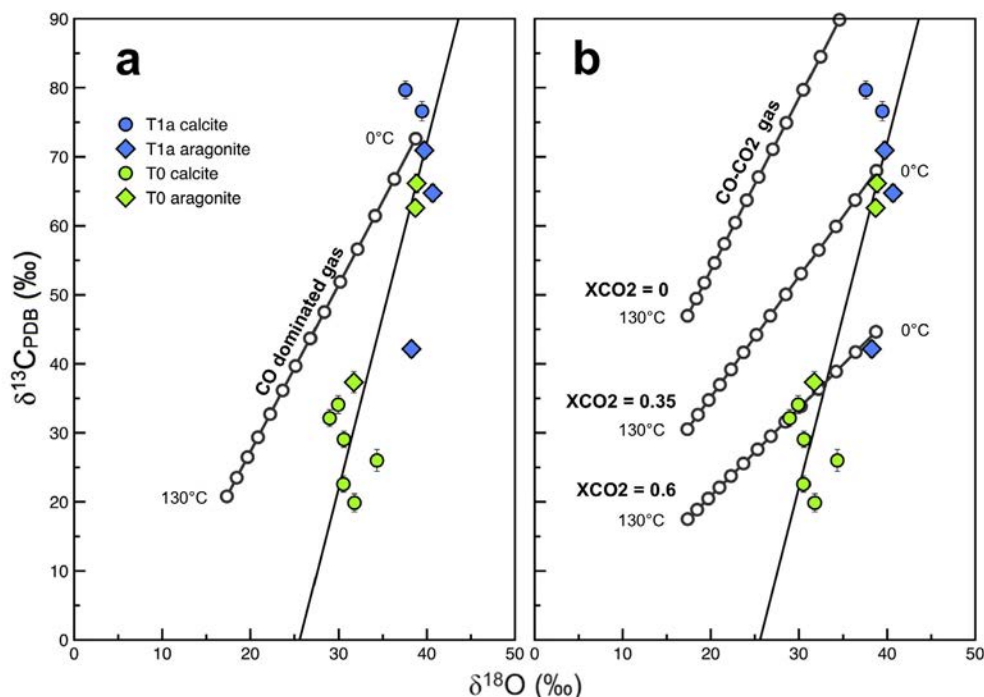


Fig. 11. (a)  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  values for Type 1a calcite (blue circles), Type 1a aragonite (blue diamonds), Type 0 calcite (green circles) and Type 0 aragonite (green diamonds) from this study. The solid black line represents the linear regression ( $R^2 = 0.71$ ,  $n = 14$ ) in our dataset:  $\delta^{13}\text{C} = (5.0 \pm 1.8) \times \delta^{18}\text{O} - (128 \pm 65)$ . The white circle line is the predicted isotopic compositions of CM carbonates as a function of temperature (between 0 °C and 130 °C) in a CO-H<sub>2</sub>O system ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = -33\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 5\text{‰}$ ) (Alexander et al., 2015). The white circles on the model mark 10 °C intervals. (b)  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  values of Ca-carbonates in this study. The white circle lines are the predicted isotopic compositions of CM carbonates as a function of temperature (between 0 °C and 130 °C) and the mole fraction of CO<sub>2</sub> in a CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = -5\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 5\text{‰}$ ) (Alexander et al., 2015). The white circles on the model mark 10 °C intervals. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

diagram with an intensity that is a function of the precipitation temperature (Fig. 12b). Assuming that the average precipitation temperatures of CM Ca-carbonates is  $\approx 110$  °C (Verdier-Paoletti et al., 2017), the possible  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  carbonate values estimated by this model (Fig. 12b) are consistent with those reported here and in previous *in situ* studies (Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016).

According to the degree of equilibration between the PW and the anhydrous silicates ( $f$ ), the  $\delta^{18}\text{O}$  of the alteration fluids can be calculated using the following isotopic equation:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = f \times \delta^{18}\text{O}_{\text{anhydrous silicates}} + (1 - f) \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PW}} \quad (5)$$

Eq. (5) assumes that (i) the O-isotopic composition of the fluid is essentially controlled by the equilibration between the fluid and the anhydrous silicates and (ii) there is no influence of the phyllosilicate formation on the O-isotopic composition of the alteration fluid. The latter assumption is consistent with the lower average temperature formation of phyllosilicates comparing to Ca-Carbonates in CM chondrites (i.e., 75 °C vs. 110 °C; Verdier-Paoletti et al., 2017). In addition, considering the volume of TCI in Paris ( $12 \pm 3\%$ ; Rubin, 2015) and a fractional precipitation process for phyllosilicates ( $1000 \ln \alpha_{\text{serp-H}_2\text{O}} = 8.2$  at 75 °C, Wenner and Taylor, 1971), the  $\delta^{18}\text{O}$  of the fluid would

decrease by only 1–2‰ at 75 °C for a serpentine precipitation rate of 15% ( $\delta_{\text{water}} = 1000 \times (0.85^{\alpha-1} - 1) + \delta_{\text{PW}}$ ).

Our model demonstrates that the *in situ* variability in the C and O-isotopic compositions of Paris Ca-carbonates can be explained by precipitation events occurring at different temperatures from alteration fluids characterized by varying (i) degrees of O-isotopic equilibration between PW and the matrix and (ii) contributions of <sup>12</sup>C- and <sup>13</sup>C-rich SOMs. It appears that—depending on the degree of alteration and the respective contribution of the different types of SOMs—both positive and negative  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  correlations can be produced during the precipitation of Ca-carbonates (Fig. 12). However, given that Ca-carbonate precipitation can occur at variable temperatures, from fluids characterized by different degrees of equilibration and with variable <sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C-rich SOMs, we consider it is more likely that no systematic relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  should be observed in CM chondrites, as previously reported from *in situ* analysis (Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016).

#### 4.2.3. Aragonite vs calcite

A significant proportion of the Type 1a or Type 0 Ca-carbonates in Paris were identified to be aragonite, as was also the case in other poorly altered CM chondrites

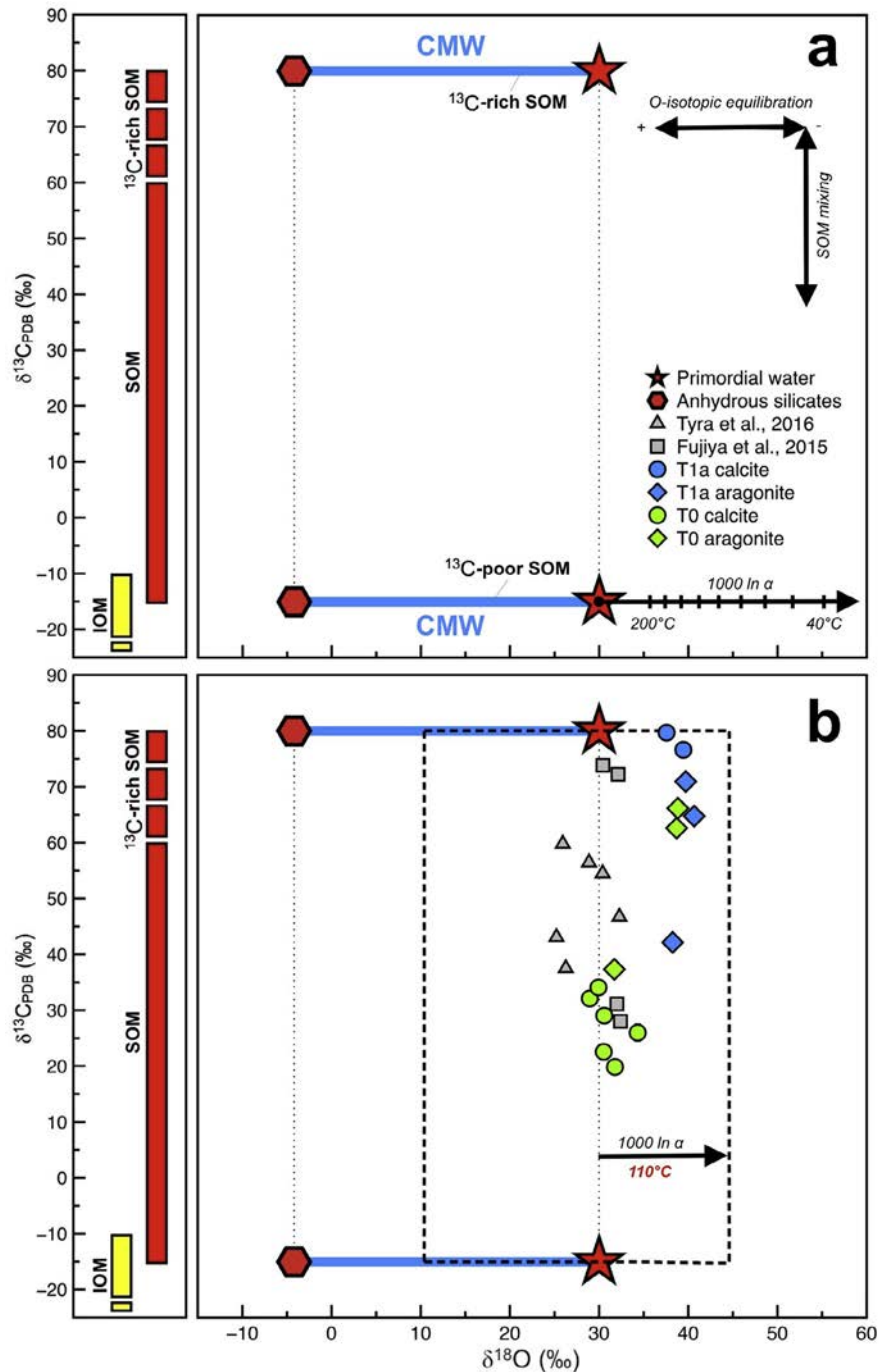


Fig. 12. (a) Possible  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  values of alteration fluids estimated by (i) considering O-isotopic equilibrium between  $^{17,18}\text{O}$ -rich fluid (red star; PW = Primordial Water) and  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates (red hexagon) and (ii) assuming two  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -rich end-members of soluble organic matter as plausible sources of carbon for carbonate precipitation. The blue lines correspond to the CM water line (CMW) that results from the equilibration between primordial water and anhydrous silicates (Clayton and Mayeda, 1984; Clayton and Mayeda, 1999; Verdier-Paoletti et al., 2017). The fractionation factor  $\alpha$  for O-isotopes between fluids and precipitated carbonates is also represented for different temperatures (Kim and O’Neil, 1997). It should be noted that fractionation factor between Ca-carbonate and carbonate ion in the fluids is negligible over a large temperature range (Deines et al., 1974; Luo and Wang, 2009). (b)  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  values for Type 1a calcite (blue circles), Type 1a aragonite (blue diamonds), Type 0 calcite (green circles) and Type 0 aragonite (green diamonds) from this study. We also represented the *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  reported in previous studies (Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). Assuming an average temperature precipitation of Ca-Carbonates of 110 °C (Verdier-Paoletti et al., 2017), our model reproduces the range of  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  observed in Paris and reported in other CM chondrites (Fujiya et al., 2015; Tyra et al., 2016). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



(Fig. 3, Barber, 1981; Lee and Ellen, 2008; Sofo, 2013; Lee et al., 2013, 2014). Both types of aragonite are  $^{13}\text{C}$ - and  $^{17,18}\text{O}$ -rich relative to the Type 1a and Type 0 calcites (Figs. 7 and 8, Table 1). From petrographic observations, previous studies have suggested that (i) aragonite precipitated after calcite in Cold Bokkeveld and Murray (Barber, 1981; Lee and Ellen, 2008) and (ii) that aragonite predates calcite in the least altered CM chondrites (Lee et al., 2013, 2014). Because aragonites can occur as both Type 1a and Type 0 Ca-carbonates in Paris, our petrographic observations do not allow the sequence of Ca-carbonate precipitation to be better constrained. However, the O-isotopic compositions of the aragonites are  $^{17,18}\text{O}$ -rich relative to the calcites, suggesting early precipitation from an  $^{18}\text{O}$ -rich fluid that had not experienced protracted O-isotopic equilibration with the matrix anhydrous silicates.

Thermodynamic calculations predict that calcite is stable under the conditions under which aqueous alteration of the CM-chondrite parent bodies occurred (Zolensky et al., 1993), while Ostwald's rule predicts that the least stable polymorph (i.e., aragonite for  $\text{CaCO}_3$ ) would crystallize first (Van Santen, 1984). Furthermore, several factors favor the precipitation of aragonite over calcite: (i) the presence of dissolved organic carbon (DOC),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in solution (Berner, 1975; Meyer, 1984; Walter, 1986; Lebron and Suarez, 1996), (ii) a high precipitation rate (Given and Wilkinson, 1985), and (iii) a high temperature (Walter, 1986). Recently, Lee et al. (2014) proposed that CM aragonite precipitated from Mg-rich solutions during brief precipitation events and/or under low water/rock ratios. In addition, aragonite precipitation is expected to occur when (i) the fluid Mg/Ca ratio is constant and the temperature increases or (ii) when the temperature is constant and the fluid Mg/Ca ratio increases (Morse et al., 1997). Hence, the precipitation of aragonite in Paris could have resulted from an increase in the temperature or from an increase in the  $\text{Mg}^{2+}$  concentration in the fluid caused by the dissolution of mafic silicate (Lee and Ellen, 2008; Leroux et al., 2015; Pignatelli et al., 2016). A decrease in the Mg/Ca ratio caused by either the precipitation of TCI or the dissolution of Type 1a aragonite would have enriched the fluid in  $\text{Ca}^{2+}$ , leading to the precipitation of calcite that postdates aragonite. However, the presence of euhedral crystals of aragonite (Fig. 4a) indicate that this dissolution of Type 1a aragonite in Paris is selective with the increase of aqueous alteration, confirming the presence of fluid-limited microenvironments. We thus propose that aragonite represents the first Ca-carbonate that precipitated only during the earliest stage of fluid alteration of CM chondrites.

## 5. CONCLUSIONS

Our petrographic and isotopic study of Ca-carbonates in the least altered CM Paris has offered us a unique opportunity to better characterize the early stages of aqueous alteration in the CM parent body. Our results have revealed different alteration histories and have allowed us to place new constraints on the physicochemical conditions under which the alteration of CM chondrites took place.

- (1) Two populations of Ca-carbonates are found in Paris. Type 1a refers to grains that are surrounded by TCIs (identified to be mainly tochilinite) whereas new Type 0 Ca-carbonates refer to isolated TCI-free grains. Petrographic observations suggest that Type 1a Ca-carbonates precipitated at the earliest stages of alteration, before the precipitation of Type 0 Ca-carbonates.
- (2) TCI rims commonly have rectilinear shapes with planar margins that are parallels or subparallels to the central carbonate grain. Individual Ca-carbonate grains can display contrasting degrees of alteration with partial or complete replacement by TCIs. These features suggest that Type 1a Ca-carbonates were pseudomorphosed by TCIs at the micron scale within geochemical microenvironments.
- (3) Few Type 1a and Type 0 Ca-carbonates were identified as aragonites. The aragonites were found to be  $^{13}\text{C}$  and  $^{17,18}\text{O}$ -rich relative to the calcites, suggesting early precipitation from a fluid that had not undergone protracted isotopic exchange with the matrix.
- (4) Based on recent reports of the C-isotopic composition of low molecular weight 'free' compounds in CM chondrites, we propose that water-soluble organic compounds (SOM) represent the major source of the  $^{13}\text{C}$ -rich carbonates.
- (5) We developed a model in which the C and O isotopic composition of Ca-carbonates results from varying (i) equilibration  $^{17,18}\text{O}$ -rich primordial water with  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates and (ii) contributions of  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -rich soluble organic matter.
- (6) Our model suggests that both positive and negative  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  correlations can be recorded by CM Ca-carbonates. However, given that Ca-carbonates precipitation can occur at variable temperature from a fluid with different degrees of equilibration and variable  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ -rich SOMs, there is probably no systematic relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in CM carbonates.

## ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Nordine Bouden for his assistance with the oxygen and carbon isotope measurements and to Marie-Camille Caumon for her assistance with the Raman analyses. This work was funded by l'Agence Nationale de la Recherche through grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). We thanked Wataru Fujiya, Martin R. Lee and Mark A. Tyra for constructive comments and Associate Editor Sara Russell for careful editing. This is CRPG contribution #2473 and SAPINS contribution #08.

## APPENDIX A. SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.049>.



## REFERENCES

- Alexander C. M. O., Fogel M., Yabuta H. and Cody G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380–4403.
- Alexander C. M. O., Newsome S. D., Fogel M. L., Nittler L. R., Busemann H. and Cody G. D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4417–4437.
- Alexander C. M. O., Bowden R., Fogel M. L., Howard K. T., Herd C. D. K. and Nittler L. R. (2012) The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science* **337**, 721–723.
- Alexander C. M. O., Bowden R., Fogel M. L. and Howard K. T. (2015) Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 810–833.
- Alexander C. M. O., Cody G. D., De Gregorio B. T., Nittler L. R. and Stroud R. M. (2017) The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and Nm. *Chem. Erde – Geochem.*
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., et al., 2016. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the Coma of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Sci. Adv.* **2**, no. 5.
- Amari S., Zinner E. and Gallino R. (2014) Presolar graphite from the Murchison meteorite: an isotopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **133**, 479–522.
- Aponte J. C., McLain H. L., Dworkin J. P. and Elsila J. E. (2016) Aliphatic amines in Antarctic CR2, CM2, and CM1/2 carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 296–311.
- Ayora C. (1999) Modelo de dedolomitización. In *Dinámica de las interacciones entre agua y minerales en medios de baja temperatura (meteorización, diagénesis, metasomatismo)*. Reunión Científica y Curso Extraordinario, Salamanca (eds. I. Armenteros, J. A. Blanco Sánchez and E. Merino), pp. 197–207.
- Barber D. J. (1981) Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 945–970.
- Benedix G., Leshin L., Farquhar J., Jackson T. and Thiemens M. (2003) Carbonates in CM2 chondrites: constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1577–1588.
- Berner R. A. (1975) The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 489–504.
- Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J. B. W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S., McComb D. W. and Benedix G. K. (2009) Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: high porosity ≠ high permeability. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 559–568.
- Boss A. P. and Goswami J. N. (2006) Presolar cloud collapse and the formation and early evolution of the solar nebula. *Meteor. Early Sol. Syst.* **II**, 171–186.
- Bourot-Denise, M., Zanda, B., Marrocchi, Y., Greenwood, R.C., Pont, S., Hewins, R.H., Franchi, I.A., Cornen, G., 2010. Paris: the slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs. *Lunar Planet. Sci.* **41**. Lunar Planet. Inst., Houston. #1683 (abstr.).
- Brearley, A.J., 1998. Carbonates in CM carbonaceous chondrites: complex zoning revealed by high resolution cathodoluminescence studies. Lunar and Planetary Science Conference Lunar and Planetary Inst. Technical Report.
- Brearley A. J. (2006) The action of water. *Meteor. Early Sol. Syst.* **II** **943**, 587–624.
- Browning L. B., McSween H. Y. and Zolensky M. E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621–2633.
- Browning, L.B., Bourcier, W.L., 1998. On the origin of rim textures surrounding carbonate grains in CM matrices. *Lunar Planet. Sci.* **29**. Lunar Planet. Inst., Houston. #1533 (abstr.).
- Ciesla F. J. and Scott A. (2012) Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science* **336**, 452–454.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1984) The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 151–161.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Clement C. R. (1975) The emplacement of some diatrema-facies kimberlites. *Phys. Chem. Earth* **9**, 51–59.
- Cochran A. L., Lévassieur-Regourd A.-C., Cordiner M., Hadamcik E., Lasue J., Gicquel A., Schleicher D. G., Charnley S. B., Mumma M. J., Paganini L., Bockelée-Morvan D., Biver N. and Kuan Y.-J. (2015) The composition of comets. *Space Sci. Rev.* **197**, 9–46.
- Cohen B. A. and Coker R. F. (2000) Modeling of liquid water on CM meteorite parent bodies and implications for amino acid racemization. *Icarus* **145**, 369–381.
- Coker R. and Cohen B. (2001) The effect of liquid transport on the modeling of CM parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **36**, 43.
- Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund Å., Wielandt D. and Ivanova M. A. (2012) The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* **338**, 651.
- Davidson J., Busemann H., Nittler L. R., Alexander C. M. O., Orthous-Daunay F.-R., Franchi I. A. and Hoppe P. (2014) Abundances of presolar silicon carbide grains in primitive meteorites determined by NanoSIMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 248–266.
- De Leuw S., Rubin A. E. and Wasson J. T. (2010) Carbonates in CM chondrites: complex formational histories and comparison to carbonates in CI chondrites: carbonates in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 513–530.
- Deines P., Langmuir D. and Harmon R. S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1147–1164.
- Derenne S. and Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 1461–1475.
- Doyle P. M., Jogo K., Nagashima K., Krot A. N., Wakita S., Ciesla F. J. and Hutcheon I. D. (2015) Early aqueous activity on the ordinary and carbonaceous chondrite parent bodies recorded by fayalite. *Nat. Commun.* **6**, 7444.
- Dyl K. A., Bischoff A., Ziegler K., Young E. D., Wimmer K. and Bland P. A. (2012) Early Solar System hydrothermal activity in chondritic asteroids on 1–10-year timescales. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 18306–18311.
- Fujiya W., Sugiura N., Marrocchi Y., Takahata N., Hoppe P., Shirai K., Sano Y. and Hiyagon H. (2015) Comprehensive study of carbon and oxygen isotopic compositions, trace element abundances, and cathodoluminescence intensities of calcite in the Murchison CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 101–117.

- Gilmour I. (2014) Structural and isotopic analysis of organic matter in carbonaceous chondrites. *Treatise Geochem.*, 215–233.
- Given R. K. and Wilkinson B. H. (1985) Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *J. Sediment. Res.* **55**, 109.
- Grady M. M., Wright I., Swart P. and Pillinger C. (1988) The carbon and oxygen isotopic composition of meteoritic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2855–2866.
- Grimm, R., 2007. Fluid flow on carbonaceous chondrite parent bodies. *Lunar Planet. Sci.* 38. *Lunar Planet. Inst.*, Houston. #1327 (abstr.).
- Grimm R. E. and McSween H. Y. (1989) Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* **82**, 244–280.
- Grossman J. N. and Alexander C. M. O. (2004) Entry of alkalis into type-I chondrules at both high and low temperatures. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**.
- Grossman J. N., Alexander C. M. O., Wang J. and Brearley A. J. (2000) Bleached chondrules: evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 467–486.
- Grossman J. N., Alexanders C. M. O., Wang J. and Brearley A. J. (2002) Zoned chondrules in Semarkona: evidence for high- and low-temperature processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 49–73.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518.
- Hashizume K., Takahata N., Naraoka H. and Sano Y. (2011) Extreme oxygen isotope anomaly with a solar origin detected in meteoritic organics. *Nat. Geosci.* **4**, 165–168.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock - forming minerals. Yale Univ., New Haven (Conn.).
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournède C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y. and Marty B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* **124**, 190–222.
- Horstmann, M., Vollmer, C., Birth, M.I.F., Chaussidon, M., Gurenko, A., Bischoff, A., 2014. Tracking aqueous alteration of CM chondrites—insight from in-situ oxygen isotope measurements of calcite. *Lunar Planet. Sci.* 45. *Lunar Planet. Inst.*, Houston. #1761 (abstr.).
- Hövelmann J., Austrheim H., Beinlich A. and Anne Munz I. (2011) Experimental study of the carbonation of partially serpentinized and weathered peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6760–6779.
- Huss G. R. and Lewis R. S. (1995) Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 115–160.
- Johansen A., Jacquet E., Cuzzi J. N., Morbidelli A. and Gounelle M. (2015) New paradigms for asteroid formation. *Asteroids IV*, 471–492.
- Kerridge, J.F., Mackay, A.J., Boynton, W.V., 1979. Magnetite in CI carbonaceous meteorites: origin by aqueous activity on a planetesimal surface. *Science* 205, no. 4404 (July 27, 1979): 395.
- Kim S.-T. and O'Neil J. R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461–3475.
- Kozerenko S. V., Fadeev V. V., Organova N. I., Chstyakova N. I., Kolpakova N. N. and Senin V. G. (2001) Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites – iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides. *Exp. Geosci.* **10**, 57–58.
- Kozerenko, S.V., Organova, N.J., Fadeev, V.V., Magazina, L.O., Kolpakova, N.N., Kopneva, L.A., 1996. Tochilinite produced in laboratory. *Lunar Planet. Sci.* XXVII. *Lunar Planet. Inst.*, Houston, pp. 695–696 (abstr.).
- Kuga M., Carrasco N., Marty B., Marrocchi Y., Bernard S., Rigaudier T., Fleury B. and Tissandier L. (2014) Nitrogen isotopic fractionation during abiotic synthesis of organic solid particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **393**, 2–13.
- Kuga M., Marty B., Marrocchi Y. and Tissandier L. (2015) Synthesis of refractory organic matter in the ionized gas phase of the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 7129–7134.
- Le Guillou C., Bernard S., Brearley A. J. and Remusat L. (2014) Evolution of organic matter in orgeuil, murchison and renazzo during parent body aqueous alteration. In situ investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 368–392.
- Le Guillou, C., Changela, H., Brearley, A., 2015. Ubiquitous oxidized and hydrated amorphous silicates in carbonaceous and ordinary chondrites: implications for alteration conditions and H<sub>2</sub> Degassing of asteroids. *Lunar Planet. Sci.* 46. *Lunar Planet. Inst.*, Houston. #2599 (abstr.).
- Lebron I. and Suarez D. L. (1996) Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25 C and pH > 7.5. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2765–2776.
- Lee M. R. and Ellen R. (2008) Aragonite in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite: implications for parent body compaction and aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1219–1231.
- Lee M. R., Sofe M. R., Lindgren P., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2013) The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 452–466.
- Lee M. R., Lindgren P. and Sofe M. R. (2014) Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **144**, 126–156.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B. and Hewins R. H. (2015) GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 247–265.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. and Burchell M. J. (2011) Microstructure of calcite in the CM2 carbonaceous chondrite LON 94101: implications for deformation history during and/or after aqueous alteration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**, 289–298.
- Lindgren P., Lee M. R., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2017) Fluid evolution in CM carbonaceous chondrites tracked through the oxygen isotopic compositions of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 240–251.
- Lunine J. I. (2006) Origin of water ice in the solar system. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **1**, 309–319.
- Luo W. and Wang S. (2009) Transmission of  $\delta^{13}\text{C}$  signals and its paleoclimatic implications in Liangfeng Cave system of Guizhou Province, SW China. *Environ. Earth Sci.* **59**, 655–661.
- Manfroid J., Jehin E., Hutsemékers D., Cochran A., Zucconi J.-M., Arpigny C., Schulz R., Stüwe J. A. and Ilyin I. (2009) The CN isotopic ratios in comets. *Astron. Astrophys.* **503**, 613–624.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014) The Paris CM chondrite: secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1232–1249.

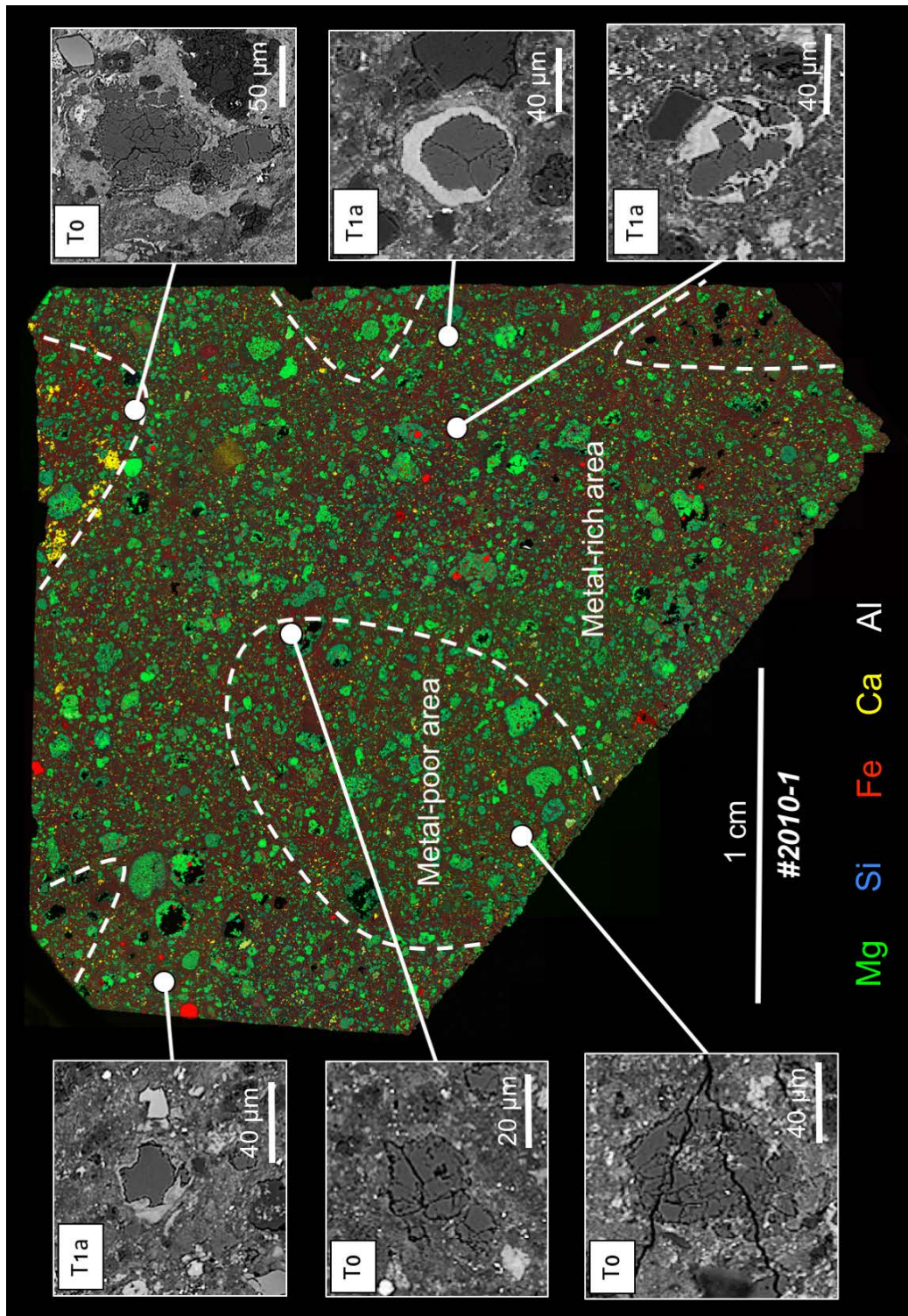
- McSween H. Y. (1979) Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Rev. Geophys.* **17**, 1059–1078.
- McSween, Jr., H. Y., Ghosh A., Grimm R. E., Wilson L. and Young E. D. (2002) Thermal evolution models of asteroids. *Asteroids III*, 559.
- Merino E. and Dewers T. (1998) Implications of replacement for reaction–transport modeling. *J. Hydrol.* **209**, 137–146.
- Metzler K., Bischoff A. and Stöfler D. (1992) Accretionary dust mantles in CM chondrites: evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2873–2897.
- Meyer H. J. (1984) The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J. Cryst. Growth* **66**, 639–646.
- Morse J. W., Wang Q. and Tsio M. Y. (1997) Influences of temperature and Mg: Ca ratio on CaCO<sub>3</sub> precipitates from seawater. *Geology* **25**, 85–87.
- Organova N. I., Drits V. A. and Dmitrik A. L. (1972) Structural study of tochilinite. Part I. The isometric variety. *Kristallografiya* **17**, 761–767.
- Palme H., Lodders K. and Jones A. (2014) Solar system abundances of the elements A2 – Holland, Heinrich D. In *Treatise on Geochemistry* (ed. K. K. Turekian), second ed. Elsevier, Oxford, pp. 15–36.
- Petit M., McKeegan K., Gounelle M., Mostefaoui S., Marrocchi Y., Meibom A. and Leshin L. A. (2009) Duration and sequence of carbonate crystallization on the Orgueil protolith: 53Mn–53Cr systematics of their evolution in O and C isotopic composition. *Lunar Planet. Sci.* **40**, 1657.
- Piani L., Robert F. and Remusat L. (2015) Micron-scale D/H heterogeneity in chondrite matrices: a signature of the pristine solar system water? *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 154–164.
- Piani, L., Yurimoto, H., Remusat, L., 2017. A dual origin for water in the CM carbonaceous chondrites. *Lunar Planet. Sci.* **48**. Lunar Planet. Inst., Houston. #1203 (abstr.).
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Vacher L. G., Delon R. and Gounelle M. (2016) Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 785–805.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F. and Gounelle M. (2017) Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **209**, 106–122.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D. and Derenne S. (2009) Protoplanetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* **698**, 2087–2092.
- Robinson D. N. (1975) Magnetite-serpentine-calcite dykes at Premier Mine and aspects of their relationship to kimberlite and to carbonatite of alkalic carbonatite complexes. *Phys. Chem. Earth* **9**, 61–70.
- Rollion-Bard C., Mangin D. and Champenois M. (2007) Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 39–50.
- Rubin A. E. (2015) An American on Paris: extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 1595–1612.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.
- Sephton M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Rep.* **19**, 292–311.
- Sofe, M., 2013. The oldest carbonate minerals on Earth: Insights into the early history of the Solar System. Ph. D. thesis. Univ. Glasgow.
- Safronov, V.S., 1969. Evolution of the protoplanetary cloud and formation of the earth and planets. Nauka (Transl. Israel Program for Scientific Translations. NASA 'ITF-677, 1972).
- Steer, E.D., Treiman, H., 2014. Alteration of sulphides in the Rumuruti chondrite LAP 031275. 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #5333 (abstr.).
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Travis B. J. and Schubert G. (2005) Hydrothermal convection in carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 234–250.
- Tsutsui S. and Naraoka H. (2008) Isotope variation at nanomolar carbonate in the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **43**, A5172.
- Tsutsui S. and Naraoka H. (2009) Oxygen isotope variation at nanomolar carbonate in the CM2 carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **44**, A5266.
- Tyra M. A., Farquhar J., Wing B. A., Benedix G. K., Jull A. J. T., Jackson T. and Thiemens M. H. (2007) Terrestrial alteration of carbonate in a suite of antarctic CM chondrites: evidence from oxygen and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 782–795.
- Tyra M. A., Farquhar J., Guan Y. and Leshin L. A. (2012) An oxygen isotope dichotomy in CM2 chondritic carbonates—a SIMS approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 383–395.
- Tyra M. A., Brearley A. and Guan Y. (2016) Episodic carbonate precipitation in the CM chondrite ALH 84049: an ion microprobe analysis of O and C isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **175**, 195–207.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Verdier-Paoletti M. J., Villeneuve J. and Gounelle M. (2016) Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar protoplanetary disk. *Astrophys. J.* **827**, L1.
- Van Santen R. A. (1984) The Ostwald step rule. *J. Phys. Chem.* **88**, 5768–5769.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Avicé G., Roskosz M., Gurenko A. and Gounelle C. (2017) Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 273–281.
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Binet, L., Cartigny, P., Brearley, A.J., Remusat, L., 2017. Paris vs. Murchison: impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.009>.
- Walter, L.M., 1986. Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: a progress report on the role of solution chemistry. In: Gautier, Donald L., (Ed.), Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis. SEPM Special Publication, Vol. 38, 1986.
- Wenner D. B. and Taylor H. P. (1971) Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **32**, 165–187.
- Wilson L., Keil K., Browning L. B., Krot A. N. and Bourcier W. (1999) Early aqueous alteration, explosive disruption, and reprocessing of asteroids. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 541–557.
- White S. N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.* **259**, 240–252.
- Young, E.D., 2001a. The hydrology of carbonaceous chondrite parent bodies and the evolution of planet precursors. In: Eleventh Annual VM Goldschmidt Conference. p. 3589.

- Young E. D. (2001b) The hydrology of carbonaceous chondrite parent bodies and the evolution of planet progenitors. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **359**, 2095–2110.
- Young, E.D., 2004. The role of water in determining the oxygen isotopic composition of planets. Workshop on Oxygen in the Terrestrial Planets. p. 3051.
- Young E. D., Ash R. D., England P. and Rumble D. (1999) Fluid flow in chondritic parent bodies: deciphering the compositions of planetesimals. *Science* **286**, 1331–1335.
- Young E. D., Zhang K. K. and Schubert G. (2003) Conditions for pore water convection within carbonaceous chondrite parent bodies – implications for planetesimal size and heat production. *Earth Planet. Sci. Lett.* **213**, 249–259.
- Yuen G., Blair N., Des Marais D. J. and Chang S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* **307**, 252–254.
- Zolensky M. E., Barrett R. and Browning L. (1993) Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3123–3148.
- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M. and Pillinger C. B. D. (1997) CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5099–5115.

*Associate editor:* Sara S. Russell



### III. Annexes



**Fig. A4-1** Composite X-ray map (Mg, Si, Fe, Ca, Al) of Paris #2010-1 that reveals the brecciated nature of Paris with a relatively fresh metal-rich zone in direct contact with more altered zones devoid of Fe-Ni metal grains (metal-poor area, dotted white line). Backscattered electron images of representative examples of Ca-carbonates in metal-rich and metal-poor zones.

Tableau S1 – Chemical compositions of Paris' Type 1a Ca-carbonates (in wt.%)

#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
dl	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
<i>T1a Ca-carbonate</i>												
Ce-1/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.5	bdl	0.8	bdl	bdl	54.5
1/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.8	bdl	1	bdl	bdl	56.9
Ce-2/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.2	bdl	0.7	bdl	bdl	54.1
2/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.1	bdl	0.8	bdl	bdl	55.2
Ce-3/1	0.2	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl	53.2	bdl	0.7	bdl	bdl	54.5
3/2	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	52.7	bdl	0.7	bdl	bdl	53.7
3/3	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	58	bdl	1.1	bdl	bdl	59.6
Ce-4/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	52.9	bdl	1	bdl	bdl	54.1
4/2	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	54.1	bdl	0.9	bdl	bdl	55.9
Ce-5/1	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	56.9	bdl	0.7	bdl	bdl	57.7
5/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	56.7	bdl	0.5	bdl	bdl	57.5
5/3	0.4	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	49.6	bdl	1.8	bdl	bdl	52.1
Ce-6/1	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	0.1	53	bdl	0.9	bdl	bdl	54.7
6/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.1	bdl	0.6	bdl	bdl	55
Ce-7/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.7	bdl	0.7	bdl	bdl	56.6
7/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	55.7	bdl	0.8	bdl	bdl	56.7
Ce-8/1	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	52.9	bdl	0.9	bdl	bdl	54.7
8/2	bdl	0.3	bdl	0.6	bdl	0.1	50.8	bdl	1.3	bdl	bdl	53.7
8/3	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	53.8	bdl	0.6	bdl	bdl	54.9
Ce-9/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	55.3	bdl	0.8	bdl	bdl	56.7
9/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	56.6	bdl	1	bdl	bdl	57.9
Ce-10/1	0.3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.7	bdl	0.9	bdl	bdl	55.1
10/2	0.3	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	52.7	bdl	0.6	bdl	bdl	53.8



#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
dl	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
Cc-11/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	52.8	bdl	0.7	bdl	bdl	53.7
11/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	54.8	bdl	0.8	bdl	bdl	56
Cc-12/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.7	bdl	0.6	bdl	bdl	54.6
12/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.4	bdl	53.6	bdl	0.7	bdl	bdl	55
12/3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54	bdl	0.7	bdl	bdl	54.9
Cc-13/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.4	bdl	0.8	bdl	bdl	55.5
13/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.4	0.2	51.6	bdl	1.4	bdl	bdl	54
Cc-14/1	0.1	bdl	bdl	0.3	0.4	bdl	56	bdl	1	bdl	bdl	57.9
14/2	bdl	0.1	bdl	0.4	0.2	bdl	54.3	bdl	0.8	bdl	bdl	56.2
Cc-15/1	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	57.3	bdl	0.7	bdl	bdl	58.5
15/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.4	bdl	0.6	bdl	bdl	54.2
Cc-16	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.4	51.2	bdl	0.9	bdl	bdl	53.3
Cc-17/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.7	bdl	1	bdl	bdl	57
17/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	bdl	56.5	bdl	0.7	bdl	bdl	57.9
17/3	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	55.2	bdl	1.4	bdl	bdl	57.5
Cc-18/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.7	bdl	0.7	bdl	bdl	54.6
18/2	0.2	bdl	0.1	0.6	bdl	0.2	51	bdl	1.5	bdl	bdl	54.2
<b>Mean</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.4</b>	<b>0.3</b>	<b>0.2</b>	<b>54.1</b>	<b>bdl</b>	<b>0.9</b>	<b>bdl</b>	<b>bdl</b>	<b>55.5</b>
<i>StDev</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>		<i>0.2</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>1.9</i>		<i>0.3</i>			<i>1.7</i>

dl: detection limit

bdl: below detection limit

Tableau S1 – Continued – Chemical compositions of TCI rims around the Type 1a Ca-carbonates (in wt.%)

#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
dl	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
<i>TCI rims</i>												
R-Cc-2/1	0.4	6.4	2.5	19.1	bdl	2.7	4.6	bdl	49.8	bdl	0.2	85.7
2/2	0.3	8.7	2.4	20.4	bdl	6.4	0.8	0.2	52.6	bdl	0.5	92.7
R-Cc-3/1	0.1	5.6	1.9	15.8	bdl	10.4	0.3	bdl	58.1	bdl	1	93.2
3/2	0.7	11.5	2.6	19.8	bdl	9.3	1.8	0.2	38.3	bdl	0.9	85.3
R-Cc-4/1	0.1	5.7	2.1	18.4	bdl	4.1	0.3	bdl	56.6	bdl	0.3	87.7
4/2	0.2	6.9	3.2	15	bdl	13.7	0.4	bdl	57.8	bdl	0.6	98
4/3	0.1	6.2	2.4	20.2	bdl	0.5	0.5	bdl	55.8	bdl	0.1	85.9
R-Cc-5/1	0.3	8	2.7	12.2	bdl	21.1	0.3	bdl	51.3	bdl	2.3	98.3
5/2	0.3	9.3	3.3	13.9	bdl	19.4	0.6	bdl	46.7	bdl	2	95.7
R-Cc-6/1	0.4	8.1	1.9	13.8	bdl	19.4	1.1	bdl	53.2	bdl	1.9	100
6/2	0.2	6.4	1.4	14.1	bdl	16	1.2	bdl	57	bdl	1.3	97.7
R-Cc-7/1	bdl	4.3	4.4	18.1	bdl	0.8	3.5	bdl	53.1	0.3	0.2	84.7
7/2	0.3	10	4	21.9	bdl	6.4	0.7	0.7	47.2	0.2	1	92.4
R-Cc-8/1	0.4	9.4	3.5	14.9	bdl	20.7	0.5	0.2	50.3	bdl	2.2	102
8/2	0.5	6.4	1.6	7.1	bdl	24.9	2.8	bdl	55.5	bdl	2.9	101.8
R-Cc-9/1	0.1	6.4	1.9	12	bdl	17	0.2	bdl	59.4	bdl	1.1	98.1
9/2	0.2	7	2.1	10.7	bdl	20.5	0.2	bdl	57.1	bdl	2	99.8
9/3	0.1	6.8	1.9	13.3	bdl	14	0.2	bdl	57.5	bdl	1.1	94.9
R-Cc-10	0.2	6.4	8	13.7	bdl	1.4	0.4	13	45	bdl	0.2	88.7
R-Cc-11/1	0.2	6.4	1.6	13.5	bdl	14.8	0.3	bdl	56.8	bdl	0.7	94.6
11/2	0.2	8.3	1.7	14	bdl	15.2	0.4	bdl	54.1	bdl	0.8	94.8
R-Cc-12/1	0.5	9.9	1.5	11.1	bdl	19.5	9.6	bdl	39.8	bdl	2.4	94.3
12/2	0.4	10.6	1.5	11.2	0.5	22.1	4.4	bdl	46.8	0.2	3.1	101

#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
dl	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
R-Cc-13/1	0.1	6.7	2	8.7	bdl	24.5	0.3	bdl	61.1	bdl	0.9	104.5
13/2	0.1	8.4	2.1	15.7	bdl	13.9	0.3	bdl	54	bdl	0.7	95.4
R-Cc-14	0.2	5.6	5.3	21	bdl	0.4	0.3	bdl	51	bdl	0.2	84.3
R-Cc-15/1	0.1	5.1	2	12.3	0.5	12.6	0.3	bdl	58.7	bdl	0.5	92.2
15/2	0.1	3.5	1.5	15	0.4	8.1	0.3	bdl	61.7	bdl	0.2	90.9
15/3	0.2	4.8	1.5	9.3	bdl	19.6	0.4	bdl	59.7	bdl	0.6	96.1
R-Cc-16	0.2	8.3	2	10.9	bdl	22.4	0.3	bdl	54.1	bdl	1.9	100.2
R-Cc-17/1	0.1	5.5	2.4	13.1	bdl	18	0.9	bdl	59.6	bdl	0.8	100.6
17/2	0.1	5.7	2	10.3	bdl	22.3	0.3	bdl	60.2	bdl	1.2	102.3
R-Cc-18/1	0.2	10.8	3.3	15.2	bdl	20.4	0.2	0.2	46	bdl	2.1	98.6
18/2	0.3	9.2	3	12.2	0.2	22.9	2.1	bdl	48.3	bdl	2.4	100.7
<b>Mean</b>	<b>0.2</b>	<b>7.3</b>	<b>2.6</b>	<b>14.3</b>	<b>0.4</b>	<b>14.3</b>	<b>1.2</b>	<b>2.4</b>	<b>53.4</b>	<b>0.2</b>	<b>1.2</b>	<b>95.1</b>
<i>StDev</i>	<i>0.1</i>	<i>2</i>	<i>1.3</i>	<i>3.7</i>	<i>0.1</i>	<i>7.7</i>	<i>1.9</i>	<i>5.2</i>	<i>5.9</i>		<i>0.9</i>	<i>5.7</i>

dl: detection limit

bdl: below detection limit

**Tableau S1 – Continued – Chemical compositions of Paris' Type 0 Ca-carbonates (in wt.%)**

#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
d1	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
<i>T0 Ca-carbonate</i>												
Cc-19/1	0.2	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl	54.6	bdl	0.6	bdl	bdl	55.8
19/2	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.5	bdl	0.1	bdl	bdl	56.6
Cc-20/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.3	55.1	bdl	0.6	bdl	bdl	56.5
20/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.8	57.4	bdl	0.7	bdl	bdl	62.8
Cc-21/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.5	bdl	0.8	bdl	bdl	55.6
21/2	0.3	bdl	bdl	bdl	bdl	0.5	50.8	bdl	0.7	bdl	bdl	53.3
Cc-22/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	51.6	bdl	1.1	bdl	bdl	53.1
22/2	bdl	bdl	bdl	0.1	bdl	bdl	50.8	bdl	0.9	bdl	bdl	52.1
Cc-23/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.5	bdl	0.8	bdl	bdl	56.8
23/2	0.1	bdl	bdl	bdl	0.1	0.6	54.7	bdl	1	bdl	bdl	57.5
Cc-24/1	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.4	bdl	0.5	bdl	bdl	55.2
24/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.4	bdl	0.6	bdl	bdl	55.4
Cc-25/1	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.3	bdl	0.6	bdl	bdl	55.1
25/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.2	bdl	0.6	bdl	bdl	55.1
Cc-26/1	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55	bdl	1	bdl	bdl	56.5
26/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	54.1	bdl	0.9	bdl	bdl	55.5
Cc-27/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	54.6	bdl	0.7	bdl	bdl	55.7
27/2	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.8	bdl	0.7	bdl	bdl	54.7
Cc-28	0.3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	53.7	bdl	0.9	bdl	bdl	55.1
Cc-29/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	51.8	bdl	1	bdl	bdl	53.6
29/2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.5	0.1	54.5	bdl	0.8	bdl	bdl	56.1
Cc-30/1	bdl	bdl	bdl	bdl	0.5	bdl	58.3	bdl	0.8	bdl	bdl	59.9
30/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	52.5	bdl	0.8	bdl	bdl	53.8

#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	S	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	NiO	Total
dl	0.09	0.06	0.05	0.07	0.02	0.1	0.1	0.08	0.23	0.15	0.2	
Ce-31/1	0.2	bdl	bdl	bdl	1.8	0.4	51.8	bdl	0.8	bdl	bdl	55.4
31/2	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	0.1	57.2	bdl	0.5	bdl	bdl	58.2
Ce-32/1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	56	bdl	0.8	bdl	bdl	57
32/2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	55.6	bdl	0.7	bdl	bdl	56.5
<b>Mean</b>	<b>0.2</b>	<b>bdl</b>	<b>bdl</b>	<b>0.1</b>	<b>0.5</b>	<b>0.4</b>	<b>54.3</b>	<b>bdl</b>	<b>0.7</b>	<b>bdl</b>	<b>bdl</b>	<b>55.9</b>
<i>StDev</i>	<i>0.1</i>				<i>0.6</i>	<i>0.5</i>	<i>1.9</i>		<i>0.2</i>			<i>2.1</i>

dl: detection limit

bdl: below detection limit

## CHAPITRE 5

---

### CONDITIONS D'ALTÉRATION AQUEUSE DES ASTEROÏDES PRIMITIFS

---

AQUEOUS ALTERATION CONDITIONS OF PRIMITIVE  
ASTEROIDS



## Sommaire

---

<b>I. Introduction du chapitre</b>	146
<b>II. Conditions de formation de la tochilinite/cronstedtite : approche expérimentale</b>	148
1. <b>Résumé de l'article</b>	148
2. <b>Article accepté pour publication à MAPS</b>	149
<b>Abstract</b>	151
1) <b>Introduction</b>	152
2) <b>Material and methods</b>	154
2.1) <i>“Synthetic GEMS-like” glass preparation</i>	154
2.2) <i>Hydrothermal experiments</i>	155
2.3) <i>Solution analysis</i>	157
2.4) <i>Characterization techniques</i>	157
3) <b>Results</b>	159
3.1) <i>Circumneutral S-free experiments</i>	159
3.1.1) Solid phase characterizations	159
<b>Alteration of primary phases</b>	159
<b>Secondary mineral paragenesis</b>	159
<b>Cronstedtite precipitation</b>	160
3.1.2) Solution chemistry	162
3.2) <i>Alkaline S-rich experiments</i>	163
3.2.1) Solid phase characterizations	163
<b>Alteration of primary phases</b>	163
<b>Secondary mineral paragenesis</b>	163
<b>Tochilinite precipitation</b>	166
3.2.2) Solution chemistry	167

---

## Sommaire *(suite)*

---

<b>4) Discussion</b>	168
4.1) <i>Conditions of cronstedtite formation</i>	168
4.2) <i>Experimental and natural conditions of tochilinite formation</i>	170
4.2.1) Condition of tochilinite formation	170
4.2.2) Tochilinite: a proxy of the thermal history of CM chondrites?	173
4.3) <i>Co-precipitation of tochilinite and cronstedtite in CM chondrites?</i>	176
<b>5) Conclusions</b>	179
<b>Acknowledgment</b>	180
<b>References</b>	180
<b>III. Annexes</b>	185

---

## I. Introduction du chapitre

Les astéroïdes primitifs ont été affectés par des processus d'altération aqueuse qui ont largement modifié leur minéralogie primaire au profit d'une grande diversité de phases néoformées (Brearley, 2006). Les conditions physico-chimiques (i.e., température, pression,  $fO_2$ ,  $fH_2$ , pH, rapport eau/roche) et la cinétique des processus secondaires restent aujourd'hui encore un sujet à débat. Cependant, comprendre les conditions nécessaires à la formation de ces phases secondaires est crucial, car elles peuvent nous servir de proxy pour remonter aux conditions de l'activité géologique des astéroïdes.

Les phases secondaires les plus abondantes et caractéristiques des chondrites carbonées hydratées CM sont les associations minéralogiques Tochilinite (hydroxy-sulfure de fer :  $6Fe_{0.9}S \cdot 5(Mg, Fe^{2+}(OH)_2)$  - Cronstedtite (serpentine ferrifère :  $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(Fe^{3+}Si)O_5(OH)_4$ ) abrégées *TCI* (Tomeoka and Buseck, 1985; Mackinnon and Zolensky 1984; Nakamura and Nakamuta, 1996; Palmer and Lauretta, 2011). Le champ de stabilité de la cronstedtite est relativement bien contraint du fait de la formation de ce minéral dans des expériences d'interaction fer-argile liées au stockage de déchets nucléaires (Pignatelli et al., 2013, 2014). Les résultats expérimentaux et les données thermodynamiques suggèrent des environnements de formation caractérisés par des fugacités en oxygène ( $-75 \leq \log fO_2 \leq -55$ ) et des températures relativement basses, inférieures à 100°C (Pignatelli et al., 2014; Zolotov, 2014). En revanche, les conditions de formation de la tochilinite sont bien moins contraintes en raison de sa rareté dans les gisements terrestres et surtout de l'absence de données thermodynamiques (Gooding and Zolensky, 1987; Browning and Bourcier, 1996). Cependant, il a été proposé que la tochilinite précipite dans un milieu bien plus réducteur que celui de la cronstedtite, en présence d'un fluide riche en soufre et à des gammes de températures plus variées, entre 80-320°C (Kakos et al., 1994; Kozerenko et al., 2001; Peng et al., 2007).

Les conditions physico-chimiques permettant la formation de l'association tochilinite-cronstedtite restent aujourd'hui largement ignorées. C'est pourquoi, il est nécessaire d'entreprendre des expériences d'altération hydrothermale pour tenter de reproduire ces phases d'altération en laboratoire tout en contrôlant un certain nombre de paramètres, tels que la température, le rapport eau/roche, la composition initiale du fluide et les assemblages de départ.

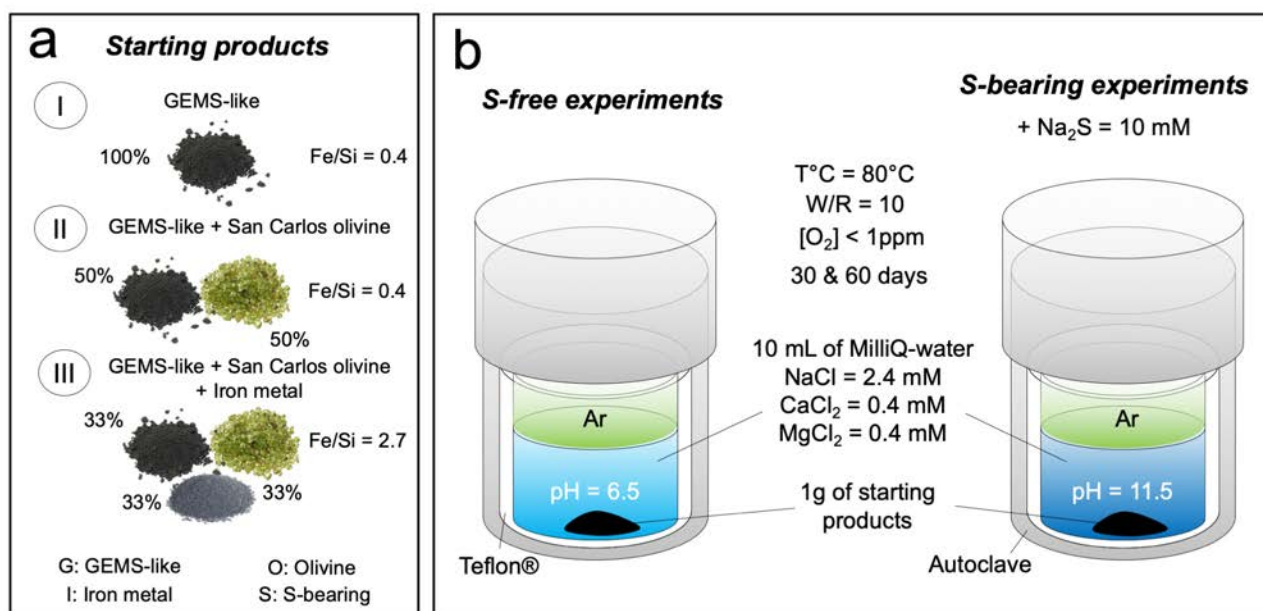
Quelques études ont entrepris de synthétiser la cronstedtite et/ou la tochilinite à travers des expériences d'altération basse température de plus ou moins longue durée (i.e., de quelques jours à plusieurs mois, [Kakos et al., 1994](#); [Kozerenko et al., 2001](#); [Lantenois et al., 2005](#); [Peng and Jing, 2014](#); [Lanson et al., 2012](#); [Pignatelli et al., 2013](#)). Toutefois, plusieurs problèmes sont rencontrés suite à ces expériences au regard des caractéristiques des chondrites carbonées : (i) les assemblages minéralogiques de départ sont très éloignés de ceux des chondrites (e.g., argiles du Callovo-Oxfordien pour synthétiser la cronstedtite, [Pignatelli et al., 2013](#)) et/ou (ii) les produits synthétisés ne possèdent pas les mêmes caractéristiques chimiques et texturales que leurs homologues chondritiques (e.g., un surplus de magnésium dans la tochilinite, [Peng and Jing, 2014](#)).

Dans ce chapitre, j'ai réalisé des synthèses en laboratoire de courtes durées en condition anoxique à basse température (80°C) et à partir d'assemblages synthétiques analogues aux constituants primaires des chondrites carbonées. Les résultats obtenus ont été confrontés aux observations minéralogiques et chimiques des TCI des chondrites afin d'en déduire des contraintes sur leurs conditions de formation. L'ensemble est présenté sous la forme d'un article scientifique qui sera par la suite soumis dans une revue scientifique (*Meteoritics and Planetary Science*).

## II. Conditions de formation de la tochilinite/cronstedtite : approche expérimentale

### 1. Résumé de l'article

Afin de simuler les conditions d'altération des astéroïdes primitifs, j'ai effectué des expériences d'altération hydrothermale de courtes durées (30 et 60 jours) à basse température (80°C), en milieu anoxique ( $[O_2] < 1$  ppm) et à partir de produits de départ servant d'analogues aux constituants primaires des chondrites carbonées : du verre synthétique nommé GEMS-like (correspondant aux grains fins de la matrice), de la forstérite (constituant principal des chondres) et du fer métal (analogue aux billes de fer métal ou à la kamacite) (**Fig. 5-1a**). J'ai ensuite mélangé et placé 1g de ces constituants dans deux solutions différentes de 10 mL chacune, (i) l'une à pH neutre ne contenant pas de soufre et (ii) l'autre à pH alcalin, enrichie en soufre ( $Na_2S = 10$  mM) (**Fig. 5-1b**). Les résultats de ces expériences ont permis de synthétiser les phases d'altération secondaires les plus caractéristiques des chondrites CM : la tochilinite et la cronstedtite.



**Fig. 5-1** Récapitulatif des conditions expérimentales initiales des expérimentations hydrothermales de basse température réalisées dans ce chapitre.

La cronstedtite a été uniquement observée dans la solution neutre ne contenant pas de soufre (pH = 7-8) et dans les assemblages montrant le plus haut rapport  $Fe_{tot}/Si$  (série III, **Fig. 5-1a**). En revanche, une variété ferrifère de la tochilinite, montrant des caractéristiques très proches de celles observées dans les CM, a été synthétisée dans toutes les séries contenant du soufre en milieu alcalin (pH = 8-11) indépendamment de la quantité de fer initialement présente. La présence de la tochilinite autour du fer natif dans nos expériences a permis de confirmer que cette dernière s'est probablement formée grâce à la dissolution du fer métal et/ou de la kamacite par un fluide alcalin riche en soufre dans les chondrites CM, comme précédemment proposé par certains auteurs (Mackinnon and Zolensky, 1984; Palmer and Lauretta, 2011; Pignatelli et al., 2016; 2017). La cronstedtite, quant à elle, précipite par la réaction entre les silicates amorphes de la matrice, les billes de fer métal et une solution aqueuse ayant un pH autour de la neutralité.

A partir de nos résultats et des données de la littérature provenant d'autres expérimentations, une corrélation positive a été observée entre la quantité de Mg présente dans la couche hydroxylée des tochilinites synthétiques (nMg) et leurs températures de formation. A partir de cette relation linéaire (i.e.,  $T = 175.9 (\pm 44.6) \times nMg + 100.4 (\pm 17.3)$ ),  $r^2 = 0.72$ ,  $n = 8$ ) et des concentrations en Mg mesurées dans les tochilinites des chondrites CM (Palmer and Lauretta, 2011; Pignatelli et al., 2017), j'ai estimé une gamme de température moyenne de formation de la tochilinite météoritique de 120-160°C.

Par ailleurs, l'observation simultanée de l'association cronstedtite-tochilinite (TCI) à l'échelle micrométrique dans les chondrites CM suggère que ces deux minéraux ont peut-être pu coprecipité dans des conditions physico-chimiques similaires. Ainsi, d'après les limites des champs de stabilité de la cronstedtite et tochilinite, la coexistence de ces deux phases implique que, pendant une période de temps, les conditions d'altération devaient être très restrictives, avec un pH = 7-8, une gamme de températures de 80-120°C et des conditions redox plus oxydantes que précédemment estimée pour la formation de la tochilinite (i.e.,  $-65 < \log fO_2 < -60$ ).

**2. Article accepté pour publication à MAPS**



## Deciphering the conditions of tochilinite and cronstedtite formation in CM chondrites from low temperature hydrothermal experiments

Lionel G. Vacher<sup>a\*</sup>, Laurent Truche<sup>b</sup>, François Faure<sup>a</sup>, Laurent Tissandier<sup>a</sup>, Régine Mosser-Ruck<sup>c</sup>, and Yves Marrocchi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre-les-Nancy, F-54501, France

<sup>b</sup>ISTerre, UMR 5275 CNRS, Université Grenoble Alpes, 1381 rue de la Piscine, BP53 38041 Grenoble CEDEX 9, France

<sup>c</sup>GeoRessources, UMR 7359 CNRS, Université de Lorraine, Campus Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

\*Corresponding author: [lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr)

**Keywords:** CM chondrites, hydrothermal experiments

## ABSTRACT

Tochilinite/cronstedtite intergrowths are commonly observed as alteration products in CM chondrite matrices but the conditions under which they formed are still largely under-constrained due to their scarcity in terrestrial environments. Here we report low temperature (80°C) anoxic hydrothermal experiments using starting assemblages similar to the constituents of the matrices of the most pristine CM chondrite and S-rich and S-free fluids. Cronstedtite crystals formed only in S-free experiments under circumneutral conditions with the highest Fe/Si ratios. Fe-rich tochilinite with chemical and structural characteristics similar to chondritic tochilinite was observed in S-bearing experiments. We observed a positive correlation between the Mg content in the hydroxide layer of synthetic tochilinite and temperature, suggesting that the composition of tochilinite is a proxy for the alteration temperature in CM chondrites. Using this relation, we estimate the mean precipitation temperatures of tochilinite to be 120-160°C for CM chondrites. Given the different temperature ranges of tochilinite and cronstedtite in our experiments, we propose that Fe-rich tochilinite crystals resulted from the alteration of metal beads under S-bearing alkaline conditions at  $T = 120-160^{\circ}\text{C}$  followed by cronstedtite crystals in formed by reaction of matrix amorphous silicates, metal beads, and water at low temperature (50–120°C).

## 1) INTRODUCTION

C-type asteroids are the sources of undifferentiated carbonaceous meteorites and provide valuable information about the physicochemical conditions that prevailed in the solar protoplanetary disk. CM carbonaceous chondrites are fragments of these asteroids (Clark et al. 2010; Cloutis et al. 2011) and contain a significant amount of water (i.e., water/rock ratio = 0.4 upon accretion; Marrocchi et al. 2018), mainly as OH bound into phyllosilicates (Jarosewich 1990; Barber 1981). They are characterized by different degree of aqueous alteration, from moderately (CM2) to highly altered (CM1) (Zolensky et al. 1997; Rubin et al. 2007), and contain a variety of secondary phases produced through aqueous alteration processes, including carbonates, sulfides, oxides, and hydroxides (Bunch and Chang, 1980; Barber 1981; Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky et al. 1993; Brearley, 2006; Howard et al. 2009, 2011; Lee et al. 2014). The most typical secondary phases in CM chondrites are tochilinite-cronstedtite intergrowths (TCIs), occurring as complex assemblages dispersed throughout the chondrules and matrix (Fuchs et al. 1973; Tomeoka and Buseck 1985; Nakamura and Nakamuta 1996; Howard et al. 2015; Pignatelli et al. 2016, 2017). TCIs are ubiquitous in unheated CM chondrites and may be useful in deciphering the alteration conditions of CM parent bodies.

Since the first description of complex Fe-S-O alteration minerals in CM chondrites (i.e., as “poorly characterized phases”; Ramdohr 1963; Fuchs et al. 1973), numerous studies have sought to better understand the mineralogy and chemical properties of TCIs (Tomeoka and Buseck 1985; Mackinnon and Zolensky 1984; Zolensky and Mackinnon 1986; Nakamura and Nakamuta 1996; Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2016, 2017). Two types of TCIs have been defined based on morphology, mineralogy, and chemical composition (Nakamura and Nakamuta 1996): Type-I TCIs occur as rounded massive inclusions rims around Fe-Ni metal beads embedded in chondrules and comprise tochilinite with minor cronstedtite and goethite (Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2017), whereas Type-II TCIs occur as fibrous clusters in the matrix and comprise cronstedtite with minor tochilinite and magnetite (Pignatelli et al. 2017).

Tochilinite is a hydroxysulfide mineral with the general ideal formula of  $2\text{Fe}_{1-x}\text{S} \cdot n(\text{Fe,Mg,Al,Ca})(\text{OH})_2$ , where  $0.08 \leq x \leq 0.28$  and  $1.58 \leq n \leq 1.75$  (Zolensky and Mackinnon 1986; Gubaidulina et al. 2007). Its crystal structure is characterized by alternating brucite/amakinite-like  $(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$  and mackinawite-like  $(\text{Fe,Ni})_{1-x}\text{S}$  layers (Mackinnon and Zolensky 1984; Organova et al. 1988). Meteoritic tochilinite is believed

to form during the first stage of aqueous alteration by dissolution of Fe-Ni metal or olivine/pyroxene by S- and Fe-rich fluids (Zolensky and Mackinnon 1986; Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2016). Thermodynamic simulations and hydrothermal experiments indicate that tochilinite precipitates under very reducing conditions ( $\log fO_2 \approx -91$  to  $-85$ ) in neutral-alkaline environments ( $pH = 7.8-14$ ), typically at  $80-320^\circ\text{C}$  (Kakos et al. 1994; Browning and Bourcier 1996; Kozarenko et al. 1996; Moroz et al. 1997; Gubaidulina et al. 2007; Peng et al. 2007; Peng and Jing 2014). Cronstedtite is a Fe-rich phyllosilicate (7 Å along its  $c$ -axis) with the general formula  $(\text{Fe}^{2+}_{3-x}\text{Fe}^{3+}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$ , where  $0 \leq x \leq 0.84$  (Hybler et al. 2000; Kogure et al. 2002; Pignatelli et al. 2013):  $\text{Fe}^{3+}$  is in tetrahedral coordination, and cronstedtite forms a solid solution with greenalite  $[(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  and chrysotile  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  in CM chondrites (Velbel 2014). Some Type-II TCIs display euhedral crystal faces suggesting that such TCIs result from the pseudomorphism of olivine, pyroxene, and carbonates (Browning and Bourcier 1996; Lee et al. 2013; Pignatelli et al. 2016; Vacher et al. 2017). Laboratory experiments and thermodynamic calculations suggest that cronstedtite forms under less reducing conditions than tochilinite (i.e.,  $\log fO_2 \approx -75$  to  $-55$ ) in neutral conditions ( $pH = 7-8$ ) from Si- and Fe-rich fluids at  $50-120^\circ\text{C}$  (Lantenois et al. 2005; Lanson et al. 2012; Pignatelli et al. 2013, 2014; Zolotov 2014).

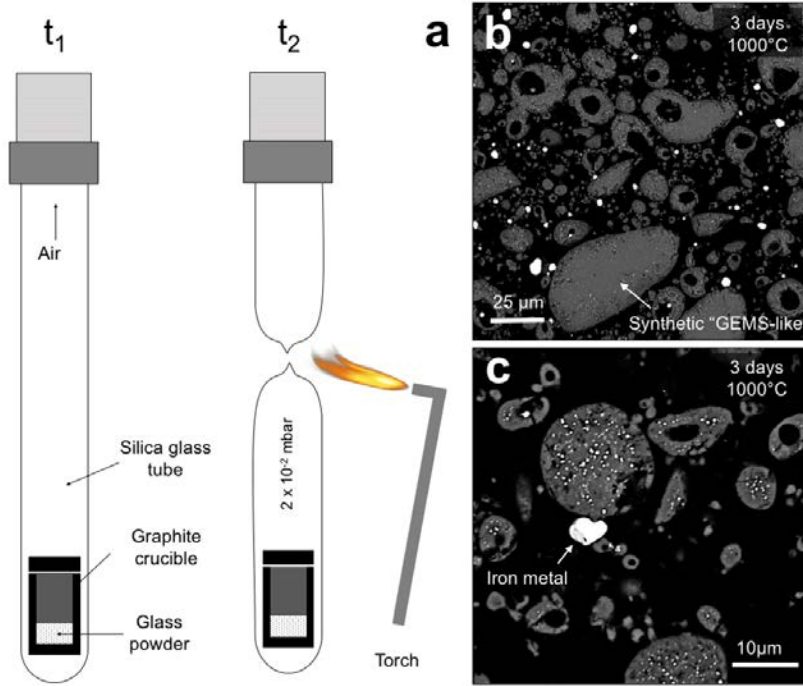
The occurrence of tochilinite and cronstedtite as intergrowths suggests that (i) these minerals may precipitated under similar physicochemical conditions at some point (Pignatelli et al. 2016, 2017) and/ or (ii) one could have replaced the other during the CM parent body evolution. Their stability fields remain poorly constrained, and few laboratory experiments have investigated the formation of tochilinite and cronstedtite from starting products similar to those encountered in CM chondrites (Peng et al. 2007; Peng and Jing 2014). To fill this gap, we performed short-term (up to two months) anoxic hydrothermal experiments at  $80^\circ\text{C}$  by reacting synthetic glass powder of a composition similar to the primitive chondrite matrix, metal iron, and olivine with S-rich and S-free fluids. Specific attention was paid to the mineralogical and chemical characterization of the reaction products and the implications for the alteration conditions of CM chondrites.

## 2) MATERIAL AND METHODS

### 2.1) “Synthetic GEMS-like” glass preparation

Pristine CM chondrite matrix is mainly composed of amorphous silicate grains a few hundred nanometers in size that share many similarities with GEMS grains (glass with embedded metal and sulfides) observed in chondritic interplanetary dust particles (IDPs) (Bradley 1994; Keller and Messenger 2011; Leroux et al. 2015). We thus used an analogous starting material for our hydrothermal experiments. Synthetic glass (hereafter “synthetic GEMS-like glass”) containing 51.82 wt.% SiO<sub>2</sub>, 25.80 wt.% MgO, 14.63 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.59 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 1.88 wt.% CaO (bulk analysis from SARM, Nancy, France), similar to natural GEMS grains (Leroux et al. 2015), was prepared from oxide carbonate powders (SiO<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub>) at CRPG (Nancy, France). The powder mixture was melted in platinum crucibles at 1550°C for 30 min and quenched in cold water. This quenched glass was crushed to a fine powder (particles of a few microns to a few hundred microns) in an agate mortar and pestle.

GEMS grains in IDPs contain rounded Fe-Ni metal grains believed to have formed in the hot inner regions of the solar protoplanetary disc by heating of amorphous silicate grains in a reduced environment at moderate temperatures (<730 °C, Davoisne et al. 2006). We therefore reduced our glass using the sealed evacuated silica glass method (Skynner and Luce 1971): the synthetic glass powder was loaded into graphite crucibles placed in sealed evacuated silica glass tubes ( $2 \times 10^{-2}$  mbar) and heated at 1000°C for three days (**Fig. 1a**). After this reduction stage, a small amount of small beads of metallic iron (i.e., <1 vol.%), with sizes of a few microns to a few tens of microns, were observed in our synthetic glass (**Fig. 1b, c**).



**Fig. 1.** Synthetic GEMS-like glass preparation. a) Schematic representation of the sealed evacuated silica tube method used in this study to reduce our synthetic glass. At time  $t_1$ , the silica glass tube was connected to a vacuum pump to evacuate the atmosphere inside the tube. When the pressure reached  $2 \times 10^{-2}$  mbar (time  $t_2$ ), the silica glass was melted using a torch to seal the tube without breaking the vacuum. b) and c) BSE images of the synthetic GEMS-like material after three days of reduction at  $1000^\circ\text{C}$ .

## 2.2) Hydrothermal experiments

Hydrothermal experiments were performed by placing sample mixtures in Teflon® bowls within Parr® non-stirred pressure vessels. To remove oxygen trapped in the porosity of the Teflon® bowls, the bowls were pre-treated with a hydrazine solution (20 ppm  $\text{N}_2\text{H}_2$ ) at  $200^\circ\text{C}$  for one day. Oxygen gas was removed from the vessels according to the reaction (Dargent et al. 2015):



The reactors were then cleaned in a glove box under inert argon atmosphere ( $<1$  ppm  $\text{O}_2$ ) using 1 M HCl and rinsed several times with MilliQ water. The solid starting products (i.e., 1 g comprising (i) synthetic GEMS-like glass, (ii) San-Carlos olivine  $[\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.19}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4]$  grains typically in the size range 20–50  $\mu\text{m}$ , and (iii) spherical iron metal blobs  $<10$   $\mu\text{m}$  in diameter from Sigma Aldrich) were mixed in various proportions



(see **Table 1** and **Fig. 2a**) under inert Ar atmosphere in the glove box. The sample mixtures were then loaded together with 10 mL of a synthetic saline solution (2.1 mM NaCl, 0.4 mM MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>, pH = 6.5 at 25°C, **Table 1**) into the Teflon® Parr® bombs (**Fig. 2b**).

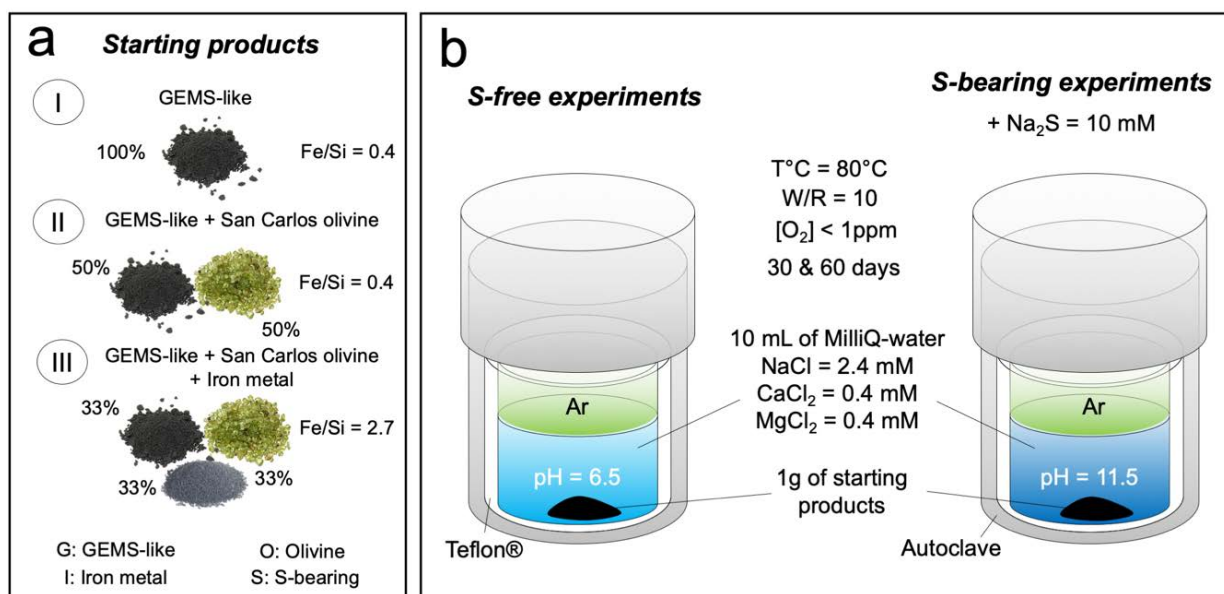
Previous laboratory experiments demonstrated that tochilinite and cronstedtite preferentially precipitate under alkaline S-rich (the best tochilinite specimens at pH ≈ 11; [Kozarenko et al. 2001](#)) and neutral S-free environments (pH ≈ 7; [Pignatelli et al. 2013](#)), respectively. Hence, we separated our experiments into two sets: the first with an alkaline environment created by adding 10 mM Na<sub>2</sub>S to the initial saline solution (pH = 11.5 at 25°C) and the second with a circumneutral environment employing only the initial salty solution (pH = 6.5 at 25°C, **Table 1**, **Fig. 2b**). The water/rock ratio was set to 10 (by weight) and the vessels were heated at 80°C and at saturated vapor pressure in a furnace for 30 or 60 days. The two sets of experiments are summarized in **Table 1** and in **Figure 2**.

At the end of the experiments, the vessels were removed from the furnace and quenched in cold water. The vessels were opened and the solid products were dried in a glove box under argon atmosphere at room temperature.

**Table 1** – Summary of anoxic experimental conditions at 80°C and water/rock ratio = 10, and the mineral assemblages synthesized.

Run #	Synthetic GEMS-like glass (g)	Olivine (g)	Iron metal (g)	Na <sub>2</sub> S (mM)	Time (d)	Minerals synthesized*
<i>S-free circumneutral fluid (starting pH = 6.5 at 25°C)</i>						
G-1	1	0	< 0.01	0	30	(Fe)-Ph + Go
G-2	1	0	< 0.01	0	60	
GO-1	0.5	0.5	< 0.01	0	30	(Fe)-Ph + Go
GO-2	0.5	0.5	< 0.01	0	60	
GOI-1	0.33	0.33	0.34	0	30	Cr + Go + (Fe)-Ph
GOI-2	0.33	0.33	0.34	0	60	
<i>S-bearing alkaline fluid (starting pH = 11.5 at 25°C)</i>						
GS-1	1	0	< 0.01	10	30	(Fe)-To + (Fe)-Ph + Ox
GS-2	1	0	< 0.01	10	60	
GOS-1	0.5	0.5	< 0.01	10	30	(Fe)-To + (Fe)-Ph + Ox
GOS-2	0.5	0.5	< 0.01	10	60	
GOIS-1	0.33	0.33	0.34	10	30	(Fe)-To + (Fe)-Ph + Ox
GOIS-2	0.33	0.33	0.34	10	60	

\*(Fe)-Ph: Fe,Si-rich phyllosilicate; Mt: magnetite; Cr: cronstedtite; (Fe)-To: Fe-rich tochilinite; Go: goethite; Ox: iron oxide.



**Fig. 2.** Overview of the anoxic hydrothermal experiments. a) Initial mixing proportions of the solid starting products and their respective bulk Fe/Si ratio. b) Schematic representation of the loaded autoclaves for the two sets of experiments and summary of the initial parameters.

### 2.3) Solution analysis

The run solutions were immediately extracted from the vessels after quenching, filtered at 0.02  $\mu\text{m}$ , and separated into two distinct aliquots for (i) pH measurement at room temperature, and (ii) inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) analyses. ICP-OES analyses were performed after dilution in HNO<sub>3</sub> (2 vol.%) to determine the concentration of dissolved Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Si (detection limit < 50  $\mu\text{g/L}$ ). Because dissolved Al, Fe, and Mg were below the detection limit in run solutions G-2, GO-2, and GOI-2, additional aliquots (without dilution) were collected and measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) at SARM (Nancy, France) with a detection limit < 1  $\mu\text{g/L}$ .

### 2.4) Characterization techniques

Back-scattered electron (BSE) images of the solid products were obtained at GeoRessources (Nancy, France) using a JEOL J7600F Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) equipped with an Oxford EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometer). SEM observations were performed with an accelerating voltage of 15 kV.

EDS analyses were made with an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 100nA. Chemical analyses were calibrated using the following natural minerals: albite for Al, hematite for Fe and O, olivine for Mg, orthoclase for Si, wollastonite for Ca and FeS<sub>2</sub> for S.

Solid products were prepared for transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) by crushing them in an agate mortar, dispersing them in an ethanol solution under ultrasonic treatment, and evaporating the solution on a holey carbon film placed on a 200 mesh copper grid. TEM imaging, EDX analyses and selected area electron diffraction (SAED) were performed at IJL (Nancy, France) using a JEM-ARM 200F cold-field emission gun TEM/STEM operating at 200 kV and equipped with a spherical aberration (Cs) probe corrector (0.19 and 0.078 nm point resolution in TEM and STEM mode, respectively). Qualitative measurement of elements was obtained using the Cliff-Lorimer ratio method. Electron-transparent cross-sections of samples from GS-2 and GOS-2 were prepared by using a FEI Versa 3D DualBeam field emission (FIB/SEM) at the F.M.E company (Nancy, France).

The hydrated/porous nature and the small sizes (less than 1  $\mu\text{m}$ ) of the secondary mineral phases synthesised during our hydrothermal experiments make the SEM-EDS analyses difficult. However, we excluded all the analysis with a total lower than 65 wt.% (lowest total measured in the Fe, Si-rich layer in the S-bearing experiments) and higher than 102 wt.%. In addition, all the representative chemical compositions reported in the Tables S1 and S3 were normalized to 100%.

X-ray diffraction (XRD) data were collected at room temperature with a PANalytical X'pert PRO diffractometer (goniometer  $\theta$ - $2\theta$ ), using a Cu tube, a Ge (111) incident-beam monochromator ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) and a X'Celerator detector (scanning line detector 1D, 2.122° active length) at CRM laboratory (University of Lorraine, France). X-ray patterns were collected on bulk-rock samples, with 2.122° active length, using a scan step of 0.0167° ( $2\theta$ ) and a time of measurement for each sample of 90min,  $2\theta_{\text{min}} = 5^\circ$  to  $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ .

### 3) RESULTS

#### 3.1) *Circumneutral S-free experiments*

##### 3.1.1) Solid phase characterization

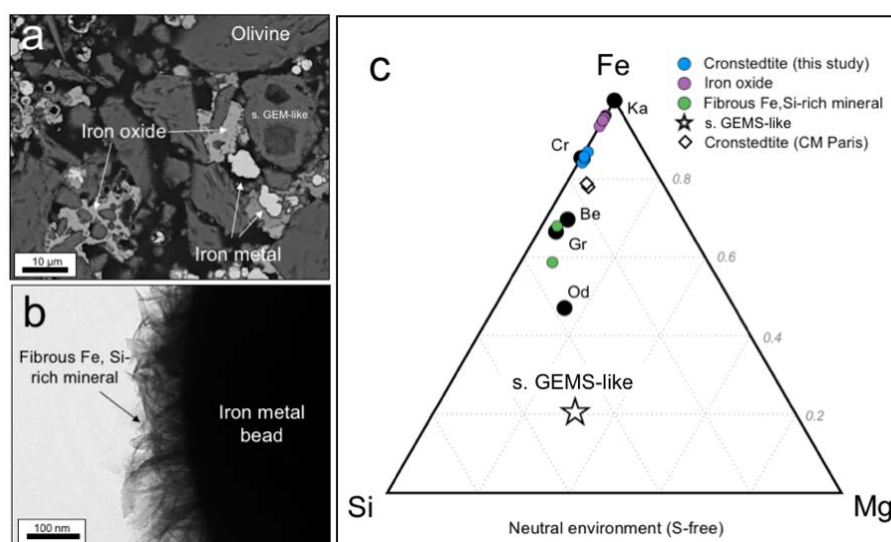
###### *Alteration of primary phases*

SEM observations of olivine and synthetic GEMS-like grains do not reveal obvious signs of dissolution on grain surfaces or along grain boundaries (e.g., disk-shaped grains or the formation of a gel layer) at micrometer scale (**Fig. S1**). However, this lack of evidence does not exclude minor signs of dissolution at nanometer scale, but further FIB-TEM investigations are required. In contrast, corrosion textures characterized by thin layers of newly formed material are present at the edges of iron metal grains (**Fig. 3b**).

###### *Secondary mineral paragenesis*

SEM-TEM observations of the S-free run products reveal the presence of two new mineral phases synthesized during the hydrothermal experiments. The first is present in the run products of all three S-free experiments and is composed of a fibrous Fe-Si-rich mineral occurring in layers <1  $\mu\text{m}$  thick around native iron metal (**Fig. 3b**). This phase has a composition close to berthierine or greenalite ( $n = 2$ , **Fig. 3c**, **Table S1**).

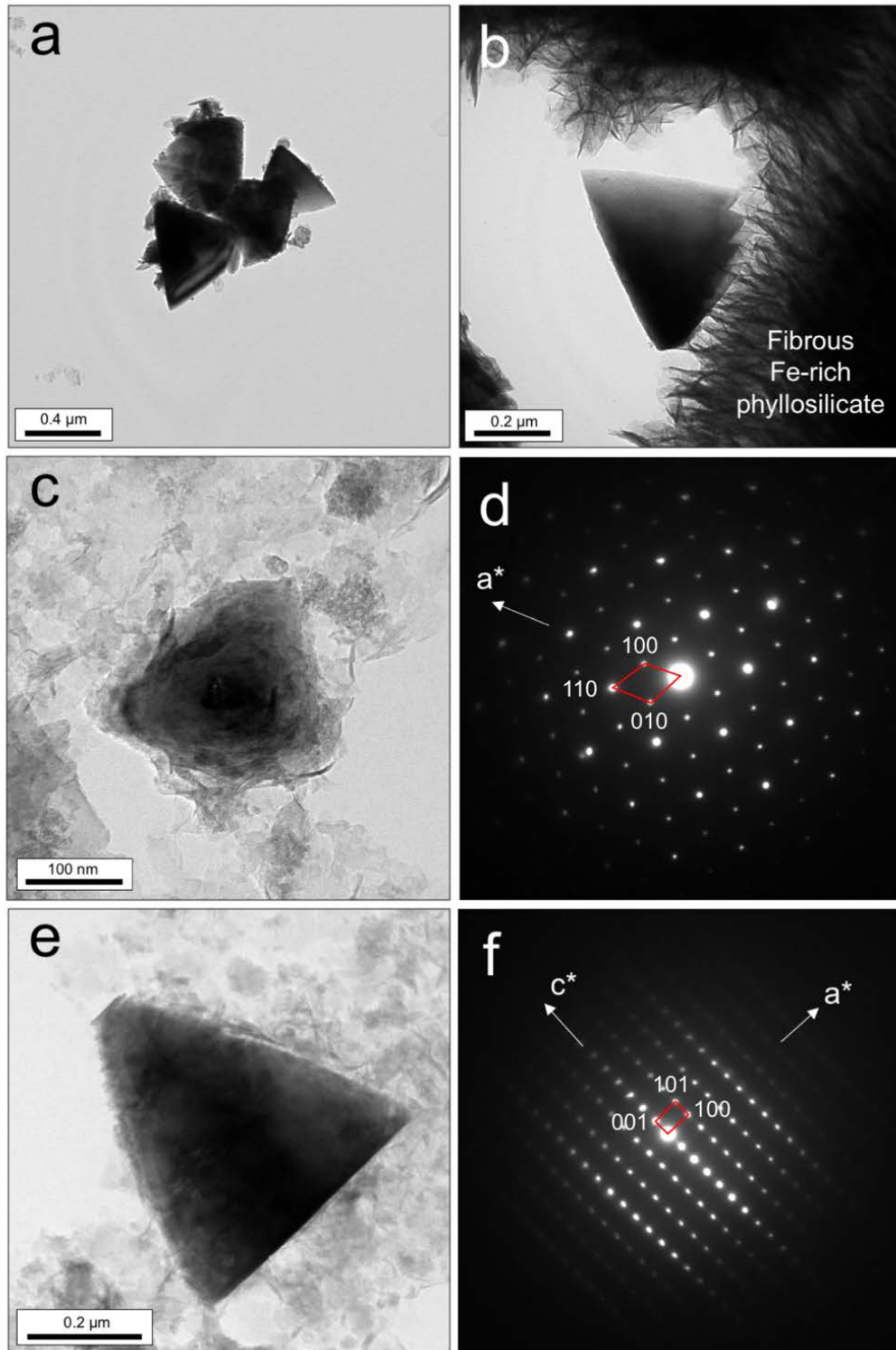
The second new phase is an iron oxide that occurs only in experiment GOI as grains of a few tens of microns (**Fig. 3a**). This phase is easily identifiable at contacts with iron metal grains. SEM-EDS analyses indicate that this iron oxide has a composition close to goethite:  $65.4 \pm 2$  wt.% Fe,  $31.1 \pm 1.5$  wt.% O,  $3.2 \pm 0.5$  wt.% Si,  $0.1 \pm 0.3$  wt.% Mg, and  $0.03 \pm 0.1$  wt.% Ca ( $n = 11$ ,  $1\sigma$  errors; **Fig. 3c**, **Table S1**).



**Fig. 3.** Run products from the circumneutral S-free experiments. a) BSE image of run products from experiment GOI-2, showing the occurrence of iron oxide grains of a few tens of microns. b) TEM imaging of a Fe-Si-rich phase located around an iron metal grain in experiment G-1. c) Chemical compositions (wt.%) of the synthetic assemblages produced in experiments GOI-1 and GOI-2 plotted in a Fe-Mg-Si ternary diagram (see Table S1 for details). White diamonds represent the composition of meteoritic cronstedtite from the Paris CM chondrite (Pignatelli et al. 2018). Black circles represent the ideal chemical compositions of berthierine ('Be'; Brindley 1982), cronstedtite ('Cr'; Hybler et al. 2000; Pignatelli et al. 2013), greenalite ('Gr'; Guggenheim et al. 1982), kamacite ('Ka'), and odinite ('Od'; Bailey 1988).

### *Cronstedtite precipitation*

Detailed TEM investigation of experiment GOI reveals rare triangular crystals of cronstedtite  $<1 \mu\text{m}$  in size that were not detected by X-ray diffraction (XRD) (Fig. 4a, b). Cronstedtite was not detected in the products of experiments G and GO. TEM-EDS measurements show that these crystals contain of  $52.8 \pm 1.9 \text{ wt.}\%$  Fe,  $36.9 \pm 1.7 \text{ wt.}\%$  O,  $8.3 \pm 0.4 \text{ wt.}\%$  Si,  $1.4 \pm 0.2 \text{ wt.}\%$  Al,  $0.4 \pm 0.1 \text{ wt.}\%$  Mg, and  $0.2 \pm 0.1 \text{ wt.}\%$  Ca ( $n = 6$ ,  $1\sigma$  errors; Fig. 4a, Table S1). To calculate the average structural formula of cronstedtite, the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratio was adjusted to set the occupancy of the octahedral sites to 3 following Pignatelli et al. (2013). Hence, based on a total of 7 oxygen atoms, we obtained the mean empirical formula of cronstedtite to be  $(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})(\text{Si}_{1.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.7})\text{O}_5(\text{OH})_4$ . The SAED pattern along the  $[001]$  zone axis of cronstedtite (Fig. 4d) reveals: (i) strong  $h - k = 3n$  diffractions (e.g., 110, 300, in hexagonal indexing) and weak  $h - k \neq 3n$  diffractions (e.g., 100, 010, 200), and (ii) a hexagonal cell with parameters  $a = b = 0.54 \text{ nm}$  (Fig. 4c, d). The SAED pattern along the  $[010]$  zone axis indicates the cell parameter  $c = 0.71 \text{ nm}$  (Fig. 4e, f), consistent with typical terrestrial (Hybler et al. 2000) and meteoritic cronstedtite (i.e., polytype 1T; Pignatelli et al. 2018).



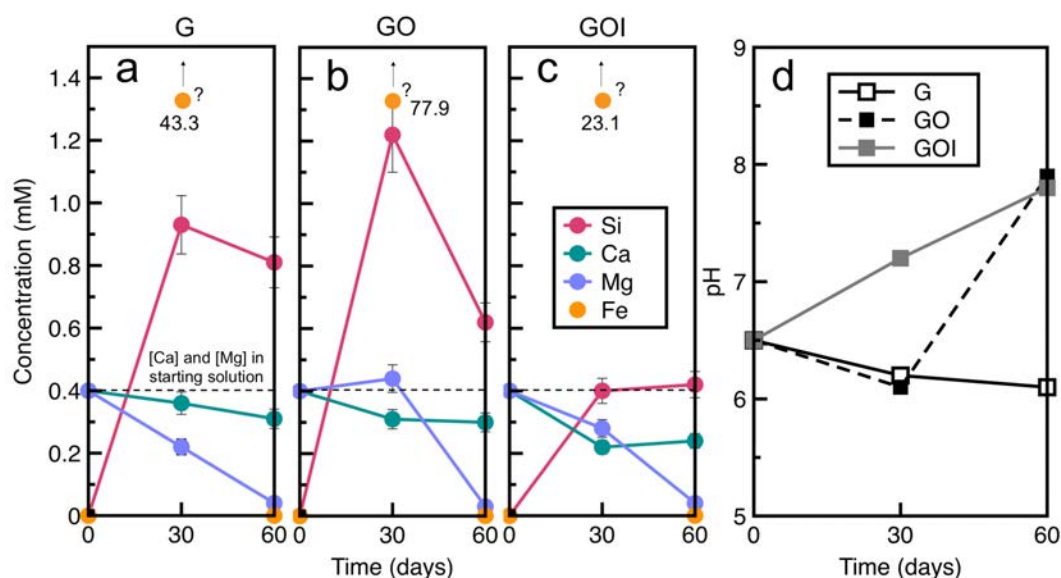
**Fig. 4.** TEM images and SAED patterns of run products from neutral S-free experiment GOI-2. a) An aggregate of four cronedtite crystals. b) A single cronedtite crystal in direct contact with fibrous Fe-rich phyllosilicate. c) and d) TEM image and corresponding SAED pattern along the [001] zone axis of a synthetic cronedtite. e) and f) TEM image and corresponding SAED pattern along the [010] zone axis of another cronedtite.



## 3.1.2) Solution chemistry

The evolution of Si, Ca, Mg, and Fe concentrations in the neutral S-free experiments are presented in **Fig. 5a–c** and **Table S2**. After two months, Si concentrations reached a steady state (within errors) at 0.8 and 0.4 mM in experiments G and GOI, respectively (**Fig. 5a, c**). In experiment GO, the Si concentration increased to 1.2 mM after one month, then decreased to 0.6 mM after two months (**Fig. 5b**). Calcium concentrations remained rather constant at  $\sim 0.3$  mM in experiments G and GO and at  $\sim 0.25$  mM in experiment GOI (**Fig. 5a–c**). Magnesium concentrations decreased from 0.4 to  $\sim 0.05$  mM over two months in all S-free experiments (**Fig. 5a–c**). Iron and Al concentrations remained very low,  $\sim 10^{-4}$  to  $10^{-3}$  mM, after two months in all the experiments (**Fig. 5a–c, Table S2**). The elevated Fe concentrations (from 23 to 78 mM) after one month are surprising and may reflect a strong solution disequilibrium with respect to Fe-bearing minerals (e.g. magnetite, greenalite and cronstedtite) expected to be stable under our experimental. Indeed, thermodynamic simulations performed with PhreeqC software together with the *llnl* database indicate that dissolved iron concentration should remain within the  $10^{-4}$  to  $10^{-6}$  mM range under our experimental conditions (i.e.,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6\text{--}8$  and  $\log f\text{O}_2 = -60$ ) if the fluid is in equilibrium with magnetite, greenalite or cronstedtite. Thus, the elevated Fe concentrations observed in our run solutions either result from (i) a precipitation delay of Fe-bearing minerals (causing an oversaturation of Fe) or (ii) a contamination/filtration issue. In the absence of a continuous monitoring of solution composition over time, it is difficult to provide a robust explanation for this observation.

The pH of the solutions increased progressively up to  $\text{pH} = 8$  in experiments GO and GOI, but decreased slightly to  $\text{pH} = 6$  in experiment G (**Fig. 5d; Table S2**).



**Fig. 5.** Evolution of solution chemistry during neutral S-free experiments a) G, b) GO, and c) GOI. Si (magenta), Ca (green), Mg (purple), and Fe (orange) concentrations in the run solutions are shown as a function of elapsed time (error bars are 10%). Al concentrations (not shown) remained low and are reported in **Table S2**. d) pH of the solutions measured at 25°C in experiments G (black open squares and solid line), GO (black solid squares and dashed line), and GOI (gray solid squares and line) shown as a function of elapsed time.

### 3.2) Alkaline S-rich experiments

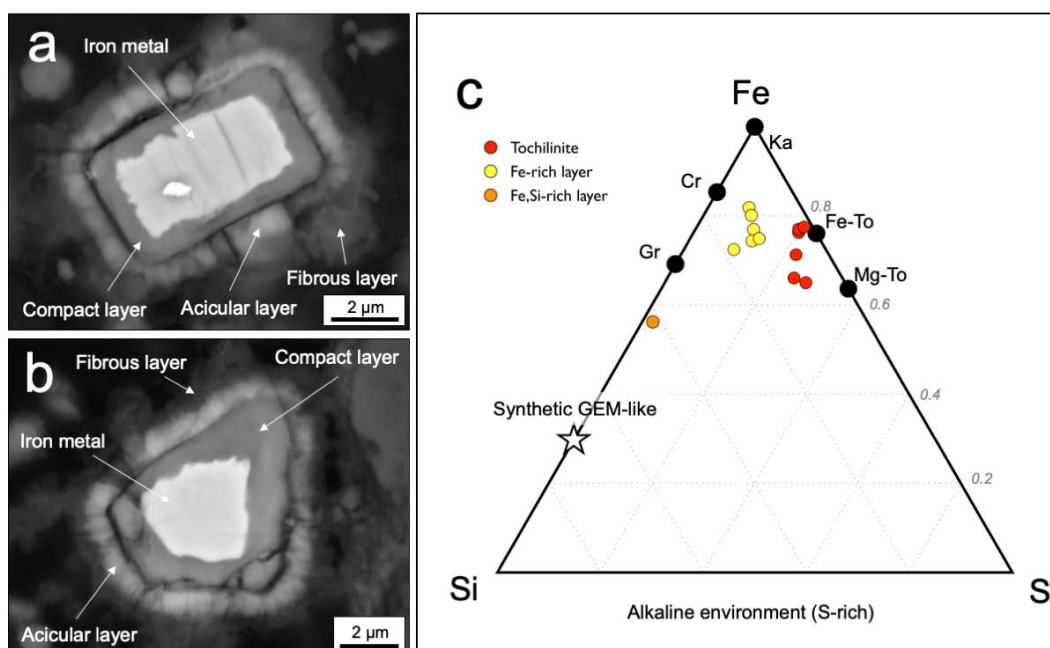
#### 3.2.1) Solid phase characterizations

##### *Alteration of primary phases*

SEM observations of the primary phases after reaction do not reveal obvious signs of dissolution on olivine and synthetic GEMS-like grains at the micrometers scale (**Fig. S1**). In contrast, a thin (1–2  $\mu\text{m}$ ) iron oxide layer penetrates the surfaces of iron metal grains.

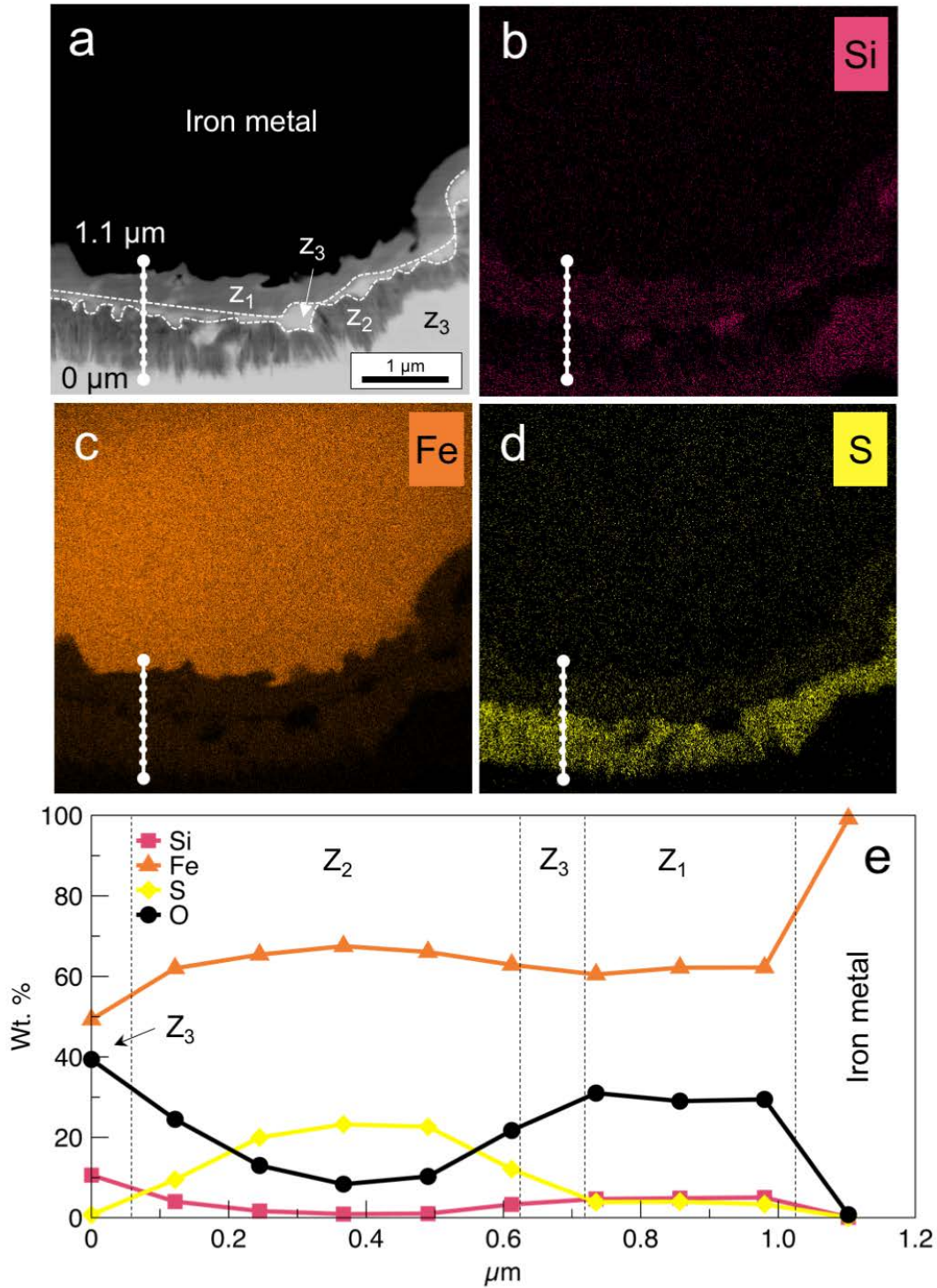
##### *Secondary mineral paragenesis*

SEM observations of products of the S-bearing experiments show newly formed synthetic assemblages 2–3  $\mu\text{m}$  thick around iron metal beads (not detected by XRD analysis) (**Fig. 6a, b**). This mineral assemblage can be separated into three different layers according to the textures observed: (i) a compact layer penetrates the metal grains and exhibits irregular contacts with the iron metal, (ii) a secondary rim with an acicular/fibrous texture surrounds the compact layer, and (iii) a fibrous layer surrounds the acicular layer (**Fig. 6a, b**).



**Fig. 6.** Run products from alkaline S-bearing experiments. a) and b) BSE images of iron metal beads surrounded by three layers of newly precipitated assemblages in experiment GOS-1. These phases show different textures: (i) an inner compact layer, (ii) an intermediate acicular layer, and (iii) an outer fibrous layer of variable thickness. c) Chemical compositions (wt.%) of the synthetic assemblages produced in experiments G-S and GO-S plotted in a Fe-S-Si ternary diagram (see Table S3 for details). Black circles represent the ideal chemical compositions of cronstedtite ('Cr'; Hybler et al. 2000; Pignatelli et al. 2013), ferrotachilinite ('Fe-To'; Pekov et al. 2013), greenalite ('Gr'; Guggenheim et al. 1982), kamacite ('Ka'), and Mg-tochilinite ('Mg-To'; Organova et al. 1971).

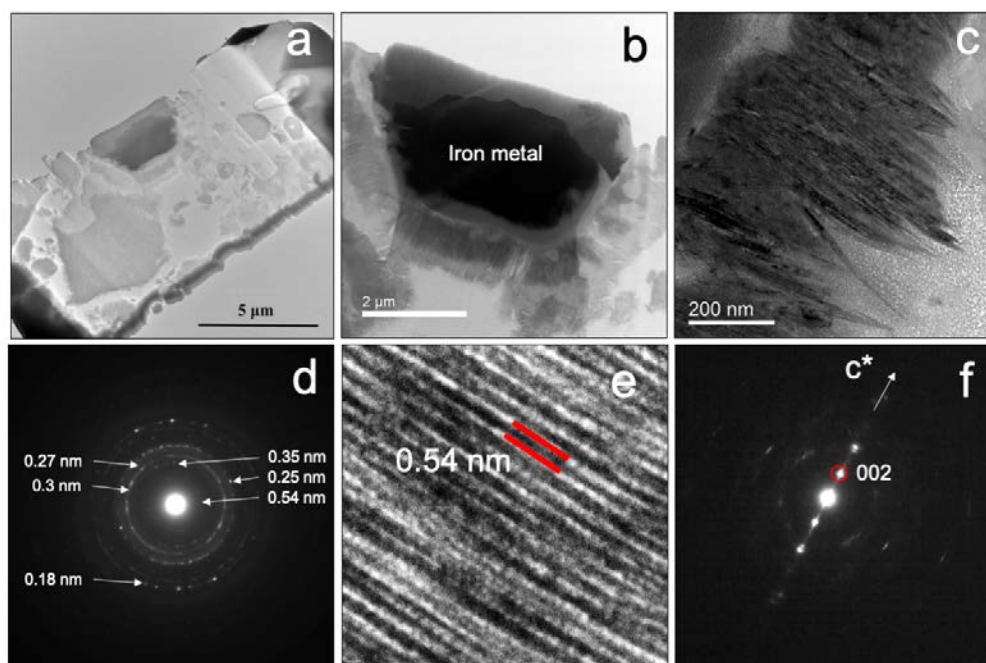
The TEM chemical profile of the alteration rims in the GS-2 FIB-produced cross section (**Fig. 7a, e**) shows chemical zoning of Fe, O, S, and Si within the different layers (**Fig. 7b–e**). The inner compact zone ( $Z_1$ ) is Fe- and O-rich (**Fig. 7c**) and is characterized by homogeneous Fe, O, Si, and S concentrations averaging 61.6, 29.8, 4.8, and 3.7 wt.%, respectively ( $n = 3$ , **Fig. 5c**). The acicular/fibrous layer ( $Z_2$ ) is Fe- and S-rich is compositionally zoned: Fe and S concentrations are highest in the center of the layer (67.5 and 23.2 wt.%, respectively) and decrease towards the surrounding layers (down to ~62 and 9.5 wt.%, respectively), whereas O and Si concentrations are lowest in the center of the layer (8.4 and 0.9 wt.%, respectively) and increase towards the surrounding layers (reaching 24.5 and 4 wt.%, respectively) ( $n = 5$ , **Fig. 7e**). The outer zone ( $Z_3$ ) is also Fe- and O-rich, but contains higher O and Si concentrations (39.4 and 10.6 wt.%, respectively) and lower Fe and S concentrations (49.3 and 0.7 wt.%, respectively) than layers  $Z_1$  and  $Z_2$  (**Fig. 7e**). A layer similar to  $Z_3$  occurs between layers  $Z_1$  and  $Z_2$  with variable thickness (**Fig. 7a–d**).



**Fig. 7.** TEM characterization of secondary iron oxide layers around iron metal grains in alkaline S-bearing experiments. a) An iron metal grain from the FIB-produced cross section of samples from experiment GS-2, surrounded by three layers (Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, and Z<sub>3</sub>) of secondary assemblages. The white solid line in (a) represents the location of the TEM chemical profile in (e). b) to d) TEM-EDS maps of Si, Fe, and S distributions in the same area shown in (a). e) TEM chemical profile of Fe, O, S, and Si concentrations corresponding to the white solid line in (a).

***Tochilinite precipitation***

TEM imaging of the acicular Fe-S-rich layer ( $Z_2$ ) indicate that this assemblage comprises many needle-shaped crystals several hundreds of nanometers in size (**Fig. 8a, b**). High-resolution TEM (HRTEM) images suggest that these crystals grew perpendicular to the surface of the iron metal grain (**Fig. 8b–c**). However, the corresponding SAED pattern (collected from a small area of the needle-shaped crystals) indicates that this assemblage is poorly crystalline and shows several strong and weak broad rings at  $d$ -spacings of 0.54, 0.27, 0.25 and 0.18 nm, compatible with tochilinite reflections (**Fig. 8d**; [Organova et al. 1973](#); [Pekov et al. 2013](#)). Furthermore, HRTEM images indicate lattice fringes of 0.54 nm and SAED patterns show strong (002) diffraction spots along the  $c^*$  axis consistent with tochilinite (**Fig. 8e, f**) ([Mackinnon and Zolensky 1984](#); [Organova et al. 1988](#); [Kakos et al. 1994](#)). EDX analyses of isolated acicular crystals show that they contain variable concentrations of Fe and O, with the average composition  $57.9 \pm 9.4$  wt.% Fe,  $18.4 \pm 5.7$  wt.% O,  $17.9 \pm 1.5$  wt.% S,  $3.9 \pm 2$  wt.% Si,  $0.7 \pm 0.8$  wt.% Ca, and  $0.6 \pm 0.8$  wt.% Mg ( $n = 6$ ,  $1\sigma$  errors; **Fig. 6c**, **Table S3**). These analyses demonstrate that the acicular crystals forming the intermediate rims around iron grains are tochilinite with a mean empirical formula equivalent to  $2(\text{Fe}_{0.88}\text{S}) \cdot 2.1(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04})(\text{OH})_2$  when normalized to 2 S atoms.



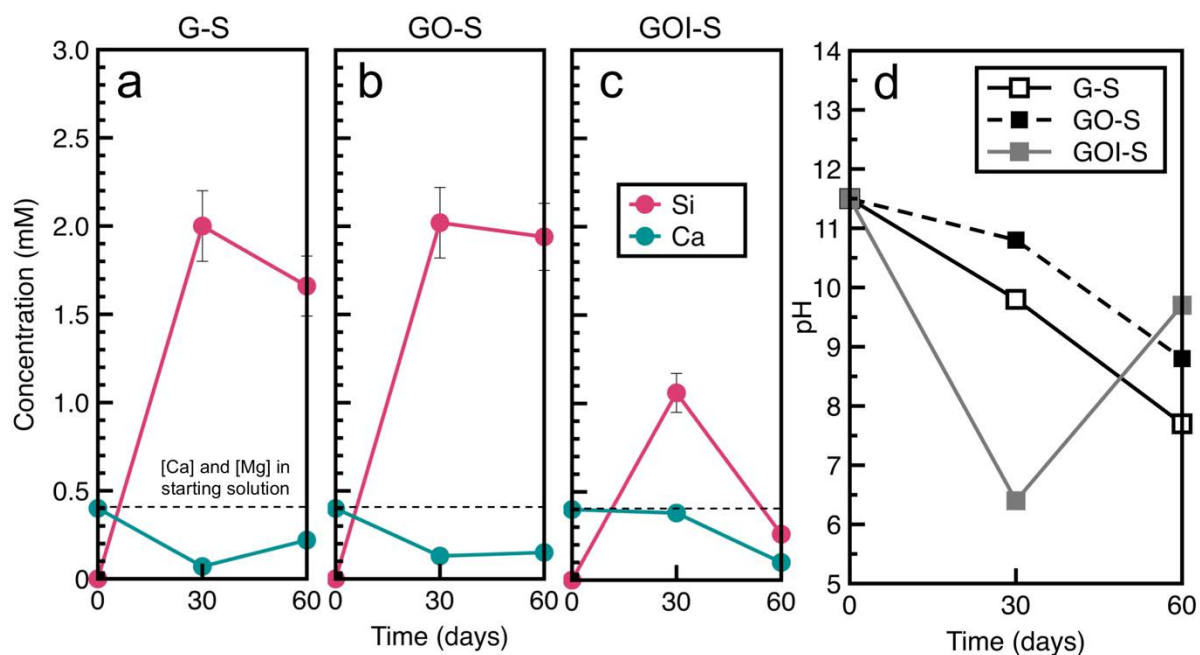
**Fig. 8.** TEM images and SAED patterns of secondary acicular tochilinite around iron metal grains. a) TEM image of the GOS-2 FIB-produced cross section. B) TEM image of the products of the S-bearing experiment around an iron metal bead. c) TEM image of the Fe-S-rich acicular layer from the GS-2 FIB-produced cross section. d) SAED pattern collected from the acicular mineral displayed in (c) showing broad rings of varying intensity that are consistent with natural tochilinite ([Organova et al. 1973](#); [Pekov et al. 2013](#)). e) HRTEM image of a acicular tochilinite. f) SAED pattern of tochilinite along the  $c^*$  axis showing the strong (002) diffraction spots of tochilinite.



## 3.2.2) Solution chemistry

Si and Ca concentrations of the experimental solutions are plotted as a function of elapsed time in **Fig. 9a–c** and **Table S2**. Si concentrations in the solution increased over two months to reach a steady state (within error) at 1.7 and 1.9 mM in experiments GS and GOS, respectively (**Fig. 9a, b**). In experiment GOIS, the Si concentration increased to 1.1 mM after one month, then decreased to 0.3 mM after two months (**Fig. 9c**). Ca concentrations decreased from 0.4 mM to 0.01–0.02 mM after two months in all the S-bearing experiments (**Fig. 9a–c**). Fe, Mg, and Al concentrations are very low, with most measurements below the ICP-OES detection limit (i.e., <50  $\mu\text{g/L}$ , **Table S2**).

The pH of the S-rich alkaline solutions decreased from 11.5 to 7.7 and 8.8 over two months in experiments GS and GOS, respectively (**Fig. 9d**). In experiment GOIS, the pH decreased to 6.4 after one month, then increased to 9.7 after another month (**Fig. 9d**).



**Fig. 9.** Evolution of solution chemistry during alkaline S-bearing experiments a) GS, b) GOS, and c) GOIS. Si (magenta) and Ca (green) concentrations of the solutions are shown as a function of elapsed time (errors are 10%). Mg, Al, and Fe concentrations (not shown) remained very low and are reported in **Table 2**. d) pH of solutions measured at 25°C in experiments GS (black open squares and solid line), GOS (black solid squares and dashed line), and GOIS (grey solid squares and solid line) shown as a function of elapsed time.



## 4) DISCUSSION

These low temperature hydrothermal experiments aimed to investigate the formation of meteoritic tochilinite and cronstedtite from starting products similar to the constituents of the matrices of the most pristine CM chondrite. We first explore the conditions of formation of tochilinite and cronstedtite by comparing our results to previous works on TCIs in CM chondrites and from laboratory experiments. We then estimate the temperatures of formation of CM tochilinite based on their Mg concentration and discuss about the implications of these temperatures on the thermal evolution of the CM parent body. We finally conclude the discussion on the possibility that tochilinite and cronstedtite may co-precipitate under similar physicochemical conditions for at least a short time.

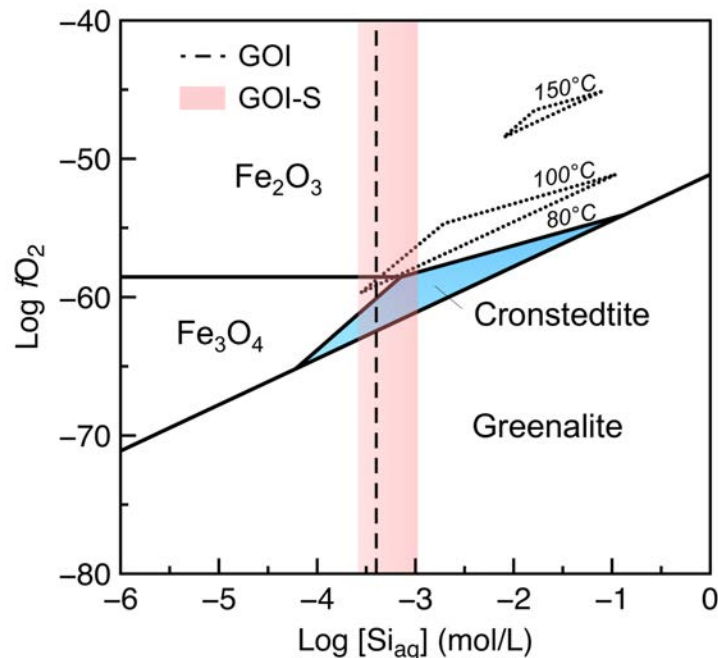
### *4.1) Conditions of cronstedtite formation*

Cronstedtite crystals formed only in the experiment with the highest Fe content (with GEMS-like grains, forsterite, and  $\text{Fe}^0$  in equal proportions by mass;  $\text{Fe}_{\text{tot}}/\text{Si} = 2.7$ ). This result is in good agreement with the preferential formation of 1:1 (TO) iron phyllosilicates (i.e., cronstedtite/greenalite) reported for experiments with Fe/Si ratios of 2.25, whereas experiments with lower Fe/Si (i.e., 0.75) produced 2:1 (TOT) iron phyllosilicates (Mizutani et al. 1991). It thus appears that the Fe/Si ratio could be a key parameter controlling the formation of cronstedtite, with the presence of  $\text{Fe}^0$  imposing reducing condition ( $\text{H}_2$  is a by-product of  $\text{Fe}^0$  oxidation under anoxic condition) and providing  $\text{Fe}^{2+}$  for cronstedtite precipitation. In addition, experiments and thermodynamic modeling have shown that cronstedtite crystals form under specific conditions:  $\text{pH} = 7\text{--}8$ ,  $\log f\text{O}_2 \approx -65$  to  $-60$  (estimated from the measured Si concentrations in solutions from experiment GOI and the calculated stability field of cronstedtite at  $80^\circ\text{C}$  from Pignatelli et al. 2014, **Fig. 10**), and below  $100^\circ\text{C}$  because the stability field of cronstedtite decreases with increasing temperature (**Fig. 10**; Rivard 2001; Schulte and Shock 2004; McAlister and Kettler 2008; Zolotov 2014; Pignatelli et al. 2013, 2014).

Our results indicate that the cronstedtite formed by reaction between synthetic GEMS-like glass, metallic iron, and water. Similarly, in the least altered CM chondrite Paris (Hewins et al. 2014, Marrocchi et al., 2014), (i) the occurrence of platy cronstedtite

in association with amorphous silicates and serpentines and (ii) the progressive iron enrichment of the matrix resulting from the dissolution of Fe-Ni metal beads (Leroux et al. 2015) suggest that cronstedtite formed from fluid reaction with matrix amorphous silicates, Fe-Ni metal beads, and water (melted accreted ices) in CM chondrites.

We note that our so-called synthetic cronstedtite in fact corresponds to a solid solution between cronstedtite and greenalite ( $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; Pignatelli et al. 2013, 2015). In CM chondrites, cronstedtite-like crystals probably correspond to a solid solution between greenalite and chrysotile ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; Velbel 2014). However, cronstedtite *sensu stricto* has recently been identified and characterized in CM Paris (Pignatelli et al. 2017, 2018). The chemical composition of our synthetic cronstedtite is in good agreement with both pure natural (Hybler et al. 2000) and meteoritic cronstedtite in CM Paris (Pignatelli et al. 2018) (see Fig. 3c). Thus, pure cronstedtite in CM Paris probably formed under similar conditions to those investigated herein: i.e., high Fe/Si ratio (resulting from the progressive incorporation of Fe into the matrix by dissolution of iron metal/kamacite and Fe-sulfide grains and precipitation of Fe-rich phyllosilicate, Leroux et al. 2015),  $\sim 80^\circ\text{C}$ , and in a circumneutral environment ( $\text{pH} = 7-8$ ).



**Fig. 10.** The stability fields of cronstedtite, greenalite, hematite, and magnetite in  $\log [\text{Si}_{(\text{aq})}]$  vs  $f(\text{O}_2)$  phase diagrams at  $80^\circ\text{C}$  (solid black line and blue shaded field),  $100^\circ\text{C}$ , and  $150^\circ\text{C}$  (dotted lines) from Pignatelli et al. 2014. The vertical dashed black line corresponds to the Si concentration measured in the run solution of S-free experiment GOI and the red shaded area represents the range of Si concentrations measured in the solutions of S-bearing experiment GOIS.

*4.2) Experimental and natural conditions of tochilinite formation*

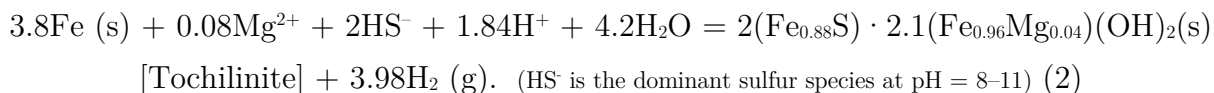
## 4.2.1) Condition of tochilinite formation

Few studies have succeeded in synthesizing (Fe,Mg)-tochilinite with Fe and Mg concentrations similar to those in meteoritic tochilinite (see overview in **Tables 2** and **S4**; [Kozorenko et al. 1996, 2001](#); [Chistyakova et al. 2006](#)). In CM chondrites, tochilinite is Fe-rich (40–58 wt.% Fe) and the Mg content of its brucite/amakinite-like layer is low (1–5 wt.% Mg, **Table S4**; [Palmer and Lauretta 2011](#); [Pignatelli et al. 2017](#)). [Kozorenko et al. \(1996\)](#) produced Fe-rich tochilinite in low temperature (80°C) hydrothermal experiments by depletion of Mg in solution. [Chistyakova et al. \(2006\)](#) and [Gubaidulina et al. \(2007\)](#) synthesized Fe-rich tochilinite crystals in multiple series of experiments at 160–180°C with various Mg contents in the initial mixture (0.67–4.17 mmol; [Gubaidulina et al. 2007](#)), but yielded minor Mg contents in the brucite layer ( $n\text{Mg} = 0.02\text{--}0.36$ , where  $n\text{Mg}$  is Mg content in the brucite layer normalized to 1 S). However, in these laboratory studies, iron was directly supplied in solution as dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeCl}_2$  solution) and not by dissolution of Fe-Ni metal beads as is the case in primitive chondritic material. Furthermore, these studies do not provide the source of Mg in their starting products ([Kozorenko et al. 2001](#); [Chistyakova et al. 2006](#); [Gubaidulina et al. 2007](#)).

We produced tochilinite from the alteration of synthetic glass and metallic iron, valuable analogues of the amorphous silicates and Fe-Ni metal beads found in CM chondrite matrices ([Leroux et al. 2015](#)). Dissolution of our synthetic glass is confirmed by the presence of dissolved Si in all run solutions, especially experiments using only GEMS-like glass as the starting material (**Table S2**), and the presence of Al in all S-free run solutions. We also noted that Si concentrations are higher in S-bearing than S-free experiments, whereas the opposite is observed for Mg (see **Table S2**). The difference in Si concentration is probably related to the different pH values of the initial solutions, as glass dissolution increases with increasing pH in neutral-alkaline conditions ([Declercq et al. 2013](#); [Vienna et al. 2018](#)), whereas the dissolved Mg concentration is controlled by the precipitation of secondary Mg-bearing minerals such as brucite (not detected) and/or tochilinite in S-bearing alkaline environments ([Zolotov 2014](#)).

Tochilinite synthesized in this study displays chemical and textural similarities to meteoritic tochilinite, such as (i) low Mg content (0–1.9 wt.% or  $0.5 \pm 0.7$  wt.% Mg,  $1\sigma$ ,  $n = 6$ , **Table S4**), (ii) acicular morphology (**Fig. 8b**, Lee and Ellen 2008; Haack et al. 2012), and (iii) preferential occurrence around iron metal grains (**Figs. 6a, b and 7a**; Palmer and Lauretta 2011). To our knowledge, this is the first time that tochilinite has been synthesized with characteristics so close to those of meteoritic tochilinite and from experimental conditions analogous to those of CM chondrite alteration. Peng and Jing (2014) also precipitated tochilinite from synthetic (Fe-, Mg-, Si-, Al-, and Ni-rich) metal particles under high pH and S concentrations (pH = 13–14,  $[S^{2-}] = 10^{-2}$  to  $10^{-1}$  mol/L) at 110–160°C, but their synthetic mineral contained more Mg ( $nMg = 0.46$ ,  $1\sigma = 0.1$ ,  $n = 4$ ) than CM tochilinite.

In CM chondrites, most tochilinite in Type-I TCIs formed during the earliest stages of alteration from dissolution of kamacite by a S-rich fluid under alkaline conditions and temperatures up to 130°C (Mackinnon and Zolensky 1984; Kozerenko et al. 2001; Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2016, 2017). In our S-bearing experiments, Fe-rich tochilinite systematically surrounds iron metal grains, regardless of the starting materials and the proportion of metallic iron (**Fig. 6a, b**). Based on our SEM and TEM observations, we propose that the formation of tochilinite is induced by dissolution-precipitation reactions occurring at the metallic iron (or kamacite)-tochilinite interface as:



Due to the low solubility of secondary iron-bearing minerals, particularly tochilinite, the reaction is Fe-conservative under our experimental conditions, as evidenced by the constant and very low iron content of the reacting fluids. We also propose that the coupling between iron dissolution and tochilinite precipitation is due to the interplay between substrate-mediated nucleation and solution chemistry at the reaction front (**Figs. 6 and 7**). This is texturally evident, as very small tochilinite crystallites grew inside the native-iron dissolution pits and perpendicular to the reaction front. The proximity of the source and sink of iron suggests that tochilinite nucleates easily and probably grows faster than the rate of iron dissolution.

Tochilinite precipitation leads to a decrease in S concentration (i.e., consumption of all the S initially in the fluid, **Fig. 9d, Table S2**). Once sulfide activity is no longer sufficient to sustain tochilinite precipitation, Fe-Si-rich phyllosilicates are formed around tochilinite (e.g., greenalite and/or cronstedtite). Similarly, the outer parts of Type-I TCI rims in CM Paris are mainly composed of Fe-silicates similar to cronstedtite ([Pignatelli et al. 2016](#)), though in our experiments, the Fe-Si-rich fibrous phase bordering tochilinite (**Fig. 6a, b**) is more similar to greenalite than cronstedtite (**Fig. 6c, Table S1**). These textural and chemical arguments provide clear evidence for the fluid-mediated precipitation of tochilinite.

**Table 2** – Summary of hydrothermal syntheses of cronstedtite and (Fe,Mg,Al)-tochilinite

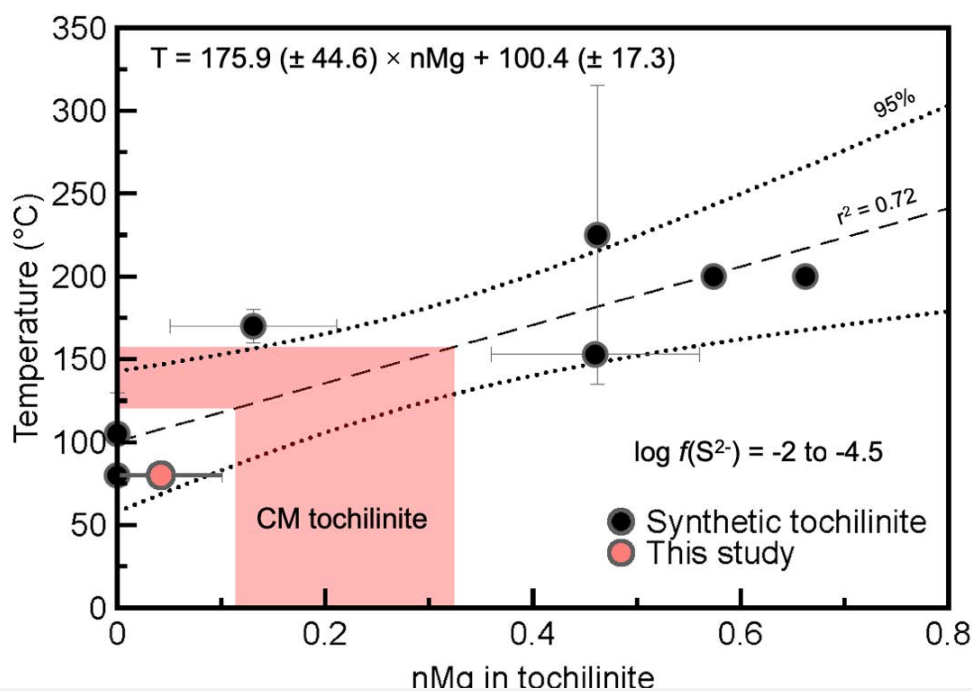
Mineral	Time (days)	Temp. (°C)	pH	Starting material	Authors
Cronstedtite	5-120 45	80	Neutral-alkaline	Smectite + iron metal	<a href="#">Lantenois et al. 2005</a> <a href="#">Lanson et al. 2012</a>
Cronstedtite	180-365	40-90	Neutral	Claystone + iron metal	<a href="#">Pignatelli et al. 2013; 2014</a>
“Meteoritic” cronstedtite	20-110	110-160	Alkaline	(Fe, Mg, Al)-metal particle precursor mixture	<a href="#">Peng and Jing 2014</a>
Tochilinite	2	200	Neutral-alkaline	(Mg,Al)-hydroxide gel + iron chloride (II)	<a href="#">Kakos et al. 1993</a>
Fe-Tochilinite	10-150	80	Neutral-alkaline	Iron chloride (II)	<a href="#">Kozerenko et al. 1996</a>
Fe-Tochilinite Mg-Tochilinite	30-150	80-360	Alkaline	Iron chloride (II)	<a href="#">Kozerenko et al. 2001</a>
Tochilinite	?	160-180	Medium-alkaline	Same as Kozerenko et al., 1996	<a href="#">Chistyakova et al. 2006</a> <a href="#">Gubaidulina et al. 2007</a>
(Fe, Mg)-Tochilinite	10-45	120-140	Alkaline	Fe(OH) <sub>2</sub> + metallic Mg	<a href="#">Moroz et al. 1997</a>
(Fe, Mg, Al)-Tochilinite	4-60 20-110	50-120 110-160	Alkaline	(Fe, Mg, Al)-metal particle precursor mixture	<a href="#">Peng et al. 2007</a> <a href="#">Peng and Jing 2014</a>
Cronstedtite Fe-Tochilinite	30-60	80	Neutral Alkaline	Glass + olivine + iron metal	This study

## 4.2.2) Tochilinite: a proxy of the thermal history of CM chondrites?

The synthetic tochilinite formed during our hydrothermal experiments almost entirely made up of amakinite layers (i.e., 96% Fe in the hydroxide layer), with minor Mg (4%). Other tochilinite syntheses at 80–130°C show comparable Fe contents, with all Fe in the hydroxide layer (Kozerenko et al. 1996, 2001), whereas those at temperature >130°C have 30–70% Mg for  $n = 1.5$ – $1.9$  in the tochilinite formula (Kakos et al. 1994; Kozerenko et al. 2001; Chistyakova et al. 2006; Gubaidulina et al. 2007; Peng and Jing 2014). It has been proposed that Fe-tochilinite is metastable, with a kinetically-controlled formation that requires depletion of  $Mg^{2+}$  from solution and sufficiently high  $Fe^{2+}$  and  $S^{2-}$  activities at low temperature (Kozerenko et al. 2001; Peng et al. 2007; Pekov et al. 2013). Nevertheless, Kozerenko et al. (2001) demonstrated that the two main parameters controlling the stability field of tochilinite are sulfide concentration and temperature. At  $S^{2-}$  concentrations between  $1 \times 10^{-3}$  and  $5 \times 10^{-5}$  mol/L, Fe-tochilinite is stable up to 130°C, and (Mg,Fe)-tochilinite is the dominant phase at 130–320°C in the mackinawite-magnetite-pyrrhotite paragenesis (Kozerenko et al. 2001). Other experiments above 130°C produced tochilinite with variable nMg contents, ranging from 0.26 at 160–180°C to 0.66 at 200°C, but none with only amakinite layers (Kakos et al. 1994; Kozerenko et al. 2001; Chistyakova et al. 2006; Peng and Jing 2014).

In CM chondrites, tochilinite contains only few amounts of Mg, ranging from 1.6 to 4.5 wt% (Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2017). This difference in composition is also correlated with degree of alteration of CM chondrites, which could reflect more availability of Mg in solution from the dissolution of forsterite/pyroxene precursors (Hanowski and Brearley 2001). Nevertheless, no strong relationships have been established experimentally between the Mg content in the starting products and that in tochilinite (Chistyakova et al. 2006). This discrepancy is evident in the meteoritic tochilinite of CM Paris, which displays only minor Mg in its structural formula (Mg = 1.6 wt%, **Table S4**) although it is thought to have formed by the pseudomorphism of ferromagnesian silicate precursors (Pignatelli et al. 2016, 2017), so that there should have been abundant Mg available.

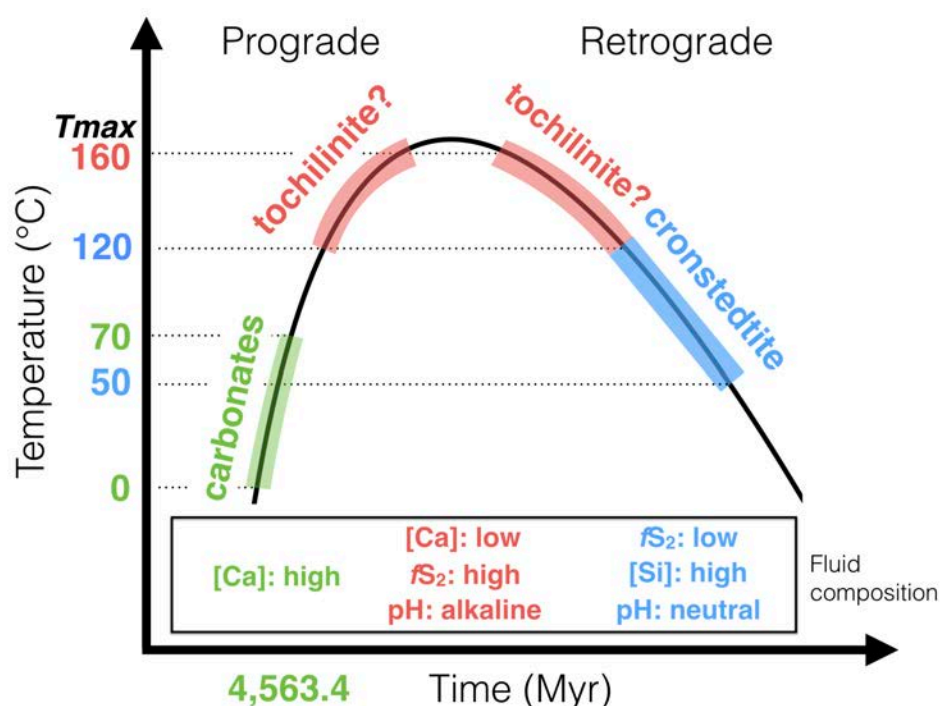




**Fig. 11.** Synthesis temperature as a function of Mg content (nMg) in synthetic tochilinite from this study (red circle) and literature (black circles) (Table S4; Kakos et al. 1994; Kozerenko et al. 1996, 2001; Chistyakova et al. 2006; Peng and Jing 2014). The blue shaded area represents the nMg values of meteoritic tochilinite (Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2017) and the associated formation temperatures based on the regression equation  $T = 175.9 (\pm 44.6) \times \text{nMg} + 100.4 (\pm 17.3)$ .

Thus, temperature could be the most important control on the Mg content in the brucite/amakinite-like layer of tochilinite. Plotting the nMg content of the hydroxide layer of synthetic tochilinite as a function of synthesis temperature reveals a positive trend defined by  $T = 175.9 (\pm 44.6) \times \text{nMg} + 100.4 (\pm 17.3)$  ( $r^2 = 0.72$ ,  $n = 8$ ) (Fig. 11, Table S4). Using this correlation, meteoritic tochilinite with nMg contents of 0.12–0.32 (Table S4, Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2017) correspond to mean precipitation temperatures of  $122 \pm 38^\circ\text{C}$  for Paris ( $n = 2$ ),  $132 \pm 43^\circ\text{C}$  for Murchison ( $n = 3$ ),  $130 \pm 50^\circ\text{C}$  for Murray ( $n = 3$ ),  $157 \pm 48^\circ\text{C}$  for Cold Bokkeveld ( $n = 2$ ) and  $153^\circ\text{C} (\pm 47^\circ\text{C})$  for Nogoya ( $n = 1$ ). These temperatures are higher than the predicted range of precipitation temperatures of (i) CM carbonates estimated from bulk and *in situ* oxygen isotopic measurements and ‘clumped’ isotopes ( $0\text{--}110^\circ\text{C}$ ; Clayton and Mayeda, 1984; Benedix et al. 2003; Guo and Eiler, 2007; Verdier-Paoletti et al., 2017) and (ii) cronstedtite deduced from hydrothermal experiments and thermodynamic data (i.e.,  $50 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$ ; Pignatelli et al. 2013, 2014; Zolotov 2014).

These elevated average precipitation temperatures of meteoritic tochilinite indicate that CM carbonates cannot be formed at the same time than meteoritic tochilinite. This result is consistent with petrographic observations that indicate that primary carbonates (i.e., type 1a calcite; [Lee et al. 2014](#)) precipitated at the earliest stages of alteration, before their partial or complete replacement by TCIs ([Lee et al. 2013](#); [Vacher et al. 2017](#)). Taking together, the formation temperatures and the mineralization sequence of carbonate and tochilinite minerals suggest an increase of the temperature during the duration of aqueous alteration, from 0-70°C for carbonate to 120-160°C for tochilinite (**Fig. 12**). Furthermore, the chemical zoning observed in Type-II TCIs (i.e., the Fe- and S-enrichment at the border and the Fe- and Si-enrichment toward the center; [Pignatelli et al. 2016](#)) indicates that cronstedtite may precipitated after tochilinite, due to the decrease of the sulfur activity during the duration of aqueous alteration ([Pignatelli et al. 2017](#)). If so, the range of low formation temperatures of cronstedtite implies that this mineral may precipitated during the cooling of the CM parent body, between 50 and 120°C (**Fig. 12**). This result is in good agreement with experimental data that demonstrated that the development of crystals of cronstedtite is likely promoted by a temperature decrease during the course of alteration ([Pignatelli et al. 2013](#)).



**Fig. 12.** Schematic representation of the expected of  $^{26}\text{Al}$  temperature profile of CM chondrite parent body as function of time. The range of temperature formation of calcite (0-70°C, green rectangle) and cronstedtite (50-120°C, blue rectangle) have been taken from the literature (calcite: [Clayton and Mayeda 1984](#), [Benedix et al. 2003](#); [Guo and Eiler 2007](#); cronstedtite: [Pignatelli et al. 2013, 2014](#); [Zolotov 2014](#)). Formation age of calcite from [Fujiya et al. 2012](#) is given as indication.

Therefore, the Mg content of tochilinite seems to be a powerful proxy in order to estimate the alteration temperature of CM chondrites. However, we note that this correlation is made by only few data and further hydrothermal experiments are needed to better understand the role of the other physicochemical parameters (e.g., pH, W/R ratio, starting assemblage or solution chemistry) on the control of the Mg content in tochilinite.

#### 4.3) *Co-precipitation of tochilinite and cronstedtite in CM chondrites?*

In CM chondrites, tochilinite has been proposed to precipitate during the first stages of aqueous alteration under very low oxygen fugacity (Browning and Bourcier 1996), neutral-alkaline pH (Kozerenko et al. 1996; Peng et al. 2007; Peng and Jing 2014), and at 80–320°C (Kozerenko et al. 1996, 2001), whereas cronstedtite forms under less reduced conditions than tochilinite due to the presence of Fe<sup>3+</sup> (Pignatelli et al. 2014), in circumneutral pH environments (Pignatelli et al. 2013), and below 120°C (Lantenois et al. 2005; Lanson et al. 2012; Pignatelli et al. 2013, 2014) (**Fig. 13**). Therefore, it has been proposed that CM chondrite alteration conditions changed during alteration, with the initial precipitation of tochilinite followed by the formation of cronstedtite (Pignatelli et al. 2016). However, tochilinite is frequently observed in close association with cronstedtite in Type-II TCIs at both the micron and the nanometer scales (Mackinnon and Zolensky 1984; Haack et al. 2012; Leroux et al. 2015; Pignatelli et al. 2016, 2017). This complex intergrowth indicates that (i) tochilinite and cronstedtite may co-precipitate under similar physicochemical conditions for at least a short time (Palmer and Lauretta 2011; Pignatelli et al. 2016) and/or (ii) cronstedtite could have replaced tochilinite during the course of alteration. Identifying which of these two scenarios prevailed is not an easy task, because the intergrowth between tochilinite and cronstedtite can be attributed to these two processes. Nevertheless, because tochilinite and cronstedtite have been formed under similar physicochemical conditions in our experiments (i.e., 80°C and pH ≈ 8), here we explore the possibility that they both could have been formed at the same time.

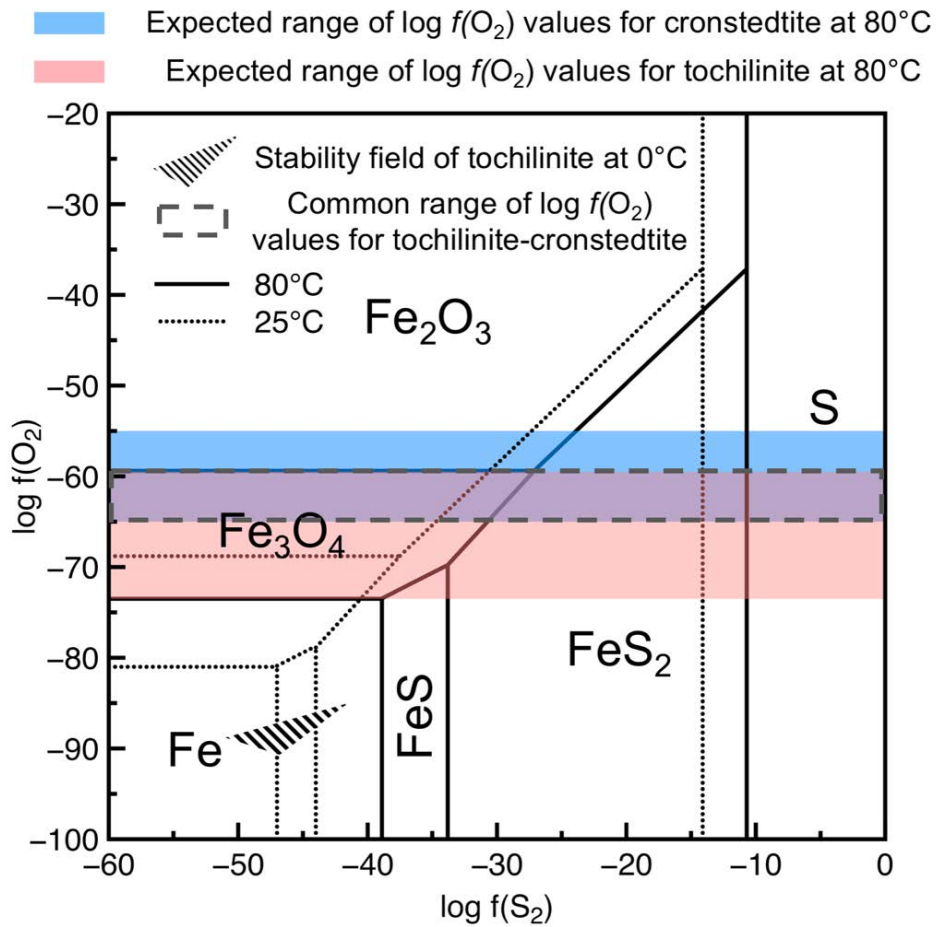
We did not observe cronstedtite crystals in our S-bearing experiments, though we expected cronstedtite to form in experiment GOIS due to (i) the similar proportion of starting assemblages as the cronstedtite-producing S-free experiment GOI and (ii) the favorable concentration of Si in the run solutions (**Table S2, Fig. 13**). This lack of cronstedtite formation may be explained by the final alkalinity of the experiment (pH =

9.7) preventing cronstedtite precipitation (Pignatelli et al. 2015) or the reaction time being too short under the experimental conditions to produce abundant cronstedtite of a high degree of crystallinity compared to longer syntheses (Table 2).

Nonetheless, the occurrence of tochilinite and cronstedtite at 80°C in the S-rich and S-free experiments, respectively, suggests that these minerals might form at similar aqueous alteration temperatures. Because the stability field of cronstedtite is expected to diminish with increasing temperature (Pignatelli et al. 2014; Zolotov 2014) and cronstedtite was not observed in experiments at  $\geq 150^\circ\text{C}$  (Rivard 2011; Pierron 2011), co-precipitation of tochilinite and cronstedtite implies a restrictive alteration temperature range of 80–120°C (Fig. 12). Following the same logic, in our experiments, cronstedtite formed at  $\text{pH} \approx 7\text{--}8$  and tochilinite at  $\text{pH} = \sim 8\text{--}11$ , consistent with previous results for cronstedtite ( $\text{pH} = 7.2\text{--}7.6$ ; Pignatelli et al. 2013) and tochilinite ( $\text{pH} = 7.3\text{--}11.4$ ; Kozorenko et al. 1996). Thus, co-precipitation of tochilinite and cronstedtite should indicate a circumneutral environment of  $\text{pH} = 7\text{--}8$ .

Quantitative estimation of the redox conditions of tochilinite and cronstedtite co-precipitation is more problematic because, according to thermodynamic modelling, no  $f\text{O}_2$  range is predicted to be common to both minerals (Fig. 13; Browning and Bourcier 1996; Dyl et al. 2006; Pignatelli et al. 2014). The  $f\text{O}_2$  of cronstedtite precipitation is well constrained in our experiments due to the limited variation of Si concentrations in the associated run solutions (i.e.,  $\text{Si} \approx 4 \text{ mM}$ , Table S2), implying  $f\text{O}_2$  conditions in the range  $\log f\text{O}_2 = -62$  to  $-58$  at 80°C (Figs. 10 and 13). However, we cannot directly estimate the  $f\text{O}_2$  for our synthetic tochilinite due to the limited available information on its stability. Browning and Bourcier (1996) showed that the stability of Fe-rich tochilinite implies extremely reducing conditions compared to cronstedtite, i.e.,  $\log f\text{O}_2 = -91$  to  $-85$ , though this range of oxygen fugacity is relevant at 0°C (Fujiya et al. 2015), too cold for the formation of meteoritic tochilinite. With increasing temperature, the stability fields of Fe-O-S minerals move toward higher  $f\text{O}_2$  and  $f\text{S}_2$  (Holland 1959), as demonstrated in Fig. 13. Thus, above 0°C, the  $f\text{O}_2$  of tochilinite precipitation should be above the values estimated by Browning and Bourcier (1996). This interpretation is supported by the high  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio measured in CM Paris Fe-rich tochilinite (i.e., 8–15%; Pignatelli et al. 2017), suggesting that precipitation of tochilinite may have occurred under sufficiently oxidizing conditions to incorporate  $\text{Fe}^{3+}$  into its mineral structure. Consequently, CM tochilinite formation at 120–160 °C (Fig. 13) does not require such extremely reduced conditions as at 0°C (Browning and Bourcier 1996). According to our

S-bearing experiments, the presence of a magnetite-like phase around iron metal grains suggests  $\log f_{\text{O}_2}$  values between  $-73$  and  $-60$  at  $80^\circ\text{C}$  (**Fig. 13**).



**Fig. 13.**  $\log f_{\text{O}_2}$ - $\log f_{\text{S}_2}$  diagram of the Fe-O-S system at  $80^\circ\text{C}$  (solid line) and  $25^\circ\text{C}$  (dotted line) demonstrating the co-stability field of tochilinite and cronstedtite, modified after [Holland \(1959\)](#). The stability field of tochilinite at  $0^\circ\text{C}$  is from [Browning and Bourcier \(1996\)](#).

## 5) CONCLUSIONS

We have performed low temperature experiments using starting mineral assemblages (reduced glass, San Carlos olivine, metallic iron) close to those observed in the least altered CM chondrites to better understand the alteration conditions of hydrated asteroids. Triangular cronstedtite crystals formed only in S-free circumneutral conditions (pH = 7–8) with the highest Fe content studied ( $\text{Fe}_{\text{tot}}/\text{Si} = 2.7$ ), suggesting that chondritic cronstedtite crystals likely formed by reaction of matrix amorphous silicates, Fe-Ni metal beads, and water. For the first time, we have synthesized tochilinite similar to meteoritic tochilinite under conditions analogous to CM chondrite alteration. Iron-rich tochilinite systematically surrounds iron metal grains in all our S-bearing experiments, regardless of the starting mineral assemblage and the proportion of metallic iron, indicating that chondritic tochilinite likely formed from the alteration of Fe-Ni metal beads in a S-bearing alkaline environment at low temperature (i.e.,  $< 160^\circ\text{C}$ ).

As both tochilinite and cronstedtite precipitated at  $80^\circ\text{C}$  in our experiments, these minerals may have formed at similar aqueous alteration temperatures in CM chondrites. Because cronstedtite stability field is expected to diminish with increasing temperature, an expected co-precipitation of tochilinite and cronstedtite requires restrictive alteration conditions:  $80\text{--}120^\circ\text{C}$ , pH = 7–8, and more oxidized conditions ( $\log f\text{O}_2 \approx -65$  to  $-60$ ) than previously estimated for tochilinite. Comparison of our results to other experimental approaches revealed a positive correlation between the Mg content in the hydroxide layer of synthetic tochilinite and temperature. Based on this correlation, we estimated the mean precipitation temperatures of meteoritic tochilinite to be  $\sim 120^\circ\text{C}$  for Paris,  $\sim 130^\circ\text{C}$  for Murchison and Murray,  $\sim 150^\circ\text{C}$  for Nogoya, and  $\sim 160^\circ\text{C}$  for Cold Bokkeveld.



## ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to Jaafar Ghanbaja and Sylvie Migot for assistance with TEM characterization. We thank Hervé Marmier, Géraldine Kitzinger, and the SARM team for their technical support for solution analyses. Maxime Clément is thanked for his support in the reduction of the synthetic glass with the sealed evacuated silica glass tubes. We are grateful to Pierrick Durant for his assistance with XRD analyses. We are also grateful to Conel Alexander for very constructive review and helpful comments. Isabella Pignatelli is thanked for helpful discussions. Roger Hewins, Martin Lee and associated editor Mike Zolensky are thanked for constructive reviews and comments. This research was funded by l'Agence Nationale de la Recherche through grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi) and OTELo. This is CRPG contribution #2676.

## REFERENCES

- Barber D. J. 1981. Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45:945–970.
- Bailey S. W. 1988. Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe<sup>3+</sup>-rich 1:1 clay mineral. *Clay Mineral* 23:237-247.
- Bunch T. E. and Chang S. 1980. Carbonaceous chondrites-II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44:1543–1577.
- Benedix G., Leshin L., Farquhar J., Jackson T., and Thiemens M. 2003. Carbonates in CM2 chondrites: constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:1577–1588.
- Bradley, J. P. 1994. Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust from Comets. *Science* 265:925-929.
- Brearley A. J. 2006. The action of water. In *Meteorites and the early solar system II*, edited by Lauretta D. S. and McSween H. Y. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 587–624.
- Brindley, G.W. 1982. Chemical compositions of berthierines – a review. *Clays Clay Miner.* 30:153–155.
- Browning L. B. and Bourcier W. L. 1996. Tochilinite: A sensitive indicator of alteration conditions on the CM asteroidal parent body. Proceedings, 44th Lunar and Planetary Science Conference. pp. 171–172.
- Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., and Kozerenko S.V. 2006. Investigations of sulfide minerals with layered structure by Mössbauer spectroscopy methods. *ICAME 2005* 66:613–617.
- Clark B. E., Ziffer J., Nesvorny D., Campins H., Rivkin A. S., Hiroi T., Barucci M. A., Fulchignoni M., Binzel R. P., Fornasier S., DeMeo F., Ockert-Bell M. E., Licandro J., and Mothé-Diniz T. 2010. Spectroscopy of B-type asteroids: Subgroups and meteorite analogs. *Journal of Geophysical Research Planets* 115:1-22.

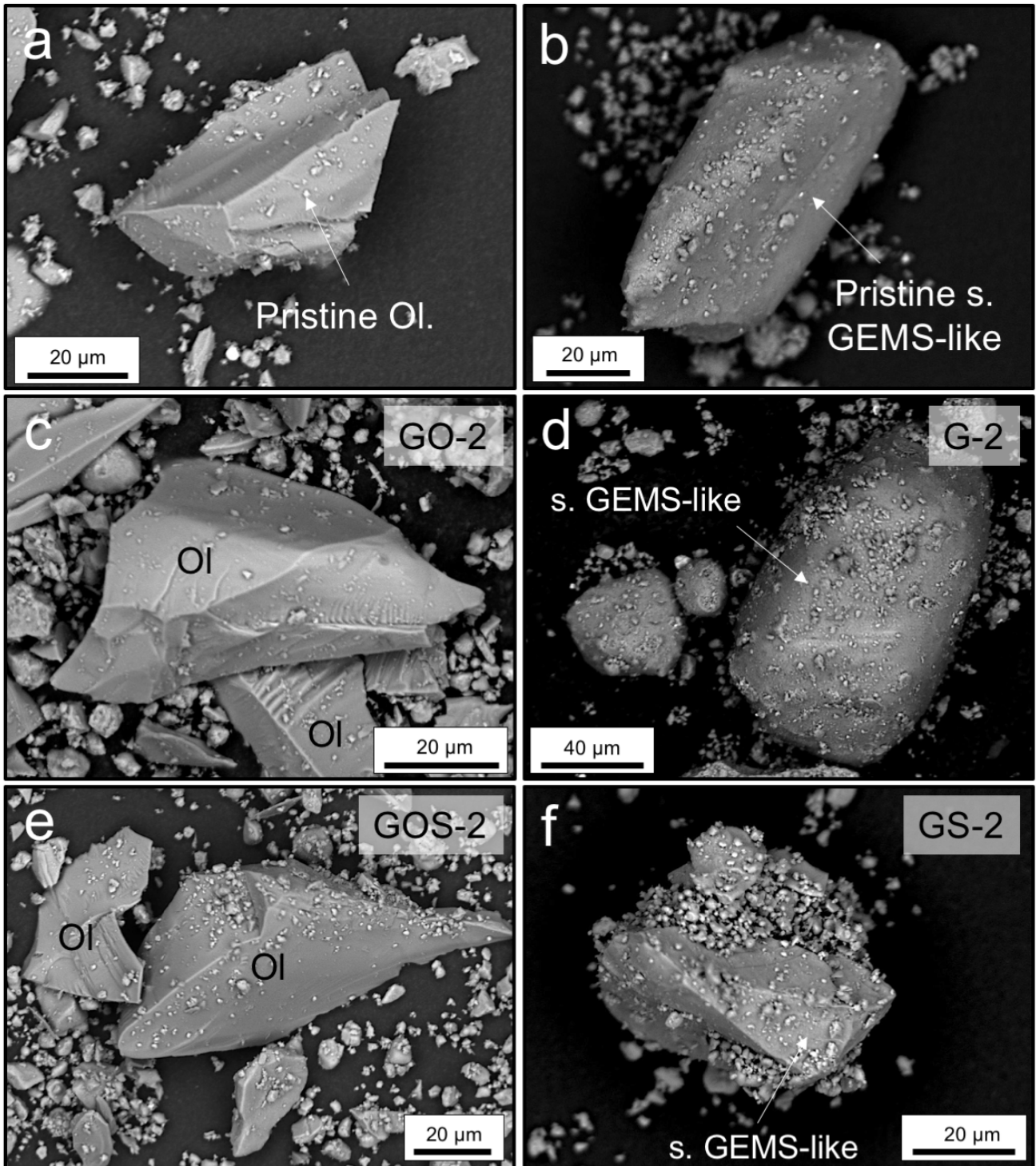
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. 1984. The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letter* 67:151–161.
- Cloutis E. A., Hiroi T., Gaffey M. J., Alexander C. M. O'D., and Mann P. 2011. Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: 1. CI chondrites. *Icarus* 212:180–209.
- Dargent M., Truche L., Dubessy J., Bessaque G., and Marmier H. 2015. Reduction Kinetics of Aqueous U(VI) in Acidic Chloride Brines to Uraninite by Methane, Hydrogen or C-Graphite under Hydrothermal Conditions: Implications for the Genesis of Unconformity-Related Uranium Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167:11–26.
- Davoisne C., Djouadi Z., Leroux H., d'Hendecourt L., Jones A., and Deboffle D. 2006. The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astronomy & Astrophysics* 448:L1-L4.
- Declercq J., Diedrich T., Perrot M., Gislason S. R., and Oelkers E. H. 2013. Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40–200°C and  $2 < \text{pH} < 10.1$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100:251–263.
- Dyl K.A., Manning C.E., and Young E.D. 2006. Modelling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites: implications for cronstedtite formation by water-rock reaction. (abstract #2060). 37th Lunar and Planetary Science Conference.
- Fuchs L. H., Olsen E., and Jensen K. J. 1973. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 10:1–39.
- Fujiya W., Sugiura N., Marrocchi Y., Takahata N., Hoppe P., Shirai K., Sano Y., and Hiyagon H. 2015. Comprehensive study of carbon and oxygen isotopic compositions, trace element abundances, and cathodoluminescence intensities of calcite in the Murchison CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 161:101–117.
- Gubaidulina T. V., Chistyakova N. I., and Rusakov V. S. 2007. Mössbauer study of layered iron hydroxysulfides: Tochilinite and valleriite. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 71:1269–1272.
- Guggenheim S., Bailey S. W., Eggleton R. A., and Wilkes P. 1982. Structural aspects of greenalite and related minerals. *The Canadian Mineralogist* 20:1-18.
- Haack H., Grau T., Bischoff A., Horstmann M., Wasson J., Sorensen A., Laubenstein M., Ott U., Palme H., Gellissen M., Greenwood R. C., Pearson V. K., Franchi I. A., Gabelica Z., and Schmitt-Kopplin P. 2012. Maribo-A new CM fall from Denmark. *Meteoritics & Planetary Science* 47:30-50.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. 2001. Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: Implications for parent body alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:495–518.
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournède C., Gattaceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y., and Marty B. 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 124:190–222.
- Holland H. D. 1959. Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue metals, [Part] 1 of Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. *Economic Geology* 54:184–233.
- Howard K. T., Alexander C. M. O'D., Schrader D. L., and Dyl K. A. 2015. Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 149:206–222.

- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. 2011. Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:2735–2751.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. 2009. Modal mineralogy of CM2 chondrites by PSD-XRD: Part 1. Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:4576–4589.
- Hybler J., Petříček V., Ďurovič S., and Smrček Ľ. 2000. Refinement of the Crystal Structure of Cronstedtite-1T. *Clays and Clay Minerals* 48:331–338.
- Jarosewich E. 1990. Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* 25:323–337.
- Kakos G. A., Turney T. W., and Williams T. B. 1994. Synthesis and structure of tochilinite: A layered metal hydroxide/sulfide composite. *Journal of Solid State Chemistry* 108:102–111.
- Keller L. P. and Messenger S. 2011. On the origins of GEMS grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:5336–5365.
- Kogure, T., Hybler, J., and Yoshida, H. 2002. Coexistence of two polytypic groups in cronstedtite from Lostwithiel England. *Clays and Clay Minerals* 50:504-513.
- Kozerenko S.V., Fadeev V.V., Organova N.I., Chstyakova N.I., Kolpakova N.N., and Senin V.G. 2001. Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites – iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides. *Experiment in Geosciences* 10:57-58.
- Kozerenko S. V., Organova N. J., Fadeev V. V., Magazina L.O., Kolpakova N. N., and Kopneva L. A. 1996. Tochilinite produced in laboratory. Proceedings, 27th Lunar and Planetary Science Conference. pp. 695–696.
- Lanson, B., Lantenois, S., Van Aken, P.A., Bauer, A., and Plançon, A. 2012. Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80°C: structural characterization of newly formed Fe-rich phyllosilicates. *American Mineralogist* 97:864-871.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., and Plançon, A. 2005. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals* 53:597-612.
- Lee M. R., Lindgren P. and Sofe M. R. 2014. Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 144:126–156.
- Lee M. R., Sofe M. R., Lindgren P., Starkey N. A. and Franchi I. A. 2013. The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunatak 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121:452–466.
- Lee M. R. and Ellen R. 2008. Aragonite in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite: implications for parent body compaction and aqueous alteration. *Meteoritics & Planetary Science* 43:1219–1231.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., and Hewins R. H. 2015. GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170:247–265.
- MacKinnon I. D. R. and Zolensky M. E. 1984. Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite matrix. *Nature* 309:240–242.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014) The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1232–1249.

- Marrocchi Y., Bekaert D. V., and Piani L. 2018. Origin and abundance of water in carbonaceous asteroids. *Earth and Planetary Science Letter* 482:23–32.
- McAlister, J.A. and Kettler, R.M. 2008. Metastable equilibria among dicarboxylic acids and the oxidation state during aqueous alteration on the CM2 chondrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:233-241.
- Mizutani T., Fukushima Y., Okada A., Kamigaito, O., and Kobayashi T. 1991. Synthesis of 1:1 and 2:1 iron phyllosilicates and characterization of their iron state by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 39:381–386.
- Moroz L. V., Kozerenko S. V. and Fadeev V. V. 1997. The reflectance spectrum of synthetic tochilinite. Proceedings, 28th Lunar and Planetary Science Conference. pp. 983-984.
- Nakamura T. and Nakamura Y. 1996. X-ray study of PCP from the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Proceeding of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 9:37–50.
- Organova N. I., Gorshkov A. I., Dikov Yu. P., Kul'bachinskiy V. A., Laputina I. P., Sivtsov A. V., Sluzhenikin S. F., and Ponomarenko A. I. 1988. The new data on tochilinite. *International Geology Review* 6:84–98.
- Organova N. I., Drits V. A., and Dmitrik A. L. 1973. Structural study of tochilinite. Part I. The isometric variety. *Soviet Physics - Crystallography* 17:667-671.
- Organova N. I., Genkin A. D., Drits V. A., Dmitrik A. L. and Kuzmina O. V. 1971. Tochilinite: A new sulfide hydroxide of iron and magnesium. *Zapiski Vses Mineralogiscogo Obschestva* 4:477-487.
- Palmer E. E. and Lauretta D. S. 2011. Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 46:1587–1607.
- Peng Y., Xu L., Xi G., Zhong C., Lu J., Meng Z., Li G., Zhang S., Zhang G., and Qian Y. 2007. An experimental study on the hydrothermal preparation of tochilinite nanotubes and tochilinite serpentine-intergrowth nanotubes from metal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2858–2875.
- Peng Y. and Jing Y. 2014. Hydrothermal preparation of analogous matrix materials of carbonaceous chondrites from metal alloy particles. *Meteoritics & Planetary Science* 402:252-262.
- Pierron O. 2011. Interactions eau-fer-argilite: Rôle des paramètres Liquide/Roche, Fer/Argilite, Température sur la nature des phases minérales. Ph.D. thesis, Henri Poincaré University, Nancy, France.
- Pekov I. V., Sereda E. V., Polekhovskiy Yu. S., Britvin S. N., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., and Bryzgalov I. A. 2013. Ferrotchilinite,  $6\text{FeS} \cdot 5\text{Fe}(\text{OH})_2$ , a new mineral from the Oktyabr'sky deposit, Noril'sk district, Siberia, Russia. *Geology of Ore Deposits* 55:567-574.
- Pignatelli I., Mugnaioli E., and Marrocchi Y. 2018. Cronstedtite polytypes in the Paris meteorite. *European Journal Mineralogy* 30:349-354.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F., and Gounelle M. 2017. Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209:106–122.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Vacher L. G., Delon R., and Gounelle M. 2016. Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 51:785–805.
- Pignatelli I., Vacher L. G., and Marrocchi Y. 2015. Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles” by Y. Peng and Y. Jing [Earth Planet. Sci. Lett. 408 (2014) 252–262]. *Earth and Planetary Science Letter* 428:307–309.

- Pignatelli I., Bourdelle F., Bartier D., Mosser-Ruck R., Truche L., Mugnaioli E., and Michau N. 2014. Iron-clay interactions: detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T-O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90°C to 40°C. *Chemical Geology* 387:1-11.
- Pignatelli I., Mugnaioli E., Hybler J., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., and Michau N. 2013. A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron-clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays and Clay Minerals* 61:277-289.
- Ramdohr P. 1963. The opaque minerals in stony meteorites. *Journal of Geophysical Research* 68:2011-2036.
- Rivard, C. 2011. Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C. Ph.D. thesis, Henri Poincaré University, Nancy, France.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H., and Wasson J. T. 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2361-2382.
- Schulte, M. and Schock, E. 2004. Coupled organic synthesis and mineral alteration on the meteorite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letter* 39:1577-1590.
- Skyrner, B. J. and Luce, D. 1971. Solid Solutions of the type (Ca,Mg,Mn,Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites. *American Mineralogist* 56:1269-1297.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49:2149-2163.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Villeneuve J., Verdier-Paoletti M. J., and Gounelle M. 2017. Petrographic and C & O isotopic characteristics of the earliest stages of aqueous alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213:271-290.
- Velbel M. A. 2014. Stoichiometric reactions describing serpentinization of anhydrous primary silicates: a critical appraisal, with application to aqueous alteration of chondrule silicates in CM carbonaceous chondrites. *Clays and Clay Minerals* 62:126-136.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Avice G., Roskosz M., Gurenko A. and Gounelle M. (2017) Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 273-281.
- Vienna, J. D., James J. N., Joseph V. R., and Sebastien N. K. 2018. Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. *Npj Materials Degradation* 2:22.
- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C., and B D. 1997. CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61:5099-5115.
- Zolensky M. E. and Mackinnon I. D. R. 1986. Microstructures of cylindrical tochilinites. *American Mineralogist* 71:1201-1209.
- Zolensky M. E., Barrett R. and Browning L. 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:3123-3148.
- Zolotov M. Y. 2014. Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* 228:13-26. *Icarus* **228**, 13-26.

### III. Annexes



**Fig. A1.** BSE images of olivine grains and synthetic GEMS-like grains before and after hydrothermal experiments. a) Pristine olivine and b) synthetic GEMS-like grains before hydrothermal experiments. c) Unaltered olivine and d) altered synthetic GEMS-like grains in S-free experiments after 60 days of alteration. e) Unaltered olivine and f) altered synthetic GEMS-like grains in S-rich experiments after 60 days of alteration.



**Table S1** – Representative chemical compositions of secondary minerals formed during neutral S-free experiments (normalized to 100%); ‘-’ indicates analyses below the detection limit.

Mineral phase		Si (wt.%)	Mg (wt.%)	Fe (wt.%)	Ca (wt.%)	Al (wt.%)	O (wt.%)	Total
Iron oxide (Goethite?)	*	3.6	-	62.3	0.3	-	33.6	100
	*	2.7	-	67.5	-	-	29.8	100
	*	2.7	-	68.6	-	-	28.8	100
	*	3.0	-	64.2	-	-	32.8	100
	*	3.6	-	64.3	-	-	32.0	100
	*	3.3	-	66.8	-	-	29.8	100
	*	2.9	-	66.6	-	-	30.5	100
	*	2.9	-	66.2	-	-	30.9	100
	*	4.5	1.1	62.4	-	-	32.1	100
	*	3.1	-	66.4	-	-	30.5	100
	*	3.5	-	64.4	-	-	31.7	100
	<b>Mean</b>		<b>3.2</b>	<b>0.1</b>	<b>65.4</b>	<b>0.03</b>	<b>-</b>	<b>31.1</b>
<i>StDev</i>		<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>2.0</i>	<i>0.1</i>	<i>-</i>	<i>1.5</i>	
Fibrous Fe,Si-rich	&	18.1	3.7	30.9	0.9	6.3	40.1	100
	&	15.6	1.9	36.9	1.6	3.9	40.2	100
<b>Mean</b>		<b>16.9</b>	<b>2.8</b>	<b>33.9</b>	<b>1.3</b>	<b>5.1</b>	<b>40.2</b>	
<i>StDev</i>		<i>1.8</i>	<i>1.3</i>	<i>4.2</i>	<i>0.5</i>	<i>1.7</i>	<i>0.1</i>	
Cronstedtite	&	8.6	0.6	53.3	0.2	1.7	35.5	100
	&	8.6	0.5	49.6	0.2	1.5	39.6	100
	&	7.9	0.4	55.5	0.1	1.4	34.7	100
	&	8.6	0.4	52.2	0.1	1.2	37.4	100
	&	7.7	0.4	53.7	0.1	1.3	36.9	100
	&	8.5	0.3	52.6	0.2	1.1	37.4	100
<b>Mean</b>		<b>8.3</b>	<b>0.4</b>	<b>52.8</b>	<b>0.2</b>	<b>1.4</b>	<b>36.9</b>	
<i>StDev</i>		<i>0.4</i>	<i>0.1</i>	<i>1.9</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>1.7</i>	

\*Data from SEM-EDS analyses.

&Data from TEM-EDS analyses.

**Table S2** – Dissolved cation concentrations in the run solutions equilibrated with the different synthesized products at 80°C ('-' indicates analyses below the detection limit, i.e., <50 µg/L).

Run #	Si (mM)	Mg (mM)	Fe (mM)	Ca (mM)	Al (mM)	Final pH (25 °C)
<i>S-free, circumneutral fluid (starting pH = 6.5 at 25°C)</i>						
G-1	0.93	0.22	43.27	0.36	0.09	6.2
G-2*	0.81	0.04	10 <sup>-4</sup>	0.31	4 x 10 <sup>-4</sup>	6.1
GO-1	1.22	0.44	77.89	0.31	0.13	6.1
GO-2*	0.62	0.03	7 x 10 <sup>-4</sup>	0.30	1.6 x 10 <sup>-3</sup>	7.9
GOI-1	0.40	0.28	23.10	0.22	0.04	7.2
GOI-2*	0.42	0.04	6 x 10 <sup>-4</sup>	0.24	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	7.8
<i>S-bearing, alkaline fluid (starting pH = 11.5 at 25°C)</i>						
GS-1	2.00	-	-	0.07	0.01	9.8
GS-2	1.66	-	-	0.22	-	7.7
GOS-1	2.02	-	-	0.13	-	10.8
GOS-2	1.94	-	-	0.15	-	8.8
GOIS-1	1.06	0.19	-	0.38	-	6.4
GOIS-2	0.26	-	-	0.10	0.05	9.7

**Table S3** – Representative chemical compositions of secondary minerals formed during alkaline S-rich experiments (normalized to 100%); ‘-’ indicates analyses below the detection limit.

Mineral phase		Si (wt.%)	Mg (wt.%)	Fe (wt.%)	Ca (wt.%)	Al (wt.%)	O (wt.%)	S (wt.%)	Total
Fe-rich layer	*	6.6	0.0	53.3	0.5	0.4	34.0	5.2	100
	*	7.3	0.0	47.9	0.7	0.3	36.9	7.1	100
	*	7.8	0.0	43.6	1.3	0.4	39.7	7.2	100
	*	7.1	0.0	54.9	1.4	0.4	29.9	6.4	100
	*	10.3	1.0	42.1	2.4	0.9	37.5	5.7	100
	*	7.4	0.0	47.3	0.9	0.3	35.7	8.5	100
<b>Mean</b>		<b>7.7</b>	<b>0.2</b>	<b>48.2</b>	<b>1.2</b>	<b>0.5</b>	<b>35.6</b>	<b>6.7</b>	
<i>StDev</i>		<i>1.3</i>	<i>0.4</i>	<i>5.1</i>	<i>0.7</i>	<i>0.2</i>	<i>3.4</i>	<i>1.2</i>	
Fe, Si-rich layer	*	24.2	3.6	32.6	2.2	1.9	34.4	1.2	100
<b>Mean</b>		<b>23.3</b>	<b>2.7</b>	<b>33.4</b>	<b>2.0</b>	<b>1.8</b>	<b>36.2</b>	<b>0.6</b>	
<i>StDev</i>		<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>1.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.1</i>	<i>2.5</i>	<i>0.9</i>	
Tochilinite	*	6.5	2.1	46.5	1.2	0.9	25.4	17.4	100
	*	5.8	0.8	49.5	1.0	0.8	21.2	20.9	100
	*	4.6	0.4	52.9	1.9	0.4	23.4	16.6	100
	&	2.8	0.1	64.4	0.0	0.4	15.2	17.2	100
	&	2.5	0.0	66.9	0.0	0.6	12.6	17.3	100
	&	1.4	0.3	67.5	0.0	0.3	12.4	18.1	100
<b>Mean</b>		<b>3.9</b>	<b>0.6</b>	<b>57.9</b>	<b>0.7</b>	<b>0.6</b>	<b>18.4</b>	<b>17.9</b>	
<i>StDev</i>		<i>2.0</i>	<i>0.8</i>	<i>9.4</i>	<i>0.8</i>	<i>0.2</i>	<i>5.7</i>	<i>1.5</i>	

\*Data from SEM-EDS analyses.

&Data from TEM-EDS analyses.

**Table S4** – Sulfur and Mg concentrations, Mg content in the brucite/amakinite-like layer normalized to 1 S (nMg), and precipitation temperature of synthetic and meteoritic tochilinite. Parenthetical values represent standard deviation; ‘n.d.’ indicates not determined.; ‘n’ indicates the number of values used to calculate the mean nMg value of CM tochilinites. Temperature uncertainties were calculated using the error propagation law.

Meteorite	S (wt.%)	Mg (wt.%)	nMg	Temperature (°C)	Authors
<i>Synthetic tochilinite</i>					
	17.9 (1.5)	0.6 (0.8)	0.04 (0.06)	80	This study
	n.d.	n.d.	0	80	<a href="#">Kozerenko et al. 1996</a>
	n.d.	n.d.	0	80-130	<a href="#">Kozerenko et al. 2001</a>
	15.1 (7.3)	7.1 (3.8)	0.46 (0.1)	153	<a href="#">Peng and Jing 2014</a>
	n.d.	n.d.	0.13 (0.08)	160-170	<a href="#">Chistyakova et al. 2006</a>
	n.d.	n.d.	0.57	200	<a href="#">Kakos et al. 1994</a>
	n.d.	n.d.	0.66	200	<a href="#">Kakos et al. 1994</a>
	n.d.	n.d.	0.46	130-320	<a href="#">Kozerenko et al. 2001</a>
<i>Meteoritic tochilinite (calculated temperatures)</i>					
Paris	18.8 (0.1)	1.6 (0.1)	0.12 (0.004)	122 ± 38	<a href="#">Pignatelli et al. 2017</a> (n = 2)
Murchison	19 (1.7)	2.6 (0.2)	0.18 (0.02)	132 ± 43	<a href="#">Palmer and Lauretta 2011</a> (n = 3)
Murray	19.7 (2.9)	2.4 (0.3)	0.17 (0.04)	130 ± 50	<a href="#">Palmer and Lauretta 2011</a> (n = 3)
Cold Bokkeveld	19.5 (0.7)	4.5 (0.2)	0.32 (0.004)	157 ± 48	<a href="#">Palmer and Lauretta 2011</a> (n = 1)
Nogoya	18	4.2	0.3	153 ± 47	<a href="#">Palmer and Lauretta 2011</a> (n = 1)



## CHAPITRE 6

---

# ÉVOLUTION THERMIQUE ET HISTOIRE COLLISIONNELLE DES ASTÉROÏDES HYDRATÉS

---

THERMAL EVOLUTION AND COLLISIONAL HISTORY OF  
HYDROUS ASTEROIDS



## Sommaire

---

<b>I. Introduction du chapitre</b>	193
<b>II. Évolution thermique et histoire collisionnelle des astéroïdes hydratés</b>	195
1) <b>Résumé de l'article</b>	195
2) <b>Article publié dans GCA</b>	197
<i>Abstract</i>	<i>p213</i>
1) <i>Introduction</i>	<i>p213</i>
2) <i>Material and methods</i>	<i>p215</i>
2.1) SEM imaging, characterizations and petrofabric analyses	<i>p215</i>
2.2) Raman Spectroscopy	<i>p215</i>
2.3) Carbon and oxygen isotopes	<i>p215</i>
2.4) X-ray computed tomography (XCT)	<i>p216</i>
3) <i>Results</i>	<i>p216</i>
3.1) Petrography of Boriskino	<i>p216</i>
3.2) Ca-carbonates grains	<i>p217</i>
3.2.1) Type 1a ca-carbonates	<i>p217</i>
3.2.2) Type 2a calcites	<i>p217</i>
3.2.3) Veins of calcite	<i>p218</i>
3.3) Petrofabric analyses and aspect ratio of type I chondrules	<i>p219</i>
3.3.1) Polished sections	<i>p219</i>
3.3.2) Bulk Boriksino	<i>p219</i>
4) <i>Discussion</i>	<i>p220</i>
4.1) Oxygen isotopes and sequence of Ca-carbonate precipitation	<i>p220</i>
4.2) A complex deformation history arising from high pressure impact(s)	<i>p222</i>
4.3) Relationship between aqueous alteration and impacts	<i>p226</i>
4.4) Carbon and oxygen isotopes	<i>p229</i>
5) <i>Conclusions</i>	<i>p231</i>
6) <i>Acknowledgments</i>	<i>p231</i>
7) <i>References</i>	<i>p231</i>

---

## I. Introduction du chapitre

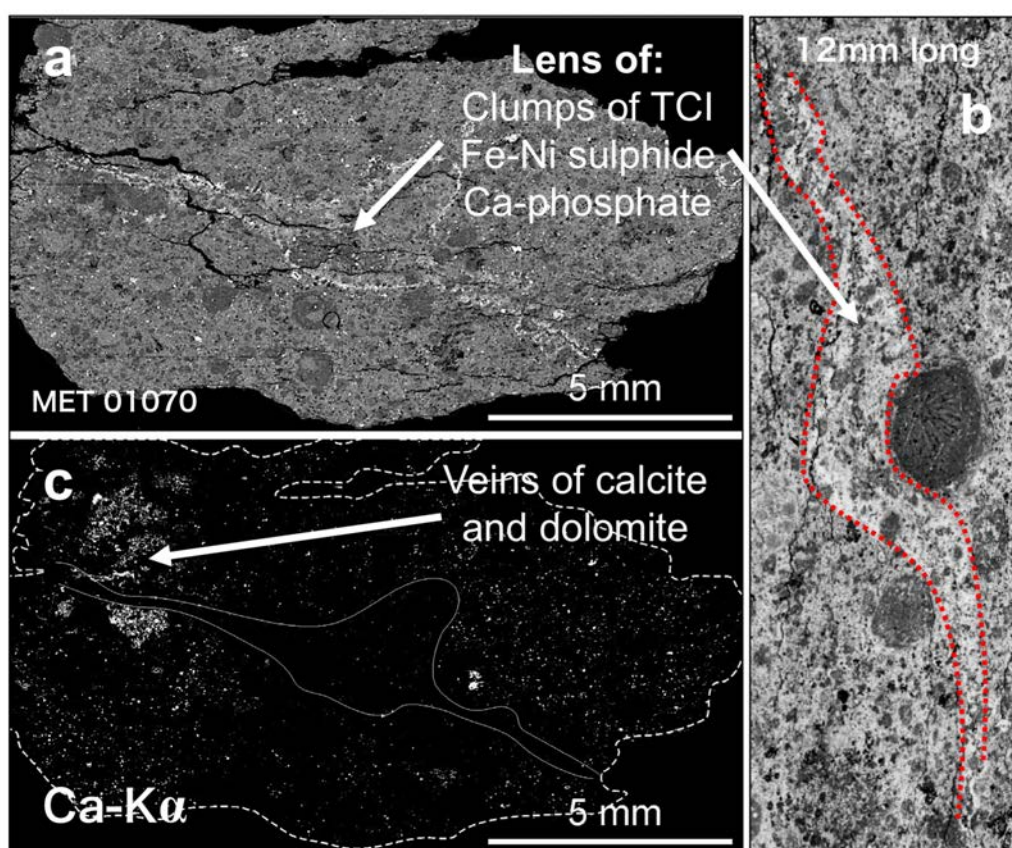
Les chondrites carbonées CM ont la particularité d'être bréchifiées et de contenir des gaz rares issus du vent solaire (Schultz and Kruse, 1989), indiquant que ces météorites ont séjourné à proximité de la surface sur leur corps parent (Leya and Masarik, 2009). C'est pourquoi les CM sont considérées comme des brèches régolithiques (Metzler et al., 1992; Rubin, 2012). Certaines d'entre elles sont également composées de nombreux clastes de tailles centimétriques à millimétriques affichant différents degrés d'altération (Bischoff et al., 2006; Lindgren et al., 2011; Rubin, 2012). La présence de ces clastes suggère que les corps parents des CM ont probablement été partiellement ou totalement détruits en une multitude de fragments avant d'être ré-accrétés pour construire une seconde génération d'astéroïdes (Suttle et al., 2017). Ainsi, s'intéresser à ces fragments offre la possibilité de remonter à l'activité géologique pré-accrétionnelle des astéroïdes hydratés.

Le modèle thermique déclencheur de l'altération aqueuse le plus accepté aujourd'hui est celui de la fusion de la glace provoquée par désintégration de l' $^{26}\text{Al}$  (Grimm and McSween, 1989). Avec ce modèle, la chaleur dégagée par l'astéroïde va faire fondre la glace d'eau qui interagira ensuite avec les constituants anhydres des chondrites pour former des phases d'altération secondaires. En se basant sur des évidences chimiques et isotopiques, il est admis que cette altération se passe en système fermé, c.-à-d. sans circulation de flux d'eau sur de grandes distances ( $< 100 \mu\text{m}$ , Bland et al., 2009) et sans perte d'éléments chimiques (McSween, 1979). Cependant, certaines observations suggèrent plutôt un système ouvert, comme par exemple dans la CM MET 01070 où il a été détecté (i) une lentille composée de phyllosilicate, sulfure et phosphate de calcium de tailles plurimillimétriques (Fig. 6-1a & b, Trigo-Rodriguez and Rubin, 2006) ou (ii) un réseau de veines de calcite et dolomite de plusieurs centaines de micron de longueur (Fig. 6-1c, Lee et al., 2014).

Par ailleurs, les chondrites CM les plus altérées montrent de forts signes de déformations causées par des impacts. Ceux-ci sont matérialisés notamment par la présence d'une intense pétrofabrique, un important taux d'aplatissement des chondres (supposés initialement sphériques) ou encore l'observation de nombreuses fractures subparallèles au plan de foliation (Lindgren et al., 2011; 2015; Rubin 2012). Ainsi, sur la base d'une corrélation positive entre le taux de déformation et le degré d'altération des

CM, Rubin (2012) a proposé que l'altération aqueuse pouvait être déclenchée par des impacts entre astéroïdes, causant la formation de fractures, la déshydratation des phyllosilicates préexistants et la circulation de flux d'eau tardifs. Ce modèle alternatif d'altération aqueuse est également supporté par des expériences de chocs pratiquées sur des chondrites CV et CM reproduisant très bien les caractéristiques de déformations observées dans les chondrites les plus déformées (Tomeoka et al., 1999; Nakamura, 2000).

A partir d'une approche multidisciplinaire, je me suis intéressé dans ce chapitre au lien entre les impacts et l'altération aqueuse par le biais de la chondrite CM Boriskino, ayant la particularité d'être composée de nombreux clastes de tailles millimétriques, de degrés d'altération variés. Les résultats acquis durant cette étude ont fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Geochimica et Cosmochimica Acta* en 2018.



**Fig. 6-1** a) & b) Images MEB de la chondrite CM MET 01070 montrant la présence d'une lentille plurimillimétrique de phases d'altération. c) Cartographie élémentaire EDX du Ca (blanc) révélant l'existence de veines de calcite et dolomite (figure modifiée d'après Trigo-Rodriguez and Rubin, 2006; Lee et al., 2014).

## II. Évolution thermique et histoire collisionnelle des astéroïdes hydratés

### 1. Résumé de l'article

Mes observations pétrographiques conduites sur Boriskino confirment que cette météorite est composée de clastes millimétriques caractérisés par différentes lithologies montrant des degrés d'altération variés.

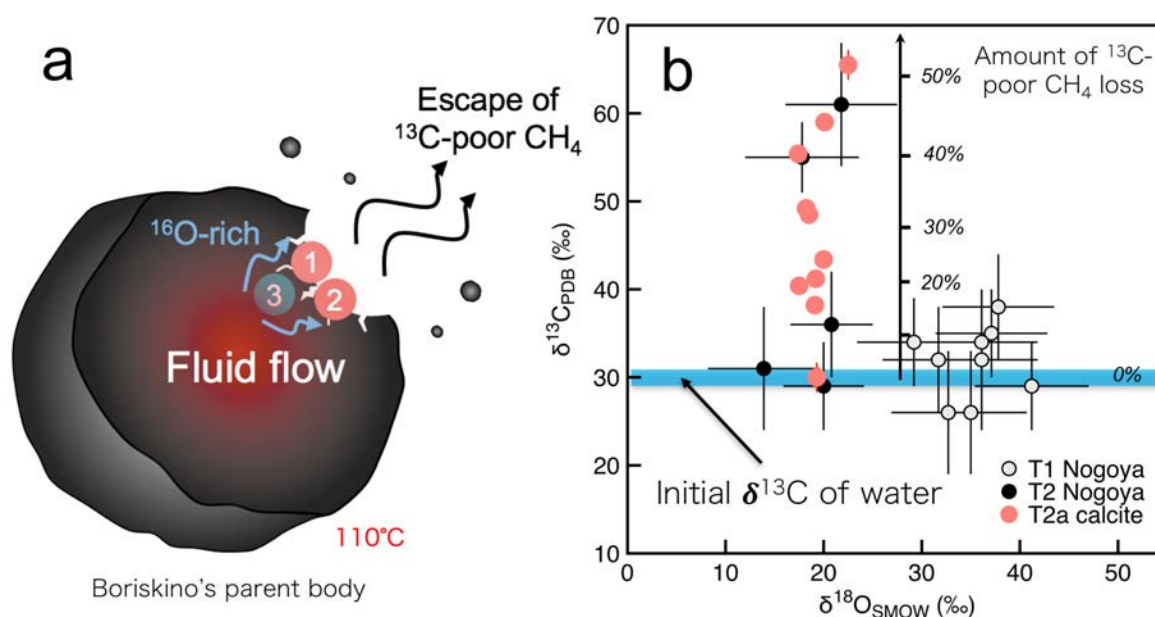
La lithologie présentant le moins de signes d'altération (i.e., la lithologie 3) est composée de grains de calcite et aragonite (T1a) de petites tailles (20-50  $\mu\text{m}$ ) entourés de bordures de phyllosilicates (TCI). Les observations pétrographiques conduites sur cette lithologie démontrent que ces phases d'altération se sont formées avant l'établissement de la pétrofabrique, et donc que l'altération s'est produite avant la déformation. Cette interprétation est supportée par les analyses isotopiques en oxygène conduites sur ces carbonates et qui révèlent un enrichissement en  $^{17,18}\text{O}$  ( $\delta^{17}\text{O} = \sim 15\text{-}18\text{‰}$  et  $\delta^{18}\text{O} = \sim 30\text{-}37\text{‰}$ ). Cet enrichissement démontre que les carbonates de cette lithologie ont précipité à partir d'un fluide primaire (appauvri en  $^{16}\text{O}$ ) ayant peu interagi isotopiquement avec les silicates anhydres de la matrice (riches en  $^{16}\text{O}$ ) par un processus d'altération en système fermé.

Contrairement à la lithologie 3, les clastes les plus altérés de Boriskino (i.e., les lithologies 1 et 2) sont composés de carbonates secondaires (calcite T2a) et de veines de calcite de plusieurs centaines de microns de longueur. Les mesures isotopiques indiquent que ces calcites sont appauvries en  $^{17,18}\text{O}$  ( $\delta^{17}\text{O} = \sim 6\text{-}9\text{‰}$  et  $\delta^{18}\text{O} = \sim 17\text{-}23\text{‰}$ ), indiquant que ces carbonates ont précipité à partir d'un fluide plus évolué (enrichi en  $^{16}\text{O}$ ). De plus, l'observation de veines de calcite subparallèles à la pétrofabrique de la lithologie 1 suggère que ces carbonates se sont formés à partir de flux d'eau (transportés sur plusieurs centaines de microns) dans des fractures et microfissures préexistantes.

A partir d'arguments pétrographiques indiquant un processus d'impact, j'ai démontré que les lithologies les plus altérées de Boriskino ont subi un ou des chocs de forte pression (10-30 GPa), générant ainsi la formation d'une pétrofabrique, l'aplatissement des chondres et l'apparition de fractures. De plus, j'ai proposé un scénario

qui reconstitue l'historique de la déformation et l'altération de Borikino. Ainsi, les lithologies les plus altérées présentant des caractéristiques fortes d'impacts étaient localisées à proximité de la zone de collision, favorisant ainsi la circulation de flux d'eau tardifs riches en  $^{16}\text{O}$  au travers de fractures et microfissures résultant de l'impact.

J'ai également réalisé des mesures isotopiques en carbone sur les carbonates de Boriskino. Mes résultats sur les calcites de type 2a indiquent des compositions en  $\delta^{13}\text{C}$  variables ( $\delta^{13}\text{C} = \sim 30\text{-}71\text{‰}$ ) pour des valeurs en  $\delta^{18}\text{O}$  restreintes. En me basant sur ces valeurs et les fortes évidences d'impacts, j'ai proposé que ces calcites secondaires se soient formées lors d'un processus d'altération en système ouvert durant la perte de méthane ( $\text{CH}_4$ ) enrichie en  $^{12}\text{C}$  (produit par serpentinisation) (**Fig. 6-2a**). Considérant une température moyenne de formation des carbonates de  $110^\circ\text{C}$  (Verdier-Paoletti et al., 2017a), j'ai estimé que la perte de  $\sim 15\text{-}50\%$  d' $\text{HCO}_3^-$  du fluide sous la forme de méthane (par un processus de type distillation de Rayleigh) était en mesure de reproduire la gamme de valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les calcites T2a de Boriskino (**Fig. 6-2b**).



**Fig. 6-2** a) Représentation schématique de l'histoire collisionnelle du corps parent de Boriskino. b) Diagramme  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^{13}\text{C}$  montrant les compositions isotopiques des calcites de Boriskino (pour les T2a) et ceux de la CM Nogoya (Fujiya et al., 2016). La perte de 15-50% de  $\text{CH}_4$  appauvri en  $^{13}\text{C}$  permet de reproduire les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des calcites de type 2a de Boriskino (à  $110^\circ\text{C}$ ).

## 2. Article publié dans GCA





# Collisional and alteration history of the CM parent body

Lionel G. Vacher<sup>a,\*</sup>, Yves Marrocchi<sup>a</sup>, Johan Villeneuve<sup>a</sup>  
Maximilien J. Verdier-Paoletti<sup>b</sup>, Matthieu Gounelle<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandoeuvre-les-Nancy F-54501, France

<sup>b</sup> Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington, 5241 Broad Branch Road NW, Washington, DC 20015, USA

<sup>c</sup> IMPMC, MNHN, Sorbonne Universités, UMR CNRS 7590, 57 rue Cuvier, 75005 Paris, France

<sup>d</sup> Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

Received 23 February 2018; accepted in revised form 2 August 2018; Available online 10 August 2018

## Abstract

Boriskino is a little studied CM2 chondrite composed of millimeter-sized clasts of different lithologies and degrees of alteration. Boriskino thus offers a good opportunity to better understand the preaccretionary alteration history and collisional evolution that took place on the CM parent body. The least altered lithology displays <sup>16</sup>O-poor Type 1a calcite and aragonite grains ( $\delta^{18}\text{O} \approx 30\text{--}37\text{‰}$ ,  $\delta^{17}\text{O} \approx 15\text{--}18\text{‰}$  and  $\Delta^{17}\text{O} \approx -2$  to  $0\text{‰}$ , SMOW) that precipitated early, before the establishment of the petrofabric, from a fluid whose isotopic composition was established by isotopic exchange between a <sup>16</sup>O-poor water and <sup>16</sup>O-rich anhydrous silicates. In contrast, the more altered lithologies exhibit <sup>16</sup>O-rich Type 2a and veins of calcite ( $\delta^{18}\text{O} \approx 17\text{--}23\text{‰}$ ,  $\delta^{17}\text{O} \approx 6\text{--}9\text{‰}$  and  $\Delta^{17}\text{O} \approx -4$  to  $-1\text{‰}$ , SMOW) that precipitated after establishment of the deformation, from transported <sup>16</sup>O-rich fluid in preexisting fractures. From our petrographic and X-ray tomographic results, we propose that the more altered lithologies of Boriskino were subjected to high intensity impact(s) (10–30 GPa) that produced a petrofabric, fractures and chondrule flattening. Taking all our results together, we propose a scenario for the deformation and alteration history of Boriskino, in which the petrographic and isotopic differences between the lithologies are explained by their separate locations into a single CM parent body. Based on the  $\delta^{13}\text{C}\text{--}\delta^{18}\text{O}$  values of the Boriskino Type 2a calcite ( $\delta^{13}\text{C} \approx 30\text{--}71\text{‰}$ , PDB), we propose an alternative  $\delta^{13}\text{C}\text{--}\delta^{18}\text{O}$  model where the precipitation of Type 2a calcite can occur in an open system environment with the escape of <sup>13</sup>C-depleted CH<sub>4</sub> produced from the reduction of C-bearing species by H<sub>2</sub> released during serpentinization or kamacite corrosion. Assuming a mean precipitation temperature of 110 °C, the observed  $\delta^{13}\text{C}$  variability in T2a calcite can be reproduced by the escape of  $\approx 15\text{--}50\%$  of dissolved carbon into CH<sub>4</sub> by Rayleigh distillation.  
© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Clasts; Calcite; Aragonite; Oxygen and carbon isotopes; Impacts; X-ray tomography

## 1. INTRODUCTION

The CM carbonaceous chondrites are samples of dark primitive C-type asteroids (Clark et al., 2010; Cloutis et al., 2011) accreted closed to the snowline (Morbidelli et al., 2016) and that contain a high proportion of water (i.e. water/rock ratio = 0.4; Marrocchi et al., 2018), mainly

in hydroxyl form in the matrix (Rubin et al., 2007). Their mineralogy and petrography suggest they have undergone brecciation and petrography suggest they have undergone brecciation and low temperature hydrothermal alteration, which could have been induced by low velocity impacts and/or by heat released by the decay of the <sup>26</sup>Al, respectively (Dufresne and Anders, 1962; Metzler et al., 1992; Zolensky et al., 1997; Nakamura, 2005; Rubin et al., 2007; Nakato et al., 2008). CM chondrites experienced different degrees of aqueous alteration, from moderate (CM2) to high (CM1), as reflected by their varying proportion of

\* Corresponding author.

E-mail address: [lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:lvacher@crpg.cnrs-nancy.fr) (L.G. Vacher).

secondary phases, including Fe-, Mg- and S-rich phyllosilicates (e.g., sulfide-hydroxide/cronstedtite association, hereafter referred as TCI), Fe-Ni sulfides, and carbonates (McSween, 1979; Bunch and Chang, 1980; Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky et al., 1997; Brearley, 2006; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009, 2015; Hewins et al., 2014; Lee et al., 2014; Pignatelli et al., 2016, 2017; Rubin and Ma, 2017).

Carbonates are ubiquitous in CMs and represent a minor proportion of secondary mineral assemblages (i.e., up to 2–3 vol.%; Marrocchi et al., 2014; Lee et al., 2014). Their mineralogy provides information about the chemical evolution of the fluid during aqueous alteration. For example, Ca-carbonates occur as aragonite and calcite in most CM2 chondrites, whereas dolomites are only found in the more altered CM chondrites (Johnson and Prinz, 1993; Riciputi et al., 1994; Browning and Bourcier, 1998; Benedix et al., 2003; De Leuw et al., 2010; Lee et al., 2012; Lee et al., 2014; Tyra et al., 2016; Vacher et al., 2017). Furthermore, their oxygen isotopic compositions (i.e.,  $\delta^{17,18}\text{O}$ ) can be used to decipher their precipitation temperature and the origin and evolution of the fluid. Based on the O-isotopic compositions of Ca-carbonates, it has been proposed (i) that they precipitated at varying temperatures, in the range 0–300 °C (Clayton and Mayeda, 1984; Benedix et al., 2003; Guo and Eiler, 2007; Alexander et al., 2015; Verdier-Paoletti et al., 2017a), (ii) that aqueous alteration processes occurred essentially in a closed system with a static fluid interacting with anhydrous silicates (DuFresne and Anders, 1962; Clayton and Mayeda, 1999; Benedix et al., 2003) and (iii) that the least altered CMs (i.e., Paris and Maribo) accreted a significant proportion of  $^{17,18}\text{O}$ -rich water inherited from the outer Solar System (Horstmann et al., 2014; Vacher et al., 2016). Carbon isotopic composition of carbonates ( $\delta^{13}\text{C}$ ) also reflects aqueous alteration and can constrain on the origin of dissolved carbon into the fluid. From bulk and *in situ* C-isotopic compositions of CM carbonates, it has been postulated that carbonates precipitated from C-bearing inorganic molecules (i.e., CO or CO<sub>2</sub>; Alexander et al., 2015) or soluble organic matter (SOM) (Vacher et al., 2017). C-isotopes can also be affected by fractionation mechanism, such as escape of C-bearing gas (e.g., CH<sub>4</sub>, Guo and Eiler, 2007) during, for example, venting event (Telus et al., 2017).

Carbonate precipitation in response to stress events, such as impacts or accretional/gravitational compaction (Cain et al., 1986; Fujimura et al., 1983), has previously been reported based on the presence of different petrographic features: e-twinning calcite, calcite veins and replacement of chondrules by calcite grains (Bunch and Chang, 1980; Benedix et al., 2003; Lee and Ellen, 2008; Lindgren et al., 2011; Tyra et al., 2012; Lee et al., 2014). Calcite veins show  $^{16}\text{O}$ -rich isotopic compositions that suggest late precipitation from evolved solutions (Lindgren et al., 2017). This assumption is consistent with a late carbonate precipitation event, during which the evolved fluid would have been mobilized from different region of the parent body or by dehydration of existing phyllosilicates (Rubin, 2012; Lee et al., 2013). In addition, it has been

proposed that impacts could create open fracture networks and microcracks in CM chondrites that would facilitate the circulation of fluids (DeCarli et al., 2001; Rubin, 2012). Impact-induced formation of fractures and/or cracks has been reported in shock experiments involving carbonaceous chondrites (Nakamura et al., 1995; Tomeoka et al., 1999; Nakamura, 2000). These experiments also highlighted the formation of foliation petrofabrics of the chondritic particles (i.e., chondrules, calcium- and aluminum-rich refractory inclusions, clumps of tochilinite-cronstedtite intergrowths, olivine grains and flattened aggregates) and the flattening of chondrules with the increase in impact intensity (Nakamura et al., 1995; Tomeoka et al., 1999; Nakamura et al., 2000). Preferential orientations have been observed in CM and CV chondrites with different degrees of foliation intensity (Rubin, 2012; Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015). However, impact events are not the only processes able to create preferential orientation of particles; lithostatic compaction may also produce flattened chondrules and CAIs and crystallographic orientation of phyllosilicates and carbonates (Fujimura et al., 1983; Cain et al., 1986; Zolensky et al., 1997; Lee and Ellen, 2008; Lindgren et al., 2015). This latter process was likely involved in the establishment of the CM and CV petrofabrics as attested by (i) the occurrence of preferential orientation in poorly altered CM chondrites without fractures and carbonate veins (Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015) and (ii) the lack of evidence for strong shock characteristics in some meteorites (Scott et al., 1992). In addition, CM chondrites were probably highly porous prior their deformation (i.e., 30–50%, Hanna et al., 2015) and thereby the absorption and dissipation of impact energy from the collapse of the pore space (Suttle et al., 2017). This inconsistency between a low shock-stage and evidence of compaction in CM chondrites (Lindgren et al., 2015) highlights that the relationship between aqueous alteration and stress deformation remains poorly understood.

Most of the CM chondrites are breccias and exhibit clasts with various degrees of aqueous alteration (Rubin and Wasson, 1986; Metzler et al., 1992; Lindgren et al., 2013; Bischoff et al., 2017). These clasts provide important constraints on the post-accretionary alteration history and collisional activity of the CM chondrites (Lindgren et al., 2013). A recent report of the carbonaceous chondrite Boriskino, a CM2 chondrite that fell in Russia in 1930, describes the presence of centimetric clasts with contains clasts with a variety of lithologies (Verdier-Paoletti et al., 2017b), suggesting that this chondrite may provide a good opportunity to better understand the link between aqueous alteration and the deformation history of the CM chondrites that is not well investigated yet. The present study therefore aims to (i) understand the preaccretionary alteration history of CM chondrites by characterizing clasts in CM2 Boriskino that exhibit different degrees of alteration, (ii) retrace the isotopic evolution of the fluid from the O & C-isotopic composition of Ca-carbonates, and (iii) identify the mechanisms that induced preferential orientation and aqueous alteration in CM chondrites. From a survey of two Boriskino polished sections, we adopt a multi-pronged approach composed of petrographic observations,

preferential orientation measurements on chondritic particles, mineralogical identifications, and O and C-isotopic measurements on Ca-carbonates. We focus our attention on bulk Boriskino samples by performing X-ray computed tomography to map flattening chondrules and measure their preferential orientation.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. SEM imaging, characterizations and petrofabric analyses

Petrographic observations of two polished sections of the Boriskino CM chondrites (#3788-3 and #3788-4) from the Muséum National d'Histoire Naturelle of Paris (MNHN) were made at the Centre de Recherches Pétrographique et Géochimiques (CRPG) using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-6510 equipped with an energy dispersive X-ray detector (Bruker-AXS XFlash, silicon drift detector (SDD)). The SEM observations were performed with a beam current of 3 nA at 15 kV. The entire two polished sections were mapped to produce the Back-Scattered Electron (BSE) mosaics. The modal abundance of phases for each lithology was determined from the BSE mosaics using JMicroVision software.

Using the BSE mosaics of the two polished sections, the petrofabric characteristics of each clast were determined following the method of Rubin (2012). In order to compare the median orientation of the petrofabrics within each polished section (i.e., #3788-4), we measured the tilt angle between an arbitrary reference (i.e., the horizontal = 0°) and the primary axis length of each particle (i.e., chondrule, TCI clump and olivine grain). The tilt angles were measured using Adobe Illustrator. We then estimated the standard deviation ( $c$ ) of the petrofabric(s), the high maximum frequency ( $a$ ) and the mean value of the Gaussian curve ( $b$ ) for each clast using a Gaussian fit on the data set ( $y = a \times e^{-(\frac{x-b}{c})^2}$ ).

### 2.2. Raman spectroscopy

Raman spectra were collected using a LabRAM HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) equipped with a 600 g mm<sup>-1</sup> grating and an Edge filter. The confocal hole aperture and slit aperture were 500 μm and 100 μm, respectively. The excitation beam was produced by a 457.94 nm blue laser at a power of ~20 mW, focused on the sample using a ×100 LWD IR objective (Olympus). The number of accumulations and the acquisition time were 2 × 5 s. The signal-to-noise ratio (S/N) was less than 1% of the signal. Calcite and aragonite were identified on the basis of their minor Raman bands; calcite has specific bands at 282 and 713 cm<sup>-1</sup> while aragonite has bands at 207 and 704 cm<sup>-1</sup> (White, 2009).

### 2.3. Carbon and oxygen isotopes

The two polished sections were initially coated with carbon to measure oxygen isotopes. Oxygen isotopic compositions of Ca-carbonates were measured using a CAMECA

ims 1280 HR2 at CRPG (Nancy, France). <sup>16</sup>O<sup>-</sup>, <sup>17</sup>O<sup>-</sup>, and <sup>18</sup>O<sup>-</sup> ions produced by a Cs<sup>+</sup> primary ion beam (~15 μm spot size, 5 nA) were collected in multi-collection mode using three Faraday cups. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. In order to remove <sup>16</sup>OH<sup>-</sup> interference on the <sup>17</sup>O<sup>-</sup> peak and achieve maximum flatness on the top of the <sup>16</sup>O<sup>-</sup> and <sup>18</sup>O<sup>-</sup> peaks, the entrance and exit slits of the central Faraday cup (80 and 173 μm, respectively) were adjusted to obtain a Mass Resolving Power (MRP = M/ΔM) of ~7000 for <sup>17</sup>O<sup>-</sup> on the central Faraday cup. <sup>16</sup>O<sup>-</sup> and <sup>18</sup>O<sup>-</sup> were measured on L'2 and H1 (slit 1, MRP ~ 2500). Acquisition times were set so as to obtain counting statistics on the order of ±0.2‰ (1σ) for δ<sup>18</sup>O and δ<sup>17</sup>O. We analysed three terrestrial standards: (i) quartz from Brazil (δ<sup>18</sup>O = 9.6‰, <sup>16</sup>O = 1.8 × 10<sup>9</sup> Cps), (ii) forsterite from San Carlos (δ<sup>18</sup>O = 5.5‰, <sup>16</sup>O = 1.7 × 10<sup>9</sup> Cps) to obtain Terrestrial Fractionation Line (TFL), and (iii) calcite from Mexico (55.6 wt% of CaO and 0.03 wt% of MgO, δ<sup>18</sup>O = 23.6‰ and <sup>16</sup>O = 2.3 × 10<sup>9</sup> Cps, with a reproducibility 0.3‰,  $n = 26$ ) to determine Instrumental Mass Fractionation (IMF). <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotope ratios were normalized using the Standard Mean Ocean Water (SMOW). IMF for both calcite and aragonite was determined from the same Mexico calcite standard because carbonate identification by Raman spectroscopy was performed after isotopic measurements. The matrix effect (i.e., the instrumental bias) caused by (i) the variable Fe, Mg and Mn content in Ca-carbonate and (ii) the changing mineralogy between aragonite and calcite affects the data reported here, but is considered to be negligible due to the low Fe, Mg and Mn content in Boriskino's Ca-carbonate (i.e., <1 wt%, Verdier-Paoletti et al., 2017b) and the slightly <sup>18</sup>O-enrichment of aragonite compared to calcite (i.e., ~1‰, Lécuyer et al., 2012), respectively. Because IMF values of standards have been observed to derived linearly over the time, we calculated the IMF value for each sample analysis by interpolated its value during time (i.e., number of measurements). Typical measurement errors (2σ), which took into account the errors in each measurement as well as the external reproducibility of the standard, were estimated to be ~0.7‰ for δ<sup>18</sup>O, ~0.6‰ for δ<sup>17</sup>O, and ~0.8‰ for Δ<sup>17</sup>O (where Δ<sup>17</sup>O represents the deviation from the TFL: Δ<sup>17</sup>O = δ<sup>17</sup>O - 0.52 × δ<sup>18</sup>O).

In order to avoid carbon contamination inherited from previous carbon coatings (i.e., after the SEM and O-isotopes), sample surfaces were polished with liquid cerium oxide and ultrasonically cleaned in ethanol for 5 min (Hanon et al., 1998). The samples were then coated with gold (~50 nm) in preparation for carbon isotope analysis using a CAMECA ims 1280 HR2 ion microprobe at CRPG-CNRS (Nancy, France). A Cs<sup>+</sup> primary Gaussian beam of 5 nA was focused to produce a spot size of ~20 μm. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. The microprobe was specifically tuned to obtain a MRP of ~5000 so that the <sup>12</sup>CH<sup>-</sup> contribution to <sup>13</sup>C could be eliminated. The settings of the entrance and multicollector slits (slit 2, Rollion-Bard et al., 2007) and the field aperture were 70 μm, 240 μm and 3000 μm, respectively. Carbon isotopes were measured in multi-collection mode using two off-axis faraday cups, C and

H1, with  $10^{11} \Omega$  resistors for  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively. Before each measurement, a presputtering step of 120 s with a raster of  $20 \times 20 \mu\text{m}$  was applied in order to remove any remaining traces of the carbon coating. The acquisition time was 5 s long and repeated over 40 cycles and the typical internal error for each measurement was  $\approx 0.8\%$  ( $2\sigma$ ) on  $\delta^{13}\text{C}$ . A terrestrial calcite from New Caledonia's carbonatite (55 wt% of CaO and 0.4 wt% of MgO,  $\delta^{13}\text{C} = -5.39\%$ ,  $^{12}\text{C} = 1.4 \times 10^7$  Cps, Rollion-Bard et al., 2007, with a reproducibility of 0.2 ( $n = 15$ ) and 0.6‰ ( $n = 8$ ) for sessions 1 and 2, respectively) was used as a standard to correct for Instrumental Mass Fractionation (IMF) for both calcite and aragonite. As for O-isotopes, matrix effect on C-isotopes affected by the chemical composition and the changing mineralogy between samples and standard (i.e., aragonite is  $^{13}\text{C}$ -enriched by  $\approx 2\%$ , Lécuyer et al., 2012) is considered to be negligible regarding the range of  $\delta^{13}\text{C}$  values discuss in the further C-isotopic model (i.e., 20–90‰). Isotopes ratios were normalized to Pee Dee Belemnite (PDB). Typical measurement errors ( $2\sigma$ ), which took into account the errors in each measurement as well as the external reproducibility of the standard, were estimated to be  $\approx 0.8\%$  for  $\delta^{13}\text{C}$ .

#### 2.4. X-ray computed tomography (XCT)

A bulk sample of Boriskino with a mass of 328 mg was subjected to X-ray computed tomography (XCT) imaging to provide a full 3D dataset of the sample (Fig. 1a). The CT imaging was made on the AST-RX platform of the Muséum National d'Histoire Naturelle of Paris (MNHN) using a GE Sensing and Inspection Technologies Phoenix|x-ray v|tome|x L240-180 CT scanner. We used the microfocus RX source at 240 kV/320 W, detector  $400 \times 400$  mm, with a matrix of 2024 pixels (pixel size:  $200 \times 200$  microns). The settings parameters were as follows: voltage = 80 kV; current = 230  $\mu\text{A}$ ; exposure: 500 ms; and isotropic voxel size = 8  $\mu\text{m}$ . Data were reconstructed using datos|x reconstruction software (Phoenix|x-ray, release 2.0), then

exported into a 16-bit TIFF image stack of 1740 virtual slices in transverse view.

In the full 3D data set of the sample, the grey level of each slice corresponds to the X-ray attenuation, which is related to density and the atomic number of the material. The darkest pixels represent the least attenuating material or the lowest density (e.g., matrix and chondrules) while the brightest pixels represent the most attenuating material or the highest density (e.g., metal and sulphide grains). Thus, based on the grey level of each image, we observed 61 elliptic dark-toned objects that we interpret as type I chondrules (Fig. 1b). We painted all voxels into these chondrules on each step of 5 slices for the biggest objects and on each slice for the smallest object with the Avizo™ software. Each chondrule was then modeled in 3D volume by interpolation of the painted voxels. Next, an ellipsoid was fitted to each chondrule by merit function using Blob3D software package (Ketcham, 2005a, 2005b). The orientation, axial length, aspect ratio and location of each ellipsoid were measured (Table 2). Plunges, trends and eigenvectors ( $v_1$ ,  $v_2$  and  $v_3$ ) of the raw data were calculated and plotted on a stereogram with Stereonet software from the direction cosines given by the Blob3D results. The eigenvalues ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  and  $\lambda_3$ ) were also determined in order to estimate whether the orientation of the ellipsoids were non-random and defined a petrofabric, according to the method of (Woodcock and Naylor, 1983). In this method, two parameters must be determined: (i) the shape parameter ( $K$ ), which ranges from  $K = 0$  (girdle distribution) to  $K > 1$  (cluster distribution); and (ii) the strength parameter ( $C$ ), which ranges from  $C \approx 0$  (weak petrofabric) to  $C > 4$  (strong petrofabric).

### 3. RESULTS

#### 3.1. Petrography of Boriskino

The two polished sections of Boriskino are composed of millimeter-sized clasts in direct contact with each other, which can be distinguished by their petrography (Fig. 2).

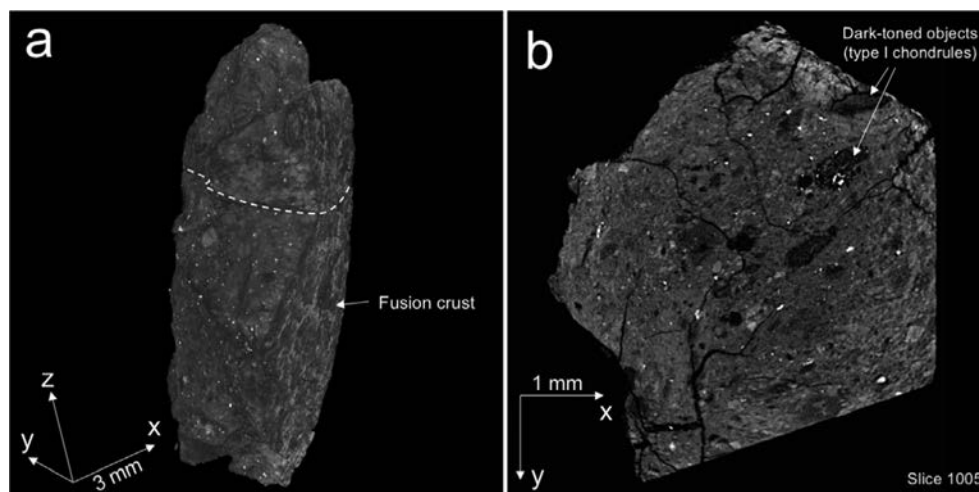


Fig. 1. (a) Full 3D volume rendering of the bulk sample of Boriskino using X-ray computed tomography (XCT). The dashed line represents the location of (b). (b) XCT slice #1005 from the full volume. The elliptical dark-toned objects are interpreted as type I chondrules.



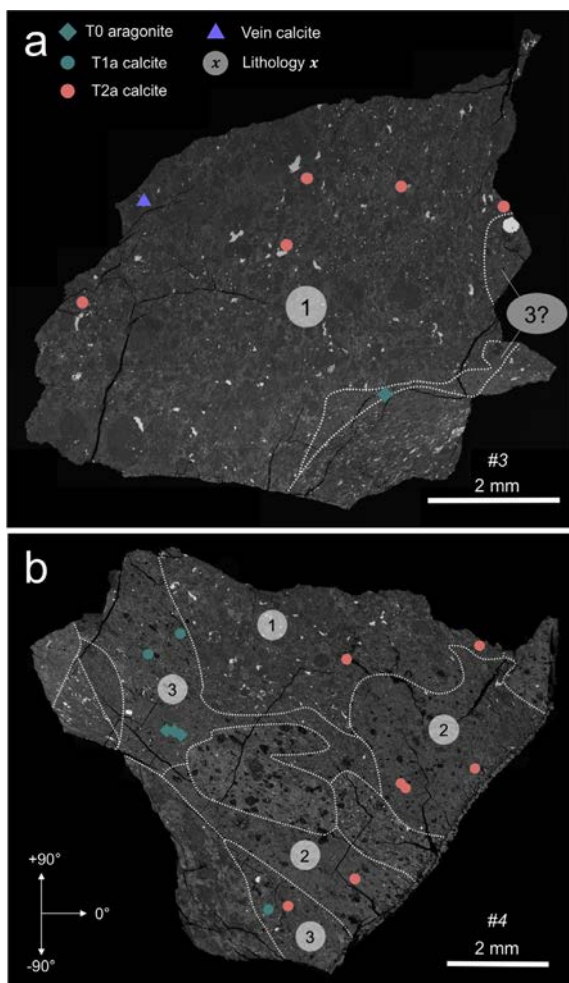


Fig. 2. Back-scattered electron (BSE) mosaics of the two polished sections of the CM2 Boriskino (sections #3 & #4). (a) BSE mosaic of Boriskino section #3 in which the different lithologies are marked (numbered white circles) and delimited (dashed lines). Analyzed Type 1a aragonites are represented by green diamonds, Type 1a calcites by green points, Type 2a calcites by red circles and calcite veins by purple triangle. (b) BSE mosaic of Boriskino section #4 in which Ca-carbonate grains and different lithologies are indicated and outlined. The arbitrary orientation of two sections used for petrofabric determination is represented by the axis at the bottom left of the figure (the horizontal =  $0^\circ$ ). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Among these clasts, we defined three lithologies (labeled 1–3) characterized by varying contents of (i) matrix, (ii) metallic iron, (iii) sulfide, and (iv) different petrographic types of Ca-carbonates (Fig. 3, Table 1).

Lithology 1 is present in both sections of Boriskino and represents 88% and 24% of the sample's surface of section #3 and #4, respectively (Fig. 2a). This lithology is characterized by a moderate proportion of matrix and chondrules ( $\approx 60.15$  vol.% and  $\approx 30$  vol.%, respectively), a high proportion of Fe-Ni sulphide grains ( $\approx 8.6$  vol.%) and a low abundance of Ca-carbonates ( $\approx 1.2$  vol.%) and metallic Fe-Ni ( $\approx 0.05$  vol.%) (Table 1; Fig. 3a). Lithology 2 is only present

in section #4 and corresponds to 26% of the sample's surface, where it is found in two separated clasts. This lithology shows comparable proportions of matrix, chondrules and Ca-carbonate relative to lithology 1 ( $\approx 62.3$  vol.%,  $\approx 34.7$  vol.% and  $\approx 1.4$  vol.%, respectively) but a lower proportion of Fe-Ni sulphide (1.6 vol.%) and a lack of Fe-Ni metal (Table 1; Fig. 3b). Lithology 3 is present in section #4 and represents 22% of the sample's surface, and possibly in section #3 although it is difficult to assess properly due to its low surface area (i.e., 5%, Fig. 2). This lithology differs from the others in that it is characterized by a high abundance of matrix and Ca-carbonate ( $\approx 68$  vol.% and  $\approx 2.4$  vol.%, respectively). It has a similar proportion of chondrules to lithology 1 ( $\approx 23.9$  vol.%), a moderate proportion of Fe-Ni sulphide (5.2 vol.%) and a high proportion of Fe-Ni metal ( $\approx 0.5$  vol.%) (Table 1; Fig. 3c).

### 3.2. Ca-carbonate grains

Twenty Ca-carbonate grains were observed in the three different lithologies of Boriskino (Fig. 2). They mainly occur as calcite in all three lithologies ( $n = 16$ , Table 3), but a few grains of aragonite were also identified in lithology 3 ( $n = 4$ , Table 3) (Figs. 2 and 4). Based on the mineralogical classification of CM carbonates (Tyra et al., 2007, 2012; Lee et al., 2014; Vacher et al., 2017), they can be classified into two types: (i) Type 1a grains, which are surrounded by a serpentine/tochilinite rim, and (ii) Type 2a grains, which have replaced primary minerals with inclusions of Fe-Ni sulphide inclusions.

#### 3.2.1. Type 1a Ca-carbonates (represented in figures as green circles for calcite and diamonds for aragonite)

Type 1a Ca-carbonates (hereafter T1a) are scattered throughout the matrix of lithology 3 (Fig. 2a & b). They mostly occur in the form of subhedral or anhedral single or polycrystalline grains with typical sizes in the range from a few tens to hundreds of micrometers. They are systematically partially or totally surrounded by a serpentine/tochilinite rim with an average thickness of a few micrometers (Fig. 4a & b). These rims show irregular boundaries at the contacts with the host-grains. The proportions of T1a calcite and aragonite grains are similar, with a fraction of  $\approx 43\%$  of calcite ( $n = 3$ ) and  $\approx 57\%$  of aragonite ( $n = 4$ ). T1a Ca-carbonates have  $\delta^{18}\text{O}$  values ranging from 29.8 to 36.8‰ (mean of 33.9‰,  $\sigma = 2.4\%$ ),  $\delta^{17}\text{O}$  values from 15.2 to 18.3‰ (mean of 16.7‰,  $\sigma = 1\%$ ) and variable  $\Delta^{17}\text{O}$  values, ranging from  $-1.8$  to  $-0.4\%$  (mean of  $-1\%$ ,  $\sigma = 0.4\%$ ) (Fig. 5, Table 3). Significant variation in C isotopes is also observed, with  $\delta^{13}\text{C}$  values between 18.3 and 91.8‰ (mean of 55.8‰,  $\sigma = 25.7\%$ ).

#### 3.2.2. Type 2a calcites (red circles in figures)

The Type 2a calcites (hereafter T2a) were all found in lithologies 1 and 2, with the exception of grain CC16, which was in lithology 3 (Fig. 2, Table 3). They occur as polycrystalline grains of hundreds of micrometers in size containing Fe-Ni sulphide inclusions of a few tens of micrometers in size (Fig. 4c). According to their location and morphology, T2a calcites can be divided into two groups: (i) polycrys-

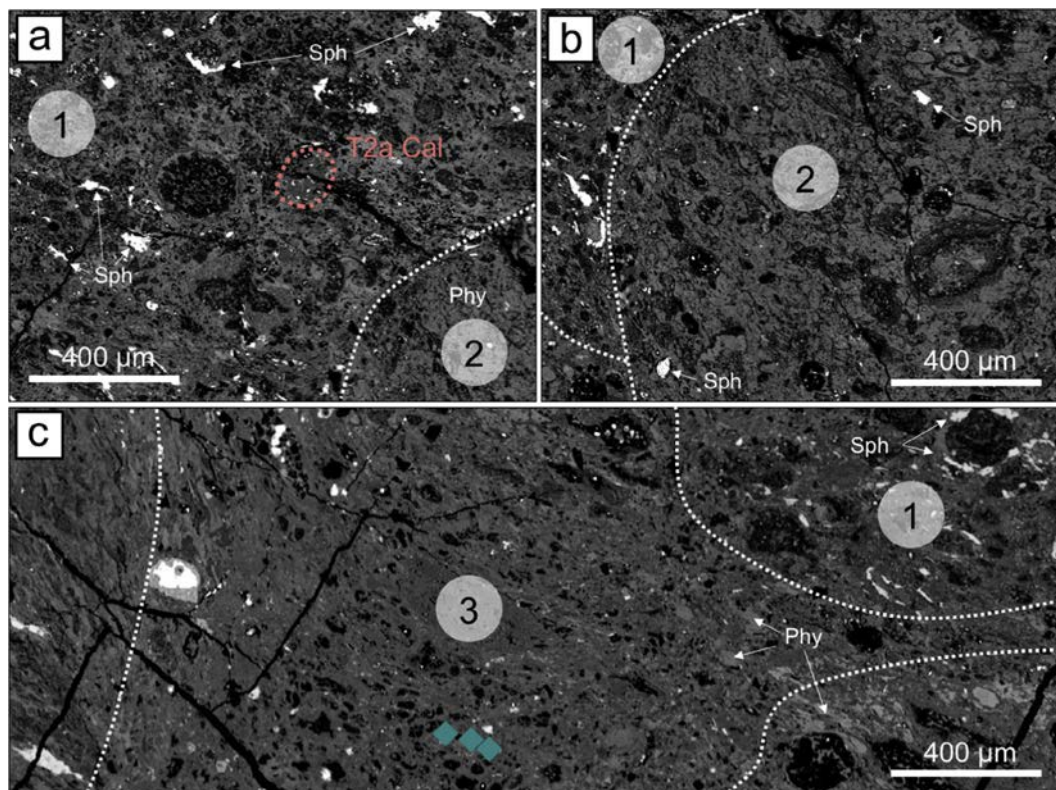


Fig. 3. BSE mosaics of delimited regions of the three lithologies in section #4. (a) BSE mosaic of lithology 1 (number in white circle) in contact with lithology 2 (delimited by the dashed line). The Type 2a calcite grain is outlined with a red dashed line. Sph: sulphide, Phy: phyllosilicate. (b) BSE mosaic of lithology 2 in contact with lithology 1. (c) BSE mosaic of a specific region of lithology 3 in contact with lithology 1 and other lithologies. The Type 1a aragonite grains are represented by green diamonds. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Modal abundance of mixture of phases and components (in vol.%) determined by point counting and petrographic observations of section #4 of Boriskino.

Lithologies	L1 ( $n = 510$ )	L2 ( $n = 501$ )	L3 ( $n = 251$ )
Surface counting ( $\text{mm}^2$ )	6	4	2
Matrix (vol.%)	60.15	62.3	68
Chondrule (vol.%)	30	34.7	23.9
Sulphide (vol.%)	8.6	1.6	5.2
Ca-carbonate (vol.%)	1.2	1.4	2.4
Metallic Fe-Ni (vol.%)	~0.05	Not detected	~0.5
Chondrule mesostasis	Phyllosilicate	Phyllosilicate	Phyllosilicate
Mafic silicate into chondrule	Partially altered	Partially altered	Unaltered
Type of Ca-carbonate	T2a and veins	T2a	T1a

talline aggregates located in the matrix, exhibiting phyllosilicate and a high proportion of Fe-Ni sulphide (Fig. 4c); and (ii) polycrystalline grains that occur in association with phyllosilicates, olivine grains and Fe-Ni sulphide inclusions (Fig. 7a & b) inside flattened chondrules surrounded by a fine-grained rim (hereafter FGR) (Fig. 7a & b). T2a calcites show  $\delta^{18}\text{O}$  values between 17.2 and 22.5‰ (mean of 19‰,  $\sigma = 1.4\%$ ),  $\delta^{17}\text{O}$  values between 6.2 and 8.8‰ (mean of 7.4‰,  $\sigma = 0.8\%$ ) and heterogeneous  $\Delta^{17}\text{O}$  values, ranging from -3.5 to -0.6‰ (mean of -2.5‰,  $\sigma = 0.8\%$ ) (Fig. 5, Table 3). T2a calcites have variable C-isotopic composi-

tions with  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from 30 to 70.7‰ (mean of 50.1‰,  $\sigma = 12.4\%$ ) (Fig. 6, Table 3).

### 3.2.3. Veins of calcite (blue triangles in figures)

Calcite veins were only identified in lithology 1 (in the #3, Fig. 2a) where they occur as polycrystalline grains of hundreds of micrometers in length and tens of micrometers in width (Fig. 4d). These veins are in direct contact with the matrix, are free of phyllosilicate, and can contain micrometer-sized Fe-Ni sulphide inclusions. Due to their irregular form and their low thickness, only one successful



Table 2  
Bulk best-fit ellipsoid measurements of dark-toned objects (interpreted as type I chondrules) in the CM Boriskino.

	Mean	StDev ( <i>n</i> = 61)	Min	Max
Primary axis length (μm)	249	109	82	531
Secondary axis length (μm)	187	79	71	447
Tertiary axis length (μm)	132	48	61	300
Volume (mm <sup>3</sup> )	0.03	0.04	0.002	0.2
Aspect ratio <sup>a</sup>	1.87	0.46	1.11	3.34
Elongation <sup>b</sup>	1.34	0.26	1.01	2.07
Flatness <sup>c</sup>	1.4	0.29	1.06	2.46

<sup>a</sup> Primary axis length/tertiary axis length.

<sup>b</sup> Primary axis length/secondary axis length.

<sup>c</sup> Secondary axis length/tertiary axis length.

O-isotopic measurement was carried out, revealing a  $\delta^{18}\text{O}$  value of 16.9‰ ( $2\sigma = 0.6\text{‰}$ ), a  $\delta^{17}\text{O}$  value of 6.7‰ ( $2\sigma = 0.5\text{‰}$ ) and a  $\Delta^{17}\text{O}$  value of  $-2\text{‰}$  ( $2\sigma = 0.7\text{‰}$ ) (Fig. 5, Table 3). Unfortunately, no C-isotopic composition was successfully measured due to the narrow width of the veins.

### 3.3. Petrofabric analyses and aspect ratio of type I chondrules

#### 3.3.1. Polished sections

Lithology 1 in section #3 contains several sets of ~200–300 μm fractures and ~100–200 μm veins of calcite orien-

tated in planes near the petrofabric plane (i.e., within 30° of the median azimuth), but also randomly oriented (Fig. 8a). Lithologies 1 and 3 in section #3 define a strong petrofabric with 46% and 41%, respectively, of the particle long-axes within 10° of the median azimuth (Fig. 8a & d). In contrast, lithologies 1 and 2 in section #4 express a weak petrofabric with 26% and 21%, respectively, of the particle long-axes within 10° of the median azimuth (Fig. 8b & c).

#### 3.3.2. Bulk Boriskino

The orientation of the primary (R1) and tertiary (R3) axis lengths of 61 elliptic type I chondrules were plotted on stereonet in order to determine their degree of preferred alignment (Fig. 9a & b). According to the method of Woodcock and Naylor (1983), the primary ellipsoid axis orientations of type I chondrules have a girdle distribution, with a shape parameter (*K*) of 0.6 and a moderately weak foliation fabric strength, with a strength parameter (*C*) of 1.3 (Fig. 9a). The R3 ellipsoid axis orientations of type I chondrules have a cluster distribution, with a shape parameter (*K*) of 1.9 and a moderately weak foliation fabric strength, with a strength parameter (*C*) of 1.3 (Fig. 9b). Both sample distributions are non-random at the 99% confidence level ( $S_1/S_3 = 3.77$  and  $S_1/S_3 = 3.61$  for R1 and R3, respectively; Woodcock and Naylor, 1983). The diameters and volumes of best-fit chondrule ellipsoids are variable and range from ~82 to 531 μm (primary axis length) and

Table 3  
Mineralogies, petrographic types, and oxygen and carbon isotopic compositions of Boriskino Ca-carbonates.

#	Type	Polymorph	Lith.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$2\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$2\sigma$
CC10	1a	Aragonite	(3)?	36.8	0.8	18.3	0.5	-0.8	0.8	18.3	0.6
CC4	1a	Aragonite	(3)	36.3	0.7	17.8	0.5	-1.1	0.7	91.8	0.8
CC6	1a	Aragonite	(3)	33.4	1.2	16.4	0.7	-1.0	1.1	-	-
CC5	1a	Aragonite	(3)	31.9	0.6	15.6	0.6	-0.9	0.7	61.9	1.4
CC15-1	1a	Calcite	(3)	35.4	0.7	16.6	0.6	-1.8	0.8	25.6	1.5
CC15-2	1a	Calcite	(3)	29.8	0.7	15.2	0.5	-0.4	0.7	59.6	0.5
CC3	1a	Calcite	(3)	33	0.7	16.6	0.6	-0.6	0.8	61.9	1.2
CC7-1	1a	Calcite	(3)	34.7	0.7	16.7	0.6	-1.3	0.7	71.6	0.9
CC7-2	1a	Calcite	(3)	-	-	-	-	-	-	67.2	0.9
<b>Mean</b>				<b>33.9</b>		<b>16.7</b>		<b>-1.0</b>		<b>55.8</b>	
<i>StDev</i>				2.4		1		0.4		25.7	
CC6-3	2a	Calcite	(1)	22.5	0.7	8.2	0.6	-3.5	0.8	56.8	0.9
CC6-2	2a	Calcite	(1)	-	-	-	-	-	-	68.9	0.6
CC6-1	2a	Calcite	(1)	-	-	-	-	-	-	70.7	1.3
CC11	2a	Calcite	(2)	20.1	0.5	8.8	0.6	-1.7	0.7	59	0.4
CC7	2a	Calcite	(1)	20	0.6	7.3	0.5	-3.1	0.7	43.4	0.5
CC9	2a	Calcite	(1)	19.3	0.7	7.6	0.6	-2.4	0.8	30	1.7
CC12	2a	Calcite	(2)	19.2	0.7	6.8	0.7	-3.2	0.8	-	-
CC5	2a	Calcite	(1)	19.2	0.6	7.4	0.5	-2.6	0.7	41.2	0.6
CC3	2a	Calcite	(1)	19.1	0.6	6.7	0.5	-3.3	0.7	38.2	0.6
CC10	2a	Calcite	(2)	18.6	0.7	7.2	0.6	-2.4	0.8	-	-
CC1	2a	Calcite	(1)	18.5	0.6	6.2	0.5	-3.4	0.7	48.5	0.5
CC14	2a	Calcite	(2)	18.2	0.6	7.2	0.6	-2.2	0.7	49.2	0.6
CC8-2	2a	Calcite	(1)	17.6	0.5	8.6	0.5	-0.6	0.7	-	-
CC8-1	2a	Calcite	(1)	17.2	0.8	7.1	0.7	-1.8	0.9	55.4	0.5
CC16	2a	Calcite	(3)	17.5	0.6	6.6	0.6	-2.5	0.7	40.4	0.5
<b>Mean</b>				<b>19.0</b>		<b>7.4</b>		<b>-2.5</b>		<b>50.1</b>	
<i>StDev</i>				1.4		0.8		0.8		12.4	
CC2	Vein	Calcite	(1)	16.9	0.6	6.7	0.5	-2.0	0.7	-	-

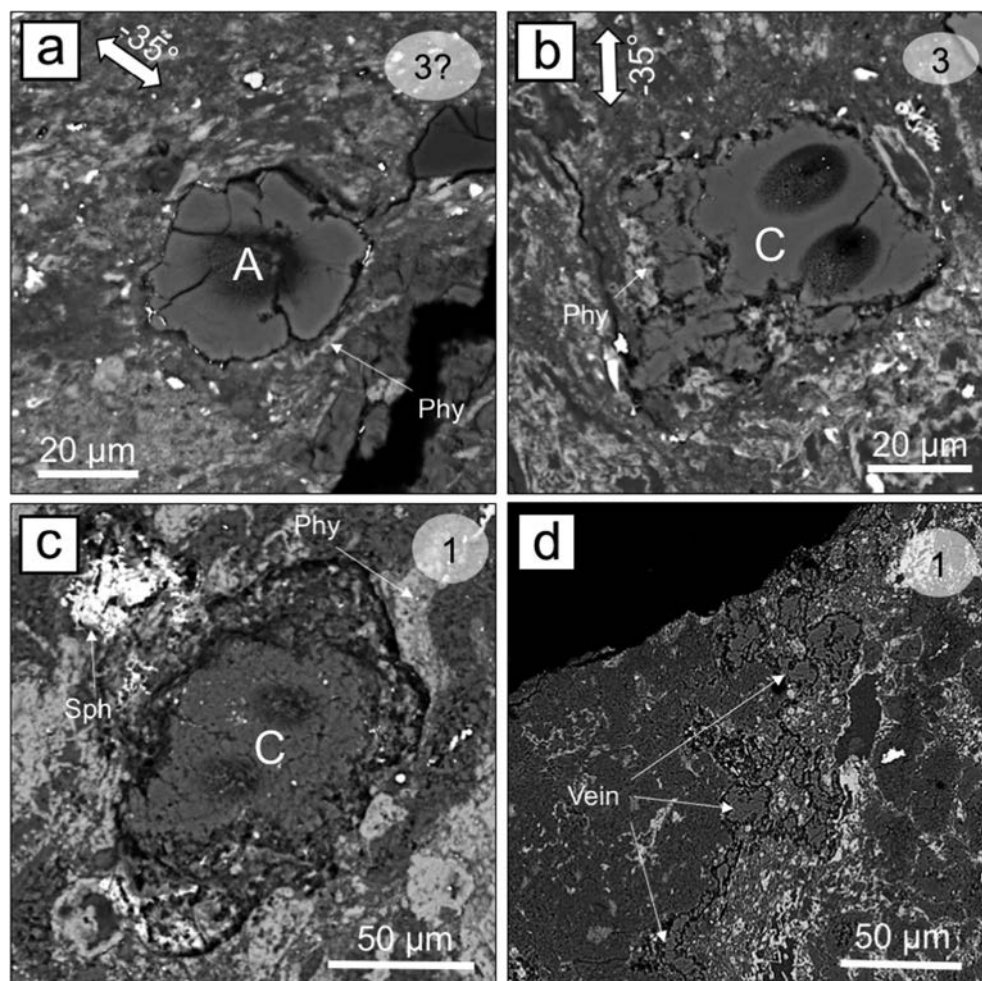


Fig. 4. (a) BSE image of Type 1a aragonite (A) surrounded by a fine rim of phyllosilicate (Phy) in lithology 3 (white circle, #4). (b) BSE image of Type 1a calcite (C) surrounded by a fine rim of phyllosilicate in lithology 3 (#4). (c) BSE image of polycrystalline aggregates of Type 2 calcite (C), exhibiting phyllosilicate (Phy) and sulphide (Sph), located in the matrix of lithology 1 (#3). (d) BSE image of a calcite vein, hundreds of micrometers in length and ten of micrometers in width, in lithology 1 (#3). The large white arrows indicate the mean orientations of the petrofabrics of the three lithologies in section #4 as determined in Fig. 7b, c and d. The holes on the figure a–c show positions of ion probe spots.

from 2 to 213  $\mu\text{m}^2$ , respectively (Table 2). Their aspect ratios are also heterogeneous, ranging from 1.11 to 3.34 (mean value of 1.87,  $\sigma = 0.46$ , Table 2).

#### 4. DISCUSSION

##### 4.1. Oxygen isotopes and sequence of Ca-carbonate precipitation

Boriskino contains two petrographic types of Ca-carbonate depending on the lithology considered: T1a Ca-carbonates (calcite and aragonite) and T2a calcites. T1a Ca-carbonates are  $^{16}\text{O}$ -poor (mean  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  values of 33.9‰ and 16.7‰, respectively) with a mean occur as small subhedral grains dispersed throughout the matrix of lithology 3 (Fig. 5, Table 2). In contrast, the T2a grains and calcite veins in lithologies 1 and 2 exhibit  $^{16}\text{O}$ -rich compositions compared to T1a grains (mean  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  val-

ues of 19‰ and 7.4‰ respectively, Fig. 5, Table 2). Some of the T2a calcites were observed in association with olivine grains and phyllosilicates located within chondrules that are surrounded by FGRs (Fig. 7a & b). Based on these petrographic and isotopic features, it thus appears that Boriskino's Ca-carbonates define two distinct populations: a first population, made up of T1a calcite and aragonite, with mean  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\Delta^{17}\text{O}$  values of 33.9‰ ( $\sigma = 2.4‰$ ) and  $-1‰$  ( $\sigma = 0.4‰$ ) respectively; and a second population, composed of T2a calcite and calcite veins, with  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\Delta^{17}\text{O}$  values of 18.9‰ ( $\sigma = 1.5‰$ ) and  $-2.5‰$  ( $\sigma = 0.8‰$ ) respectively (Fig. 5b). Taken together, the O-isotopic compositions of Boriskino's Ca-carbonates define a trend with  $\delta^{17}\text{O} = 0.62 (\pm 0.05) \times \delta^{18}\text{O} - 4.3 (\pm 1.3)$  ( $2\sigma$ ,  $R^2 = 0.97$ ; MSWD = 11.6; Fig. 5a) that does not fall on the mass-dependent fractionation line (TFL; Fig. 5a). This trend is closed, within errors, from those reported in previous studies in different CM chondrites with:

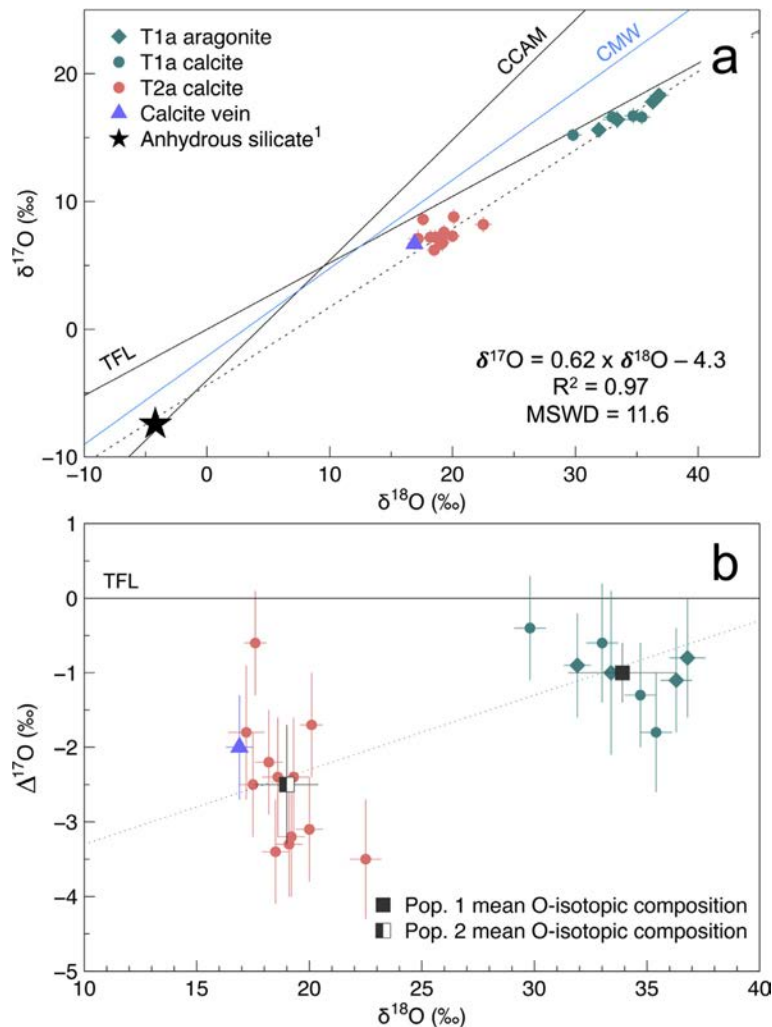


Fig. 5. (a) Oxygen three-isotope plot for Type 1a aragonite (green diamonds), Type 1a calcite (green circles), Type 2a calcite (red circles) and the calcite vein (purple triangle) from this study (errors are given in  $2\sigma$ ). The dashed line represents the linear regression of our dataset ( $\delta^{17}\text{O} = 0.62 (\pm 0.05, 2\sigma) \times \delta^{18}\text{O} - 4.3 (\pm 1.3, 2\sigma)$ ). The black star denotes the mean O-isotopic composition of CM anhydrous silicates (Anhydrous silicate<sup>1</sup>: Clayton and Mayeda, 1984). (b)  $\Delta^{17}\text{O}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  plot of the populations 1 (green points) and 2 (red and purple points) of Ca-carbonates.  $\Delta^{17}\text{O}$  represents the deviation from the TFL:  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ . The O-isotopic compositions of the two populations are represented by the grey square (population 1) and the white and grey square (population 2). TFL: Terrestrial Fractionation Line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ . CMW: CM Water line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.69 \times \delta^{18}\text{O} - 2.12$  (Verdier-Paoletti et al., 2017a). CCAM: Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral line,  $\delta^{17}\text{O} = 0.94 \times \delta^{18}\text{O} - 4.2$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

- (i)  $\delta^{17}\text{O} = 0.62 (\pm 0.09) \times \delta^{18}\text{O} - 4.1 (\pm 2.8)$  ( $2\sigma$ ,  $R^2 = 0.95$ , MSWD = 0.26, Tyra et al., 2012)
- (ii)  $\delta^{17}\text{O} = 0.62 (\pm 0.04) \times \delta^{18}\text{O} - 4.08 (\pm 1.1)$  ( $2\sigma$ ,  $R^2 = 0.99$ , MSWD = 1.7, Benedix et al., 2003)
- (iii)  $\delta^{17}\text{O} = 0.66 (\pm 0.05) \times \delta^{18}\text{O} - 4.7 (\pm 1.5)$  ( $2\sigma$ ,  $R^2 = 0.87$ , MSWD = 3.3, Verdier-Paoletti et al., 2017a)
- (iv)  $\delta^{17}\text{O} = 0.65 (\pm 0.03) \times \delta^{18}\text{O} - 5.4 (\pm 1.2)$  ( $2\sigma$ , Horstmann et al., 2014).
- (v)  $\delta^{17}\text{O} = 0.70 (\pm 0.03) \times \delta^{18}\text{O} - 5.65 (\pm 1.25)$  ( $2\sigma$ , Lindgren et al., 2017)

The trend with a slope of  $0.62 \pm 0.05$  defined by the Boriskino carbonates (and other CMs) cannot result from precipitation of the carbonates from a common fluid (i.e., with

identical  $\Delta^{17}\text{O}$  values) along a temperature gradient, as this would have produced a slope of 0.52 (Fig. 10). Instead, it implies that the main process controlling the O-isotopic compositions of Ca-carbonates relies on variable degrees of isotopic exchanges between a  $^{16}\text{O}$ -poor fluid (i.e., a CM primordial water with  $\delta^{18}\text{O} = 55 \pm 13\text{‰}$  and  $\delta^{17}\text{O} = 35 \pm 9\text{‰}$ ; Fujiya, 2018) and  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates (Clayton and Mayeda, 1999). In addition, the trend defined by the Boriskino Ca-Carbonates is, within error, parallel to the CM Water line (i.e., 0.69, Verdier-Paoletti et al., 2017a), and thus supports a mean carbonate precipitation temperature of  $\approx 110^\circ\text{C}$ . However, this isotopic exchange model does not exclude the possibility that small temperature variations could have occurred during the course of alteration,

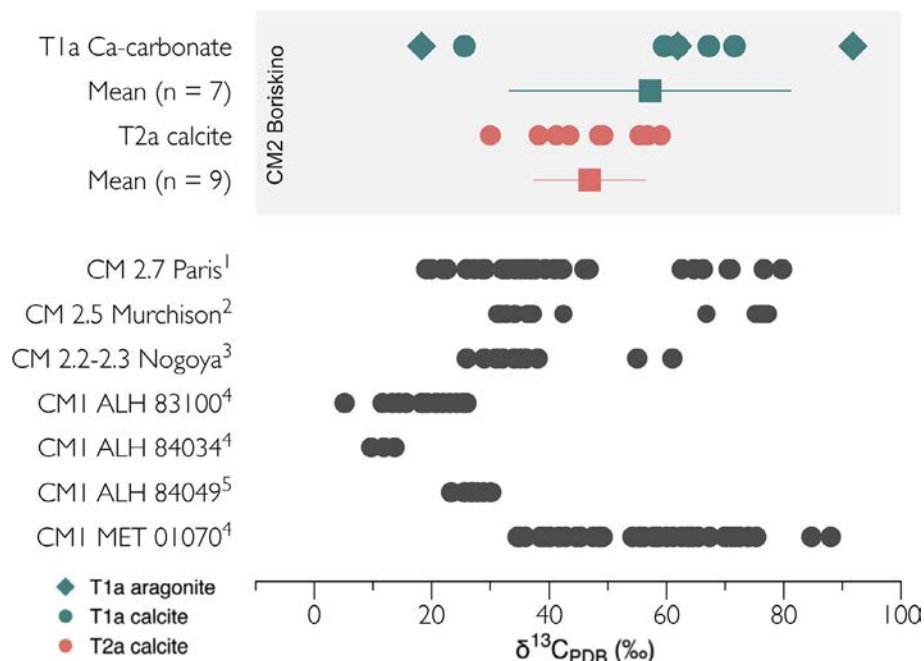


Fig. 6.  $\delta^{13}\text{C}$  values of Type 1a aragonite (green diamonds), Type 1a calcite (green circles) and Type 2a calcite (red circles) from this study. The mean values of the Type 1 and Type 2 Ca-carbonates are represented by the green and the red square, respectively. The *in situ* data from the literature (grey circles) are also shown in the figure (CM2.7 Paris<sup>1</sup>: Vacher et al., 2017; CM2.5 Murchison<sup>2</sup>: Fujiya et al., 2015; CM2.2-2.3 Nogoya<sup>3</sup>: Fujiya et al., 2016; CMI ALH 83100<sup>4</sup>, ALH 84034<sup>4</sup>, MET 01070<sup>4</sup>: Telus et al., 2017; CMI ALH 84049<sup>5</sup>: Tyra et al., 2016). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

generating a shift in carbonate O-isotopic compositions along a slope of 0.52 for a given degree of isotopic exchange (Fig. 10). In such a scenario, the  $^{16}\text{O}$ -poor population of Ca-carbonates would have precipitated early in Boriskino's alteration history, while the  $^{16}\text{O}$ -rich population would have formed later from more evolved fluids (Fujiya et al., 2016). These two stages of precipitation are also supported by (i) the identification of several aragonite grains in population 1 (Fig. 4a) – aragonite is expected to have predated calcite in some other least altered CM chondrites (Sofe, 2013; Lee et al., 2013, 2014; Lindgren et al., 2017; Vacher et al., 2017), and (ii) the occurrence of chondrule-hosted calcite in population 2 – calcite which are frequently found in other highly altered CM chondrites and are inferred to have formed under extensive episodes of aqueous alteration (Tyra et al., 2012; Lee et al., 2013, 2014; Fujiya et al., 2016). Determining the sequence of precipitation of Boriskino's Ca-carbonates within each population is difficult to assess however. T1a calcites and aragonites are commonly surrounded by Fe-, S- and Si-rich phyllosilicates (Fig. 4a & b), suggesting that the precipitation of T1a Ca-carbonates predates the formation of phyllosilicates, as already observed in other CM chondrites (Browning and Bourcier, 1998; Lee et al., 2013; Fujiya et al., 2016; Pignatelli et al., 2017, 2018; Vacher et al., 2017). Nevertheless, our isotopic and petrographic results do not allow us to discriminate the formation sequence of T1a calcite and aragonite (Figs. 5 and 6; Table 3). In population 2, the T2a calcites were identified in lithologies 1 and 2. These lithologies exhibit high proportions of phyllosilicates

compared to lithology 3 and show systematic evidence of mafic silicate replacement by serpentine (Figs. 3a, b and 7). To the contrary, T2a calcites and calcite veins have not been affected by phyllosilicate replacement, as demonstrated by the absence of serpentine rims around these grains (Figs. 4c, d and 7). Taken together, these results indicate that T2a and veins of calcite precipitated after the formation of phyllosilicates. However, based on our results, no order of precipitation for T2a grains and calcite veins can be inferred.

#### 4.2. A complex deformation history arising from high pressure impact(s)

Our 2D measurements of aligned particles in the three lithologies of Boriskino confirmed that lithologies 1 (section #3) and 3 define a strong petrofabric whereas lithologies 1 (section #4) and 2 exhibit a weak petrofabric (Fig. 8). Conceptually, it might appear surprising that, from one section to another, the level of aligned particles can show dramatically different values within a given lithology. However, similar results have already been reported from SEM-BSE images of several faces of a 3D block of Murchison (Lindgren et al., 2015). Significant differences in the level of chondrule alignment were reported, based on the orientation of the sides of the block (20%, 40% and 50% of chondrule long axes within  $10^\circ$  of the median azimuth for +z, -y and +x sides, respectively; Lindgren et al., 2015). Because the Boriskino lithology 1 occurs in two different sections, clasts from lithology 1 could show different spatial



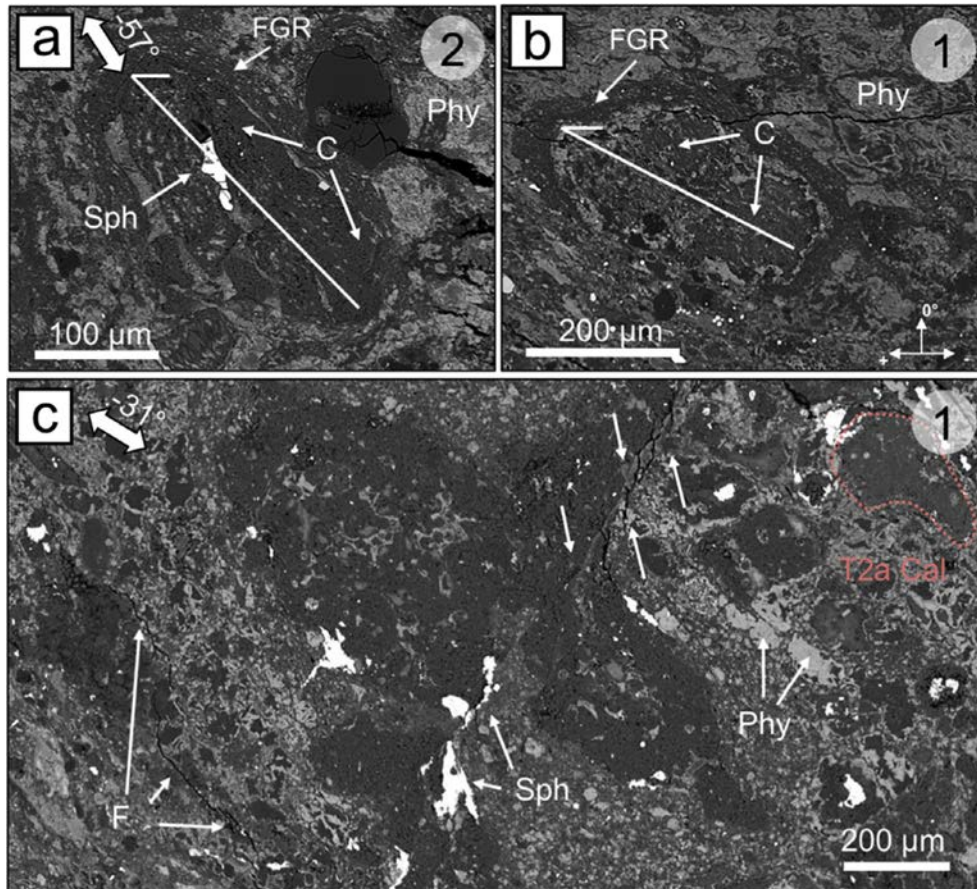


Fig. 7. (a) BSE image of Type 2a polycrystalline calcite (C) grains located in a flattened chondrule surrounded by a fine-grained rim (FGR) and accompanied by phyllosilicate (Phy) and sulphide inclusions (Sph) in lithology 2. The solid white line represents the direction of the long axis of the fitted chondrule ellipse. The double white arrow indicates the mean orientation of the petrofabric of this lithology. (b) BSE image of another example of Type 2a polycrystalline calcite (C) grains located in a flattened chondrule in lithology 1 (section #3). (c) BSE image of a squeezed type I chondrule located in lithology 1 (section #4). The red dashed line delimits a Type 2a polycrystalline grain located in the matrix. The matrix that surrounds the squeezed chondrule is accompanied by numerous patches of phyllosilicate (Phy) and sulphide (Sph) grains.

orientations, depending on their location on the sample or the orientation of the section cutting and thus, display varying petrographic intensities. Nevertheless, the strongest fabric value measured in lithology 1 (i.e., 46%, Fig. 8a) is probably the one with the closest value to the actual maximum. Consequently, we assume that lithology 1 defines a strong petrofabric despite variations of its particle orientations.

The 3D bulk analyses of type 1 chondrules revealed that Boriskino exhibits a moderately weak foliation fabric ( $C = 1.3$ ) and a high degree of chondrule flattening ( $1.87 \pm 0.46$ ). This result is consistent with the two XCT studies of Murchison that showed moderately weak petrofabric (R1) and high aspect ratio ( $C = 1.46$ , aspect ratio =  $1.75 \pm 0.39$ , Lindgren et al., 2015;  $C = 1.02$ , aspect ratio =  $1.54 \pm 0.22$ , Hanna et al., 2015). A large number of studies have reported chondrule flattening and/or occurrence of petrofabrics in (i) ordinary chondrites (hereafter OCs) (Cain et al., 1986; Stöffler et al., 1991; Scott et al., 1992; Gattacceca et al., 2005; Rubin and Swindle, 2011), (ii) CV chondrites (Nakamura et al., 2000; Watt et al., 2006;

Rubin, 2012) (iii) fine-grained micrometeorites (hereafter FgMMs) (Suttle et al., 2017) and (iv) CM chondrites (Tomeoka et al., 1999; Rubin, 2012; Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015). Chondrule flattening or petrofabrics are generally interpreted to be the result of impact-induced preferential orientations (Sneyd et al., 1988; Stöffler et al., 1991; Scott et al., 1992; Tomeoka et al., 1999; Nakamura et al., 2000; Gattacceca et al., 2005; Rubin and Swindle, 2011; Rubin, 2012; Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015; Forman et al., 2016; Suttle et al., 2017) rather than a consequence of lithostatic compaction (Martin and Mills, 1980; Fujimura et al., 1983; Cain et al., 1986; Zolensky et al., 1997; Lee and Ellen, 2008).

Shock metamorphism evidence in OCs was used to propose a comprehensive petrographic classification of their degree of shock (S1 to S6, Stöffler et al. 1991). Based on shock classification, Gattacceca et al. (2005) demonstrated a relationship between the anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) and the silicates's shock features in OCs. Collisional evidence was also reported in CV chondrites with (i)

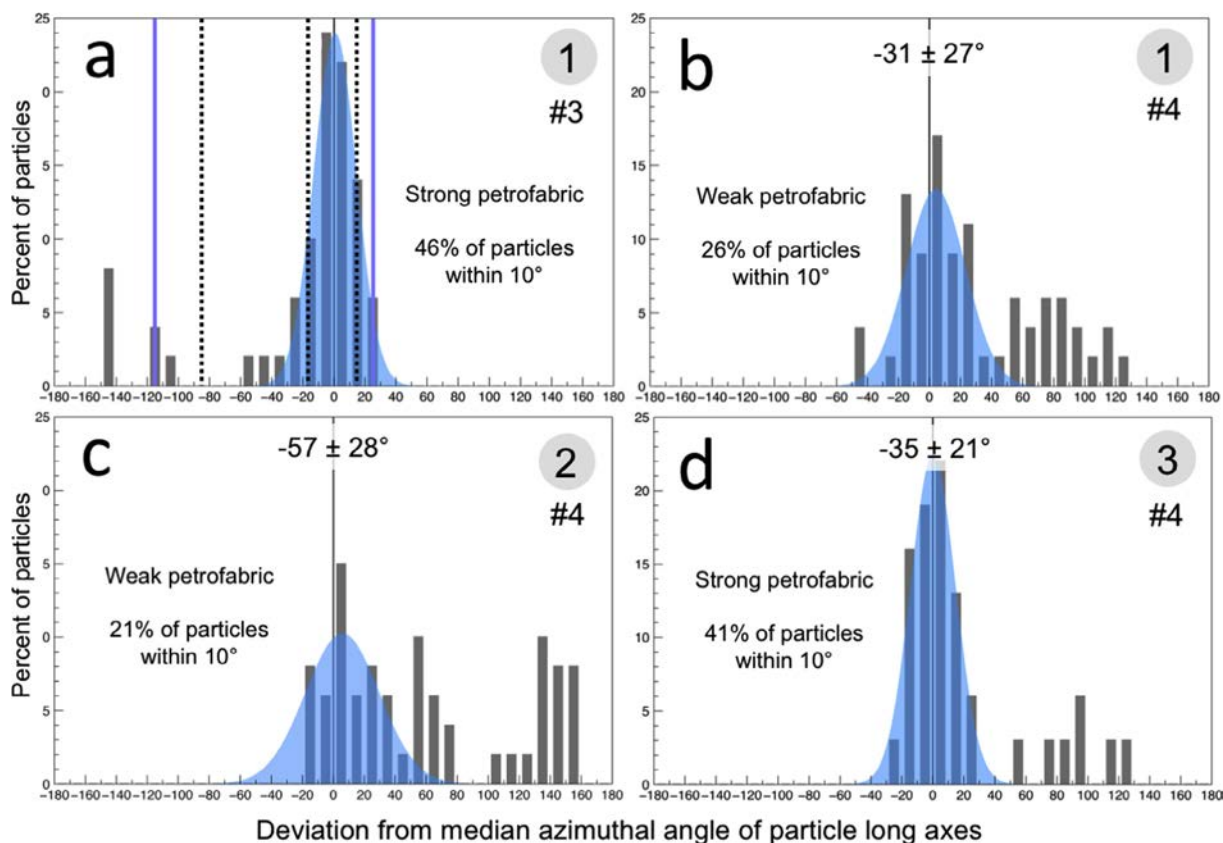


Fig. 8. Histograms showing the deviation of particles (i.e., chondrule, TCI clump and olivine grain) from the median azimuth of each lithology according to the method of Rubin (2012). The blue area represents the Gaussian fits ( $y = a \times e^{-(x-b)^2/c}$ ) of the data set. (a) Lithology 1 in section 3 (#3) has a strong peak near the median azimuth materialized by a high maximum frequency ( $a = 24\%$ ), a low standard deviation ( $c = 20.5^\circ$ ) and 46% of the particles within  $10^\circ$  of the median azimuth angle ( $R^2$  of the Gaussian fit = 0.98). The solid purple lines and the black dashed lines indicate the mean orientations of the calcite veins and the fractures, respectively identified in this lithology. The solid black line corresponds to the median azimuth value normalized to  $0^\circ$  using the Rubin (2012) method. (b) Lithology 1 in section 4 (#4) has a weak peak near the median azimuth revealed by an intermediate maximum frequency ( $a = 13\%$ ), an intermediate standard deviation ( $c = 27^\circ$ ) and 26% of the particles within  $10^\circ$  of the median azimuth angle ( $R^2$  of the Gaussian fit = 0.63). The solid black line corresponds to the median azimuth value normalized to  $0^\circ$ , but for comparing the mean directions of the three lithologies in section 4, the mean direction values determined from the orientation of the section (see Fig. 2) are indicated. (c) Lithology 2 in section 4 (#4) also has weak peak near the median azimuth demonstrated by a low maximum frequency ( $a = 10\%$ ), a high standard deviation ( $c = 34^\circ$ ) and 21% of the particles within  $10^\circ$  of the median azimuth angle ( $R^2$  of the Gaussian fit = 0.48). (d) Lithology 3 in section 4 (#4) has a strong peak near the median azimuth confirmed by a high maximum frequency ( $a = 22\%$ ), a low standard deviation ( $c = 21^\circ$ ) and 41% of the particles within  $10^\circ$  of the median azimuth angle ( $R^2$  of the Gaussian fit = 0.98).

the occurrence of S3–S4 petrofabrics (Rubin, 2012) and shock features in olivine and pyroxene grains (Nakamura et al., 1992) and (ii) a strong anticorrelation between their porosity content and their level of shock stage (Gattacceca et al., 2005). More recently, the study of a large number of micrometeorites showed that around 40–80% of FgMMs display petrofabrics, biaxial fabrics and brittle deformation features, indicating that at least some fabrics are impacted at shock pressures  $> 0.08$  GPa (Suttle et al., 2017). Based on oxygen isotopic compositions as well as textural and geochemistry features, it appears that micrometeorites are related to CM chondrites (Kurat et al., 1994; Brownlee et al., 1997; Genge et al., 1997; Gounelle et al., 2005; Suavet et al., 2010). Although CM chondrites contain shock compaction features similar to FgMMs, (Lindgren et al., 2011, 2015; Rubin, 2012; Hanna et al., 2015), they

do not contain high grade shock features (i.e.,  $>S1$ – $S2$ ; Scott et al., 1992). This contradiction might be related to the capability of porous CMs to absorb and dissipate impact energy due to collapse of the pore space (Suttle et al., 2017). A such process has been demonstrated in Murchison with (i) the observation of squeezed chondrules resulting from a component of noncoaxial shear induced by impact and (ii) the loss of  $\approx 10$ – $31\%$  of chondrule bulk porosity after shock compactations (Hanna et al., 2015). In Boriskino, we also observed squeezed chondrules within lithology 1 (#4, Fig. 7c). Other evidence of impact-induced CM petrofabrics has been highlighted in different studies, including the regolith-brecciated nature of CMs (Metzler et al., 1992; Rubin, 2012) and multiple episodes of deformation recorded by a calcite vein in the LON 94101 CM (Lindgren et al., 2011).



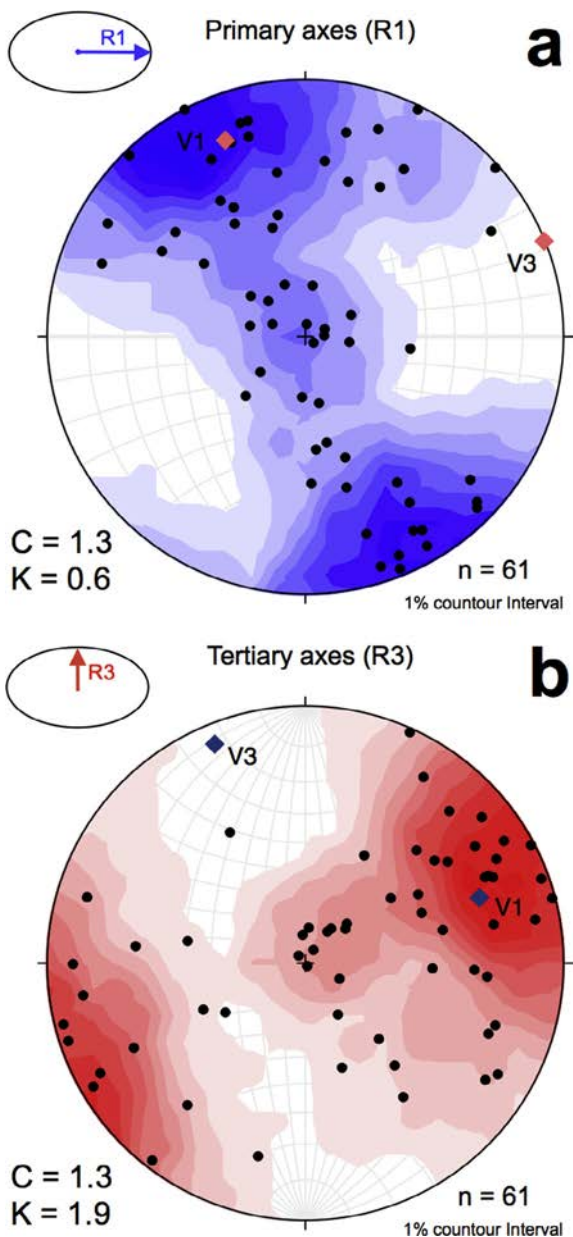


Fig. 9. Orientation plot of fitted ellipsoid from bulk X-ray computed tomography analyses of a type I chondrule in Boriskino. (a) Projection of the primary axes (R1) of the fitted ellipsoid (black circles) and the mean value (V1) and pole value (V3) of the data set (red diamonds). The blue color gradient represents the density contour values of the data set.  $C$  = the strength parameter,  $K$  = the shape parameter and  $n$  = the number of extracted objects. (b) Projection of the tertiary axes (R3) of the fitted ellipsoid (black circles) and the mean value (V1) and pole value (V3) of the data set (blue diamonds). The red color gradient represents the density contour values of the data set. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Shock recovery-experiments were performed on CM2 and CV3 chondrites and successfully reproduced the flattened shapes of chondrules and their petrofabrics (Nakamura et al., 1995; Tomeoka et al., 1999; Nakamura

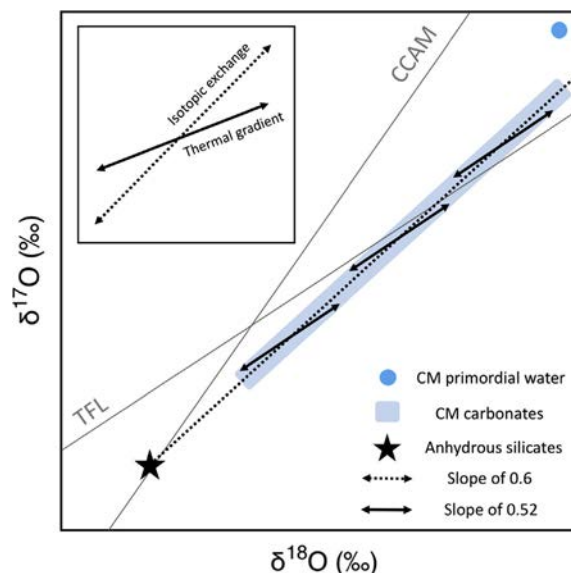


Fig. 10. Schematic diagram representing the main processes controlling the oxygen isotopic compositions of Ca-Carbonates. The main trend, with a slope in the range 0.62–0.70 (dashed line, see text), results from O-isotopic exchange between  $^{17,18}\text{O}$ -rich CM primordial water (blue point, Fujiya, 2018) and anhydrous silicates (black star, Clayton and Mayeda, 1984). For a fluid with a given  $\Delta^{17}\text{O}$  value, a thermal gradient can occur during carbonate precipitation, generating a shift of carbonate O-isotopic compositions along a slope of 0.52 for a given degree of isotopic exchange. TFL: Terrestrial Fractionation Line, CCAM: Carbonaceous Chondrite Anhydrous Mineral line.

et al., 2000). These experiments were carried out at various peak pressure intensities on Murchison (4–49 GPa) and Allende (11–21 GPa) and demonstrated a good correspondence between the aspect ratio of CM and CV chondrules and impact pressures (Fig. 11). From these experimental correlations, it is possible to quantitatively estimate the intensity of a single impact that induced the chondrule aspect ratio in Boriskino. The mean XCT chondrule aspect ratio of  $1.87 \pm 0.46$  (Table 2) corresponds to impacts with intensities ranging from 18 to >30 GPa and 8–31 GPa, taking into account the experiment results obtained on Murchison and Allende, respectively (Fig. 11; Tomeoka et al., 1999; Nakamura et al., 2000). They are consistent with those determined in the CMs MET 01072, Murchison and LAP 031166 (Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015) (Fig. 11). Taken together, our results suggest that some of the CMs probably underwent high intensity impacts. Nevertheless, shock pressure estimations should be treated with caution as they represent the effect of only a single impact on the parent body. Because Boriskino represents the final assemblage of several clasts of different lithology and deformation degree, it seems unlikely that each clast experienced the same collisional history. In addition, the pressure estimates determined from shock-recovery experiments on Murchison suggest a high intensity of shock pressure, with pressures that may have exceeded 30 GPa and which should have induced melting of the matrix and chondrules

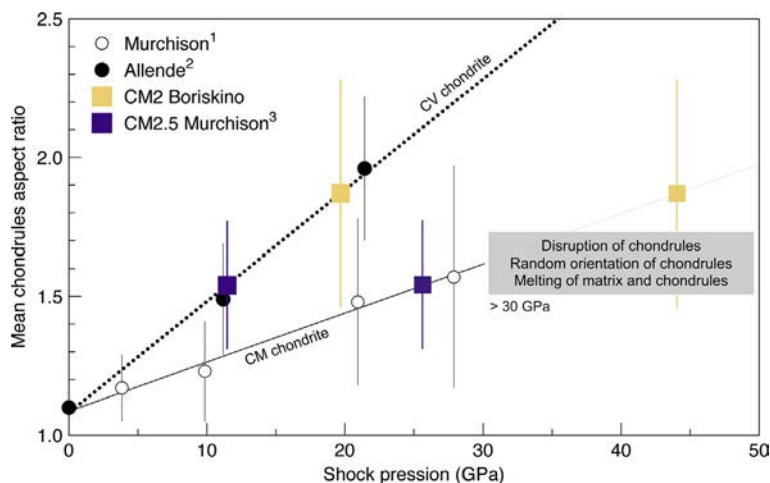


Fig. 11. Relationship between intensity of a *single* shock pressure and mean chondrule aspect ratio in an experimental shock on the CM Murchison<sup>1</sup> (solid black line and white circle; Tomeoka et al., 1999) and on the CV Allende<sup>2</sup> (black dotted line and black circle; Nakamura et al., 2000). The mean X-ray computed tomography (XCT) aspect ratio of the Boriskino type I chondrules (yellow square) and Murchison<sup>3</sup> dark-toned XCT objects (purple square; Hanna et al., 2015) is reported on the CV and CM trends. The light grey rectangle that cuts the CM trend represents the end of the correlation and the effects of the CM shock experiments above 30 GPa (Tomeoka et al., 1999). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(Tomeoka et al., 1999). However, no evidence for melting has been observed in Boriskino.

To summarize, there are several lines of evidence for shock features in Boriskino, including (i) a strong 2D petrofabric in different lithologies, (ii) flattened chondrules, (iii) calcite veins and fractures subparallel to the petrofabric, (iv) squeezed chondrules, and (v) millimeter clasts of various petrographies in direct contact with each other. Based on these observations, we suggest that some of the clasts that make up the Boriskino meteorite (i.e., clasts composed of lithologies 1 and 2) were subjected to high intensity impact(s) (i.e., 10–30 GPa) that produced petrofabrics, chondrule flattening, and fractures.

#### 4.3. Relationship between aqueous alteration and impacts

Understanding the relative timing between deformation and aqueous alteration in chondrites is crucial, because it can provide constraints on the conditions of parent-body alteration (Brearley, 2006). It is commonly accepted that aqueous alteration of CM chondrites took place on their parent body(-ies) due to heat released by the decay of <sup>26</sup>Al (Dufresne and Anders, 1962; Zolensky et al., 1997). Shock compaction has also been advanced as a principal alteration process in CM chondrites (Greenwood et al., 1994; Rubin, 2012; Lindgren et al., 2015; Hanna et al., 2015). Based on a strong correlation between the degree of alteration and the intensity of impact compaction (Fig. 12), Rubin (2012) proposed that random collisions may induce the formation of fractures and favor the mobilization of liquid water by dehydration of phyllosilicates or the melting of ice. This is also supported by the occurrence of dolomite veins with similar orientation to their respective petrofabrics in the highly altered CM2 QUE 93005 and CM1 SCO 06043 (Lindgren et al., 2015). Other reported petrographic evidence for impact-induced alteration

includes (i) serpentine veins parallel to the foliation fabric in Murchison (Hanna et al., 2015) and (ii) millimeter lenses rich in phyllosilicates, Ni-bearing sulfide and Ca-phosphate grains subparallel to fractures and elongated chondrules in the CM1 MET 01070 (Rubin et al., 2007; Lindgren et al., 2012). The latter suggests the precipitation of secondary minerals from transported fluid in preexisting fractures (Rubin, 2012). In Boriskino, lithology 1, as well as lithology

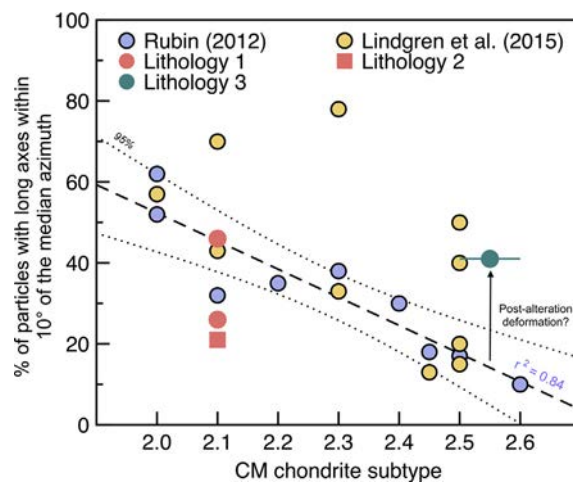


Fig. 12. Relationship between degree of alteration *vs* percentage of particles with long axes within 10° of the median azimuth. Data from the lithology 1, 2 and 3 are represented by red circles, red square and green circle, respectively. Data and associated correlation from Rubin (2012) are shown in blue circles and black dashed line, respectively. Percentages of chondrules alignment with long axis within 10° from Lindgren et al. (2015) are also represented (yellow circles). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2, exhibits petrographic features consistent with a high degree of alteration (i.e., petrologic subtype expected to be 2.1; Rubin, 2015) as demonstrated by the (i) partial alteration of mafic silicates into chondrules (Fig. 3a & b), (ii) low metallic Fe-Ni content ( $\leq 0.05$  vol.%, Table 1) and (iii) the occurrence of  $^{16}\text{O}$ -rich T2a grains (Fig. 5a). Lithology 1 and 2 also defines strong and weak petrofabrics (i.e., 26 and 46% for lithology 1, respectively, Fig. 8a and b) that probably result from different spatial orientations (also expected for the lithology 2 due to its weak petrofabric) and/or separate section's positions on the cutting plane. However, considering the strongest fabric measured as one of the closest value to the actual maximum (i.e., 41%, Fig. 8a), the relationship between degree of alteration *vs* strength of the petrofabric for the lithology 1 is consistent with the correlation defined by Rubin (2012) and thus favour models of impact-induced alteration (Fig. 12). In addition, the occurrence of large calcite veins subparallel to the petrofabric (Figs. 4d and 8a) and the replacement of primary elongated chondrules by T2a calcite (Fig. 7a & b) also support this type of alteration process. For the lithology 2, the lack of calcite vein and the weak intensity of its fabric is more problematic, but according to petrographic observations (i.e., T2a grains and replacement of elongated chondrules), we assumed similar alteration process in our models as for the lithology 1.

In contrast, lithology 3 presents characteristics consistent with a lower degree of alteration (i.e., presumed to be petrologic subtype 2.5–2.6; Rubin, 2015), due to: (i) unaltered mafic silicates into chondrules (Fig. 3c), (ii) a significant abundance of Fe-Ni metal beads (i.e.,  $\sim 0.5$  vol.%, Table 1) and (iii) the presence of  $^{16}\text{O}$ -poor T1a calcite and aragonite. Furthermore, lithology 3 does not show any petrographic features characteristics of impact-induced fluid circulation within fractures (e.g., vein of carbonate). Instead, this lithology appears to contain undistorted Ca-carbonates wrapped by phyllosilicates (Fig. 13a), stretched clumps of phyllosilicates, and elongate sulphide grains parallel to the petrofabric (Fig. 13b). These observations suggest that secondary minerals precipitated before the formation of the petrofabric and that aqueous alteration predates the deformation. Furthermore, by reporting the petrofabric intensity (i.e., 41%) as function of the expected CM subtype of the lithology 3 (Fig. 12), it is observed that the percentage of particles with long axes within  $10^\circ$  is too high compared to the predicted value from the correlation of Rubin (2012) (i.e.,  $\approx 15\%$ , Fig. 12). The strong petrofabric observed in the lithology 3 probably results from later episodes of deformation that have not affected alteration but only increased the preferential orientation of particles in the lithology 3 (Fig. 12).

Our results demonstrate that Boriskino is a clastic polymict breccia, composed of various lithologies, in direct contact with each other, that display different degrees of alteration and deformation histories. Based on our petrographic and isotopic results, we propose a deformation and alteration history for Boriskino based on a single CM parent body, where the different clasts of the breccia chondrite come from different regions of the asteroid (Fig. 14a) (Scott and Taylor, 1983; Lindgren et al., 2013). At time  $t_1$  in

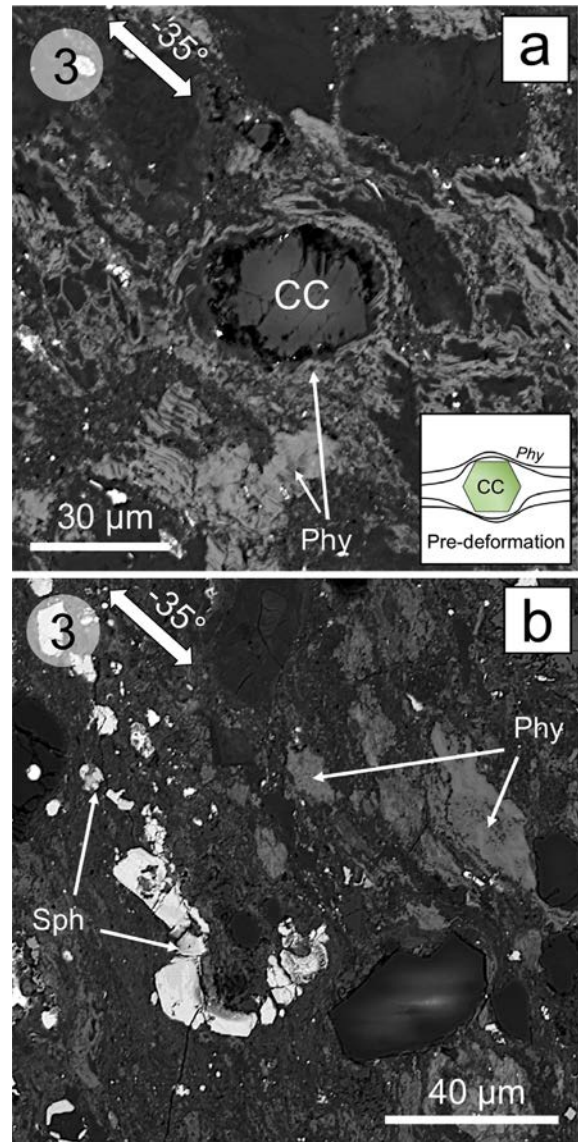


Fig. 13. (a) BSE image showing an interpreted pre-deformation Type 1a Ca-carbonate (CC) grain isolated in the matrix and a stretched phyllosilicate (Phy), set in the petrofabric of lithology 3 (section #4). The double white arrows represent the deformation of the matrix around the Ca-carbonate grain, as highlighted by the elongation of the phyllosilicate. (b) BSE image of stretched clumps of phyllosilicates (Phy) and elongate sulphide (Sph) grains parallel to the petrofabric of lithology 3 (#4).

our scenario, aqueous alteration processes were initiated through the melting of ice induced by  $^{26}\text{Al}$  decay within the parent body (Fig. 14a). Hence, the  $^{16}\text{O}$ -poor primitive fluid interacts with the  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous components of the parent body to precipitate isolated aragonite and calcite grains in the matrix as observed in lithology 3. Then, as alteration progresses, the chemical composition of the fluid changes, stopping the precipitation of T1 carbonate and initiating phyllosilicate formation. We do not exclude the possibility that these events occurred in lithologies 1 and 2 as well, but to date, no evidence for these events has been



observed. Next, at time  $t_2$ , one or several high intensity impacts induced the formation of fractures and petrofabrics and the stretching of chondrules, principally in lithologies 1 and 2 due to their location close to the impact zone (Fig. 14b). Subsequently, at time  $t_3$ , the establishment of

cracks and fractures favored the circulation of evolved  $^{16}\text{O}$ -rich fluids within the parent body (Fig. 14c). This late fluid flow would have allowed the formation of phyllosilicate and T2 carbonate in chondrules and the precipitation of veins of calcite in fractures (Fig. 14c). Finally, at time

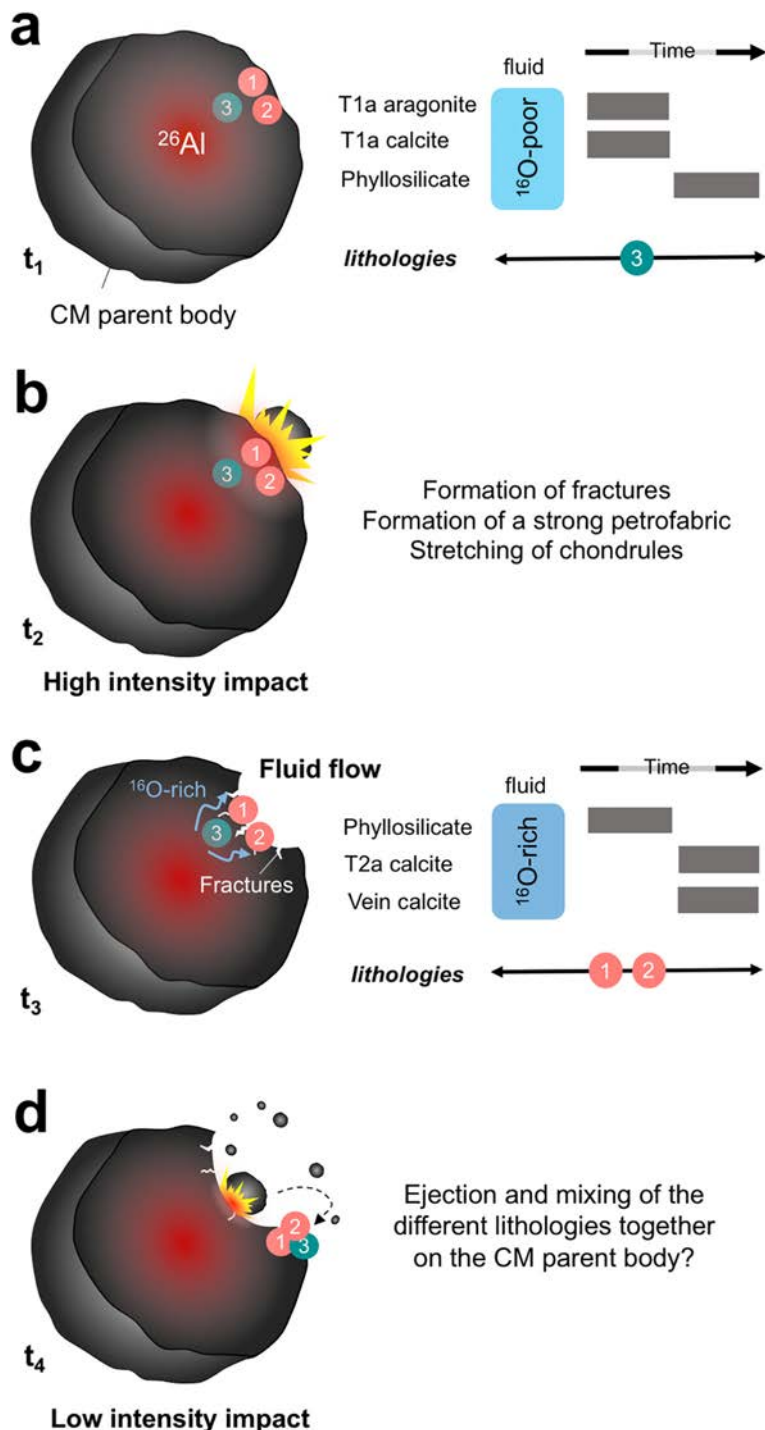


Fig. 14. Schematic representation of the thermal and deformation history of the CM parent body and the expected locations of the Boriskino lithologies at different times. (a)  $t_1$ : precipitation of the Type 1a calcite and aragonite of lithology 3 by the decay of the  $^{26}\text{Al}$ . (b)  $t_2$ : formation of fractures and cracks by high intensity impact(s). (c)  $t_3$ : circulation of fluid flow within the newly formed fractures in lithologies 1 and 2. (d)  $t_4$ : release and mixing of Boriskino's clasts from the CM parent body by a new set of low intensity impact(s).

$t_4$ , a new episode of low intensity impact(s) generated the release of all Boriskino's clasts from their initial locations, making possible the mixing of the different altered lithologies together to form the clastic polymict breccia Boriskino (Fig. 14d).

#### 4.4. Carbon and oxygen isotopes

The *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  compositions of Ca-carbonates in Boriskino are consistent with those reported in other CM carbonates (Fig. 15; Fujiya et al., 2015, 2016; Tyra et al., 2016; Telus et al., 2017; Vacher et al., 2017). Our results show that Boriskino's Ca-carbonates exhibit two different populations with distinct  $\delta^{18}\text{O}$  values and significant variations in  $\delta^{13}\text{C}$  values (i.e.,  $\delta^{18}\text{O} \approx 35\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} \approx 20\text{--}90\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O} \approx 20\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} \approx 30\text{--}70\text{‰}$  for T1a and T2a, respectively). Furthermore, these Ca-carbonates do not show positive or negative  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  correlations, whether for all the dataset or within each population (Fig. 15). Because the fractionation factor of C isotopes between calcite and  $\text{HCO}_3^-$  in the fluid is small at 0–300 °C (i.e.,  $1000 \ln \alpha_{\text{calcite-HCO}_3^-} \approx 1\text{--}2\text{‰}$ ; Deines et al., 1974; Luo and Wang, 2009), the  $\delta^{13}\text{C}$  values of Ca-carbonates are useful for (i) tracking the source of carbon involved in their precipitation (Grady

et al., 1988; Alexander et al., 2015; Fujiya et al., 2015; Vacher et al., 2017) and (ii) identifying fractionation mechanisms, such as equilibrium or kinetic isotope fractionation (e.g., production of  $\text{CH}_4$  or loss of C-bearing gas from the fluid during serpentinization or degassing events, respectively; Guo and Eiler, 2007; Fujiya et al., 2016; Telus et al., 2017).

The C and O-isotopic compositions of Boriskino's Ca-carbonates can be explained in numerous ways. Their  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values can be reproduced by the equilibration of a CO gas ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = -33\text{‰}$ ) with different mole fraction of  $\text{CO}_2$  in a  $^{16}\text{O}$ -rich aqueous fluid ( $\delta^{18}\text{O} = 5\text{‰}$ ) at low temperature ( $\approx 0\text{--}30\text{ °C}$  and  $\approx 80\text{--}120\text{ °C}$  for T1a and T2a, respectively; Alexander et al., 2015) (Fig. 16a). They may also originate from different fluids derived from variable O-isotopic equilibrations and contributions of different  $^{12}\text{C}$ - and  $^{13}\text{C}$ -rich water-soluble organic compounds (SOM) which demonstrated similar range of  $\delta^{13}\text{C}$  values (i.e.,  $-10$  to  $60\text{‰}$ , Fig. 16a, Vacher et al., 2017). However, these two models consider a closed-system alteration without the escape of C-bearing species. As demonstrated by our petrographic results, T2a calcites occur in lithologies that have probably undergone multiple episodes of shock compactions causing the formation of cracks and fractures. Under such conditions, the closed-system is merely an approximation; highly diffusive gas such as C-bearing molecules (e.g.,  $\text{CO}_2$  or  $\text{CH}_4$ ) likely escaped rapidly from the shocked regions. Such a process has been put forward to explain the occurrence of two distinct isotopic groups of calcite in CM MET 01070, characterized by (i) high  $\delta^{18}\text{O}$  and variable  $\delta^{13}\text{C}$  compositions, and (ii) low  $\delta^{18}\text{O}$  and high  $\delta^{13}\text{C}$  values (Fig. 15; Telus et al., 2017). The authors interpreted this shift in  $\delta^{13}\text{C}$  values as the result of a venting event, in agreement with the petrographic evidence of fluid flow in MET 01070 (Rubin et al., 2007). Based on a negative  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  correlation observed in CM carbonates, it has been also proposed that carbonate precipitation was accompanied by the production of  $^{13}\text{C}$ -depleted  $\text{CH}_4$  and its escape from the CM parent body (Guo and Eiler, 2007). However, as highlight in terrestrial environment, abiotic methane is not produced directly by serpentinization, but through the reduction of various C-bearing species (e.g., CO,  $\text{CO}_2$  or  $\text{HCO}_3^-$ ) by  $\text{H}_2$  during Fischer Tropsch type (FTT) or Sabatier processes (Proskurowski, 2010; Etiope and Sherwood, 2013):



In CM chondrites,  $\text{H}_2$  is believed to form during the serpentinization of olivine/pyroxene minerals (Pignatelli et al., 2017) and/or the corrosion of kamacite grains (Palmer and Lauretta, 2011). Reaction kinetics of FTT or Sabatier processes are theoretically much efficient at temperature higher than 100 °C. Nevertheless,  $\text{CH}_4$  production could be significant at low temperature due to the action of different catalyses, such as chromite, magnetite or Fe-Ni alloys (Horita and Berndt, 1999; Foustoukos and Seyfried, 2004) which occur in CM chondrites (Brearley, 2006; Hewins et al., 2014).

Because T2a calcites have precipitated after the formation of fractures and petrofabrics in the lithologies 1 and

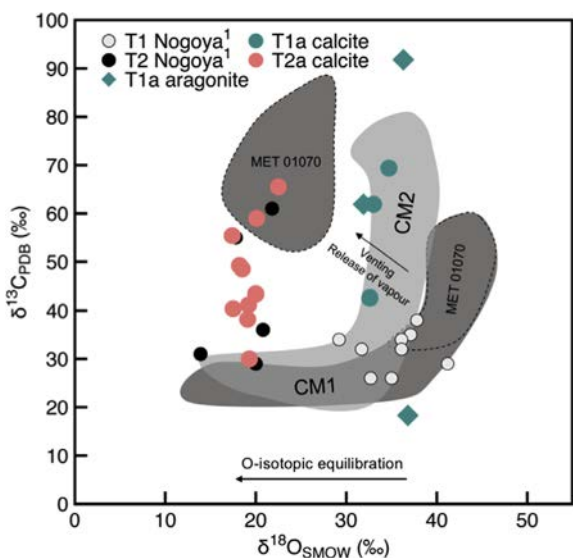


Fig. 15.  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  values for Type 1a aragonite (green diamonds), Type 1a calcite (green circles) and Type 2a calcite (red circles) from this study. We also show the *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  data of the Type 1 (light grey circles) and Type 2 (dark grey circles) calcite from the CM2.2–2.3 Nogoya<sup>1</sup> (Fujiya et al., 2016). Because of the large amount of data, the ranges of Ca-carbonate  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values reported by Fujiya et al. (2015), Fujiya et al. (2016), Telus et al. (2017) and Vacher et al. (2017) are shown as light grey (CM2) and dark grey (CM1) areas for simplicity. The  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of the CM1 MET 01070 have also been isolated from the literature dataset by black dashed lines (Telus et al., 2017). The  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of CC6, CC7, CC8 and CC15 grains are given as mean values and errors associated were calculated using the error propagation law. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

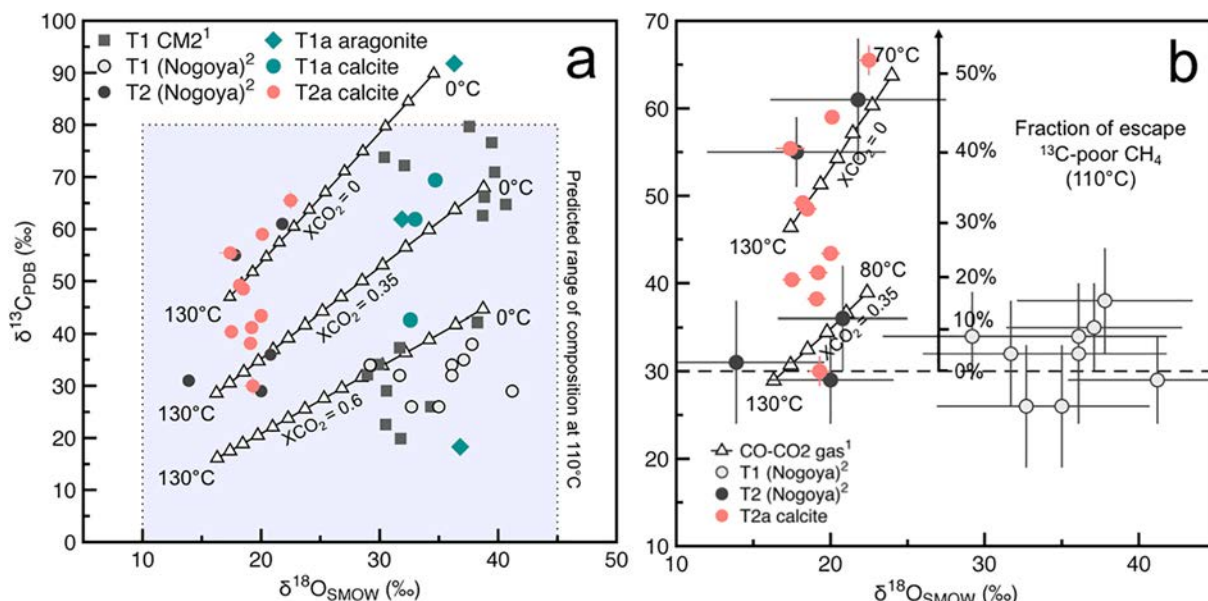


Fig. 16. (a)  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  values for Type 1a aragonite (green diamonds), Type 1a calcite (green circles) and Type 2a calcite (red circles) from this study (errors are given in  $2\sigma$ ). The grey squares represent the *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  data of the Type 1 Ca-carbonates in the CM2.5 Murchison<sup>1</sup> (Fujiya et al., 2015) and CM2.7 Paris<sup>1</sup> (Vacher et al., 2017). We also show the *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  data of the Type 1 (light grey circles) and Type 2 (dark grey circles) calcite from the CM2.2-2.3 Nogoya<sup>1</sup> (Fujiya et al., 2016). The white triangle lines represent the predicted isotopic compositions of CM carbonates as a function of temperature and the mole fraction of CO<sub>2</sub> in a CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = -5\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 5\text{‰}$ ) (CO-CO<sub>2</sub> gas<sup>1</sup>: Alexander et al., 2015). The white triangles on the model mark 10 °C intervals. The blue rectangle represents the predicted range of  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of Ca-carbonates that precipitated from varying equilibration between <sup>17,18</sup>O-rich water with <sup>12</sup>C- and <sup>13</sup>C-rich soluble organic matter at 110 °C (Vacher et al., 2017). The  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of CC6, CC7, CC8 and CC15 grains are given as mean values and errors associated were calculated using the error propagation law. (b)  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  values of the Type 2a calcite (red circles) from this study and Type 1 (light grey circles) and Type 2 (dark grey circles) calcite from the CM Nogoya<sup>2</sup> (Fujiya et al., 2016) (errors are given in  $2\sigma$ ). The grey dashed line represents the initial  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$  value of the fluid used in the Rayleigh distillation calculations (see Eq. (2)). Percent estimates of dissolved carbon escape from the fluid by Rayleigh distillation are also shown for a mean temperature of 110 °C. The  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of CC6 and CC8 grains are given as mean values and errors associated were calculated using the error propagation law. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2, we propose that the variability in the  $\delta^{13}\text{C}$  values can reflect the release of <sup>13</sup>C-depleted CH<sub>4</sub> produced by FFT or Sabatier reactions through cracks induced by high intensity impact(s). We also considered that escape of CH<sub>4</sub> has been limited for T1a carbonates because they probably formed prior serpentine (Lee et al., 2014; Vacher et al., 2017) and thus, they are not included in the model. Furthermore, escape of CO<sub>2</sub> is not taken into account in this model, because carbon dioxide is preferentially released in an acid environment (e.g., at pH = 4–6 in terrestrial evaporating Dead Sea brines, Stiller et al., 1985) whereas alteration in CM chondrites appears to occur in an alkaline environment (Palmer and Lauretta, 2011; Zolotov, 2014; Pignatelli et al., 2016, 2017). Assuming an aqueous fluid with dissolved HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at isotopic equilibrium in an open system model, the fraction of C dissolved loss can be calculated using a Rayleigh-type isotopic equation:

$$R_{\text{HCO}_3^-} = R_{\text{HCO}_3^-_0} \times f^{(\alpha_{\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4})^{-1}} \quad (2)$$

where  $R_{\text{HCO}_3^-}$  is the isotopic ratio of the HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> after a certain amount of Rayleigh distillation,  $R_{\text{HCO}_3^-_0}$  is the initial isotopic ratio of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $f$  is the fraction of phase HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> remaining, and  $\alpha_{\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4}$  is the equilibrium fractionation

factor between HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CH<sub>4</sub>. By incorporating the delta notation (i.e.,  $\delta^{13}\text{C}$ ) instead of the isotopic ratio (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C) in Eq. (1), we obtain the following equation:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \left[ (1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-_0}) \times f^{(\alpha_{\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4})^{-1}} \right] - 1000 \quad (3)$$

Hence, the estimates of the C-isotopic compositions of the fluid (i.e., the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$  values) for different fractions of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> escape are dependent on (i) the initial C-isotopic composition of the fluid (i.e., the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-_0}$  value) and (ii) the equilibrium fractionation factor between HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CH<sub>4</sub>, which is a direct function of the temperature. This calculation is also linked to a fundamental assumption, that the oxygen isotopes of the water constitute an infinite reservoir and thus, the O-isotopic composition of the fluid is not affected by the Rayleigh distillation.

Interestingly, the *in situ*  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of CM2 and CM1 Ca-carbonate define two similar trends (except for the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of MET 01070) with their C-isotopic compositions converging toward a low range of  $\delta^{13}\text{C}$  values for a high degree of O-isotopic equilibration (i.e.,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \approx 20\text{--}30\text{‰}$ ) (Fig. 15). Furthermore, by including the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  values of the type 1 and type 2 calcites from the



CM2 Nogoya (Fujiya et al., 2016), these two groups exhibit constant  $\delta^{13}\text{C}$  values for different O-isotopic compositions (excluding 2 points from the type 2) at  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \approx 30\text{‰}$  ( $\sigma \approx 4\text{‰}$ ) (Fig. 16b). As the lowest  $\delta^{13}\text{C}$  value of the T2a calcite in Boriskino displays similar C-isotopic composition to the Nogoya calcites and the two CM tendencies (i.e.,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = 30\text{‰}$  for the CC9 grain), we assume that this value represents the initial  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$  of the fluid. Interestingly, this value is consistent with the range of C-isotopic values of the SOM reported by Sephton and Botta (2005) in Murchison. Thus, by combining the carbon equilibrium fractionation factors of  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  (5–125 °C, Mook et al., 1974) and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (0–700 °C, Bottinga, 1969), we can determine the equilibrium fractionation factor of  $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$  for a given temperature. Assuming a mean temperature of precipitation for T2a calcites of 110 °C, the equilibrium fractionation factor of  $\text{HCO}_3^-/\text{CH}_4$  is 0.9535 at 110 °C ( $1000\ln\alpha_{\text{CH}_4\text{-HCO}_3^-} = -47.6\text{‰}$ ). Hence, the observed  $\delta^{13}\text{C}$  variabilities in T2a calcite in Boriskino (i.e.,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = 38\text{–}65\text{‰}$ , Table 3) can be explained by a loss of  $\approx 15\text{–}50\%$  of dissolved carbon from the fluid into  $\text{CH}_4$ . We note that this estimate is largely temperature dependent, and different results will be found at other temperatures (Fujiya et al., 2016).

## 5. CONCLUSIONS

Brecciation is common in CM chondrites and understanding the origin of individual lithologies recorded among clasts in breccia can provide constraints on the preaccretionary alteration history and collisional activity that took place on their parent body. From a petrographic and isotopic survey of Ca-carbonates in the clastic breccia CM2 Boriskino, we have investigated and traced the relative timings of deformation and aqueous alteration of the CM parent body. The principal results of this paper are:

- (1) Boriskino is composed of millimeter clasts, in direct contact with each other, that display various lithologies characterized by different degrees of alteration and deformation histories.
- (2) The least altered lithology (lithology 3) contains Type 1a Ca-carbonates that are surrounded by phyllosilicates. Type 1a Ca-carbonates are  $^{16}\text{O}$ -poor and precipitated early in Boriskino's alteration history. This is interpreted as the result of isotopic exchange between a  $^{16}\text{O}$ -poor fluid and  $^{16}\text{O}$ -rich anhydrous silicates in a closed-system model. Petrographic observations suggest that secondary minerals formed before the establishment of the petrofabric, and thus that alteration predated the deformation.
- (3) The more altered lithologies (lithologies 1 & 2) are composed of  $^{16}\text{O}$ -rich Type 2a Ca-carbonates (calcites) and veins of calcite lying subparallel to the petrofabric. These calcites precipitated after the establishment of the deformation, from transported  $^{16}\text{O}$ -rich fluid in preexisting fractures and cracks.
- (4) Based on strong evidence of shock features in Boriskino, we propose that some of the clasts that make up the Boriskino meteorite were subjected to high pressure impact(s) (i.e., 10–30 GPa) that generated strong petrofabrics, chondrule flattening and fractures.
- (5) Taking all our results together, we propose a reconstruction of the deformation and alteration history of Boriskino in which the different lithologies are explained by their separate positions into the CM parent body. Assuming multiple shock compaction events (Davison et al., 2014), the occurrence of a strong petrofabric, calcite veins and elongated chondrules in the more altered lithologies could be explained by their location close to the impact zone, promoting a late circulation of fluid flow into fractures.
- (6) Based on the C-isotopic composition of Boriskino Ca-carbonates, we propose that the formation of T2a calcite probably can take place in an open system environment with a loss of  $^{13}\text{C}$ -depleted  $\text{CH}_4$  produced from the reduction of C-bearing species by  $\text{H}_2$  released during serpentinization or kamacite corrosion (Guo and Eiler, 2007). Considering a mean precipitation temperature of Ca-carbonates of 110 °C, an escape of  $\approx 15\text{–}50\%$  of dissolved carbon into  $\text{CH}_4$  by Rayleigh distillation is able to reproduce the range of C-isotopic compositions observed in T2a calcites.

## ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to Nordine Bouden for his helpful assistance with the carbon and oxygen isotope measurements, to Patricia Wils and the AST-RX UMS 2700 MNHN technical facilities for their technical support with the XCT analyses and to Marie-Camille Caumon for her assistance with the Raman analyses. We also thank the Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN) for the loan of the Boriskino samples. We thanked three anonymous reviewers for helpful reviews and Gregory Herzog for careful editing. This work was funded by l'Agence Nationale de la Recherche through grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). This is a CRPG contribution#2568 And SAPINS contribution #11.

## REFERENCES

- Alexander C. M. O., Bowden R., Fogel M. L. and Howard K. T. (2015) Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 810–833.
- Benedix G., Leshin L., Farquhar J., Jackson T. and Thiemens M. (2003) Carbonates in CM2 chondrites: constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1577–1588.
- Bischoff A., Ebert S., Metzler K. and Lentfort S. (2017) Breccia classification of CM chondrites. In 80th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #6089 (abstr.).

- Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 49–64.
- Brearley A. J. (2006) The action of water. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **943**, 587–624.
- Browning L. B. and Bourcier W. L. (1998) On the Origin of Rim Textures Surrounding Carbonate Grains in CM Matrices. In Lunar and Planetary Science Conference Lunar and Planetary Inst. Technical Report.
- Brownlee D. E., Bates B. and Schram L. (1997) The elemental composition of stony cosmic spherules. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 157–175.
- Bunch T. E. and Chang S. (1980) Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1543–1577.
- Cain P. M., McSween H. Y. and Woodward N. B. (1986) Structural deformation of the Leoville chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **77**, 165–175.
- Clark B. E., Ziffer J., Nesvornyy D., Campins H., Rivkin A. S., Hiroi T., Barucci M. A., Fulchignoni M., Binzel R. P., Fornasier S., DeMeo F., Ockert-Bell M. E., Licandro J. and Mothé-Diniz T. (2010) Spectroscopy of B-type asteroids: subgroups and meteorite analogs. *J. Geophys. Res. Planets* **115**, 1–22.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1984) The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 151–161.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Cloutis E. A., Hiroi T., Gaffey M. J., Alexander C. M. O. and Mann P. (2011) Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites: I. CI chondrites. *Icarus* **212**, 180–209.
- Davison T. M., Ciesla F. J., Collins G. S. and Elbeshhausen D. (2014) The effect of impact obliquity on shock heating in planetesimal collisions. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 2252–2265.
- DeCarli P. S., Bowden E. and Seaman L. (2001) Shock-induced compaction and porosity in meteorites. In 64th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #5171 (abstr.).
- De Leuw S., Rubin A. E. and Wasson J. T. (2010) Carbonates in CM chondrites: Complex formational histories and comparison to carbonates in CI chondrites: Carbonates in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 513–530.
- Deines P., Langmuir D. and Harmon R. S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1147–1164.
- Dufresne E. R. and Anders E. (1962) On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1085–1114.
- Etioppe G. and Sherwood Lollar B. (2013) Abiotic methane on earth. *Rev. Geophys.* **51**(2012), 276–299.
- Forman L. V., Bland P. A., Timms N. E., Collins G. S., Davison T. M., Ciesla F. J., Benedix G. K., Daly L., Trimby P. W., Yang L. and Ringer S. P. (2016) Hidden secrets of deformation: Impact-induced compaction within a CV chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **452**, 133–145.
- Foustoukos D. I. and Seyfried W. E. (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science* **304**, 1002–1005.
- Fujimura A., Kato M. and Kumazawa M. (1983) Preferred orientation of phyllosilicate [001] in matrix of Murchison meteorite and possible mechanisms of generating the oriented texture in chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **66**, 25–32.
- Fujiya W. (2018) Oxygen isotopic ratios of primordial water in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **481**, 264–272.
- Fujiya W., Sugiura N., Marrocchi Y., Takahata N., Hoppe P., Shirai K., Sano Y. and Hiyagon H. (2015) Comprehensive study of carbon and oxygen isotopic compositions, trace element abundances, and cathodoluminescence intensities of calcite in the Murchison CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 101–117.
- Fujiya W., Fukuda K., Koike M., Ishida A. and Sano YA. (2016) Oxygen and carbon isotopic ratios of carbonates in the Nogoya CM chondrite. *Lunar Planet. Sci.* **47**. Lunar Planet. Inst., Houston. #1712 (abstr.).
- Gattacceca J., Rochette P., Denise M., Consolmagno G. and Folco L. (2005) An impact origin for the foliation of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **234**, 351–368.
- Genge M. J., Grady M. M. and Hutchison R. (1997) The textures and compositions of fine-grained Antarctic micrometeorites: implications for comparisons with meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5149–5162.
- Gounelle M., Engrand C., Maurette M., Kurat G., McKeegan K. D. and Brandstätter F. (2005) Small Antarctic micrometeorites: a mineralogical and in situ oxygen isotope study. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 917–932.
- Grady M. M., Wright I. P., Swart P. K. and Pillinger C. T. (1988) The carbon and oxygen isotopic composition of meteoritic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2855–2866.
- Greenwood R. C., Lee M. R., Hutchison R. and Barber D. J. (1994) Formation and alteration of CAIs in Cold Bokkeveld (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1913–1935.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Hanna R. D., Ketcham R. A., Zolensky M. and Behr W. M. (2015) Impact-induced brittle deformation, porosity loss, and aqueous alteration in the Murchison CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 256–282.
- Hanon P., Robert F. and Chaussidon M. (1998) High carbon concentrations in meteoritic chondrules: a record of metal-silicate differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 903–913.
- Hewins R. H., Bourrot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournède C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y. and Marty B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* **124**, 190–222.
- Horita J. and Berndt M. E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science* **285**, 1055–1057.
- Horstmann M., Vollmer C., Birth M. I. F., Chaussidon M., Gurenko A. and Bischoff A. (2014) Tracking aqueous alteration of CM chondrites—Insight from in-situ oxygen isotope measurements of calcite. In Lunar Planet. Sci. **45**. Lunar Planet. Inst., Houston. #1761 (abstr.).
- Howard K. T., Alexander C. M. O., Schrader D. L. and Dyl K. A. (2015) Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **149**, 206–222.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2009) Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576–4589.
- Johnson C. A. and Prinz M. (1993) Carbonate compositions in CM and CI chondrites and implications for aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2843–2852.

- Ketchum R. A. (2005a) Computational methods for quantitative analysis of three-dimensional features in geological specimens. *Geosphere*, **1**, 32–41.
- Ketchum R. A. (2005b) Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography. *J. Struct. Geol.* **27**, 1217–1228.
- Kurat G., Koeberl C., Presper T., Brandstätter F. and Maurette M. (1994) Petrology and geochemistry of Antarctic micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3879–3904.
- Lécuyer C., Hutzler A., Amiot R., Daux V., Groshegy D., Otero O., Martineau F., Fourel F., Balter V. and Reynard B. (2012) Carbon and oxygen isotope fractionations between aragonite and calcite of shells from modern molluscs. *Chem. Geol.* **332–333**, 92–101.
- Lee M. R. and Ellen R. (2008) Aragonite in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite: implications for parent body compaction and aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1219–1231.
- Lee M. R., Lindgren P. and Sofe M. R. (2014) Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: high fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **144**, 126–156.
- Lee M. R., Lindgren P., Sofe M. R., Alexander C. M. O. and Wang J. (2012) Extended chronologies of aqueous alteration in the CM2 carbonaceous chondrites: evidence from carbonates in Queen Alexandra Range 93005. *Geochim. Cosmochim. Acta* **92**, 148–169.
- Lee M. R., Sofe M. R., Lindgren P., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2013) The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 452–466.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. and Burchell M. J. (2011) Microstructure of calcite in the CM2 carbonaceous chondrite LON 94101: Implications for deformation history during and/or after aqueous alteration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**, 289–298.
- Lindgren P., Lee M. R. and Sofe M. (2012) Evidence for multiple fluid pulses in the CM1 carbonaceous chondrite parent body. *Lunar Planet. Sci.* **43**, #1949 (abstr.).
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. R. and Zolensky M. E. (2013) Clasts in the CM2 carbonaceous chondrite Lonewolf Nunataks 94101: Evidence for aqueous alteration prior to complex mixing. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 1074–1090.
- Lindgren P., Hanna R. D., Dobson K. J., Tomkinson T. and Lee M. R. (2015) The paradox between low shock-stage and evidence for compaction in CM carbonaceous chondrites explained by multiple low-intensity impacts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **148**, 159–178.
- Lindgren P., Lee M. R., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2017) Fluid evolution in CM carbonaceous chondrites tracked through the oxygen isotopic compositions of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 240–251.
- Luo W. and Wang S. (2009) Transmission of  $\delta^{13}\text{C}$  signals and its paleoclimatic implications in Liangfeng Cave system of Guizhou Province, SW China. *Environ. Earth Sci.* **59**, 655–661.
- Marrocchi Y., Bekaert D. V. and Piani L. (2018) Origin and abundance of water in carbonaceous asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **482**, 23–32.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014) The Paris CM chondrite: secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1232–1249.
- Martin P. M. and Mills A. A. (1980) Preferred chondrule orientations in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **51**, 18–25.
- McSween H. Y. (1979) Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Rev. Geophys.* **17**, 1059–1078.
- Metzler K., Bischoff A. and Stöfler D. (1992) Accretionary dust mantles in CM chondrites: evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2873–2897.
- Mook W. G., Bommerson J. C. and Staverman W. H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **22**, 169–176.
- Morbidelli A., Bitsch B., Crida A., Gounelle M., Guillot T., Jacobson S., Johansen A., Lambrechts M. and Lega E. (2016) Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus* **267**, 368–376.
- Nakamura T., Tomeoka K., Takaoka N., Sekine T. and Takeda H. (2000) Impact-induced textural changes of CV carbonaceous chondrites: experimental reproduction. *Icarus* **146**, 289–300.
- Nakamura T. (2005) Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **100**, 260–272.
- Nakamura T., Tomeoka K., Sekine T. and Takeda H. (1995) Impact-induced chondrule flattening in the Allende CV3 carbonaceous chondrite: shock experiments. *Meteorit. Planet. Sci.* **30**, 344–347.
- Nakamura T., Tomeoka K. and Takeda H. (1992) Shock effects of the Leoville CV carbonaceous chondrite: a transmission electron microscope study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 159–170.
- Nakato A., Nakamura T., Kitajima F. and Noguchi T. (2008) Evaluation of dehydration mechanism during heating of hydrous asteroids based on mineralogical and chemical analysis of naturally and experimentally heated CM chondrites. *Earth Planets Space* **60**, 855–864.
- Palmer E. E. and Lauretta D. S. (2011) Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 1587–1607.
- Pignatelli I., Mugnaioli E. and Marrocchi Y. (2018) Cronstedtite polytypes in the Paris meteorite. *Eur. J. Mineral.* <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2713>.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Vacher L. G., Delon R. and Gounelle M. (2016) Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 785–805.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F. and Gounelle M. (2017) Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **209**, 106–122.
- Proskurowski G. (2010) Abiogenic hydrocarbon production at the geosphere–biosphere interface via serpentinization reactions. In *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology* (eds. K. N. Timmis, T. McGenity, J. R. van der Meer and V. de Lorenzo). Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 215–231.
- Riciputi L. R., McSween H. Y., Johnson C. A. and Prinz M. (1994) Minor and trace element concentrations in carbonates of carbonaceous chondrites, and implications for the compositions of coexisting fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1343–1351.
- Rollion-Bard C., Mangin D. and Champenois M. (2007) Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe. *Geostand. Geoanal. Res.* **31**, 39–50.
- Rubin A. E. (2012) Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **90**, 181–194.
- Rubin A. E. (2015) An American on Paris: extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 1595–1612.
- Rubin A. E. and Wasson J. T. (1986) Chondrules in the Murray CM2 meteorites and compositional differences between CM-CO and ordinary chondrite chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 307–315.

- Rubin A. E. and Swindle T. D. (2011) Flattened chondrules in the LAP 04581 LL5 chondrite: evidence for an oblique impact into LL3 material and subsequent collisional heating. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 587–600.
- Rubin A. E. and Ma C. (2017) Meteoritic minerals and their origins. *Chem. Erde - Geochem.* **77**, 325–385.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.
- Scott E. R. D., Keil K. and Stöffler D. (1992) Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4281–4293.
- Scott E. R. D. and Taylor G. J. (1983) Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: similarities in their properties and origins. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **88**, B275–B286.
- Sephton M. A. and Botta O. (2005) Recognizing life in the Solar System: guidance from meteoritic organic matter. *Int. J. Astrobiol.* **4**, 269–276.
- Sofe M. (2013) *The oldest carbonate minerals on Earth: Insights into the early history of the Solar System* Ph. D. thesis. Univ. Glasgow.
- Sneyd D. S., McSween H. Y., Sugiura N., Strangway D. W. and Nord G. L. (1988) Origin of petrofabrics and magnetic anisotropy in ordinary chondrites. *Meteoritics* **23**, 139–149.
- Stiller M., Rounick J. S. and Shasha S. (1985) Extreme carbon-isotope enrichments in evaporating brines. *Nature* **316**, 434–435.
- Stöffler D., Keil K. and Scott Edward R. D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3845–3867.
- Suavet C., Alexandre A., Franchi I. A., Gattacceca J., Sonzogni C., Greenwood R. C., Folco L. and Rochette P. (2010) Identification of the parent bodies of micrometeorites with high-precision oxygen isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 313–320.
- Suttle M. D., Genge M. J. and Russell S. S. (2017) Shock fabrics in fine-grained micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**, 2258–2274.
- Telus M., Alexander C. M. O'D., Wang J. and Hauri E. H. (2017) In situ analyses of carbonate and magnetite in CM1 chondrites. In Lunar Planet. Sci. 48. Lunar Planet. Inst., Houston. #1725 (abstr.).
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Tomeoka K., Yamahana Y. and Sekine T. (1999) Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3683–3703.
- Tyra M. A., Farquhar J., Wing B. A., Benedix G. K., Jull A. J. T., Jackson T. and Thiemens M. H. (2007) Terrestrial alteration of carbonate in a suite of Antarctic CM chondrites: Evidence from oxygen and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 782–795.
- Tyra M. A., Farquhar J., Guan Y. and Leshin L. A. (2012) An oxygen isotope dichotomy in CM2 chondritic carbonates—A SIMS approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 383–395.
- Tyra M., Brearley A. and Guan Y. (2016) Episodic carbonate precipitation in the CM chondrite ALH 84049: an ion microprobe analysis of O and C isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **175**, 195–207.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Verdier-Paoletti M. J., Villeneuve J. and Gounelle M. (2016) Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar protoplanetary disk. *Astrophys. J.* **827**, L1.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Villeneuve J., Verdier-Paoletti M. J. and Gounelle M. (2017) Petrographic and C & O isotopic characteristics of the earliest stages of aqueous alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**, 271–290.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Avice G., Roskosz M., Gurenko A. and Gounelle M. (2017a) Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 273–281.
- Verdier-Paoletti M. J., Vacher L. G., Marrocchi Y., Gattacceca J., Sonzogni C., Gurenko A. and Gounelle M. (2017b) Teting the genetic relationship between fluid alteration and brecciation: the case of Boriskino. In 80th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #6081 (abstr.).
- Watt L. E., Bland P. A., Prior D. J. and Russell S. S. (2006) Fabric analysis of Allende matrix using EBSD. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 989–1001.
- White S. N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.* **259**, 240–252.
- Woodcock N. H. and Naylor M. (1983) Randomness testing in three-dimensional orientation data. *J. Struct. Geol.* **5**, 539–548.
- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C. and David D. (1997) CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5099–5115.
- Zolotov M. Y. (2014) Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* **228**, 13–26.

Associate editor: Gregory F. Herzog





## TROISIÈME PARTIE

# CONCLUSIONS, PERSPECTIVES, BIBLIOGRAPHIE ET ANNEXES





# CHAPITRE 7

---

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

## I. Conclusions générales

Durant mes trois années de thèse, j'ai concentré mes travaux sur la caractérisation minéralogique et l'analyse isotopique des phases d'altération secondaires des chondrites carbonées CM. Les principaux objectifs de cette thèse étaient de : (i) décrypter l'origine de la glace d'eau accrétée par les astéroïdes hydratés, (ii) retracer l'évolution isotopique de l'eau primordiale durant les premiers stades de l'altération et (iii) de mieux contraindre les conditions physico-chimiques de l'activité géologique des astéroïdes. Répondre à ces différentes problématiques nécessite une approche multidisciplinaire impliquant des observations pétrographiques, des outils puissants de quantification isotopique et des expériences de laboratoire.

La première étude (Chapitre 3) s'est focalisée sur la chondrite primitive Paris via la détermination de (i) sa composition isotopique en D/H en roche totale et (ii) la composition isotopique en oxygène des carbonates de calcium par sonde ionique. À partir de ces résultats, j'ai proposé que la CM Paris a incorporé une quantité de grains de glace d'eau externe estimée à 8-35% (**Fig. 7-1a**). Cette quantification a été confirmée par la corrélation D/H *vs* C/H mesurée dans la matrice de Paris indiquant la présence d'une signature d'eau riche en D comparée aux autres CM ([Piani et al., 2018](#)). L'unique détection de cette eau dans Paris peut être liée à sa faible teneur en H<sub>2</sub>O par rapport à l'ensemble des autres CM, empêchant ainsi la dilution de la signature isotopique de l'eau externe riche en D par l'eau locale appauvrie en D. La présence d'eau du Système Solaire externe dans les chondrites CM implique donc des transports significatifs de glace de l'extérieur vers l'intérieur du disque protoplanétaire durant les premiers millions d'années de la formation du Système Solaire (**Fig. 7-1a**).

Dans la seconde étude (Chapitre 4), j'ai concentré mes travaux sur la météorite Paris dans le but de mieux comprendre le comportement du carbone lors des premiers stades de l'altération aqueuse. La caractérisation minéralogique effectuée sur les carbonates de calcium de Paris démontre qu'il existe deux populations : (i) les types 1a entourés de TCI précipitant aux premières étapes de l'altération (**Fig. 7-1c**) et (ii) un nouveau groupe : les types 0, exempts de TCI, se formant plus tardivement (**Fig. 7-1b**). Les mesures isotopiques en carbone réalisées sur ces différents carbonates indiquent des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  similaires à celles de la matière organique soluble (SOM), constituant important des chondrites carbonées. Ainsi, j'ai proposé que la SOM soit la source

principale de carbone à l'origine de la formation des carbonates des chondrites CM (**Fig. 7-1b**).

La troisième étude (Chapitre 5) s'est intéressée aux conditions physico-chimiques de l'altération aqueuse par l'intermédiaire d'expériences hydrothermales de basses températures menées en laboratoire. A partir d'assemblages synthétiques analogues aux constituants primaires des chondrites, mes expériences de laboratoire ont permis de synthétiser les phases d'altération les plus caractéristiques des chondrites CM : la tochilinite et la cronstedtite (**Fig. 7-1c**). Nos résultats, portés sur la caractérisation chimique de ces phases néoformées, soulignent une corrélation positive entre la quantité de Mg présente dans la couche hydroxylée des tochilinites synthétiques (nMg) et leurs températures de formation. Ainsi, j'ai estimé la gamme de températures de formation de la tochilinite des chondrites CM à 120-160°C. De plus, l'observation simultanée de l'association cronstedtite-tochilinite (TCI, **Fig. 7-1c**) à l'échelle micrométrique dans les CM suggère que ces deux minéraux ont coprécipité pendant une période donnée, dans des conditions physico-chimiques similaires très restrictives (i.e., pH = 7-8, T = 80-120°C et  $\log fO_2 = -65$  à  $-60$ ).

Dans la dernière étude (Chapitre 6), je me suis intéressé aux processus déclencheurs de l'altération aqueuse par l'intermédiaire de la CM Boriskino qui a la particularité de présenter de nombreux clastes de tailles millimétriques et de degrés d'altération variés. Basés sur une caractérisation pétrographique et isotopique de l'échantillon, mes résultats suggèrent que Boriskino a connu deux événements d'altération séparés dans le temps. La détection de lithologies peu altérées et présentant des carbonates de calcium primaires indiquent un processus d'altération en système fermé conduisant à l'échange isotopique entre les silicates anhydres riches en  $^{16}O$  et un fluide appauvri en  $^{16}O$ . Ces lithologies sont juxtaposées à d'autres clastes affichant des niveaux d'altération plus importants et montrant des signes évidents d'impacts via la présence de veines de carbonates secondaires (**Fig. 7-1e**) et de chondres aplatis. L'observation de ces clastes suggère des processus d'altération tardifs pouvant être déclenchés par des impacts de forte intensité, engendrant ainsi la circulation de flux tardifs d'eau enrichie en  $^{16}O$  dans des fractures et microfissures nouvellement formées (**Fig. 7-1d**).

La mise en lien de ces différents résultats contribue à apporter une meilleure compréhension de l'histoire géologique des astéroïdes hydratés qui s'est déroulée lors des premiers millions d'années de la formation de notre Système Solaire, depuis l'échelle du disque protoplanétaire par le transport de grains de glace jusqu'à l'échelle microscopique par la caractérisation de phases d'altération micrométriques.

# Overview of the thesis

Time

Chapter 3  
Chapter 4 & 5  
Chapter 6

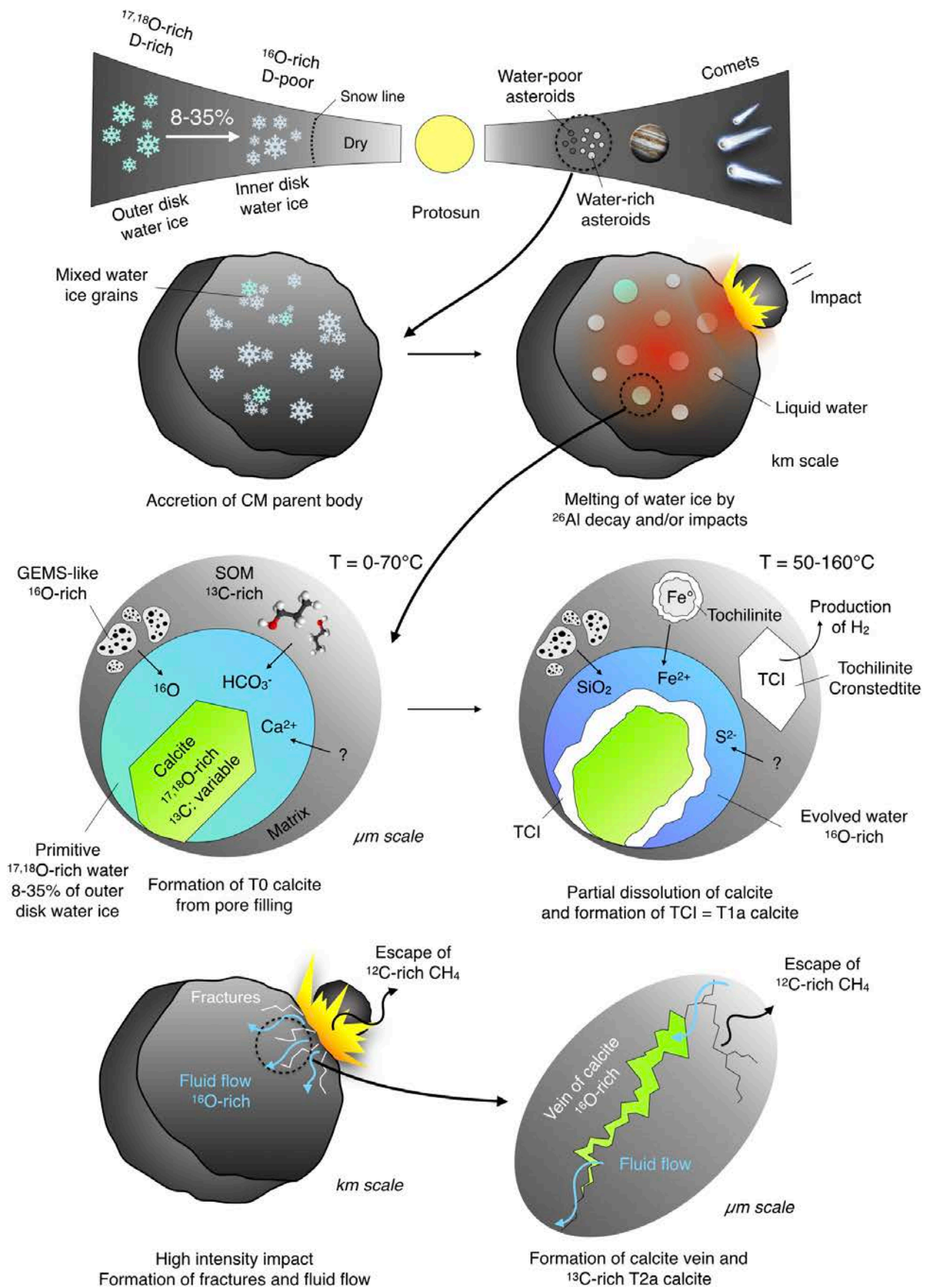
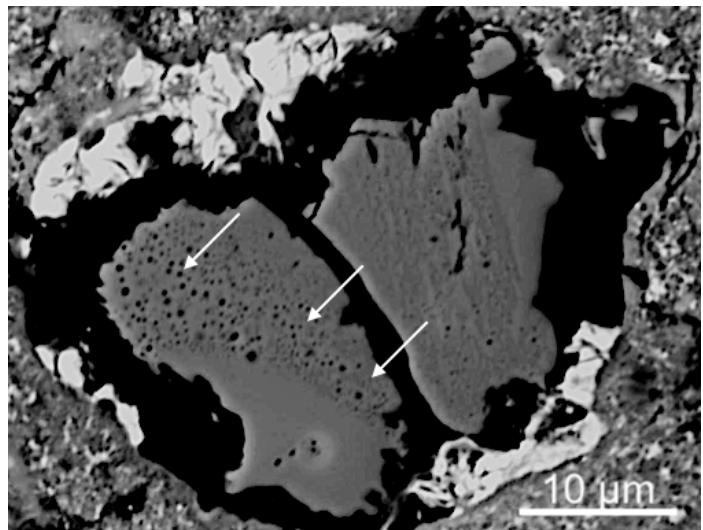


Fig. 7-1 Schematic overview of the thesis

## II. Perspectives

L'un des grands paradoxes lorsque l'on s'intéresse à l'altération aqueuse est l'absence d'eau piégée dans des inclusions fluides dans les échantillons de chondrites analysés. En effet, malgré leur forte teneur en hydrogène (Alexander et al., 2012) et la présence d'une large diversité de phases d'altération secondaires (Brearley, 2006), les chondrites hydratées ne contiennent que très rarement des traces d'eau. Pourtant, avoir accès à cette eau nous permettrait de remonter directement à la composition du fluide d'altération. *Alors pourquoi ne détectons-nous pas ou peu de traces d'eau liquide dans les chondrites ?* La très grande majorité de l'eau des chondrites n'existe plus aujourd'hui sous la forme  $H_2O_{(l)}$ , mais plutôt sous forme de groupement OH à l'intérieur des phyllosilicates. Cependant, la formation d'inclusions fluides est une façon de piéger cette eau avant que celle-ci ne soit transformée en phase secondaire. De rares études ont fait état de traces d'inclusions fluides dans les chondrites, comme par exemple dans des cristaux d'halite dans les chondrites ordinaires Monahans et Zag (Zolensky et al., 2017). Dans les chondrites CM-CI, l'observation de cristaux de sel est rare (Brearley, 2006), mais ces chondrites contiennent une proportion significative de grains de carbonates se trouvant être également de bons hôtes pour le piégeage d'inclusions fluides.

Au cours de cette thèse, j'ai préparé de nombreuses lames minces de chondrites CM dans l'espoir de repérer au microscope optique des inclusions fluides dans des carbonates de calcium. Malheureusement, les inclusions fluides dans les carbonates extraterrestres sont très rares et sont souvent trop petites pour être analysées par microscopie Raman ( $< 1 \mu m$ , Fig. 2-1). De plus, le fait de préparer systématiquement des sections fines d'échantillons réduit de façon considérable les probabilités de trouver des inclusions dans les carbonates extraterrestres du fait de l'importante perte de matière engendrée. Suite à ces observations,



**Fig. 7-2** – Image BSE d'un grain de carbonate de calcium dans la chondrite carbonée CM Jbilet Winselman montrant des traces d'inclusions secondaires à sa surface.

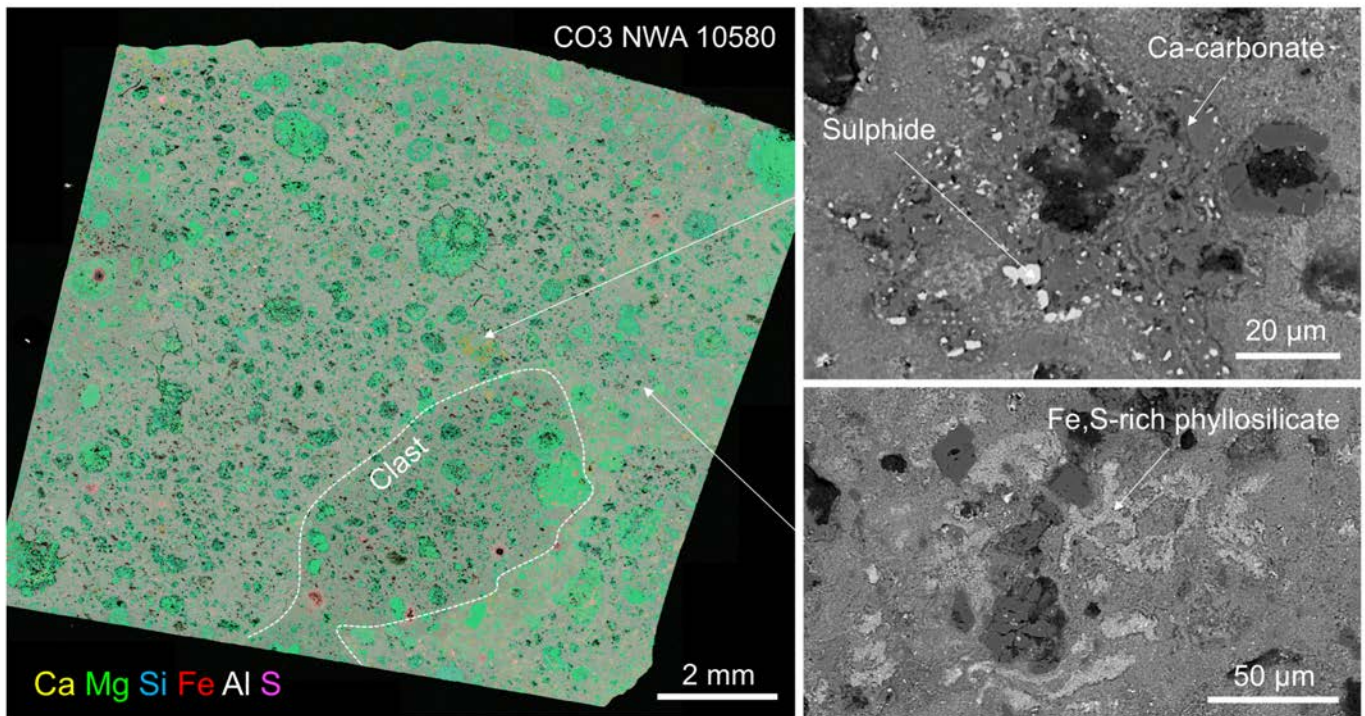


l'une des perspectives résultant de cette thèse serait de partir à "la pêche" aux inclusions fluides dans les carbonates de CM-CI via l'analyse en micro-tomographie X (qui a l'avantage d'être non destructive et qui peut atteindre des résolutions inférieures au micron). Ainsi, un des protocoles possibles serait de trier mécaniquement (loupe binoculaire et MEB) les plus gros grains de carbonates d'échantillons préalablement broyés afin de pouvoir les analyser en micro-tomographie X. Ensuite, si cette technique révèle la présence de potentielles inclusions fluides de tailles suffisantes pour être analysées, il faudrait monter ces grains en résine dans des sections pour ensuite les ramener au plus près de l'affleurement afin de les analyser par différentes techniques, telles que la spectroscopie Raman, la microthermométrie ou encore (plus ambitieux) la sonde ionique équipée d'un *cryosample stage* comme à l'université d'Hokkaido (Japon). En effet, obtenir à la fois la composition isotopique en oxygène du fluide piégé dans l'inclusion et celle du carbonate-hôte permettrait de connaître la température de formation du cristal et donc les températures d'altération aqueuse.

Une deuxième piste de perspective pour étudier l'altération des astéroïdes serait de se focaliser sur les constituants primaires anhydres des chondrites ayant été co-accrétés avec la glace et ayant interagi avec le fluide d'altération. En effet, les isotopes de l'oxygène ont permis de mettre en évidence qu'un lien génétique pourrait exister entre les chondrites hydratées CM et les chondrites anhydres CO (**Fig. 7-3a**, Clayton and Mayeda, 1999). A la différence des CM, les CO affichent des proportions de chondres/matrices différentes et sont supposées avoir subi du métamorphisme thermique (< 600°C, Sugiura and Fujiya, 2014). Malgré ces différences, les CO montrent des caractéristiques pétrographiques et isotopiques proches de celles des CM (notamment les moins altérées), comme par exemple leur composition isotopique moyenne en oxygène ou encore la présence de phases d'altération (Brearley, 2006). Ces points communs suggèrent que les CO pourraient provenir du même corps parent astéroïdal que les CM, mais de plus grande profondeur (Greenwood et al., 2014). Ainsi, il serait judicieux d'entreprendre la caractérisation des rares phases d'altération présentes dans les CO et d'analyser leur composition isotopique en oxygène afin de retracer la composition du fluide.

Lors de ma thèse, j'ai découvert que la CO3 NWA 10580 était composée de quelques phases d'altération typiques des chondrites CM, comme par exemple des carbonates de calcium et des serpentines riches en Fe et S (**Fig. 7-3a-c**). Il serait intéressant de mesurer les compositions isotopiques en oxygène de ces carbonates et de les comparer aux valeurs déjà mesurées dans les CM-CI. En effet, si les carbonates des CO précipitent à partir

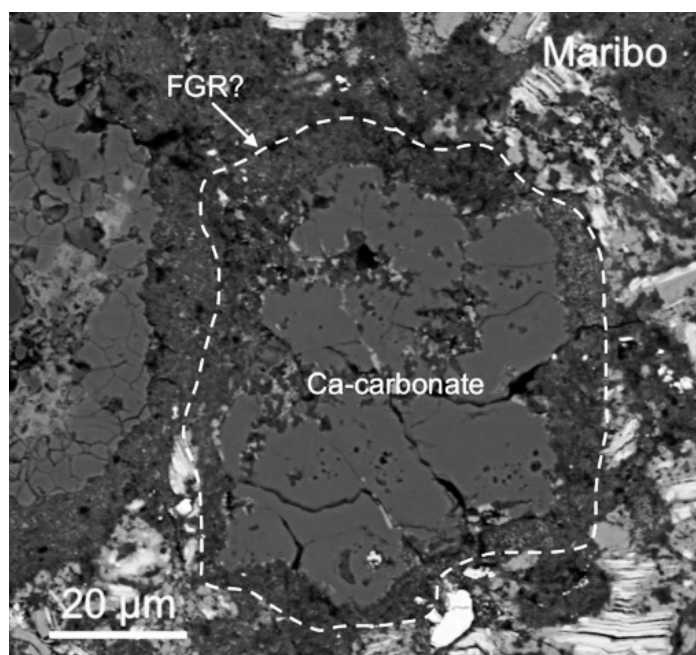
d'une eau similaire à celle des CM, alors ils devraient se retrouver sur la même pente de la droite que celle définie par les carbonates des CM.



**Fig. 7-3** – a) Cartographie élémentaire EDX d'une section de la CO3 NWA 10580. b) & c) Images BSE de carbonate de calcium (b) et phyllosilicate (c) repérés sur la section représentée en (a).

Enfin, une dernière perspective découlant de cette thèse serait de s'intéresser à la source du Ca impliqué dans la formation des carbonates. En effet, ces réservoirs de Ca ne sont pas encore clairement identifiés. Il existe deux sources majeures de Ca dans les chondrites carbonées : les CAIs (i.e., ~15-38 wt% de CaO, [Mao et al., 1990](#)) et la mésostase des chondres (i.e., ~13-19 wt% de CaO, [Marrocchi and Libourel, 2013](#)). Cependant, l'un des problèmes majeurs concernant ces deux réservoirs, c'est qu'ils ne représentent qu'une très faible proportion des constituants primaires des CM (e.g., chondres : ~30 vol% et CAIs : ~1 vol%, [Marrocchi et al., 2014](#)) et plus particulièrement des CI (chondres : < 1vol% et CAIs : <0.01 vol%, [Hezel et al., 2008](#)). De plus, pour le cas des CM, aucune relation spatiale entre les chondres-CAIs et les carbonates de calcium n'est observée, relation qui devrait cependant exister si les carbonates étaient formés par dissolution de ces constituants primaires. Une troisième possibilité pour expliquer la source du Ca des carbonates serait de considérer que ces derniers ont précipité sur un ancien corps parent (par différentes sources de Ca) qui a été détruit en premier lieu, puis ré-accrété pour former l'astéroïde actuel. Un tel scénario impliquerait la formation de

bordures à grains fins (FGR) autour des carbonates, comme c'est le cas, par exemple, pour les chondres. Néanmoins, les observations de possibles FGR entourant les carbonates sont très rares dans les chondrites CM. Par exemple, lors de mes repérages de carbonates dans la CM Maribo, j'ai identifié quelques grains pouvant présenter de possibles FGR (**Fig. 7-4**). Ainsi, il serait intéressant de caractériser ces bordures par des coupes FIB au MET et de vérifier si ces FGR affichent des caractéristiques semblables aux FGR des chondres.



**Fig. 7-4** – Image BSE d'un grain de carbonate de calcium dans la chondrite carbonée CM Maribo, entouré d'une possible bordure à grains fins (FGR).



---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Alexander C. M. O'D. (2011) A common origin for organics in meteorites and comets: was it interstellar? *Proc. Int. Astron. Union* **7**, 288–301.
- Alexander C. M. O'D., Fogel M., Yabuta H. and Cody G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380–4403.
- Alexander C. M. O'D., Newsome S. D., Fogel M. L., Nittler L. R., Busemann H. and Cody G. D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4417–4437.
- Alexander C. M. O'D., Bowden R., Fogel M. L., Howard K. T., Herd C. D. K. and Nittler L. R. (2012) The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets. *Science* **337**, 721–723.
- Alexander C. M. O'D., Howard K. T., Bowden R. and Fogel M. L. (2013) The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 244–260.
- Alexander C. M. O'D., Bowden R., Fogel M. L. and Howard K. T. (2015) Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 810–833.
- Alexander C. M. O'D., Cody G. D., De Gregorio B. T., Nittler L. R. and Stroud R. M. (2017) The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and N. *Chem. Erde - Geochem.* **77**, 227-256.
- Altwegg K., Balsiger H., Bar-Nun A., Berthelier J. J., Bieler A., Bochsler P., Briois C., Calmonte U., Combi M., De Keyser J., Eberhardt P., Fiethe B., Fuselier S., Gasc S., Gombosi T. I., Hansen K. C., Hässig M., Jäckel A., Kopp E., Korth A., LeRoy L., Mall U., Marty B., Mousis O., Neefs E., Owen T., Rème H., Rubin M., Sémon T., Tzou C.-Y., Waite H. and Wurz P. (2015) 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science* **347**, 1261952.
- Anders E., and Owen T. (1977) Mars and Earth: Origin and abundance of volatiles. *Science*, **198**, 453-465.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.



- Aponte J. C., Dworkin J. P. and Elsila J. E. (2014) Assessing the origins of aliphatic amines in the Murchison meteorite from their compound-specific carbon isotopic ratios and enantiomeric composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 331–345.
- Aponte J. C., McLain H. L., Dworkin J. P. and Elsila J. E. (2016) Aliphatic amines in Antarctic CR2, CM2, and CM1/2 carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 296–311.
- Ardenne M. von (1956) Tabellen der Elektronenphysik. *Ionenphysik Übermikroskopie VEB Dtsch. Verl. Wiss. Berl.*
- Armitage P. J. (2007) Lecture notes on the formation and early evolution of planetary systems. *ArXiv Prepr. Astro-Ph0701485*.
- Baker L., Franchi I. A., Wright I. P. and Pillinger C. T. (2002) The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake: Its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 977–985.
- Beck P., Quirico E., Montes-Hernandez G., Bonal L., Bollard J., Orthous-Daunay F.-R., Howard K. T., Schmitt B., Brissaud O., Deschamps F., Wunder B. and Guillot S. (2010) Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4881–4892.
- Beck P., De Andrade V., Orthous-Daunay F.-R., Veronesi G., Cotte M., Quirico E. and Schmitt B. (2012) The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 305–316.
- Beck P., Garenne A., Quirico E., Bonal L., Montes-Hernandez G., Moynier F. and Schmitt B. (2014) Transmission infrared spectra (2–25 $\mu$ m) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped): Mineralogy, water, and asteroidal processes. *Icarus* **229**, 263–277.
- Bellini G., Ianni A., Ludhova L., Mantovani F. and McDonough W. F. (2013) Geoneutrinos. *Prog. Part. Nucl. Phys.* **73**, 1–34.
- Benedix G., Leshin L., Farquhar J., Jackson T. and Thiemens M. . (2003) Carbonates in CM2 chondrites: constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1577–1588.
- Bischoff A. (2010) Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: Evidence for preaccretionary alteration—A review. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1113–1122.

- Bischoff A., Ebert S., Metzler K. and Lentfort S. (2017) Breccia classification of CM chondrites. In 80th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #6089 (abstr.).
- Bitsch B., Lambrechts M. and Johansen A. (2015) The growth of planets by pebble accretion in evolving protoplanetary discs. *Astron. Astrophys.* **582**, A112.
- Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J. B. W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S., McComb D. W. and Benedix G. K. (2009) Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: High porosity≠high permeability. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 559–568.
- Boss A. P. (2007) Evolution of the Solar Nebula. VIII. Spatial and Temporal Heterogeneity of Short-lived Radioisotopes and Stable Oxygen Isotopes. *Astrophys. J.* **660**, 1707.
- Bradley J. P. (1994) Chemically anomalous, preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science* **265**, 925–929.
- Brearley A. J. (2006) The action of water. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **943**, 587–624.
- Brearley A. J. and Chizmadia L. J. (2005) On the behavior of phosphorus during the aqueous alteration of CM2 carbonaceous chondrites. In Lunar Planet. Sci. 36. Lunar Planet. Inst., Houston. #2176 (abstr.).
- Browning L. B. and Bourcier W. L. (1996) Tochilinite: a sensitive indicator of alteration conditions on the CM asteroidal parent body. In Lunar Planet. Sci. 27. Lunar Planet. Inst., Houston. 171-172.
- Browning L. B., McSween H. Y. and Zolensky M. E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621–2633.
- Burbine T. H., McCoy T. J., Meibom A., Gladman B. and Keil K. (2002) Meteoritic parent bodies: Their number and identification. *Asteroids. III*, 653–657.
- Chan Q. H., Zolensky M. E., Bodnar R. J., Farley C. and Cheung J. C. (2017) Investigation of organo-carbonate associations in carbonaceous chondrites by Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **201**, 392–409.
- Chaussidon M. (1988) Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique: apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

- Chizmadia L. J. and Brearley A. J. (2004) Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: New insights from comparative studies of two unbrecciated CM2 chondrites, Y-791198 and ALH81002. In Lunar Planet. Sci. 35. Lunar Planet. Inst., Houston. #1753 (abstr.).
- Choi B.-G., McKeegan K. D., Krot A. N. and Wasson J. T. (1998) Extreme oxygen-isotope compositions in magnetite from unequilibrated ordinary chondrites. *Nature* **392**, 577.
- Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A. and Hood L. L. (2003) A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates. *Science* **299**, 549.
- Clayton R. N. (1993) Oxygen Isotopes in Meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115–149.
- Clayton R. N. (2002) Self-shielding in the solar nebula. *Nature* **415**, 860.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1984) The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 151–161.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089–2104.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (2001) Oxygen isotopic composition of the Tagish Lake carbonaceous chondrite. In Lunar Planet. Sci. 32. Lunar Planet. Inst., Houston. #1885 (abstr.).
- Cohen B. A. and Coker R. F. (2000) Modeling of Liquid Water on CM Meteorite Parent Bodies and Implications for Amino Acid Racemization. *Icarus* **145**, 369–381.
- Coker R. and Cohen B. (2001) The effect of liquid transport on the modeling of CM parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **36**, 43.
- Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund Å., Wielandt D. and Ivanova M. A. (2012) The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* **338**, 651.
- Cottini V., Ignatiev N. I., Piccioni G., Drossart P., Grassi D. and Markiewicz W. J. (2012) Water vapor near the cloud tops of Venus from Venus Express/VIRTIS dayside data. *Adv. Venus Sci.* **217**, 561–569.
- Cyr K. E., Sears W. D. and Lunine J. I. (1998) Distribution and evolution of water ice in the solar nebula: Implications for solar system body formation. *Icarus* **135**, 537–548.

- DeCarli P. S., Bowden E. and Seaman L. (2001) Shock-induced compaction and porosity in meteorites. In 64th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #5171 (abstr.).
- Deines P., Langmuir D. and Harmon R. S. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1147–1164.
- Derenne S. and Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics* **45**, 1461–1475.
- Doyle P. M., Jogo K., Nagashima K., Krot A. N., Wakita S., Ciesla F. J. and Hutcheon I. D. (2015) Early aqueous activity on the ordinary and carbonaceous chondrite parent bodies recorded by fayalite. *Nat. Commun.* **6**, 7444.
- Drake M. J. (2005) Origin of water in the terrestrial planets. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 519–527.
- Drake M. J. and Righter K. (2002) Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39.
- Dufresne E. R. and Anders E. (1962) On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1085–1114.
- Endreß M. and Bischoff A. (1996) Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 489–507.
- Feigelson E. D. and Montmerle T. (1999) High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **37**, 363–408.
- Fornasier S., Migliorini A., Dotto E. and Barucci M. A. (2008) Visible and near infrared spectroscopic investigation of E-type asteroids, including 2867 Steins, a target of the Rosetta mission. *Icarus* **196**, 119–134.
- Fredriksson K. and Kerridge J. F. (1988) Carbonates and Sulfates in CI Chondrites: Formation by Aqueous Activity on the Parent Body. *Meteoritics* **23**, 35–44.
- Fujiya W., Sugiura N., Hotta H., Ichimura K. and Sano Y. (2012) Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates. *Nat. Commun.* **3**, 627.

- Fujiya W., Sugiura N., Marrocchi Y., Takahata N., Hoppe P., Shirai K., Sano Y. and Hiyagon H. (2015) Comprehensive study of carbon and oxygen isotopic compositions, trace element abundances, and cathodoluminescence intensities of calcite in the Murchison CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **161**, 101–117.
- Fujiya W., Fukuda K., Koike M., Ishida A. and Sano YA. (2016) Oxygen and carbon isotopic ratios of carbonates in the Nogoya CM chondrite. In Lunar Planet. Sci. 47. Lunar Planet. Inst., Houston. #1712 (abstr.).
- Fujiya W., Hoppe P., Fukuda K., Lindgren P., Lee M. R., Koike M., Shirai K. and Sano Y. (2018) Carbon Isotopic Ratios of Carbonate in CM Chondrites and the Tagish Lake Meteorite. In Lunar Planet. Sci. 49. Lunar Planet. Inst., Houston. #1377 (abstr.).
- Garaud P. and Lin D. N. C. (2007) The Effect of Internal Dissipation and Surface Irradiation on the Structure of Disks and the Location of the Snow Line around Sun-like Stars. *Astrophys. J.* **654**, 606.
- Garenne A., Beck P., Montes-Hernan, Toche F., Chiriack R., Quirico E., Bonal L. and Schmitt B. (2014) the abundance and stability of "water" in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). *Geochim. Cosmochim. Acta* **137**, 93–112.
- Garvie L. A. and Buseck P. R. (2004) Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 431–439.
- Gaudin A., Ansan V. and Rigaudier T. (2015) Mineralogical and  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta\text{D}$  isotopic study of kaolinized micaschists at Penestin, Armorican Massif, France: New constraint in the kaolinization process. *CATENA* **133**, 97–106.
- Genda H., Brassier R. and Mojzsis S. J. (2017) The terrestrial late veneer from core disruption of a lunar-sized impactor. *Earth Planet. Sci. Lett.* **480**, 25–32.
- Ghosh A. and McSween H. Y. (1998) A Thermal Model for the Differentiation of Asteroid 4 Vesta, Based on Radiogenic Heating. *Icarus* **134**, 187–206.
- Ghosh A., Weidenschilling S. J., McSween Jr H. Y. and Rubin A. (2006) Asteroidal heating and thermal stratification of the asteroid belt. *Meteor. Early Sol. Syst. II*, 555–566.
- Gooding J. L. and Zolensky M. E. (1987) Thermal stability of tochilinite. In Lunar Planet. Sci. 18. Lunar Planet. Inst., Houston. 343-344.

- Gounelle M. and Zolensky M. E. (2014) The Orgueil meteorite: 150 years of history. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1769–1794.
- Gounelle, M. (2017) Chapitre VI - Les chondrites et la formation de notre système solaire. Dans : Matthieu Gounelle éd., *Les météorites* (pp. 78-98). Paris cedex 14, France: Presses Universitaires de France.
- Grady M. M. (2009) Astronomy by microscope. *Astron. Geophys.* **50**, 4.21-4.26.
- Grady M. M., Wright I. ., Swart P. . and Pillinger C. . (1988) The carbon and oxygen isotopic composition of meteoritic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2855–2866.
- Greenwood R. C., Howard K. T., Franchi I. A., Zolensky M. E., Buchanan P. C. and Gibson J. M. (2014) Oxygen Isotope Evidence for the Relationship between CM and CO Chondrites: Could they Both Coexist on a Single Asteroid. In Lunar Planet. Sci. 45. Lunar Planet. Inst., Houston. #2610 (abstr.).
- Greenwood R. C., Barrat J.-A., Miller M. F., Anand M., Dauphas N., Franchi I. A., Sillard P. and Starkey N. A. (2018) Oxygen isotopic evidence for accretion of Earth's water before a high-energy Moon-forming giant impact. *Sci. Adv.* **4**, 1-8.
- Gregory T., Zolensky M. E., Trieman A., Berger E., Le L., Fagan A., Takenouchi A., Velbel M. A. and Nishiizumi K. (2015) Lithologies Making Up CM Carbonaceous Chondrites and Their Link to Space Exposure Ages. In Lunar Planet. Sci. 46. Lunar Planet. Inst., Houston. #1227 (abstr.).
- Grimm R. E. and Mccween H. Y. (1989) Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* **82**, 244–280.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Haack H., Michelsen R., Stober G., Keuer D., Singer W. and Williams I. (2011) CM Chondrites from Comets?---New Constraints from the Orbit of the Maribo CM Chondrite Fall. In *Workshop on Formation of the First Solids in the Solar System* p. 9100.
- Haack H., Grau T., Bischoff A., Horstmann M., Wasson J., SøRensen A., Laubenstein M., Ott U., Palme H., Gellissen M., Greenwood R. C., Pearson V. K., Franchi I. A., Gabelica Z. and Schmitt-Kopplin P. (2012) Maribo-A new CM fall from Denmark: Maribo-A new CM fall from Denmark. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 30–50.



- Hanon P., Robert F. and Chaussidon M. (1998) High carbon concentrations in meteoritic chondrules: A record of metal-silicate differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 903–913.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518.
- Hässig M., Altwegg K., Balsiger H., Berthelier J.-J., Bieler A., Calmonte U., Dhooghe F., Fiethe B., Fuselier S. A. and Gasc S. (2017) Isotopic composition of CO<sub>2</sub> in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko measured with ROSINA/DFMS. *Astron. Astrophys.* **605**, A50.
- Hevey P. J. and Sanders I. S. (2010) A model for planetesimal meltdown by <sup>26</sup>Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 95–106.
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournède C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y. and Marty B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* **124**, 190–222.
- Hezel D. C., Russell S. S., Ross A. J. and Kearsley A. T. (2008) Modal abundances of CAIs: Implications for bulk chondrite element abundances and fractionations. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1879–1894.
- Hinton R. W. (1995) Ion microprobe analysis in geology. In *Microprobe techniques in the Earth sciences* Springer. pp. 235–289.
- Horstmann M., Vollmer C., Birth M.I.F., Chaussidon M., Gurenko A., Bischoff A., 2014. Tracking aqueous alteration of CM chondrites—insight from in-situ oxygen isotope measurements of calcite. In Lunar Planet. Sci. 45. Lunar Planet. Inst., Houston. #1761 (abstr.).
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2009) Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576–4589.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A. and Cressey G. (2011) Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD): Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2735–2751.

- Huss G. R., Rubin A. E. and Grossman J. N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **943**, 567–586.
- Hutson M. and Ruzicka A. (2010) A multi-step model for the origin of E3 (enstatite) chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 601–608.
- Jacquet E. and Robert F. (2013) Water transport in protoplanetary disks and the hydrogen isotopic composition of chondrites. *Icarus* **223**, 722–732.
- Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323–337.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. and Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.
- Jenniskens P., Fries M. D., Yin Q.-Z., Zolensky M., Krot A. N., Sandford S. A., Sears D., Beauford R., Ebel D. S. and Friedrich J. M. (2012) Radar-enabled recovery of the Sutter’s Mill meteorite, a carbonaceous chondrite regolith breccia. *Science* **338**, 1583–1587.
- Johnson C. A. and Prinz M. (1993) Carbonate compositions in CM and CI chondrites and implications for aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2843–2852.
- Jull A. J. T., Cheng S., Gooding J. L. and Velbel M. A. (1988) Rapid growth of magnesium-carbonate weathering products in a stony meteorite from Antarctica. *Science* **242**, 417–419.
- Kakos G. A., Turney T. W. and Williams T. B. (1994) Synthesis and structure of tochilinite: a layered metal hydroxide/sulfide composite. *J. Solid State Chem.* **108**, 102–111.
- Keller L. P. and Messenger S. (2011) On the origins of GEMS grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5336–5365.
- Kerrige J. F., Mackay A. L. and Boynton W. V. (1979) Magnetite in CI Carbonaceous Meteorites: Origin by Aqueous Activity on a Planetsimal Surface. *Science* **205**, 395.
- Kerrige J. F. (1985) Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrite: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707–1714.

- Kim Y., Jeong S., Jun B.-H., Lee Y.-S., Lee Y.-S., Jeong D. H. and Lee D. S. (2017) Endoscopic imaging using surface-enhanced Raman scattering. *Eur. J. Nanomedicine* **9**, 91.
- Kimura M., Grossman J. N. and Weisberg M. K. (2011) Fe-Ni metal and sulfide minerals in CM chondrites: An indicator for thermal history. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 431–442.
- Kita N. T. and Ushikubo T. (2011) Evolution of protoplanetary disk inferred from <sup>26</sup>Al chronology of individual chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 1108–1119.
- Kozerenko S.V., Fadeev V.V., Organova N.I., Chstyakova N.I., Kolpakova N.N. and Senin V.G. (2001) Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites – iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides. *Experiment in Geosciences* **10**, 57-58.
- Kruijer T. S., Burkhardt C., Budde G. and Kleine T. (2017) Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6712-6716.
- Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriac R., Findling N. and Toche F. (2012) Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth* **347**, 62–72.
- Lanson B., Lantenois S., Van Aken P. A., Bauer A. and Plançon A. (2012) Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80° C: Structural characterization of newly formed Fe-rich phyllosilicates. *Am. Mineral.* **97**, 864–871.
- Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M. and Plançon A. (2005) Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays Clay Miner.* **53**, 597–612.
- Lawrence D. J., Feldman W. C., Goldsten J. O., Maurice S., Peplowski P. N., Anderson B. J., Bazell D.,<sup>1</sup> McNutt Jr. R. L., Nittler L. R., Prettyman T. H., Rodgers D. J., Solomon S. C. and Weider S. Z. (2016) Evidence for water ice near Mercury's north pole from MESSENGER neutron spectrometer measurements. *Science* **339**, 292.
- Le Guillou C., Remusat L., Bernard S. and Brearley A. J. (2011) Redistribution and evolution of organics during aqueous alteration: NanoSIMS-STXM-TEM analyses of FIB sections from Renazzo, Murchison and Orgueil. In Lunar Planet. Sci. 42. Lunar Planet. Inst., Houston. #1996 (abstr.).

- Lécuyer C., Hutzler A., Amiot R., Daux V., Grosheny D., Otero O., Martineau F., Fourel F., Balter V. and Reynard B. (2012) Carbon and oxygen isotope fractionations between aragonite and calcite of shells from modern molluscs. *Chem. Geol.* **332–333**, 92–101.
- Lee M. R. and Ellen R. (2008) Aragonite in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite: implications for parent body compaction and aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1219–1231.
- Lee M. R. and Lindgren P. (2016) Aqueous alteration of chondrules from the Murchison CM carbonaceous chondrite: Replacement, pore filling, and the genesis of polyhedral serpentine. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 1003–1021.
- Lee M. R., Sofe M. R., Lindgren P., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2013) The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 452–466.
- Lee M. R., Lindgren P. and Sofe M. R. (2014) Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **144**, 126–156.
- Lee M. R., Lindgren P., King A. J., Greenwood R. C., Franchi I. A. and Sparkes R. (2016) Elephant Moraine 96029, a very mildly aqueously altered and heated CM carbonaceous chondrite: Implications for the drivers of parent body processing. *Geochim. Cosmochim. Acta* **187**, 237–259.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B. and Hewins R. H. (2015) GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 247–265.
- Leya I. and Masarik J. (2009) Cosmogenic nuclides in stony meteorites revisited. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 1061–1086.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. and Burchell M. J. (2011) Microstructure of calcite in the CM2 carbonaceous chondrite LON 94101: Implications for deformation history during and/or after aqueous alteration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **306**, 289–298.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. R. and Zolensky M. E. (2013) Clasts in the CM2 carbonaceous chondrite Lonewolf Nunataks 94101: Evidence for aqueous alteration prior to complex mixing. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 1074–1090.
- Lodders K. (2003) Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *Astrophys. J.* **591**, 1220.

- Lunine J. I. (2006) Origin of water ice in the solar system. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **1**, 309–319.
- Lupker L. (2011) Dynamique sédimentaire, érosion physique et altération chimique dans le système himalayen - CRPG Université de Lorraine.
- Lupker M., France-Lanord C., Lavé J., Bouchez J., Galy V., , Métivier F., Gaillardet J., Lartiges B. and Mugnier J.-L. (2011) A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments: application to the Ganga basin. *J. Geophys. Res.* **116**, 1–24.
- Lupker M., France-Lanord C., Galy V., Lavé J., Gaillardet J., Gajurel A. P., Guilmette C., Rahman M., Singh S. K. and Sinha R. (2012) Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochim. Cosmochim. Acta* **84**, 410–432.
- Lyons J. R. and Young E. D. (2005) CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula. *Nature* **435**, 317.
- Mackinnon I. D. and Zolensky M. E. (1984) Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite meteorites. *Nature* **309**, 240.
- Mao X.-Y., Ward B. J., Grossman L. and MacPherson G. J. (1990) Chemical compositions of refractory inclusions from the Vigarano and Leoville carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2121–2132.
- Marrocchi Y. and Libourel G. (2013) Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **119**, 117–136.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014) The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 1232–1249.
- Marrocchi Y., Bekaert D. V. and Piani L. (2018) Origin and abundance of water in carbonaceous asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **482**, 23–32.
- Martin B. and Fyfe W. S. (1970) Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem. Geol.* **6**, 185–202.
- Marty B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313–314**, 56–66.

- Marty B., Avice G., Sano Y., Altwegg K., Balsiger H., Hässig M., Morbidelli A., Mousis O. and Rubin M. (2016) Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission. *Earth Planet. Sci. Lett.* **441**, 91–102.
- McEwen A. S., Dundas C. M., Mattson S. S., Toigo A. D., Ojha L., Wray J. J., ... and Thomas N. (2014). Recurring slope lineae in equatorial regions of Mars. *Nature Geoscience*, **7**, 53.
- McSween H. Y. (1979) Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Rev. Geophys.* **17**, 1059–1078.
- McSween H. Y., Ghosh A., Grimm R. E., Wilson L. and Young E. D. (2002) Thermal evolution models of asteroids. *Asteroids III*, 559-571.
- Metzler K., Bischoff A. and Stöffler D. (1992) Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2873–2897.
- Morbidelli A., Lunine J. I., O'Brien D. P., Raymond S. N. and Walsh K. J. (2012) Building Terrestrial Planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 251–275.
- Morbidelli A., Bitsch B., Crida A., Gounelle M., Guillot T., Jacobson S., Johansen A., Lambrechts M. and Lega E. (2016) Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus* **267**, 368–376.
- Nakamura T. (2000) Impact-Induced Textural Changes of CV Carbonaceous Chondrites: Experimental Reproduction. *Icarus* **146**, 289–300.
- Nakamura T. and Nakamuta Y. (1996) X-ray study of PCP from the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Antarct. Meteor. Res.* **9**, 37-50.
- Nakamura T., Nagao K. and Takaoka N. (1999) Microdistribution of primordial noble gases in CM chondrites determined by in situ laser microprobe analysis: decipherment of nebular processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 241–255.
- Nittler, L. R., Davidson, J., Liu, N., Alexander, C. M. O'D., & Stroud, R. M. (2015) A Search for Cosmic Symplectite in the Acfer 094 and Miller Range 07687 Meteorites. In *Lunar Planet. Sci.* 46. Lunar Planet. Inst., Houston. #2097 (abstr.).
- Norris T. L., Gancarz A. J., Rokop D. J. and Thomas K. W. (1983) Half-life of <sup>26</sup>Al. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **88**, B331-B333.



- Oka A., Nakamoto T. and Ida S. (2011) Evolution of Snow Line in Optically Thick Protoplanetary Disks: Effects of Water Ice Opacity and Dust Grain Size. *Astrophys. J.* **738**, 141.
- Owen T. and Bar-Nun A. (1995) Comets, impacts and atmospheres II. Isotopes and noble gases. *AIP Conf. Proc.* **341**, 123–138.
- Palme H. (2001) Chemical and isotopic heterogeneity in protosolar matter. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* **359**, 2061.
- Palmer E. E. and Lauretta D. S. (2011) Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites: Kamacite alteration in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 1587–1607.
- Peng Y. and Jing Y. (2014) Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **408**, 252–262.
- Peng Y., Xu L., Xi G., Zhong C., Lu J., Meng Z., Li G., Zhang S., Zhang G. and Qian Y. (2007) An experimental study on the hydrothermal preparation of tochilinite nanotubes and tochilinite–serpentine–intergrowth nanotubes from metal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2858–2875.
- Piani L. (2012) Origin of the volatile elements in the Solar System: organic matter and clays in chondrites. Museum national d’histoire naturelle - MNHN PARIS.
- Piani L., Robert F., Beyssac O., Binet L., Bourot-Denise M., Derenne S., Le Guillou C., Marrocchi Y., Mostefaoui S. and Rouzaud J.-N. (2012) Structure, composition, and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 (EH3). *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 8–29.
- Piani L., Robert F. and Remusat L. (2015) Micron-scale D/H heterogeneity in chondrite matrices: A signature of the pristine solar system water? *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 154–164.
- Piani L., Yurimoto H. and Remusat L. (2018) A dual origin for water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites. *Nat. Astron.* **2**, 317–323.
- Pignatelli I., Mugnaioli E., Hybler J., Mosser-Ruck R., Cathelineau M. and Michau N. (2013) A Multi-Technique Characterization of Cronstedtite Synthesized By Iron–Clay Interaction in a Step-by-Step Cooling Procedure. *Clays Clay Miner.* **61**, 277–289.

- Pignatelli I., Bourdelle F., Bartier D., Mosser-Ruck R., Truche L., Mugnaioli E. and Michau N. (2014) Iron–clay interactions: Detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T–O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90° C to 40° C. *Chem. Geol.* **387**, 1–11.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Vacher L. G., Delon R. and Gounelle M. (2016) Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 785–805.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F. and Gounelle M. (2017) Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **209**, 106–122.
- Pizzarello S. and Weber A. L. (2004) Prebiotic amino acids as asymmetric catalysts. *Science* **303**, 1151–1151.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D. and Derenne S. (2009) Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* **698**, 2087.
- Remusat L., Guan Y., Wang Y. and Eiler J. M. (2010) Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula. *Astrophys. J.* **713**, 1048.
- Remusat L., Bernard S., Le Guillou C. and Brearley A. (2011) Parent body influence on organic matter: the message from Paris. In 74th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #5327 (abstr.).
- Rollion-Bard C. (2001) Variabilité des isotopes de l’oxygène dans les coraux Porites: développement et implications des microanalyses d’isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. Nancy 1.
- Rollion-Bard C., Mangin D. and Champenois M. (2007) Development and Application of Oxygen and Carbon Isotopic Measurements of Biogenic Carbonates by Ion Microprobe. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 39–50.
- Rollion-Bard C. and Marin-Carbone J. (2011) Determination of SIMS matrix effects on oxygen isotopic compositions in carbonates. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 1285.
- Rosenberg N. D., Browning L. and Bourcier W. L. (2001) Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 239–244.

- Rubin A. E. (2012) Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **90**, 181–194.
- Rubin A. E. (2015) An American on Paris: Extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 1595–1612.
- Rubin A. E. and Wasson J. T. (1986) Chondrules in the Murray CM2 meteorite and compositional differences between CM-CO and ordinary chondrite chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 307–315.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.
- Sakamoto N., Seto Y., Itoh S., Kuramoto K., Fujino K., Nagashima K., Krot A. N. and Yurimoto H. (2007) Remnants of the Early Solar System Water Enriched in Heavy Oxygen Isotopes. *Science* **317**, 231.
- Shoemaker, E. M., Lucchitta, B. K., Wilhelms, D. E., Plescia, J. B., & Squyres, S. W. (1982) The geology of Ganymede. In *Satellites of Jupiter*, 435-520.
- Schrader D. L., Nagashima K., Krot A. N., Ogliore R. C., Yin Q.-Z., Amelin Y., Stirling C. H. and Kaltenbach A. (2017) Distribution of <sup>26</sup>Al in the CR chondrite chondrule-forming region of the protoplanetary disk. *Isot. Stud. Planet. Nucl. Mater. Sci. Tribute Ian Douglass Hutcheon 1947-2015* **201**, 275–302.
- Schultz L. and Kruse H. (1989) Helium, neon, and argon in meteorites—A data compilation. *Meteoritics* **24**, 155–172.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2007) 1.07 - Chondrites and Their Components. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Pergamon, Oxford. pp. 1–72.
- Stevenson, D. J. (1992) in Proceedings Symposium on Titan, Toulouse, France, 9-12 September 1991, 29-33 (European Space Agency, Noordwijk, The Netherlands).
- Storms H. A., Brown K. F. and Stein J. D. (1977) Evaluation of a cesium positive ion source for secondary ion mass spectrometry. *Anal. Chem.* **49**, 2023–2030.
- Sugiura N. and Fujiya W. (2014) Correlated accretion ages and  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 772–787.

- Suttle M. D., Genge M. J. and Russell S. S. (2017) Shock fabrics in fine-grained micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**, 2258–2274.
- Telus M., Alexander C. M. O'D., Wang J. and Hauri E. H. (2017) In situ analyses of carbonate and magnetite in CM1 chondrites. In Lunar Planet. Sci. 48. Lunar Planet. Inst., Houston. #1725 (abstr.).
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1982) Intergrown mica and montmorillonite in the Allende carbonaceous chondrite. *Nature* **299**, 326.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1990) Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite: Evidence for aqueous alteration in an oxidizing environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1745–1754.
- Tomeoka K., Yamahana Y. and Sekine T. (1999) Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3683–3703.
- Toppani A., Libourel G., Robert F. and Ghanbaja J. (2006) Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5035–5060.
- Travis B. J. and Schubert G. (2005) Hydrothermal convection in carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 234–250.
- Trigo-Rodriguez J. M., Rubin A. E. and Wasson J. T. (2006) Non-nebular origin of dark mantles around chondrules and inclusions in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1271–1290.
- Tyra M. A., Farquhar J., Wing B. A., Benedix G. K., Jull A. J. T., Jackson T. and Thiemens M. H. (2007) Terrestrial alteration of carbonate in a suite of Antarctic CM chondrites: Evidence from oxygen and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 782–795.
- Tyra M., Brearley A. and Guan Y. (2016) Episodic carbonate precipitation in the CM chondrite ALH 84049: An ion microprobe analysis of O and C isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **175**, 195–207.

- Urey H. C. and Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 36–82.
- Vacher L. G., Marrocchi Y., Verdier-Paoletti M. J., Villeneuve J. and Gounelle M. (2016) Inward radial mixing of interstellar water ices in the solar Protoplanetary disk. *Astrophys. J.* **827**, L1.
- Van Schmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 747–765.
- Velbel M. A. (1988) The distribution and significance of evaporitic weathering products on Antarctic meteorites. *Meteoritics* **23**, 151–159.
- Velbel M. A. (2014) Stoichiometric reactions describing serpentinization of anhydrous primary silicates: A critical appraisal, with application to aqueous alteration of chondrule silicates in CM carbonaceous chondrite. *Clays Clay Miner.* **62**, 126–136.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Avice G., Roskosz M., Gurenko A. and Gounelle M. (2017a) Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 273–281.
- Verdier-Paoletti M. J., Vacher L. G., Marrocchi Y., Gattacceca J., Sonzogni C., Gurenko A. and Gounelle M. (2017b) Teting the genetic relationship between fluid alteration and brecciation: the case of Boriskino. In 80th Annual Meeting of the Meteoritical Society. #6081 (abstr.).
- Villeneuve J. (2010) Formation des chondres: Précurseurs et chronologie. Vandoeuvres-Nancy, INPL.
- Villeneuve J., Chaussidon M. and Libourel G. (2009) Homogeneous Distribution of  $^{26}\text{Al}$  in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules. *Science* **325**, 985.
- Vinogradoff V., Guillou C. L., Bernard S., Binet L., Cartigny P., Brearley A. J. and Remusat L. (2017) Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **212**, 234-252.
- Walsh K. J., Morbidelli A., Raymond S. N., O'Brien D. P. and Mandell A. M. (2011) A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* **475**, 206–209.
- Weisberg M. K., McCoy T. J. and Krot A. N. (2006) Systematics and evaluation of meteorite classification. *Meteor. Early Sol. Syst. II* **943**, 19–52.

- White S. N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.* **259**, 240–252.
- Yoneda S. and Grossman L. (1995) Condensation of CaOMgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> liquids from cosmic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3413–3444.
- Young E. D. (2001) The hydrology of carbonaceous chondrite parent bodies and the evolution of planet progenitors. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **359**, 2095–2110.
- Young E. D., Ash R. D., England P. and Rumble D. (1999) Fluid Flow in Chondritic Parent Bodies: Deciphering the Compositions of Planetesimals. *Science* **286**, 1331–1335.
- Young E. D., Zhang K. K. and Schubert G. (2003) Conditions for pore water convection within carbonaceous chondrite parent bodies – implications for planetesimal size and heat production. *Earth Planet. Sci. Lett.* **213**, 249–259.
- Yurimoto H., Krot A. N., Choi B.-G., Aleon J., Kunihiro T. and Brearley A. J. (2008) Oxygen Isotopes of Chondritic Components. *Rev. Mineral. Geochem.* **68**, 141–186.
- Yurimoto H., Itoh S., Zolensky M., Kusakabe M., Karen A. and Bodnar R. (2014) Isotopic compositions of asteroidal liquid water trapped in fluid inclusions of chondrites. *Geochem. J.* **48**, 549–560.
- Zolensky M. E. and Mackinnon I. D. R. (1985) The microstructure of cylindrical tochilinites from Cornwall, Pennsylvania, and the Jacupiranga Mine, Sao Paulo, Brazil. In *10th Geological Association of Canada, Mineralogical Association of Canada, Canadian Geophysical Union Joint Meeting* p. A71.
- Zolensky M. and McSween H. Y. (1988) Aqueous alteration. *Meteor. Early Sol. Syst.*, 114–143.
- Zolensky M. E., Bourcier W. L. and Gooding J. L. (1989) Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411–425.
- Zolensky M., Barrett R. and Browning L. (1993) Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3123–3148.



- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C. and B D. (1997) CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5099–5115.
- Zolensky M. E., Bodnar R. J., Yurimoto H., Itoh S., Fries M., Steele A., Chan Q. H.-S., Tsuchiyama A., Kebukawa Y. and Ito M. (2017) The search for and analysis of direct samples of early Solar System aqueous fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **375**, 20150386.
- Zolotov M. Y. (2014) Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* **228**, 13–26.

---

## ANNEXES

---

**Annexe A : « Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites », article publié dans la revue *MAPS*.**

**Annexe B : « Comment on “Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles” by Y. Peng and Y.Jing [Earth Planet. Sci. Lett. 408 (2014) 252–262] », article publié dans la revue *EPSL*.**

Annexe A : « **Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites** », article publié dans la revue *MAPS*.

## Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites

Isabella PIGNATELLI<sup>1,2</sup>, Yves MARROCCHI<sup>1,2\*</sup>, Lionel. G. VACHER<sup>1,2</sup>, Rémi DELON<sup>1,2</sup>, and Matthieu GOUNELLE<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, CRPG, UMR 7358, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54501, France

<sup>2</sup>CNRS, CRPG UMR 7358, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54501, France

<sup>3</sup>IMPMC, MNHM, UPMC, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

<sup>4</sup>Institut Universitaire de France, Maison des Universités, 103 boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

\*Corresponding author. E-mail: yvesm@crpg.cnrs-nancy.fr

(Received 04 July 2014; revision accepted 22 January 2016)

---

**Abstract**—We report a petrographic and mineralogical survey of tochilinite/cronstedtite intergrowths (TCIs) in Paris, a new CM chondrite considered to be the least altered CM identified to date. Our results indicate that type-I TCIs consist of compact tochilinite/cronstedtite rims surrounding Fe-Ni metal beads, thus confirming kamacite as the precursor of type-I TCIs. In contrast, type-II TCIs are characterized by complex compositional zoning composed of three different Fe-bearing secondary minerals: from the outside inwards, tochilinite, cronstedtite, and amakinite. Type-II TCIs present well-developed faces that allow a detailed morphological analysis to be performed in order to identify the precursors. The results demonstrate that type-II TCIs formed by pseudomorphism of the anhydrous silicates, olivine, and pyroxene. Hence, there is no apparent genetic relationship between type-I and type-II TCIs. In addition, the complex chemical zoning observed within type-II TCIs suggests that the alteration conditions evolved dramatically over time. At least three stages of alteration can be proposed, characterized by alteration fluids with varying compositions (1) Fe- and S-rich fluids; (2) S-poor and Fe- and Si-rich fluids; and (3) S- and Si-poor, Fe-rich fluids. The presence of unaltered silicates in close association with euhedral type-II TCIs suggests the existence of microenvironments during the first alteration stages of CM chondrites. In addition, the absence of Mg-bearing secondary minerals in Paris TCIs suggests that the Mg content increases during the course of alteration.

---

### INTRODUCTION

Primitive meteorites known as chondrites can help us decipher the earliest stages of planetary formation, which occurred in the solar protoplanetary disk (SPD) (Davis et al. 2014; Marrocchi and Chaussidon 2015). Unfortunately, the record of the chemical conditions and physical processes in the SPD has been blurred in most chondrites by secondary parent body processes such as hydrothermal alteration and thermal metamorphism (Brearley 2006). It is therefore essential to understand secondary processing within asteroids and comets in order to access the primary properties of the SPD. Understanding hydrothermal alteration is also interesting in its own right because it is one of the most important manifestations of asteroidal and cometary

geology, resulting in wide compositional diversity (DeMeo and Carry 2014). Although much progress has been made in understanding hydrothermal alteration, fundamental first order questions remain open: What were the compositions of the fluids that affected the primitive chondrites? Under what physicochemical conditions did alteration occur (e.g., temperature, pH,  $fO_2$ )? What was the length of the period during which alteration took place in the early solar system?

Among the different types, CMs are the chondrites of choice for understanding hydrothermal alteration. Although they represent only 1.5% of meteorite falls (Grady 2000), CM-like material dominates the present and past micrometeorite flux (Gounelle et al. 2003; Genge et al. 2008) and could therefore represent the

most abundant material in interplanetary space and at the surface of the Moon (Wasson et al. 1975). In addition, CM-like matter also constitutes an important fraction of xenoliths discovered in meteorites (Gounelle et al. 2003; Briani et al. 2012). It has also been suggested that CM chondrites might form part of the larger continuum between dark asteroids and comets (Gounelle 2011). Finally, studying CM chondrites is an indirect way of studying the key small bodies in the solar system that may have contributed to the terrestrial water and organic matter budget. Importantly, since the pioneering work of McSween (1979), several authors have shown that CM chondrites span a range of alteration degrees (Browning et al. 1996; Zolensky et al. 1997; Rubin et al. 2007). While some CM chondrites contain almost exclusively secondary minerals (e.g., phyllosilicates, carbonates, and iron oxides), other CMs have preserved up to 50% of their primary minerals (Howard et al. 2009). Different scales have been proposed to describe this progressive alteration. In the latest scale (Rubin et al. 2007), the alteration index ranges from 2.6 (moderately altered) to 2.0 (highly altered). This progressive alteration index makes it possible, assuming that all CMs come from the same parent body, to follow the progression of hydrothermal alteration.

In CM meteorites, phyllosilicates are the most abundant alteration products, followed by complex submicrometer intergrowths of S-rich phases and Fe-bearing serpentine, usually referred to as TCIs for tochilinite-cronstedtite intergrowths (previously reported as PCPs for poorly characterized phases; Fuchs et al. 1973). Although a number of studies have focused on TCIs since their discovery (Tomeoka and Buseck 1985; Nakamura and Nakamuta 1996), the identification of their precursors and the chemical reactions leading to their formation are still a matter of debate. The difficulty in identifying TCI precursors is due to the fact that they have been almost completely replaced by secondary phases during alteration and it is quite rare to find TCIs containing remnants of primary minerals. To overcome this problem, we chose to characterize TCIs in the Paris chondrite. Although Paris is considered as the least altered CM meteorite currently known (Bourot-Denise et al. 2010; Leroux et al. 2013, 2015; Hewins et al. 2014; Marrocchi et al. 2014), it does contain abundant TCIs (Marrocchi et al. 2014). In addition, Paris, in common with many other CM chondrites, is a complex breccia that allows the nature and the evolution of TCI to be unraveled. Furthermore, the euhedral morphological and chemical features of some TCIs analyzed in the Paris meteorite have allowed us to firmly identify TCI precursors and to propose chemical reactions that lead to their formation.

## STATE OF THE ART OF TCIS

Fuchs et al. (1973) first described the occurrence of complex associations of alteration minerals in CM chondrules and matrices that correspond to TCIs. However, they reported these associations as “poorly characterized phases” due to the difficulty of determining the mineralogy of the constituent minerals. Later investigations showed that TCIs are composed of complex intergrowths of tochilinite; cronstedtite; and minor amounts of magnetite, chromite, and a mineral containing Fe, Ni, Cr, and P (Tomeoka and Buseck 1982, 1983a, 1983b, 1985; Mackinnon and Zolensky 1984; Zolensky and Mackinnon 1986).

Two kinds of TCIs were distinguished on the basis of their location, texture, and composition. Sulfur-rich type-I TCIs are mainly composed of tochilinite with variable but minor amounts of cronstedtite and magnetite. They appear as massive, rounded forms occurring almost exclusively in chondrules (Nakamura and Nakamuta 1996), sometimes around remnant kamacite grains (Tomeoka and Buseck 1985; Lauretta et al. 2000; Palmer and Lauretta 2011). Unlike type-I TCIs, type-II TCIs exhibit fibrous textures and are generally found within the matrix. The most abundant mineral in this type of TCI is cronstedtite, but they also contain tochilinite and/or a mixed-layer mineral made of cronstedtite and tochilinite (Tomeoka and Buseck 1985; Nakamura and Nakamuta 1996). Occasionally, type-II TCIs present euhedral morphologies that suggest an origin via replacement of a precursor material without affecting the outward form of the original crystal (i.e., pseudomorphism; Tomeoka and Buseck 1985).

The formation of both types of TCI is not yet well understood and doubts remain concerning their origins and potential relationship. Tomeoka and Buseck (1985) proposed that type-I TCIs are formed first, by low-temperature interaction of S-bearing fluids with kamacite. The host chondrule is believed to be unaffected by the alteration process. As the alteration degree and fragmentation of chondrules increase, cronstedtite is preferentially produced instead of tochilinite, thereby promoting the conversion of type-I into type-II TCIs. However, TCIs with intermediate amounts of cronstedtite, in between type-I and type-II TCIs, have never been observed and this suggests the existence of distinct precursors to explain the occurrence of these two distinct types of TCIs. Nakamura and Nakamuta (1996) therefore proposed kamacite as the precursor of type-I TCIs and unidentified minerals for type-II TCIs. Melilite, troilite, and Ca-carbonate have also been proposed as possible precursors of type-II TCIs (Lee and Greenwood 1994; Degawa et al. 1995; Lee et al. 2013), but this has not yet been proven experimentally.

## MATERIAL AND METHODS

Detailed observations of a section of the Paris chondrite (#2010-1) were performed at CRPG with a JEOL JSM-6510 equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) Genesis detector, using a 3 nA primary beam accelerated at 15 kV. We also performed multi-element EDX mapping (Fe, S, Si, and Mg) of 45 selected TCIs. The SEM was calibrated using silicate, metal, and sulfide standards prior to the acquisition of each map over a 1-h period. After acquisition, some of the element maps were combined in a single image in order to highlight the mineralogical characteristics of TCIs. When possible, EDX spectra were also recorded to identify the precursor remnants.

Quantitative determination of the chemical composition of TCIs was performed using a CAMECA SX-50 microprobe (EMPA) at the University of Paris VI. The analyses were recorded from the rim toward the core of TCIs with an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 10 nA, and a 15-s counting time per element. The microprobe was calibrated using the following natural and synthetic standards: albite for Na, forsterite for Mg and Si, orthoclase for Al and K, diopside for Ca, pyrite for S, MnTiO<sub>3</sub> for Ti and Mn, magnetite for Fe, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Cr, and NiO for Ni. The detection limits were estimated to be 0.06 wt% for Na<sub>2</sub>O; 0.05 wt% for MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.03 wt% for K<sub>2</sub>O; 0.04 wt% for CaO; 0.10 wt% for S, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, and NiO; and 0.16 wt% for FeO.

The hydrated and porous nature of TCIs, as well as the occurrence of submicrometer tochilinite/cronstedtite intergrowths, means that reliable identification of mineralogical phases in TCIs is difficult using the EMPA technique. We therefore excluded any analysis with a total wt% lower than 73, while analyses with less than 10 wt% SiO<sub>2</sub> were retained due to the possible occurrence of iron oxides/hydroxides in TCIs. In addition, in accordance with Palmer and Lauretta (2011), we regarded analyses with S >10 wt% and Si <5 wt% as corresponding to tochilinite, whereas analyses with Si >7 wt% and S <5 wt% were assigned to cronstedtite.

For the morphological analysis, interfacial angles of the most frequently observed minerals in CM meteorites were calculated using Shape 7.3.0 software (Dowty 1980, 1987) and then compared to the angles of euhedral TCIs.

## RESULTS

Thin section 2010-1 of the Paris meteorite presents a brecciated texture, with relatively fresh, metal-rich zones that are in direct contact with moderately altered,

metal-poor zones (Fig. 1; Leroux et al. 2013; Hewins et al. 2014). Slightly altered kamacite beads surrounded by type-I TCIs and type-II TCIs are present in both zones (Fig. 1). Type-II TCIs present rounded or anhedral shapes but can also be euhedral in good agreement with the descriptions of Tomeoka and Buseck (1985). Both types of TCIs were analyzed and are described in detail below.

### Type-I TCIs

In the metal-rich zones, kamacite beads within chondrules show clear signs of alteration such as surface pitting at the peripheries of metallic beads (Fig. 2) (Morlok and Libourel 2013; Marrocchi et al. 2014). Iron-Ni metal beads rarely occur in the metal-poor zones (Fig. 3a) but they appear similar to those observed in the metal-rich zone of Paris (Fig. 2a). In both cases, Fe-Ni metal grains are commonly surrounded by rims of variable thickness that correspond to type-I TCIs. Energy dispersive X-ray mapping and EMPA data for the TCIs show that these alteration rims are iron-rich, with iron contents ranging from 31.6 to 66.9 wt% (Figs. 2b, 4a, and 5; Table 1). This TCI presents well-defined zoning. An S-bearing phase, close to tochilinite in composition, is located in the inner part of the rim (Figs. 2c and 2f), while the outer part is mainly composed of a mixture of tochilinite and a Fe-silicate that is chemically close to cronstedtite (Figs. 2d and 2e). The composition of these complex intergrowths evolves from the inside to the outside of the rims with (1) a progressive increase in Si content from 5.6 to 18.5 wt% (Fig. 5; Table 1), and (2) a decrease in the sulfur concentration from 27.9 to 9.4 S wt% (Fig. 5; Table 1). These chemical variations highlight the change in the relative proportions of tochilinite and cronstedtite within type-I TCIs. The proportion of cronstedtite, calculated using the Si-Mg-Fe ternary diagram of McSween (1987), varies from 30% in the vicinity of kamacite to up to 75% at the edge of the rims (Fig. 4a). The analytical point recorded near the border of the rim falls within the serpentine region of the Si-Mg-Fe diagram (Fig. 4a) due to its high MgO content (11.3 wt%). Given that MgO is nearly constant in the other analyses, it is not possible to say whether Mg has effectively been incorporated into the serpentine structure or whether the high MgO is due the electron beam excitation of the adjacent matrix during microprobe analysis.

### Type-II TCIs

Type-II TCIs are dispersed throughout the matrix, regardless of the degree of alteration, and show



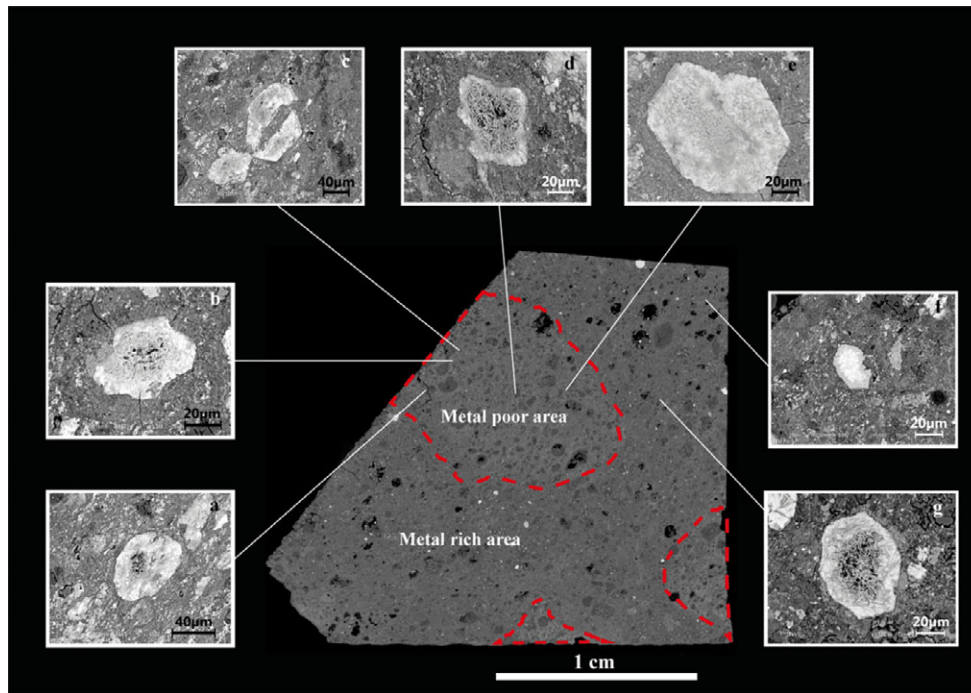


Fig. 1. Composite backscattered electron image of Paris 2010-1 that reveals the brecciated nature of Paris with a relatively fresh metal-rich zone in direct contact with more altered zones devoid of Fe-Ni metal grains (metal-poor area, dotted red line). a–g) Backscattered electron images of representative examples of TCIs in metal-rich and metal-poor zones.

rounded, anhedral, or euhedral shapes (Fig. 1). Whatever the shape of the TCIs, two concentric zones can be distinguished in each of the type-II TCIs in the Paris meteorite, because of the sharp interfaces between the different alteration phases (Figs. 6 and 9). The outer zone is characterized by (1) a compact texture of varying thickness (Figs. 6 and 7) and (2) a high concentration of sulfur, ranging from 5.2 to 23.5 wt% (Fig. 5; Table 1). Lath-shaped crystals observed in this zone emphasize the morphology of the TCIs and have a chemical composition close to tochilinite (Fig. 5; Table 1). The outer zone of type-II TCIs contains small areas in which both Si and S are present in addition to Fe (e.g., Figs. 6g, 6h, 7g, and 7h). This suggests the coexistence of two secondary minerals, probably tochilinite and cronstedtite. The relative proportions of these two minerals are highly variable from one TCI to another and also within each individual TCI, with cronstedtite proportions ranging from 10 to 60 vol% (Fig. 3). The inner zones of type-II TCIs are characterized by a fibrous and porous texture (Figs. 6 and 7) and a chemical composition dominated by iron ( $55 < \text{FeO} < 73.6$  wt%), sometimes in combination with small concentrations of Si and S ( $< 9.2$  and  $< 6.6$  wt%, respectively). These compositional variations indicate the presence of three main phases: cronstedtite and tochilinite in the areas where Si and S are detected and amakinite (Fig. 8), an iron hydroxide belonging to the

brucite group (Sun et al. 1995), in the zones composed mostly of iron. Euhedral TCIs are characterized by fairly well-developed faces, which have preserved the original morphologies of their precursors (Figs. 6 and 7). Morphological analysis of many of these TCIs was possible by measuring the interfacial angles and comparing them to the theoretical values (Table 2). The angles determined for three well-preserved TCIs are close to the theoretical angles of orthorhombic pyroxenes. For example, the values of  $115\text{--}127^\circ$  measured for the TCI shown in Fig. 6 correspond to the angles between the  $\{100\}$  and  $\{110\}$  faces. Similarly, angles of  $146\text{--}150^\circ$  are found between  $\{010\}$  and  $\{110\}$ , and these differ from the theoretical angle ( $154^\circ$ ) by only a few degrees ( $4\text{--}8^\circ$ ). Angles of  $119\text{--}120^\circ$  were measured between  $\{110\}$  and  $\{\bar{1}10\}$  instead of  $121^\circ$ . In addition to pyroxene, seven well-preserved TCIs show specific angles characteristic of olivine. For the TCI shown in Fig. 7, the angles range from  $115^\circ$  to  $126^\circ$  between the  $\{010\}$  and  $\{110\}$  faces and from  $125^\circ$  to  $130^\circ$  between the  $\{110\}$  and  $\{\bar{1}10\}$  faces (Table 2). In one case, we observed the presence of remnant precursors in the center of the TCI, corresponding to a crystal of forsterite ( $\text{Fo}_{98}$ ) (Fig. 7). Interestingly, the sharp interfaces between the outer zone with a high concentration of S and the Fe-rich zone are parallel to the faces of remnant forsterite (Fig. 9). This suggests that secondary minerals have progressively replaced the

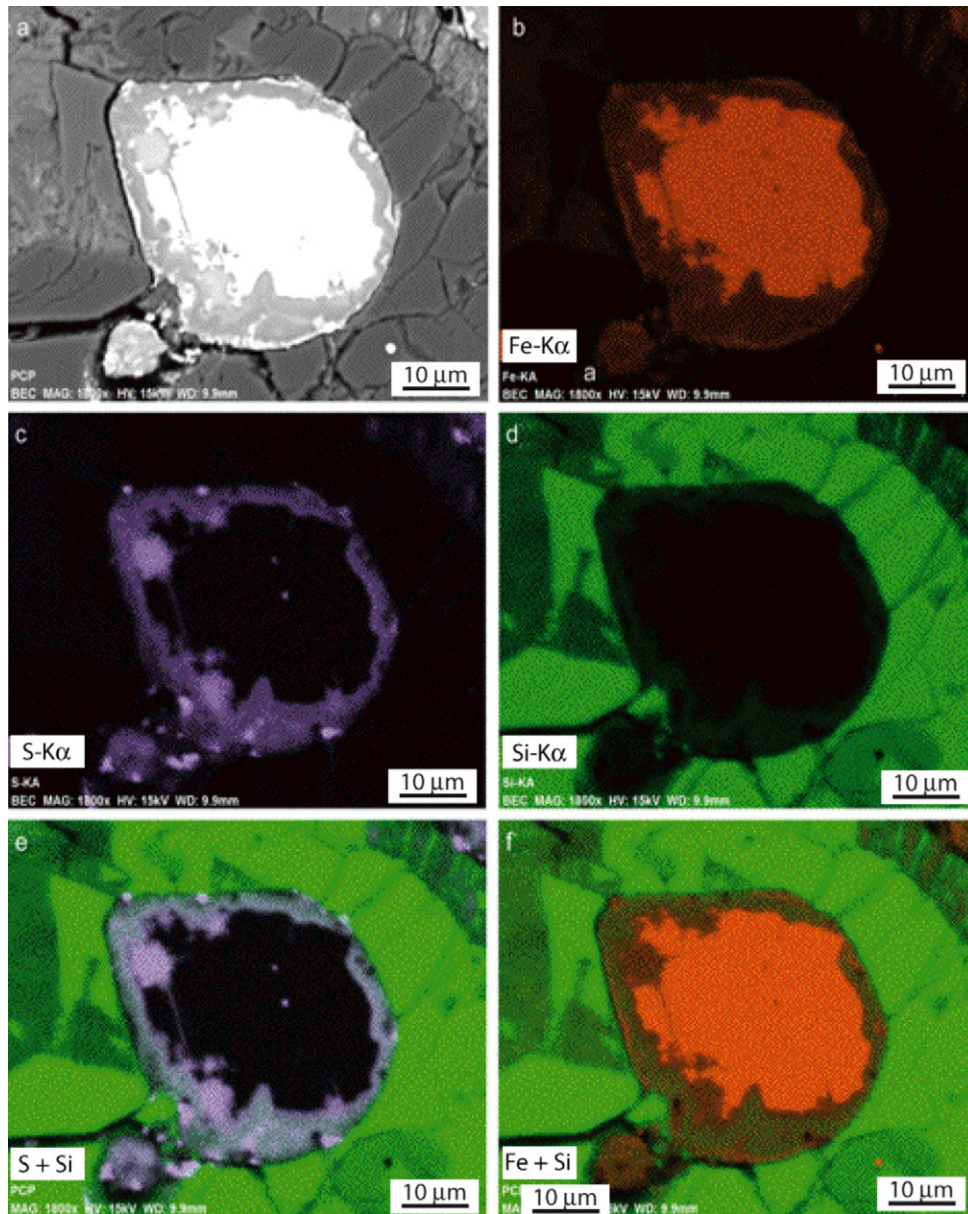


Fig. 2. a) Backscattered electron image of a Fe-Ni metal bead located within a chondrule from the metal-rich zone of the Paris meteorite (section 2010-1). b–d) EDX elemental maps of Fe, S, and Si distribution in the Fe-Ni metal bead and surrounding TCI and silicate grains. e, f) Compiled EDX maps of Si-S and Si-Fe revealing the mineralogical zoning of this type-I TCI.

forsterite crystal during the course of alteration. Moreover, one side of the forsterite crystal shows a curved surface that is typical of etching, confirming the dissolution of Mg-rich olivine to form the present TCIs (Fig. 9).

#### Euhedral Unaltered Silicates

The mineralogical and petrographic survey of Paris' matrix reveals the presence of abundant, euhedral unaltered silicates (Fig. 3). The Mg-rich olivine

(Fig. 3b), low-Ca pyroxene (Fig. 3c), and iron-rich olivine (Fig. 3d) observed within the matrix present sizes in the range 5–50 µm that are comparable to euhedral TCIs (Figs. 1, 6, and 7).

## DISCUSSION

#### Identification of TCI Precursors

SEM observations show that kamacite is the precursor of type-I TCIs (Fig. 1), as previously



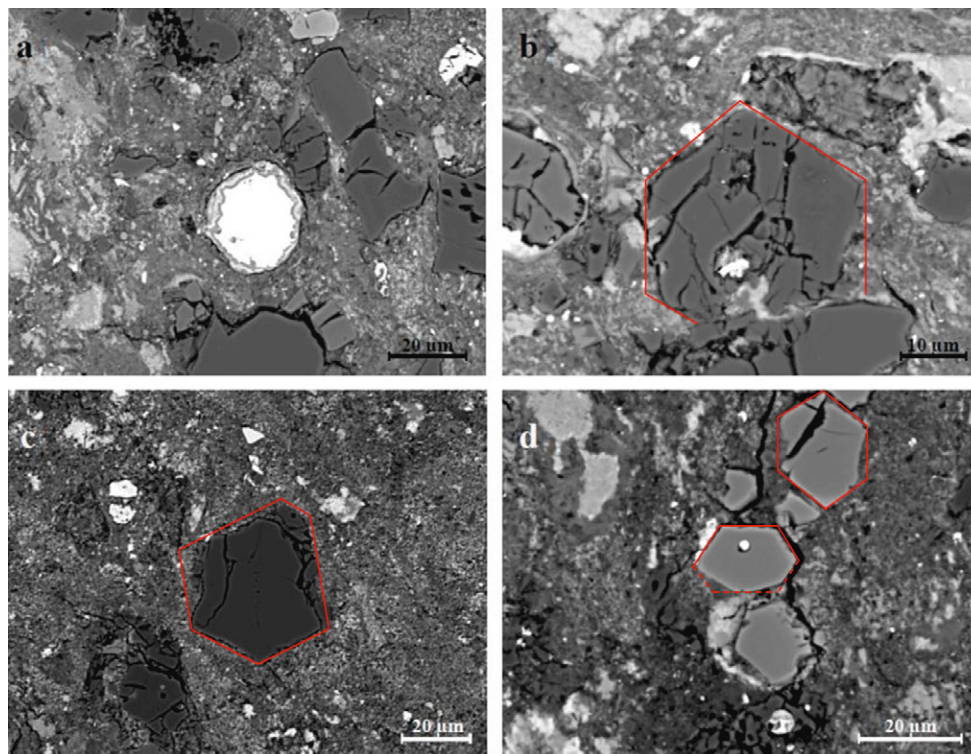


Fig. 3. a) Backscattered electron image of a Fe-Ni metal bead located within a chondrule from the metal-poor zone of the Paris meteorite (section 2010-1). b) Backscattered electron image of a euhedral forsterite in the matrix of Paris. c) Backscattered electron image of a euhedral low-Ca pyroxene in the matrix of Paris. d) Backscattered electron image of a euhedral iron-rich olivine in the matrix of Paris.

proposed in several studies (e.g., Brearley 2006; Palmer and Lauretta 2011). In contrast, the morphologies of euhedral type-II TCIs consist of at least two perpendicular mirror planes as the symmetry elements of the TCI precursors. This implies that the precursors cannot belong to the triclinic, monoclinic, and trigonal system, thereby restricting the number of possible precursor minerals (among those most commonly taken into account for TCI identification in CM meteorites) that the TCIs could have been derived from. By comparing the interfacial angles measured in the TCIs to theoretical values, it is possible to identify at least two anhydrous silicates as potential precursors: olivine and pyroxene (Table 2). The determination of euhedral angles characteristic of orthorhombic Mg-rich pyroxenes is surprising according to the rarity of this mineral in meteorites. However, the occurrence of orthopyroxenes has been described in several chondrules from the Antarctic CM chondrite ALH 81002 (Hanowski and Brearley 2001). Moreover, their rare occurrences are confirmed by the fact that only three TCIs among a total of 45 TCIs have morphologies compatible with orthopyroxenes.

Although Mg- and Fe endmembers were taken into account for olivines in the morphological comparison, it

is not possible to distinguish between Fe-rich or Mg-rich precursors. This is due to the fact that differences in the theoretical angles of Mg- and Fe endmembers are negligible and are lower than the measurement errors. The presence of forsterite ( $\text{Fo}_{98}$ ) in the center of one TCI (Fig. 9) suggests that TCI could have been formed from the alteration of Mg-rich precursors. However, we cannot exclude Fe-rich olivines as plausible precursors of type-II TCIs although type-II chondrules are not abundant in Paris (Fig. 4d; Hewins et al. 2014). Of note, interfacial angles characteristic of olivine are more common than those of pyroxene in type-II TCIs ( $n = 13$ ). This can be explained by the lower resistance to aqueous alteration of pyroxenes compared to Mg-rich olivine, as indicated by the preferential replacement of enstatite by phyllosilicates in CM and CV chondrites (Hanowski and Brearley 2001; Ohnishi and Tomeoka 2007). Hence, an increase in the intensity of alteration would tend to smooth the angles of TCIs formed from pyroxene, while TCIs resulting from alteration of olivines would retain the euhedral shape of the primary minerals. In addition, the higher abundance of Mg- and Fe-rich olivines in the matrix of Paris relative to pyroxenes could also contribute to the higher occurrence of olivine-derived type-II TCIs.

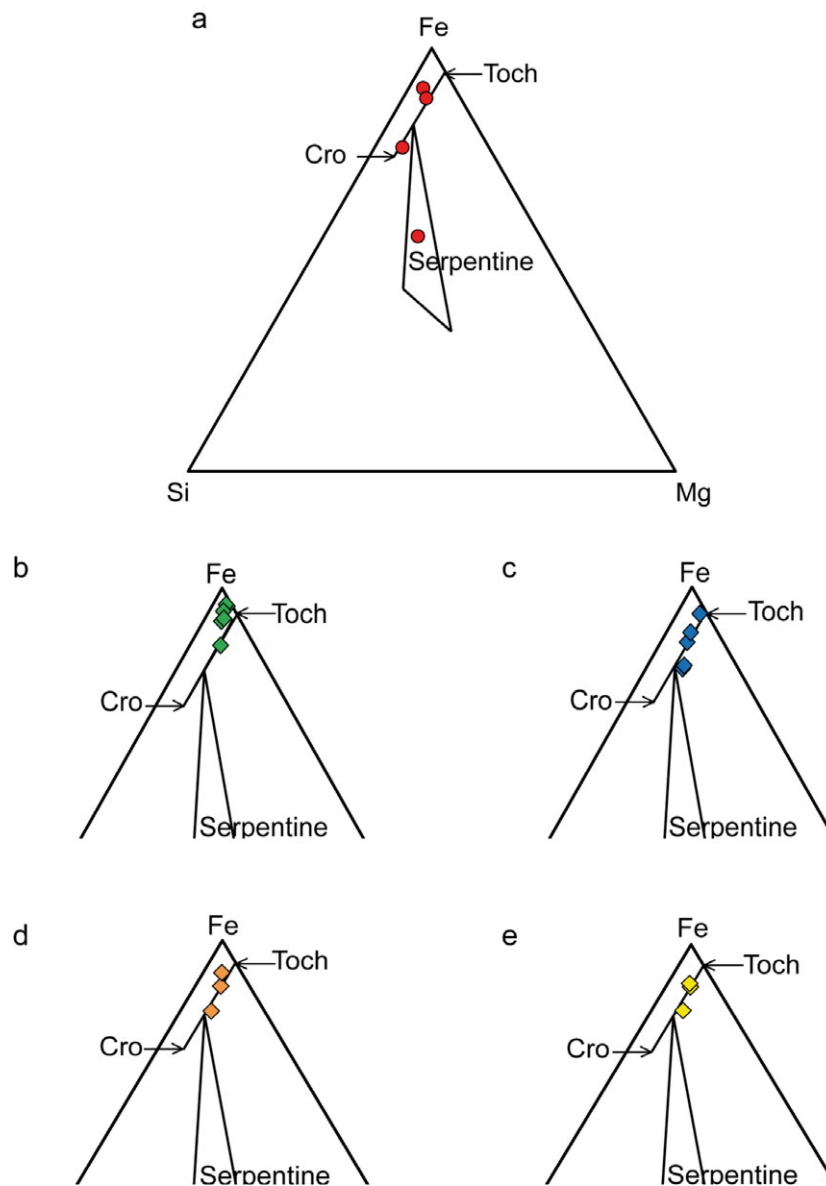


Fig. 4. Chemical compositions of TCI minerals presented in the Si-Mg-Fe ternary diagram of McSween (1987) for hydrated minerals in CM meteorites (Cro = cronstedtite; Toch = tochilinite). The line separating cronstedtite from tochilinite represents mixtures of these two phases. a) TCI in Fig. 2. b) TCI in Fig. 4. c) TCI in Fig. 5. d) TCI in Fig. 6. e) TCI in Fig. 7.

In both lithologies of Paris (metal-rich and metal-poor zones), some TCIs are rounded or irregular, making reconstruction of the morphology and the identification of precursors difficult, if not impossible. In such cases, only the presence of the primary mineral in the center of TCI enables the precursor to be identified (Fig. 9). This type of partial replacement texture is termed “centripetal replacement” and has been described in terrestrial rock samples (Velbel 1984, 1993). However, most of the CM chondrites so far known have been too heavily altered to allow this texture, as well as the euhedral morphology of the TCIs, to be preserved.

Hence, rounded or irregular TCIs could be the result of (1) the complete alteration of Fe-Ni metal beads, (2) protracted alteration of pseudomorphosed silicates that lost their euhedral shapes, or (3) complex alteration, and brecciation processes induced by collisions on the CM parent body (Rubin 2012). The three possibilities are obviously not exclusive. However, it appears that the least altered zone of Paris contains unaltered Fe-Ni metal beads while type-II TCIs are observed either in the metal-rich and metal-poor zones. Hence, the ratio of type-I/type-II TCIs likely decreases with increasing degree of alteration.

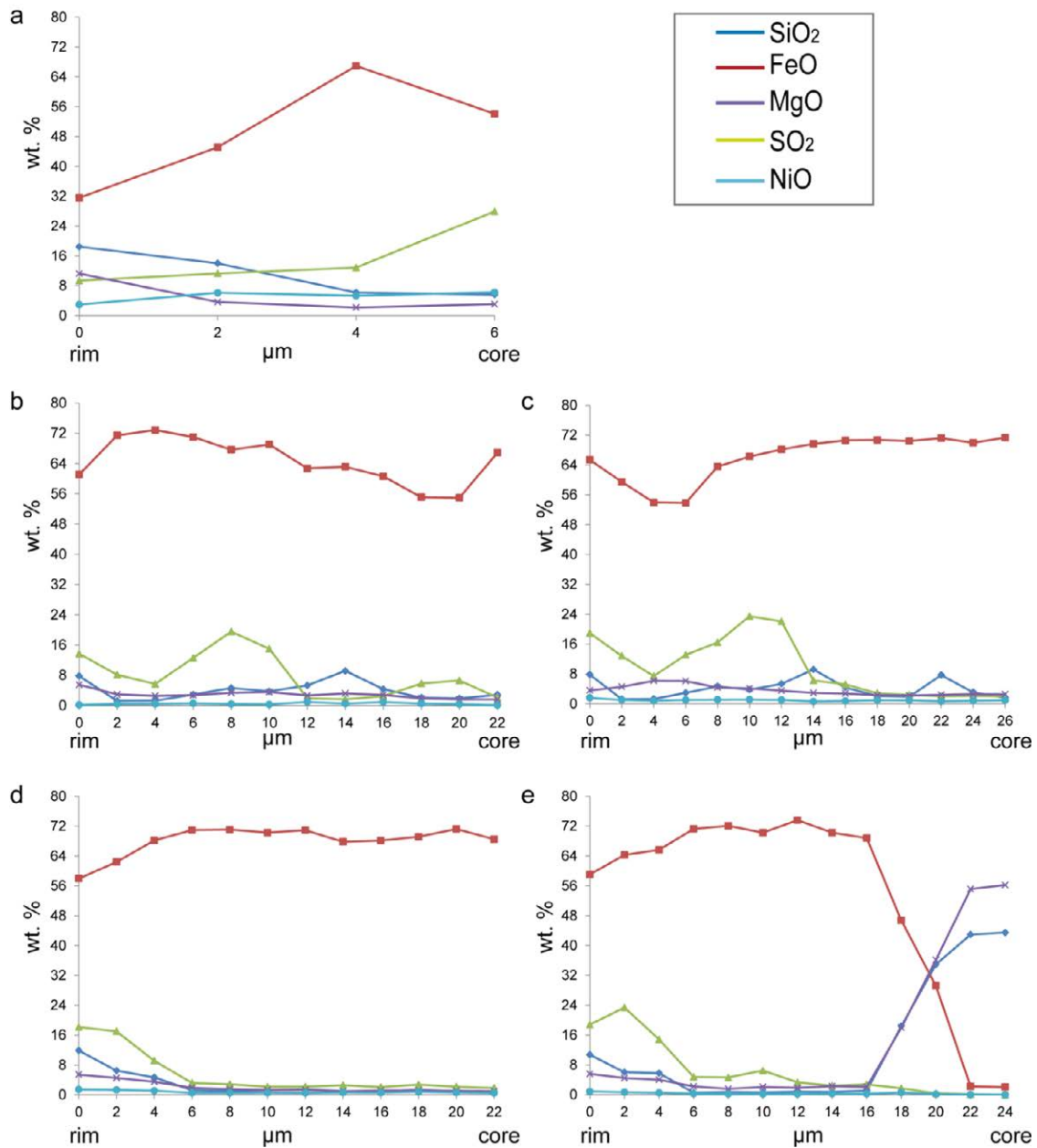


Fig. 5. Variations in SiO<sub>2</sub>, FeO, MgO, NiO, and SO<sub>2</sub> concentrations from the rim to the core in (a) the type-I TCI presented in Fig. 1; and (b–e) the type-II TCIs presented in Figs. 6, 7, and 9.

Some TCIs show re-entrant corners (Fig. 1d) indicating that the precursors could also be an association of crystals, likely a twin or a parallel growth of many individuals (Sunagawa 2005). In this case, the identification of precursors is prevented by the presence of at least two individuals, the orientation of crystals with respect to the cut of the thin section and, in the specific case of twin, the occurrence of several twin laws for the same mineral (e.g., olivine). In addition, we cannot exclude the possibility that re-entrant corners

might be linked to the presence of hopper growth single olivine crystals.

#### Location of TCI Formation

The preservation of euhedral type-II TCIs in Paris confirms that Paris should be considered as the least altered CM chondrite known so far (Hewins et al. 2014; Marrocchi et al. 2014; Rubin 2015). In addition, the occurrence of type-II TCIs in the metal-poor area

Table 1. EMPA data of TCIs

	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	S	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	NiO	Total	S/SiO <sub>2</sub>	FeO/SiO <sub>2</sub>	MgO/SiO <sub>2</sub>	NiO/SiO <sub>2</sub>
1/1	0.48	11.26	18.47	0.87	bdl	0.85	9.35	bdl	1.61	0.13	31.55	2.95	77.53	0.51	1.71	0.61	0.16
1/2	0.26	3.65	14.02	1.25	bdl	0.05	11.30	bdl	0.65	0.11	45.13	6.11	82.54	0.81	3.22	0.26	0.44
1/3	0.38	2.18	6.17	0.40	bdl	0.14	12.88	bdl	0.42	0.12	66.93	5.33	94.95	2.09	10.84	0.35	0.86
1/4	0.07	3.07	5.62	0.42	bdl	0.07	27.91	bdl	0.76	0.09	54.10	6.25	98.25	4.97	9.63	0.55	1.11
Mean	0.30	5.04	11.07	0.74	bdl	0.28	15.36	bdl	0.86	0.09	49.43	5.16	88.32	2.09	6.35	0.44	0.64
2/1	0.15	5.50	7.80	1.45	bdl	0.10	13.72	bdl	bdl	0.15	61.12	0.19	90.18	1.76	7.84	0.70	0.02
2/2	0.15	2.95	1.26	1.62	bdl	0.09	8.13	bdl	0.12	0.11	71.44	0.43	86.30	6.48	56.92	2.35	0.35
2/3	0.21	2.58	1.31	1.75	bdl	0.12	5.69	bdl	bdl	0.19	72.86	0.46	85.17	4.33	55.44	1.96	0.35
2/4	0.22	2.76	2.92	1.77	bdl	0.10	12.63	bdl	bdl	0.13	71.00	0.59	92.20	4.33	24.35	0.95	0.20
2/5	0.14	3.35	4.64	1.63	bdl	0.06	19.55	bdl	bdl	bdl	67.66	0.40	97.43	4.21	14.58	0.72	0.09
2/6	0.18	3.57	3.76	1.48	bdl	0.12	15.00	bdl	bdl	0.11	69.04	0.32	93.57	3.99	18.37	0.95	0.08
2/7	0.18	2.69	5.32	1.62	bdl	0.06	1.95	bdl	bdl	bdl	62.75	0.96	75.53	0.37	11.79	0.50	0.18
2/8	0.16	3.19	9.17	1.64	bdl	0.05	1.69	bdl	bdl	0.13	63.15	0.53	79.72	0.18	6.88	0.35	0.06
2/9	0.28	2.81	4.34	1.98	bdl	0.08	2.48	bdl	bdl	0.10	60.60	0.92	73.50	0.57	13.96	0.65	0.21
2/10	0.40	1.91	2.09	1.67	0.12	5.38	5.83	bdl	0.11	0.11	55.09	0.53	73.24	2.79	26.37	0.92	0.25
2/11	0.36	1.61	1.90	1.86	0.10	7.46	6.63	bdl	bdl	bdl	54.95	0.35	75.22	3.49	28.90	0.85	0.18
2/12	0.27	1.51	1.61	1.66	bdl	0.08	2.14	bdl	bdl	bdl	63.31	0.60	71.18	1.33	39.26	0.94	0.37
2/13	0.23	1.64	2.87	1.92	bdl	0.07	2.12	bdl	bdl	bdl	66.88	0.13	75.87	0.74	23.29	0.57	0.05
Mean	0.23	2.77	3.77	1.70	0.02	1.06	7.51	bdl	0.02	0.07	64.60	0.49	82.23	2.66	25.23	0.95	0.18
3/1	0.16	3.57	1.19	1.95	bdl	0.18	18.93	bdl	0.11	bdl	65.39	1.60	93.08	15.93	55.05	3.00	1.35
3/2	0.22	4.56	7.96	2.29	bdl	0.09	12.84	bdl	bdl	0.20	59.48	1.05	88.67	1.61	7.47	0.57	0.13
3/3	0.16	6.14	11.93	2.44	bdl	0.09	7.41	bdl	bdl	0.11	53.99	0.81	83.08	0.62	4.52	0.51	0.07
3/4	0.16	6.08	11.08	2.40	bdl	0.04	13.12	bdl	bdl	0.11	53.84	1.04	87.87	1.18	4.86	0.55	0.09
3/5	0.16	4.35	6.23	1.87	bdl	0.06	16.44	bdl	bdl	0.11	63.59	1.11	93.93	2.64	10.20	0.70	0.18
3/6	0.12	4.11	1.69	1.81	bdl	0.07	23.49	bdl	bdl	bdl	66.29	1.14	98.72	13.89	39.22	2.43	0.67
3/7	0.17	3.50	0.92	1.89	bdl	0.11	22.09	bdl	bdl	bdl	68.18	1.03	97.89	23.97	73.98	3.80	1.12
3/8	0.17	2.89	1.77	1.70	bdl	0.16	6.23	bdl	bdl	bdl	69.69	0.64	83.25	3.51	39.30	1.63	0.36
3/9	0.12	2.73	1.64	1.91	bdl	0.19	5.21	bdl	bdl	0.11	70.61	0.77	83.28	3.17	43.01	1.66	0.47
3/10	0.20	2.31	1.13	2.24	bdl	0.25	2.78	bdl	bdl	bdl	70.72	0.97	80.60	2.47	62.66	2.05	0.86
3/11	0.15	2.20	1.13	2.21	bdl	0.15	2.38	bdl	bdl	bdl	70.43	0.93	79.58	2.10	62.25	1.95	0.82
3/12	0.11	2.39	1.07	2.30	bdl	0.11	2.02	bdl	bdl	bdl	71.19	0.66	79.86	1.90	66.72	2.24	0.62
3/13	0.11	2.57	1.49	2.44	bdl	0.12	2.10	bdl	bdl	bdl	69.96	0.83	79.60	1.41	47.03	1.73	0.56
3/14	0.12	2.53	0.89	2.27	bdl	0.09	2.00	bdl	bdl	bdl	71.32	0.94	80.17	2.24	80.05	2.84	1.06
Mean	0.15	3.57	5.58	2.12	bdl	0.12	9.79	bdl	0.01	0.04	66.05	0.97	86.40	5.48	42.60	1.83	0.60
4/1	0.17	5.39	11.88	2.98	bdl	0.07	18.12	bdl	bdl	0.12	57.96	1.43	98.12	1.52	4.88	0.45	0.12
4/2	0.17	4.51	6.49	2.01	bdl	0.07	17.00	bdl	bdl	bdl	62.45	1.33	94.03	2.62	9.63	0.69	0.20
4/3	0.15	3.47	4.67	2.03	bdl	0.09	9.16	bdl	bdl	0.12	68.21	1.10	88.99	1.96	14.62	0.74	0.24
4/4	0.21	1.87	1.24	2.00	bdl	0.06	3.16	bdl	bdl	bdl	70.95	0.54	80.02	2.56	57.40	1.51	0.43
4/5	0.18	1.54	0.95	2.00	bdl	0.07	2.84	bdl	bdl	bdl	71.09	0.52	79.18	3.00	75.12	1.63	0.55
4/6	0.20	1.28	1.27	1.82	bdl	0.05	2.16	bdl	bdl	bdl	70.28	0.54	77.60	1.70	55.35	1.01	0.43
4/7	0.26	1.34	1.44	1.75	bdl	0.05	2.18	bdl	bdl	0.12	70.91	0.50	78.55	1.51	49.14	0.93	0.34



Table 1. *Continued.* EMPA data of TCIs.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	S	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	NiO	Total	S/SiO <sub>2</sub>	FeO/SiO <sub>2</sub>	MgO/SiO <sub>2</sub>	NiO/SiO <sub>2</sub>
4/8	0.30	0.97	1.03	1.74	bdl	1.04	2.57	bdl	bdl	bdl	67.83	0.62	76.09	2.50	66.10	0.95	0.60
4/9	0.27	1.16	0.97	1.24	bdl	0.13	2.07	bdl	bdl	bdl	68.15	0.58	74.57	2.14	70.45	1.20	0.60
4/10	0.29	1.20	1.34	2.04	bdl	0.15	2.74	bdl	bdl	bdl	69.18	0.81	77.74	2.05	51.68	0.90	0.60
4/11	0.27	1.08	0.99	2.03	bdl	0.05	2.18	bdl	bdl	bdl	71.25	0.61	78.46	2.20	71.94	1.09	0.62
4/12	0.35	1.01	0.82	1.60	bdl	0.06	1.85	bdl	bdl	bdl	68.52	0.49	74.69	2.25	83.61	1.23	0.60
Mean	0.23	2.07	2.76	1.94	bdl	0.16	5.50	bdl	bdl	0.03	68.06	0.75	81.50	2.17	50.83	1.03	0.44
5/1	0.19	5.58	10.74	2.41	bdl	0.09	18.79	bdl	0.14	bdl	59.04	0.89	97.88	1.75	5.50	0.52	0.08
5/2	0.15	4.45	6.03	1.61	bdl	0.08	23.39	bdl	bdl	bdl	64.29	0.68	100.68	3.88	10.66	0.74	0.11
5/3	0.23	4.00	5.77	2.07	bdl	0.07	14.82	bdl	bdl	0.14	65.66	0.52	93.28	2.57	11.39	0.69	0.09
5/4	0.26	2.22	0.56	1.75	bdl	0.08	4.76	bdl	bdl	bdl	71.25	0.28	81.15	8.54	127.87	3.99	0.49
5/5	0.36	1.58	0.75	1.97	0.04	0.06	4.63	bdl	bdl	bdl	72.07	0.22	81.69	6.16	95.91	2.10	0.29
5/6	0.40	2.09	0.64	1.69	bdl	0.07	6.48	bdl	bdl	bdl	70.24	0.18	81.79	10.13	109.70	3.27	0.28
5/7	0.26	1.88	0.83	2.07	0.04	0.06	3.29	bdl	bdl	0.13	73.58	0.20	82.35	3.96	88.46	2.26	0.24
5/8	0.30	2.28	0.78	2.03	bdl	0.11	2.42	bdl	bdl	bdl	70.25	0.26	78.43	3.13	90.59	2.94	0.34
5/9	0.28	2.12	1.11	1.83	bdl	0.09	2.79	bdl	bdl	0.18	68.77	0.24	77.41	2.52	61.99	1.91	0.21
5/10	0.19	17.97	18.39	2.25	bdl	0.14	1.73	bdl	bdl	0.15	46.72	0.56	88.10	0.09	2.54	0.98	0.03
5/11	bdl	55.15	42.93	bdl	bdl	0.10	0.11	bdl	bdl	0.18	2.23	bdl	100.78	0	0.05	1.28	0
5/12	bdl	56.21	43.46	bdl	bdl	0.09	0	bdl	bdl	0.15	2.07	bdl	102.00	0	0.05	1.29	0
Mean	0.22	12.96	11.00	1.64	0.01	0.09	6.94	bdl	0.01	0.08	55.51	0.34	88.80	3.55	50.39	1.83	0.18

bdl = below detection limit.

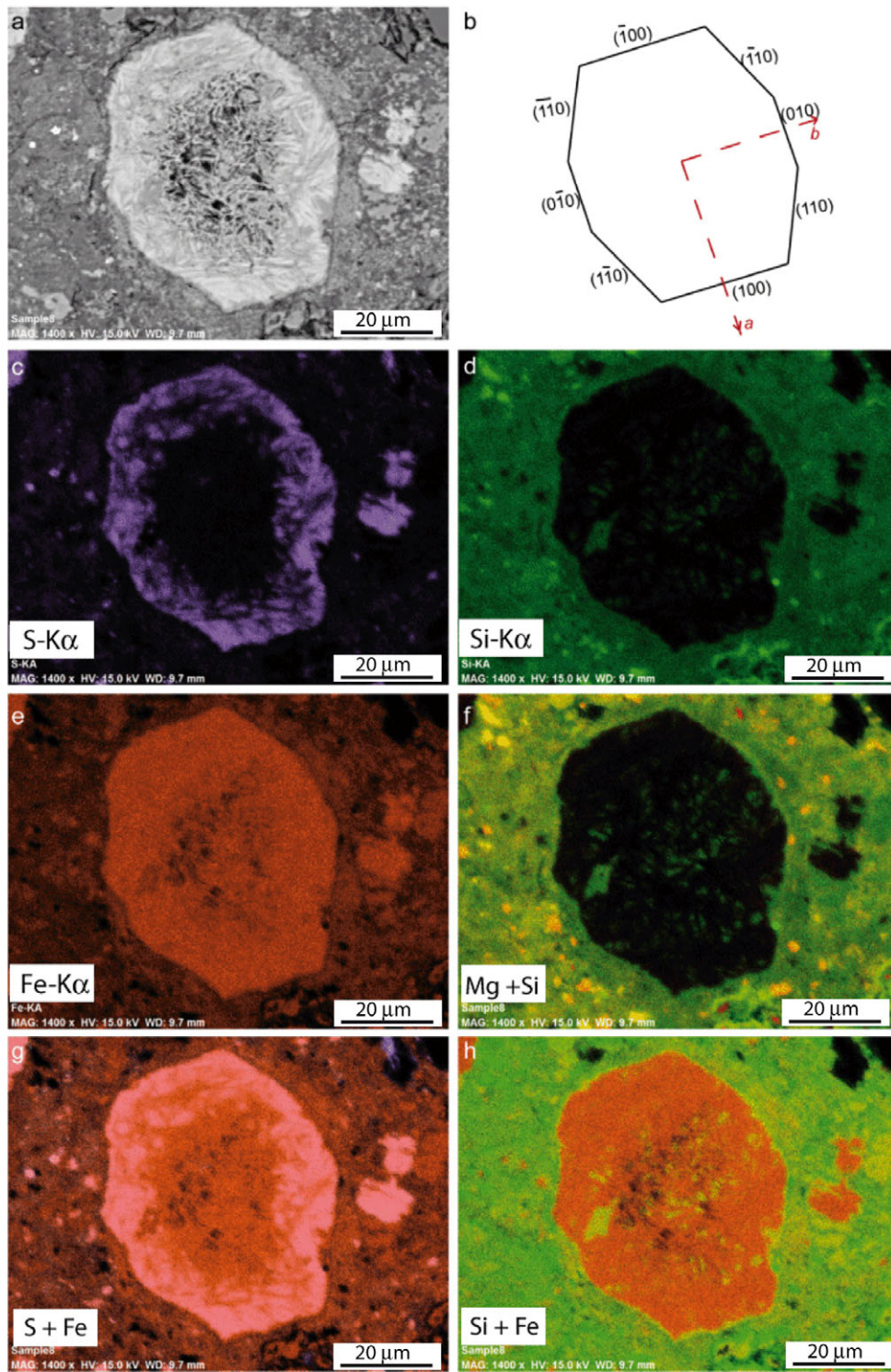


Fig. 6. a) Backscattered electron image of a type-II TCI located in the matrix. This TCI presents well-developed interfacial angles that correspond to pyroxene. b) Schematic representation of the TCI, with the angles determined between each face labeled. c–e) EDX elemental maps of S, Si, and Fe distribution in the type-II TCI. f, h) Compiled EDX maps of Mg-Si, S-Fe, and Si-Fe revealing the mineralogical zoning of this type-II TCI.

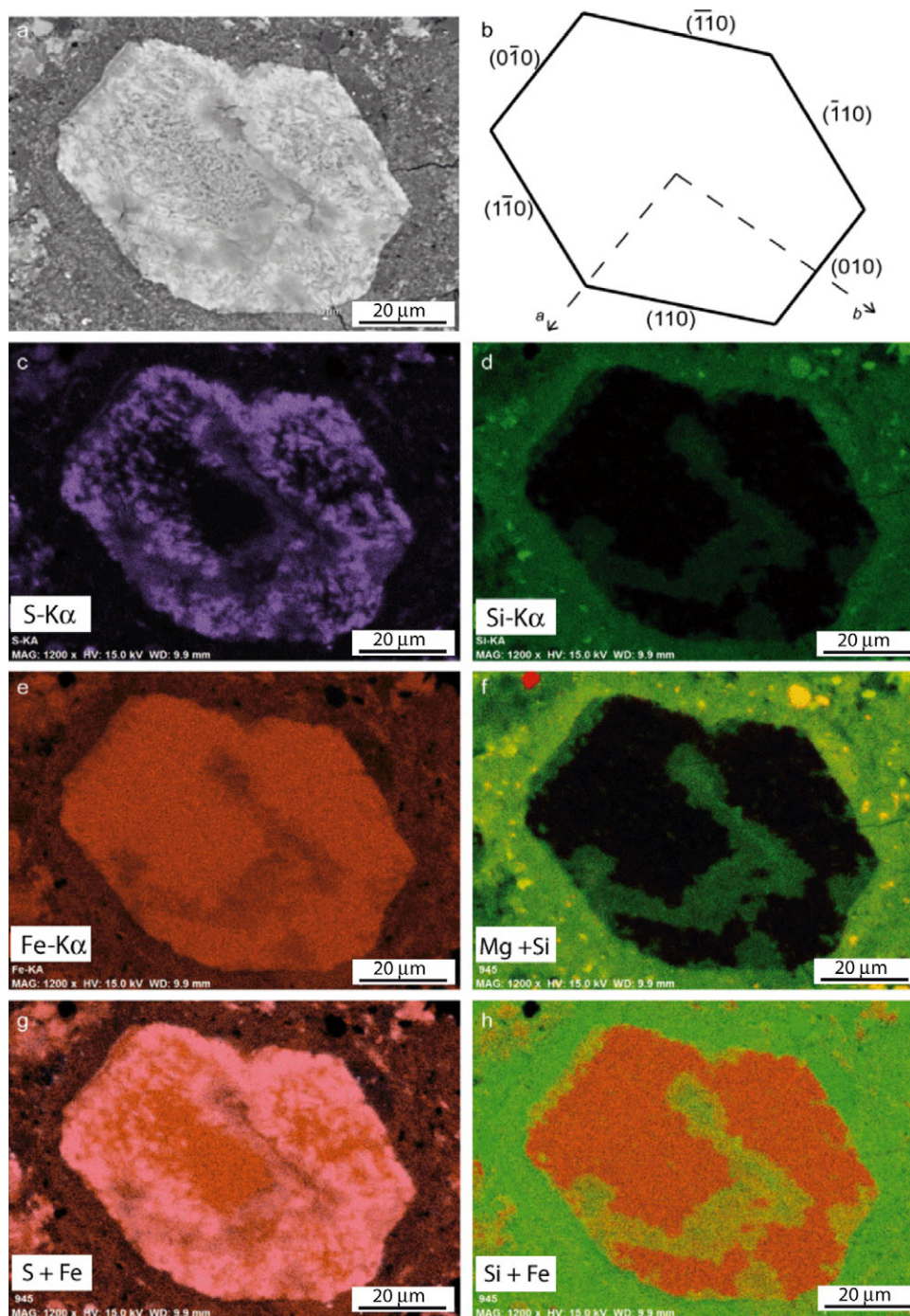


Fig. 7. a) Backscattered electron image of a type-II TCI located in the matrix. This TCI presents well-developed interfacial angles that correspond to olivine. b) Schematic representation of the TCI, with the angles determined between each face reported. c–e) EDX elemental maps of S, Si, and Fe distribution in the type-II TCI. f, h) Compiled EDX maps of Mg-Si, S-Fe, and Si-Fe revealing the mineralogical zoning of this type-II TCI. A significant enrichment of Mg is visible around this type II TCI, suggesting that Mg could have been extracted from the Mg-rich precursor by the fluid.

suggests that even the most extreme alteration conditions experienced by Paris are still less intense than the other CMs where euhedral TCIs are rare. Regarding these features, an important question arises: in what

kind of environment did the alteration take place? Several settings are usually proposed for the formation of chondritic phyllosilicates, either in the solar protoplanetary disk or within asteroids during their



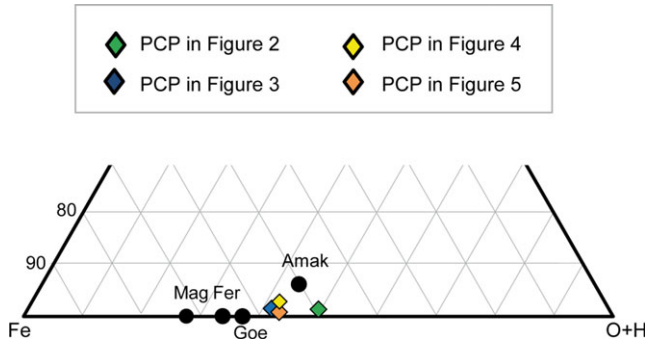


Fig. 8. Chemical composition of the iron-rich zone of type-II TCIs presented in an Mg-Fe-(O+H) ternary diagram (element wt%). Our results show that the mean values for iron hydroxides in each TCI fall close to amakinite composition (Mag = magnetite; Fer = ferrihydrite, Goe = goethite, Amak = amakinite).

Table 2. Comparison between theoretical and measured interfacial angles for pyroxene and olivine. Theoretical interfacial angles were calculated using the Shape 7.3.0 software (Dowty 1980, 1987) for enstatite (Pbca,  $a = 18.2429$ ,  $b = 8.8171$ ,  $c = 5.1894$  Å; Gatta et al. 2007), ferrosilite (Pbca,  $a = 18.417$ ,  $b = 9.073$ ,  $c = 5.239$  Å; Hugh-Jones et al. 1997), forsterite (*Pbnm*,  $a = 4.756$ ,  $b = 10.195$ ,  $c = 5.981$  Å; Palache et al. 1952), and fayalite ( $a = 4.818$ ,  $b = 10.470$ ,  $c = 6.086$  Å; Della Giusta et al., 1990). Measured angles referred to TCIs in Figs. 4 and 5.

Interfacial Angles (°)			
Faces	Theoretical values		Measured values
	Enstatite	Ferrosilite	
<b>Pyroxene</b>			
(100) <sup>+</sup> (110)	115.80	116.23	118
(100) <sup>+</sup> (1 $\bar{1}$ 0)	115.80	116.23	127
( $\bar{1}$ 00) <sup>+</sup> ( $\bar{1}$ 10)	115.80	116.23	123
( $\bar{1}$ 00) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	115.80	116.23	115
(010) <sup>+</sup> (110)	154.20	153.67	149
(010) <sup>+</sup> ( $\bar{1}$ 10)	154.20	153.67	146
(0 $\bar{1}$ 0) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	154.20	153.67	150
(0 $\bar{1}$ 0) <sup>+</sup> ( $\bar{1}$ 10)	154.20	153.67	150
(110) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	128.41	127.55	120
( $\bar{1}$ 10) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	128.41	127.55	119
Faces	Theoretical values		Experimental values
	Forsterite	Fayalite	
<b>Olivine</b>			
(010) <sup>+</sup> (110)	115	117	115
(010) <sup>+</sup> ( $\bar{1}$ 10)	115	117	115
(0 $\bar{1}$ 0) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	115	117	117
(0 $\bar{1}$ 0) <sup>+</sup> ( $\bar{1}$ 10)	115	117	126
(110) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	129.98	130.58	130
( $\bar{1}\bar{1}$ 0) <sup>+</sup> ( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	129.98	130.58	125

geological evolution. For instance, thermodynamic calculations suggest that gas-solid reactions during shock waves in icy regions of the solar nebula could produce conditions that allow anhydrous minerals to be rapidly hydrated (Ciesla et al. 2003). Another scenario states that the alteration processes took place within small, ephemeral, water-bearing protoplanetary bodies that were disrupted before their accretion with unaltered material into final asteroid parent bodies (Metzler et al. 1992). These two scenarios appear difficult to support according to the subsequent intense collisions and brecciation experienced by CM chondrites (Rubin 2012) that should have destroyed the euhedral textures of type-II TCIs. However, euhedral type-II TCIs located in the metal-rich zones are surrounded by fine-grained matrix that is mainly composed of unaltered GEMS-like amorphous silicates (Leroux et al. 2013). In addition, these TCIs are frequently in direct contact with unaltered Mg- or Fe-rich olivines (Figs. 5 and 6). Although such features are more compatible with nebular or pre-accretionary environments, we however, favor an asteroidal origin of type-II TCIs. Heterogeneous and variable alteration degrees have indeed been extensively reported at the micron scale within chondrites (Bland et al. 2009), demonstrating that complex and changing geochemical microenvironments have played a significant role in alteration processes. Furthermore, the high  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio observed in amorphous silicates in weakly altered CRs, CO, and CMs show that anhydrous amorphous silicates could have been significantly hydrated and oxidized without being altered into phyllosilicates (Le Guillou and Brearley 2014; Le Guillou et al. 2015). In conclusion, although nebular or pre-accretionary alteration may have played a role in generating the characteristics of CM chondrites, its effects have certainly been overprinted by later alteration within the final CM parent body. Hence, the pseudomorphism of anhydrous silicates reported in this study likely took place in the final stage of alteration of CM chondrites.

Although an asteroidal setting appears as the most probable location for the formation of TCIs, our observations also show surprising occurrences of unaltered silicates sitting over few tenths of microns from type-II TCIs (Fig. 6). This suggests that alteration was heterogeneous and that silicates in the same local region of the meteorite could be altered at completely different rates. Such a view is quite different from the homogeneous alteration features reported for chondrules of ALH A81002, which has been used as a main argument to support parent body alteration (Hanowski and Brearley 2001). However, recent re-estimation of the porosity and permeability of

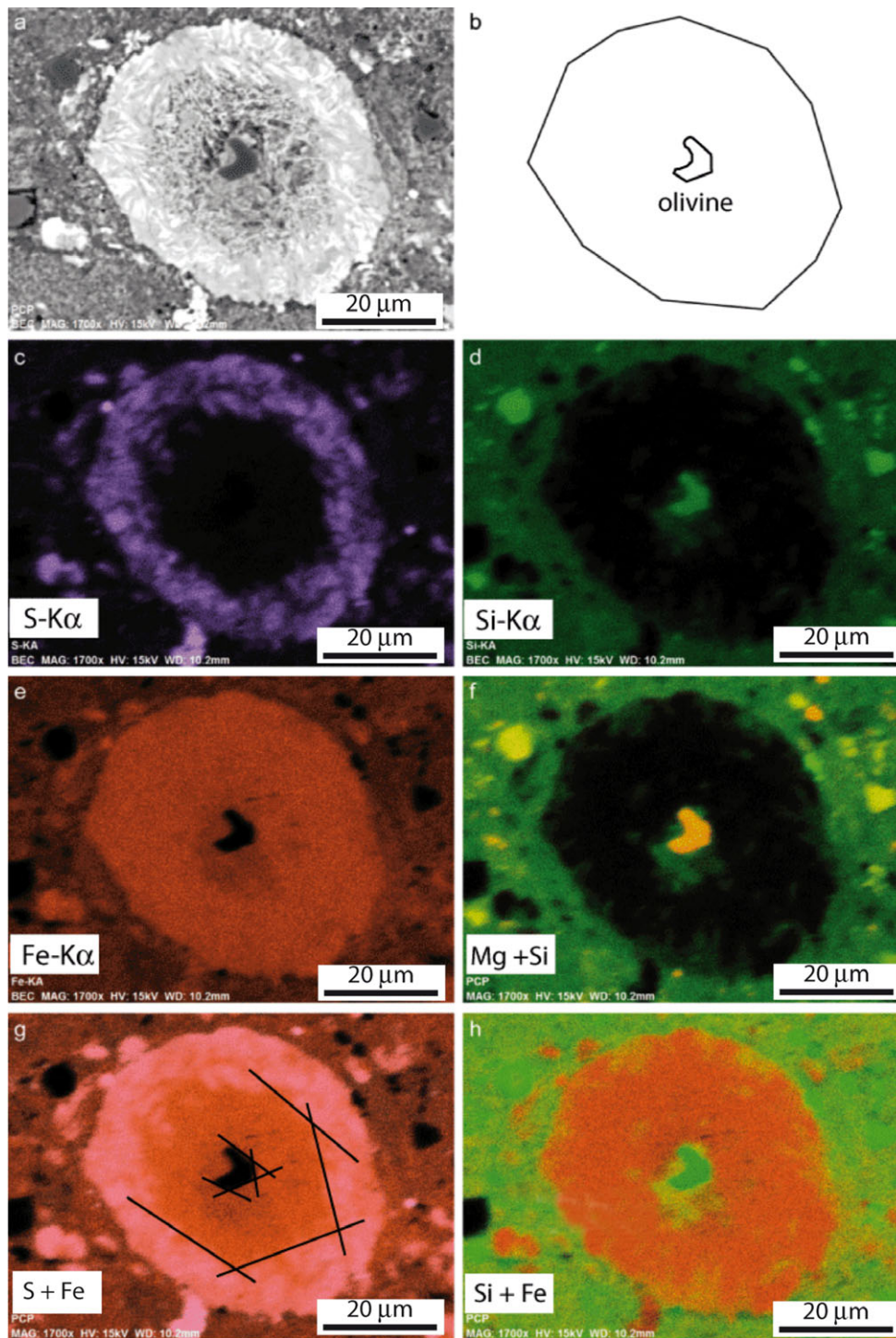


Fig. 9. a) Backscattered electron image of a type-II TCI located in the matrix. This TCI presents an anhedronal morphology that prevents the precursor from being determined from measurements of interfacial angles. However, the presence of an Mg-rich olivine crystal in the center confirms forsterite as the precursors of type-II TCIs. b) Schematic representation of the anhedronal TCI. c–e) EDX elemental maps of S, Si, and Fe distribution in the type-II TCI. f, h) Compiled EDX maps of Mg-Si, S-Fe, and Si-Fe revealing the mineralogical zoning of this type-II TCI.

chondrites suggests that the latter is likely 4–8 orders of magnitude lower than previously estimated (Grimm and McSween 1989; Bland et al. 2009). Based on this

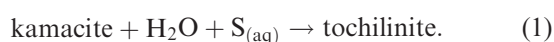
revaluation, the numerical simulations show that liquid water transport within CM chondrites occurs in the range of 10's–100's μm (Bland et al. 2009), in good



agreement with the small-scale alteration and heterogeneous alteration we observed in Paris. Understanding the origin of these micro-environments and how their physicochemical conditions evolved over time are challenging questions and are extremely important to understand in the future.

### Pathways of TCI Formation

The presence of remnant kamacite surrounded by type-I TCIs clearly attests to the fact that these TCIs were formed through the alteration of Fe-Ni metal beads by S-bearing water (Tomeoka and Buseck 1985; Lauretta et al. 2000; Palmer and Lauretta 2011). Thus, tochilinite is formed according to the simplified reaction:



This reaction explains the S-enrichment observed at the boundary between the TCI and the remnant kamacite beads (Fig. 2c). The presence of variable concentrations of Si in type-I TCIs ( $5.62 < \text{SiO}_2 < 18.47$  wt%; Table 1) suggests that a cronstedtite-type Fe-silicate is also formed during the alteration of Fe-Ni metal beads. Unlike tochilinite, cronstedtite formation requires alteration fluids depleted in S but enriched in Si.

Their different morphological and mineralogical features suggest that formation of type-II TCIs is completely different from that of type-I TCIs. The euhedral morphology of type-II TCIs indicates pseudomorphic replacement of olivine and pyroxene precursors by secondary minerals. The replacement occurs first along fractures traversing the precursors (Fig. 7) and can be complete or partial according to the presence of remnant in TCI (Fig. 9). Partial replacement may be due to an aqueous alteration process that is locally reactant-limited and/or to transient alteration conditions (Velbel et al. 2012). Pseudomorphic replacement of olivine and pyroxene is typical of the serpentinization process in terrestrial ultramafic rocks (Wicks and Whittaker 1977; Dungan 1979a, 1979b; Klein et al. 2009).

It should be noted that, contrary to matrix euhedral silicates, chondrule silicates are mainly unaltered in Paris. This dichotomy could be due to the higher surface/volume ratio of matrix silicates, which induces a better efficiency of fluid alteration. In addition, isolated silicate grains dispersed throughout the matrix are in direct contact with the alteration fluid while chondrule silicates are partially shielded due to their compact nature. Furthermore, glassy mesostases and Fe-Ni metal are the most prone to be altered within chondrules and can protect in some way the chondrule silicates from fluid alteration. This observation is coherent with the

fact that pseudomorphic replacements of chondrule silicates have been only observed in heavily altered CMs (Zolensky et al. 1997; Brearley 2006; Rubin et al. 2007), suggesting that protracted alteration processes are required to alter chondrule silicates contrary to isolated silicate grains in the matrix.

Regarding the type-II TCIs of the Paris meteorite, we observed no significant textural and/or chemical differences between those formed from olivine precursors and those formed from pyroxene precursors. Nevertheless, one can remark that in some TCIs with olivine precursors the zoning appears thicker parallel to the {001} faces in comparison to the others (Fig. 10). These observations are consistent with the findings of Hanowski and Brearley (2001), which showed (1) a similar zoning for olivine precursors and (2) that the near-identical compositions of secondary minerals were due to fluid control and not to the type of primary mineral. These authors also reported complex chemical zoning in the replacement products of olivine and pyroxene, but a striking difference between their results and those of this study concerns the S content, which in Paris chondrite clearly decreases from the edges of type-II TCIs toward the center. Like pseudomorphism, the replacement reactions proceed from the surface of the parent mineral and move through it (Putnis 2002). The S-enrichment in the outer zone of pseudomorphs indicates that the first mineral formed is tochilinite. This is consistent with the observations of type-I TCIs, in which tochilinite is still the first product of aqueous alteration. As the composition of secondary minerals evolves progressively in type-II TCIs, the conditions (e.g.,  $T$ , fluid chemistry,  $f\text{H}_2$ ,  $f\text{O}_2$ ) must also change as olivine and pyroxene replacement continues. From the

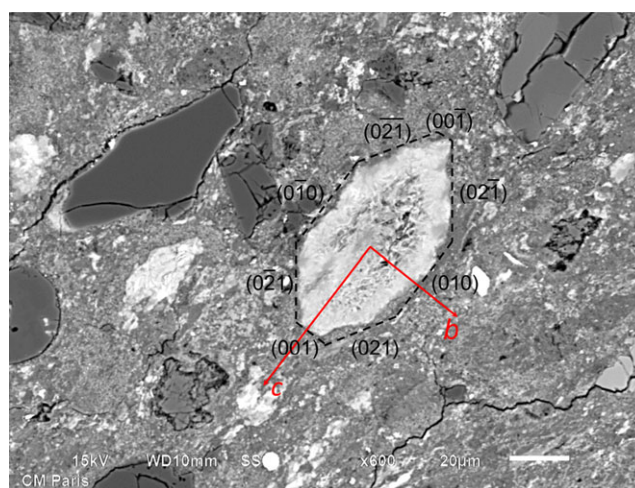
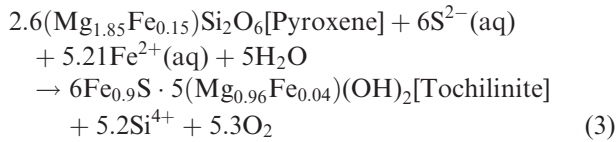
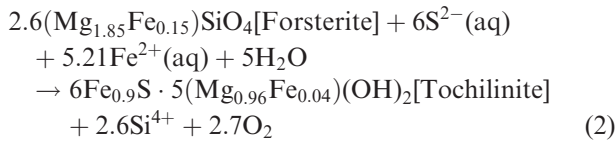


Fig. 10. Example of zoning in TCI with olivine precursor. The outer zoning is thicker parallel to the short {001} faces in comparison to the other faces.

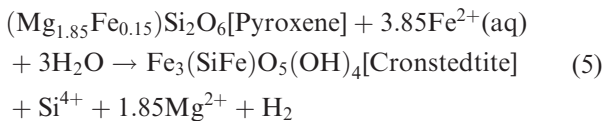
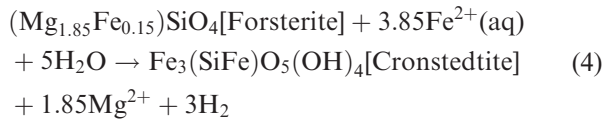


outer to the inner zone of the pseudomorphs, tochilinite, cronstedtite, and then amakinite are formed. Consequently, assuming that Mg- and Fe-rich olivines and enstatite are the precursors of type-II TCIs, three steps of alteration can be defined, each of them characterized by elevated Fe availability:

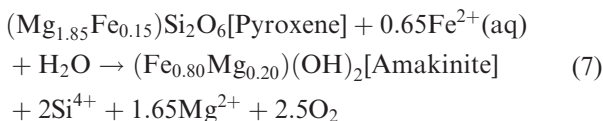
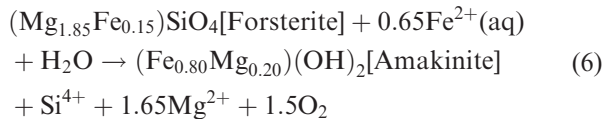
1. *Interaction with S-rich fluid.* Alteration of Mg-rich olivine and pyroxene precursors to tochilinite, following the reactions (see supporting information for equations related to the alteration of Fe-rich olivines):



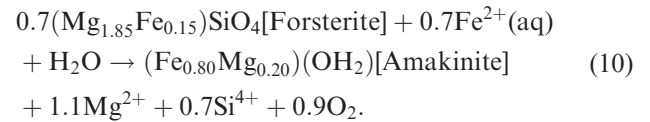
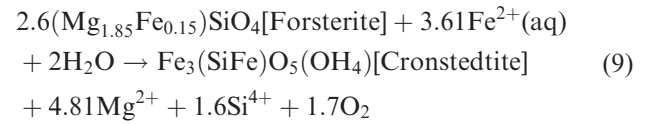
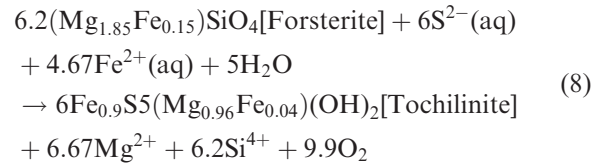
2. *Interaction with low-S, high-Si fluid.* The enrichment in Si in the fluid is due to the alteration of anhydrous silicates to tochilinite (Equations 2 to 3). Consequently, the formation of cronstedtite crystals occurs according to the following reactions:



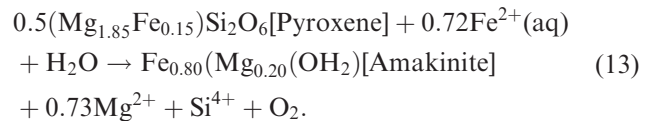
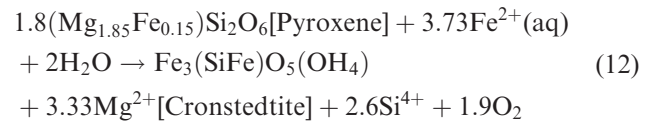
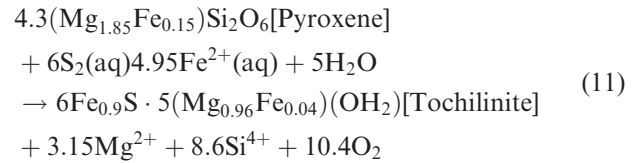
3. *Interaction with a low-S, low-Si fluid.* The formation of cronstedtite reduces the quantity of Si present in the fluid and a secondary mineral depleted in Si, that is, amakinite, can form according to:



Because pseudomorphic replacement generally occurs at constant volume (Merino et al. 1994; Merino and Dewers 1998; Hanowski and Brearley 2001), the replacement Reactions 2 and 3 can be rewritten to be balanced on volume. Assuming molar volumes of  $\sim 44 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for olivine,  $\sim 271 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for tochilinite,  $\sim 113 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for cronstedtite, and  $\sim 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for amakinite, Reactions 2, 4, and 6 can be balanced as follows:



The isovolumetric equations for pyroxene with a molar volume of  $\sim 63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  are instead:



The reactions 2 to 5 clearly show that at the beginning of the alteration process both olivine and pyroxene pseudomorphic replacements cannot take place if the molar volume is to be preserved. This is because formation of tochilinite and cronstedtite requires a considerable volume expansion (e.g.,  $\sim 6$  moles of forsterite are needed to form one mole of tochilinite in

Reaction 11). As volume changes are required to form tochilinite and cronstedtite, the pseudomorphic replacement would be limited if the relative solubilities of primary and secondary minerals do not also vary (Putnis and Putnis 2007; Putnis et al. 2007; Putnis 2009). In contrast, the molar volume of amakinite is lower than those of olivine and pyroxene, which might explain the porosity of the inner zones of type-II TCIs (Figs. 6 and 7). The presence of porosity, the structural differences, as well as the sharp reaction front, all suggest that replacement occurs by dissolution–reprecipitation rather than by a solid-state process as proposed for leucite-analcime pseudomorphism (Putnis et al. 2007).

It is also worth noting, as far as physical properties are concerned, that olivine crystals are compact and strong. However, these minerals are composed of independent ( $\text{SiO}_4$ ) tetrahedra linked together by readily soluble divalent ions ( $\text{Mg}^{2+}$ ) or oxidizable divalent ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ). These observations are in good agreement with the Mg enrichment observed in the adjacent matrix of type-II TCIs (Figs. 6 and 7) and suggest that the Mg content of secondary alteration products increases during the course of alteration as previously proposed (Tomeoka and Buseck 1982, 1985). Considering the silicon, most of the Si atoms are not removed from the system but are incorporated into tochilinite/cronstedtite intergrowths and then by cronstedtite (Table 1).

The formation of type-II TCIs via the pseudomorphism of silicates raises many questions relative to the conditions of alteration. One of the most intriguing is the formation of S-rich, Mg-poor tochilinite instead of Mg-rich serpentine as we could have expected from the alteration of Mg-rich precursors. However, the chemical composition of the alteration products depends on several parameters, especially the composition of the fluid and the physicochemical conditions during the alteration. Hence, a possible explanation may lie in the fact that the physicochemical conditions during the first stage of alteration were out of range of the stability field of Mg-rich serpentines. Because the first fluids were S- and Fe-rich (due to the high sensitivity of FeS and Fe-Ni metal beads to alteration), Mg-rich silicates will be the first altered to tochilinite instead of Mg-rich serpentines. In addition, due to the high solubility of Mg in aqueous fluid and the important difference of the Mg content between TCI precursors ( $\approx 57$  wt% Mg for forsterite) and the GEMS-like material that composed the unaltered surrounding matrix ( $\approx 10$  wt%; Leroux et al. 2013), the Mg could have been removed from the system by the fluid itself. Laboratory experiments are, however, required to better understand the kinetic and

the conditions of Mg-rich silicate alteration by S- and Fe-rich fluids.

### Formation Conditions of Secondary Minerals

The formation of tochilinite by alteration of kamacite blebs and via olivine/pyroxene pseudomorphism indicates extremely reducing conditions ( $-91 < \log PO_2 < -85$ ; Browning and Bourcier 1996) during the first step of alteration. The limited information available on tochilinite stability suggests that the growth medium was probably characterized by low  $fO_2$ , high  $fS_2$ , and  $fH_2$  (Zolensky and Mackinnon 1986; Browning and Bourcier 1996). Laboratory syntheses show that tochilinite can form in neutral or alkaline medium ( $7.8 < \text{pH} < 11.5$ ) at temperatures ranging from 80 to 320 °C (Kozerenko et al. 1996, 2001). Although tochilinite stability depends on temperature and sulfur concentration, it is also strongly affected by chemical composition. Fe-rich tochilinite is, in fact, metastable and can form at temperatures up to 130 °C, while ferromagnesian tochilinite is stable and its upper temperature limit reaches 320 °C (Kozerenko et al. 2001).

Compared to tochilinite, cronstedtite formation requires less-reducing conditions due to the presence of both  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . In contrast, these conditions are more-reducing than those required for formation of magnetite and goethite (Zolotov 2014). Neutral-alkaline conditions were reported for cronstedtite formation, but the pH range (7–8) is narrower than that of tochilinite (Pignatelli et al. 2013). Thermodynamic calculations and experimental observations indicate that the stability field of cronstedtite decreases with increasing temperature and cronstedtite is unstable at  $T > 100$  °C (Schulte and Shock 2004; McAlister and Kettler 2008; Pignatelli et al. 2014; Zolotov 2014). However, a lower limit of 50 °C has recently been determined experimentally (Pignatelli et al. 2013).

The different conditions required for formation of cronstedtite and tochilinite imply that certain changes occurred in the growth medium during the alteration process. Moreover, the tochilinite/cronstedtite mixtures frequently observed in TCIs suggests that, at least for a limited period of time, the two minerals formed under common conditions before cronstedtite became progressively more stable.

Little information is available in the literature regarding amakinite stability (Moody 1976; Zolensky 1984). However, it appears that amakinite forms at slightly lower temperature than brucite (Moody 1976). By structural analogy, its formation conditions are presumably similar to brucite. Assuming that, like brucite, amakinite forms at  $\text{pH} > 10$  and with very low

dissolved SiO<sub>2</sub> activity (Zolotov [2014] and reference therein), a further change in alteration conditions would be required to move from cronstedtite to amakinite formation. An increase in the iron concentration of the fluid, probably due to concomitant alteration of kamacite and/or a depletion of Si and S in fluids after the precipitation of secondary minerals, would favor the formation of this iron hydroxide. The occurrence of a hydroxide in olivine/pyroxene pseudomorphs is not surprising considering that brucite is often formed during serpentinization in terrestrial rocks.

## CONCLUSIONS

Chemical and morphological analyses of type-I and type-II TCIs in the Paris meteorite have enabled identification of their precursors. The results confirm that kamacite is the precursor of type-I TCIs. Type-II TCIs are not formed from type-I TCIs, as was proposed by Tomeoka and Buseck (1985), but instead by pseudomorphism of anhydrous silicates (olivine, pyroxene).

Type-II TCIs are characterized by complex chemical zoning, reflecting the formation of different secondary minerals throughout the course of alteration. Hence, the mean values of FeO/SiO<sub>2</sub>, S/SiO<sub>2</sub>, MgO/SiO<sub>2</sub>, and NiO/SiO<sub>2</sub> proposed by Rubin et al. (2007) to describe the compositional changes as a function of the degree of alteration cannot be used for these types of TCIs. A more detailed analysis is required because oxide ratios vary greatly within each TCI from the outside inwards due to progressive changes in the alteration conditions.

On the basis of zoning in type-II TCIs, at least three steps of aqueous alteration can be proposed for the Paris meteorite. These reflect the compositional evolution of the fluid. Always present in the secondary minerals (tochilinite, cronstedtite, amakinite), the availability of iron appears to be a common feature of each of these steps. The source of the iron is probably linked to alteration of Fe-Ni metal and FeS beads and Fe-rich amorphous silicates that are dispersed throughout the matrix. The first step of alteration is characterized by interaction with an S-rich fluid, as suggested by the formation of tochilinite in both type-I and type-II TCIs. The sources of S in the fluid have not yet been identified but several hypotheses have been put forward (1) H<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub>, and other S-bearing gases in the early solar nebula; (2) H<sub>2</sub>S contained in water-ice grains (Lauretta et al. 1996, 1998); or (3) troilite alteration contemporaneous with Fe-Ni metal bead alteration (Zolensky et al. 1993; Hanowski and Brearley 2001; Marrocchi and Libourel 2013). In the second step, an alteration fluid also enriched in Si is required to form

cronstedtite. Silicon is released by the dissolution of anhydrous silicates such as olivine and pyroxene during the pseudomorphic replacement. A further source of Si might be the glassy mesostasis of chondrules that usually alter into phyllosilicates (Hewins et al. 2014; Marrocchi et al. 2014). In the final step of the alteration process, the composition of the fluid changes to allow amakinite to be precipitated from a Si- and S-depleted fluid.

*Acknowledgments*—Laurent Tissandier, Michel Fialin, and Nicolas Rividi are thanked for assistance during sample preparation and analysis. Laurent Truche and Raphaël Pik are thanked for helpful discussion. This work was funded by l'Agence Nationale de la Recherche grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). Alan Rubin, Tomoki Nakamura, and Mike Zolensky are thanked for constructive reviews. This is CRPG-CNRS contribution #2328 and SAPINS contribution #04.

*Editorial Handling*—Dr. Adrian Brearley

## REFERENCES

- Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J., Beau W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S., McComb D. W., and Benedix G. W. 2009. Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: High porosity  $\neq$  high permeability. *Earth and Planetary Science Letters* 287:559–568.
- Bourrot-Denise M., Zanda B., Marrocchi Y., Greenwood R. C., Pont S., Hewins R., Franchi I., and Cornen G. 2010. Paris: The slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs (abstract #1533). 41st Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Brearley A. J. 2006. The action of water. In *Meteorites and the early solar system II*, edited by Lauretta D. S. and McSween H. Y. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 587–624.
- Briani G., Gounelle M., Bourrot-Denis M., and Zolensky M. 2012. Xenoliths and microxenoliths in H chondrites: Sampling the zodiacal cloud in asteroid main belt. *Meteoritics & Planetary Science* 47:880–902.
- Browning L. B. and Bourcier W. L. 1996. Tochilinite: A sensitive indicator of alteration conditions on the CM asteroidal parent body. *Proceedings, 44th Lunar and Planetary Science Conference*. pp. 171–172.
- Browning L. B., McSween H. Y., and Zolensky M. E. 1996. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2621–2633.
- Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A., and Hood L. L. 2003. A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* 299:549–552.
- Davis A. M., Alexander C. M. O. D., Ciesla F. J., Gounelle M., Krot A. N., Petaev M. I., and Stephan T. 2014. Samples of the solar system: Recent developments. In *Protostars and planets VI*, edited by Beuther H., Klessen

- R. S., Dullemond C. P., and Henning T. Tucson, Arizona: The Arizona University Press. 25 pp.
- Degawa Y., Tomeoka K., and Ikeda Y. 1995. Precursors of TCI in CM carbonaceous chondrites. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 20:47–48.
- Della Giusta A., Ottonello G., and Secco L. 1990. Precision estimates of interatomic and polarizability in Pbnm silicate olivine. *Acta Crystallographica* B46:160–165.
- DeMeo F. E. and Carry B. 2014. Solar system evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature* 505:629–634.
- Dowty E. 1980. Computing and drawing crystal shapes. *American Mineralogist* 65:465–471.
- Dowty E. 1987. *SHAPE*. Kingsport, TN: Shape Software. <http://www.shapesoftware.com>.
- Dungan M. A. 1979a. A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. *Canadian Mineralogist* 17:771–784.
- Dungan M. A. 1979b. Bastite pseudomorphs after orthopyroxene, clinopyroxene and tremolite. *Canadian Mineralogist* 17:729–740.
- Fuchs L. H., Olsen E., and Jensen K. J. 1973. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 10:1–39.
- Gatta G. D., Rinaldi R., Knight K. S., Molin G., and Artioli G. 2007. High temperature structural and thermoelastic behavior of mantle orthopyroxene: An in situ neutron powder diffraction study. *Physical and Chemical Mineralogy* 34:185–200.
- Genge M. J., Engrand C., Gounelle M., and Taylor S. 2008. The classification of micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* 43:497–515.
- Gounelle M. 2011. The asteroid-comet continuum: In search of lost primitivity. *Elements* 7:29–34.
- Gounelle M., Zolensky M. E., Liou J.-C., Bland P. A., and Alard O. 2003. Mineralogy of carbonaceous chondritic microclasts in howardites: Identification of C2 fossil micrometeorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:507–527.
- Grady M. M. 2000. *Catalogue of meteorites*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 690.
- Grimm R. E. and McSween H. Y. Tr. 1989. Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* 82:244–280.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. 2001. Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002: Implications for parent body alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:495–518.
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J. A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J. P., Cournède C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y., and Marty B. 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 124:190–222.
- Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A., and Cressey G. 2009. Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:4576–4589.
- Hugh-Jones D. A., Chopelas A., and Angel R. J. 1997. Tetrahedral compression in (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> orthopyroxenes. *Physical and Chemical Mineralogy* 24:301–310.
- Klein F., Bach W., Jöns N., McCollom T., Moskowitz B., and Berquó T. 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:6868–6893.
- Kozerenko S. V., Organova N. J., Fadeev V. V., Magazina L. O., Kolpakova N. N., and Kopneva L. A. 1996. Tochilinite produced in laboratory. Proceedings, 27th Lunar and Planetary Science Conference. pp. 695–696.
- Kozerenko S. V., Fadeev V. V., Organova N. I., Chstyakova N. I., Kolpakova N. N., and Senin V. G. 2001. Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites—Iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides. *Experiment in Geosciences* 10:57–58.
- Lauretta D. S., Kremser D. T., and Fegley B. Jr. 1996. The rate of iron sulfide formation in the solar nebula. *Icarus* 122:288–315.
- Lauretta D. S., Lodders K., and Fegley B. Jr. 1998. Kamacite sulfurization in the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science* 33:821–834.
- Lauretta D. S., Hua X., and Buseck P. R. 2000. Mineralogy of fine-grained rims in the ALH 81002 CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:3263–3273.
- Le Guillou C. and Brearley A. 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131:344–367.
- Le Guillou C., Changela H. C., and Brearley J. 2015. Ubiquitous oxidized and hydrated amorphous silicates in carbonaceous and ordinary chondrites: Implications for alteration conditions and H<sub>2</sub> degassing of asteroids (abstract #1832). 46th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Lee M. R. and Greenwood R. C. 1994. Alteration of calcium- and aluminium-rich inclusions in the Murray (C2M) carbonaceous chondrite. *Meteoritics* 29:780–790.
- Lee M. R., Sofo M. R., Lindgren P., Starkey N. A., and Franchi I. A. 2013. The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121:452–466.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., and Hewins R. H. 2013. A TEM investigation of the fine-grained matrix of the Paris CM chondrite (abstract #1528). 44th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., and Hewins R. H. 2015. GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170:247–265.
- MacKinnon I. D. R. and Zolensky M. E. 1984. Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite matrix. *Nature* 309:240–242.
- Marrocchi Y. and Chaussidon M. 2015. A systematic for oxygen isotopic variation in meteoritic chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 430:308–315.
- Marrocchi Y. and Libourel G. 2013. Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119:117–136.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F., and Kearsley A. T. 2014. The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteoritics & Planetary Science* 49:1232–1249.



- McAlister J. A. and Kettler R. M. 2008. Metastable equilibria among dicarboxylic acids and oxidation state during aqueous alteration on the CM2 chondrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:233–241.
- McSween H. Y. 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:1761–1770.
- McSween H. Y. 1987. Aqueous alteration in carbonaceous chondrites: Mass balance constraints on matrix mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51:2469–2477.
- Merino E. and Dewers T. 1998. Implications of replacement for reaction-transport modelling. *Journal of Hydrology* 209:137–146.
- Merino E., Wang Y., Wang Y., and Nahon D. 1994. Implications of pseudomorphic replacement for reaction-transport modelling in rocks. *Mineralogical Magazine* 58:599–601.
- Metzler K., Bischoff A., and Stöffler D. 1992. Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:2873–2897.
- Moody J. B. 1976. Serpentinization: A review. *Lithos* 9:125–138.
- Morlok A. and Libourel G. 2013. Aqueous alteration in CR chondrites: Meteorite parent body processes as analogue for long-term corrosion processes relevant for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103:76–103.
- Nakamura T. and Nakamuta Y. 1996. X-ray study of PCP from the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Proceeding of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 9:37–50.
- Ohnishi I. and Tomeoka K. 2007. Hydrothermal alteration experiments of enstatite: Implications for aqueous alteration of carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 42:49–61.
- Palache C., Berman H., and Frondel C. 1952. *The system of mineralogy of James Dana and Edward Salisbury Dana*, vol. I, 7th ed. New York: Wiley.
- Palmer E. E. and Laurretta D. S. 2011. Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 46:1587–1607.
- Pignatelli I., Mugnaioli E., Hybler J., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., and Michau N. 2013. A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron-clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays and Clay Minerals* 61:277–289.
- Pignatelli I., Bourdelle F., Bartier D., Mosser-Ruck R., Truche L., Mugnaioli E., and Michau N. 2014. Iron-clay interactions: Detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T-O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90°C to 40°C. *Chemical Geology* 387:1–11.
- Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* 66:689–708.
- Putnis A. 2009. Mineral replacement reactions. In *Reviews in mineralogy & geochemistry*, vol. 70, edited by Oelkers E. H. and Schott J. Chantilly, Virginia: Mineralogical Society of America. pp. 87–124.
- Putnis A. and Putnis C. V. 2007. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry* 180:1783–1786.
- Putnis A., Geisler T., Schmid-Beurmann P., Stephan T., and Giampaolo C. 2007. An experimental study of the replacement of leucite by analcime. *American Mineralogist* 92:19–26.
- Rubin A. E. 2012. Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90:181–194.
- Rubin A. E. 2015. An American on Paris: Extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteoritics & Planetary Science* 50:1595–1612.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H., and Wasson J. T. 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2361–2382.
- Schulte M. and Shock E. 2004. Coupled organic synthesis and mineral alteration on the meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science* 46:1577–1590.
- Sun Z., Mu S., Ye X., and Sun Y. 1995. A microtubular structural amakinite. *Chinese Science Bulletin* 40:1081–1084.
- Sunagawa I. 2005. *Crystals. Growth, morphology and perfection*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 295 p.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. 1982. High-resolution transmission electron microscopy observations of “poorly characterized phase” in the Mighei C2M carbonaceous chondrite. *Meteoritics* 17:289–290.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. 1983a. A new-layered mineral from the Mighei carbonaceous chondrites. *Nature* 306:354–356.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. 1983b. An exotic Fe-Ni-S-O layered mineral: an improved characterization of the “poorly characterized phase” in C2M carbonaceous chondrites. *Proceedings, 14th Lunar and Planetary Science Conference*. pp. 789–790.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49:2149–2163.
- Velbel M. A. 1984. Natural weathering mechanisms of almandine garnet. *Geology* 12:631–634.
- Velbel M. A. 1993. Formation of protective surface layers during silicate-mineral weathering under well-leached, oxidizing conditions. *American Mineralogist* 78:408–417.
- Velbel M. A., Tonui E. K., and Zolensky M. E. 2012. Replacement of olivine by serpentine in the carbonaceous chondrite Nogoya (CM2). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87:117–135.
- Wasson J. T., Boynton W., and Chou C. L. 1975. Compositional evidence regarding the influx of interplanetary material onto the lunar surface. *The Moon* 13:121–141.
- Wicks F. J. and Whittaker E. J. W. 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist* 15:459–488.
- Zolensky M. E. 1984. Hydrothermal alteration of CM carbonaceous chondrites; implications of the identification of tochilinite as one type of meteoritic PCP. *Meteoritics* 19:346–347.
- Zolensky M. E. and Mackinnon I. D. R. 1986. Microstructures of cylindrical tochilinites. *American Mineralogist* 71:1201–1209.

- Zolensky M. E., Barrett R., and Browning L. 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:3123–3148.
- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M. S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C., and Barber D. 1997. CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61:5099–5115.
- Zolotov M. Y. 2014. Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* 228: 13–26.
-



**Annexe B : « Comment on “Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles” by Y. Peng and Y.Jing [Earth Planet. Sci. Lett. 408 (2014) 252–262] », article publié dans la revue *EPSL*.**



## Comment on “Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles” by Y. Peng and Y. Jing [Earth Planet. Sci. Lett. 408 (2014) 252–262]



Isabella Pignatelli<sup>a,b,c</sup>, Lionel G. Vacher<sup>b,c</sup>, Yves Marrocchi<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for the Chemistry of Construction Materials (LC2), Department of Civil & Environmental Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA

<sup>b</sup> Université de Lorraine, CRPG, UMR 7358, Vandoeuvre les Nancy, F-54501, France

<sup>c</sup> CNRS, CRPG UMR 7358, Vandoeuvre les Nancy, F-54501, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 May 2015

Accepted 24 July 2015

Editor: C. Sotin

Peng and Jing (2014) recently reported the results of hydrothermal experiments designed to produce synthetic tochilinite/cronstedtite assemblages analogous to those found in the matrix of CM chondrites (Tomeoka and Buseck, 1982, 1983a, 1983b, 1985; Mackinnon and Zolensky, 1984; Zolensky and Mackinnon, 1986; Rubin et al., 2007; Bourot-Denise et al., 2010; Hewins et al., 2014; Marrocchi et al., 2014). The assemblage was obtained from an alloyed metal particle mixture of Fe, Mg, Al, Si, Cr and Ni under basic, reducing and  $S^{2-}$ -rich conditions. The hydrothermal syntheses were conducted in Teflon-lined stainless-steel autoclaves at temperature of 106–160 °C for short-duration runs and at 153 °C for long-duration runs. The phases in the assemblage were characterized by XRD and TEM, but only the analytical results of long-duration runs were reported in the article and in the Appendix as supplementary material. The phases identified were: cronstedtite and tochilinite (both present in all run products), tochilinite-cronstedtite intergrowths, polyhedral serpentine, a chrysotile-like phase, nanotube-like structures, and lizardite-like and brucite-like phases. Based on their experimental results, the authors put forward a hypothesis to explain the formation of matrix minerals in CM chondrites proposing that the precursors may be nanometer-to micrometer-sized particles of metal alloys that were altered at low temperatures by interaction with S-rich water under reducing and dynamic pressurized conditions.

The purpose of this comment is to draw attention to a number of doubts that can be raised regarding the different run prod-

DOI of original articles: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.020>,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.048>.

\* Corresponding author at: Université de Lorraine, CRPG, UMR 7358, Vandoeuvre les Nancy, F-54501, France.

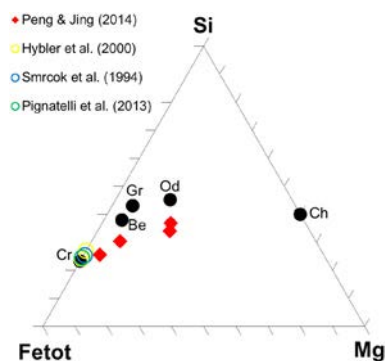
E-mail address: [yvesm@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:yvesm@crpg.cnrs-nancy.fr) (Y. Marrocchi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.050>

0012-821X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

ucts identified, and in particular cronstedtite, the most abundant T–O mineral present in the synthetic assemblage. The electron diffraction (ED) patterns used to describe this T–O mineral are inconclusive. The pattern seen in Fig. 2d corresponds to the  $(hk0)^*$  reciprocal plane, which according to the Order–Disorder (OD) theory (Dornberger-Schiff, 1956, 1964, 1966, 1979) is common to all polytypes of the same OD family. The hexagonal geometry of this plane does not indicate that the mineral has trigonal symmetry but results from two-dimensional pseudo-orthohexagonal cell that characterizes all phyllosilicates. The HRTEM image in Fig. 2f and the ED pattern in Fig. 2g show a basal periodicity of  $\sim 7$  Å, confirming only that the analyzed mineral is a T–O phyllosilicate. The ED pattern in Fig. 2i shows that the crystals are characterized by stacking disorder, as is indicated by the presence of streaks that form continuous lines along the non-family rows. These data are not sufficient to allow the analyzed phyllosilicate to be identified as cronstedtite. For this, identification diagrams for cronstedtite polytypes by means of the distribution of the spots on the electron diffraction 2D patterns should be used (Đurovič, 1997; Hybler et al., 2008; Smrčok and Weiss, 1993). Furthermore, by taking into account the (very limited number of) representative EDX analyses (only four) listed in the Appendix, and after discarding Ni and S amounts that probably results from contamination, the chemical compositions of this synthetic phyllosilicate can be plotted in a Si–Mg–Fe<sub>tot</sub> ternary diagram (Fig. 1).

This ternary diagram shows that the compositions are far from that of cronstedtite, with the exception of a single point that corresponds to the EDX analysis with the highest Fe/Si ratio. The phyllosilicate synthesized in this experimental work does not appear to be cronstedtite but rather another Fe-rich T–O mineral. Even though literature data indicate that octahedrally coordinated iron can be replaced by other cations such as Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>



**Fig. 1.** Si–Mg–Fe<sub>tot</sub> ternary diagram. Ch: chrysotile; Be: berthierine (Brindley, 1982); Od: odinite (Bailey, 1988); Cr: cronstedtite (Kogure et al., 2002; Hybler et al., 2000; Smrčok et al., 1994; Pignatelli et al., 2013); Gr: greenalite (Guggenheim et al., 1982).

(Frondel, 1962; Geiger et al., 1983), it is necessary to prove the presence of Fe<sup>3+</sup> in the tetrahedral sites in order to distinguish cronstedtite from the other Fe-bearing T–O phyllosilicates. Thus, this publication provides no consistent diffraction/chemical data than can allow the name “cronstedtite” to be attributed to this synthetic phase.

Another inconsistency that suggests that the phase in question is not cronstedtite concerns the experimental temperature. Previous studies suggest that the upper limit of cronstedtite stability is very close to the temperature range used in this work. Thermodynamic calculations predict a maximum temperature of 90–100 °C (Schulte and Shock, 2004; McAlister and Kettler, 2008) or 120 °C (Zolotov, 2014). This is in agreement with the experimental and simulation results of Pignatelli et al. (2013, 2014), which show that the stability field of cronstedtite decreases with increasing temperature and that cronstedtite becomes negligible at ~150 °C. This would explain why cronstedtite was not observed in experiments carried out at temperatures ≥ 90 °C in this study and others (Rivard, 2011; Pierron, 2011) whereas it has been found in experiments at 80 °C (Lantenois, 2003; Lantenois et al., 2005; Lanson et al., 2012). Cronstedtite formation is, in fact, strongly favored by low temperatures and possibly by a temperature decrease down to 50 °C (Pignatelli et al., 2013).

The experimental basic pH values (>13) also appear to be incompatible with cronstedtite formation, which typically, and also in CM chondrites, occurs under neutral-alkaline conditions (Pignatelli et al., 2013, 2014; Zolensky et al., 1989). The basic conditions of this study should also inhibit formation of other iron-rich T–O minerals that can be synthesized at pH over 7 and mostly between 8 and 9 (Harder, 1978).

The simultaneous presence of tochilinite and cronstedtite without varying the experimental conditions, above all temperature, is further evidence that the described phase is not cronstedtite. Laboratory syntheses show, in fact, that tochilinite forms in neutral or alkaline medium (7.8 < pH < 11.5) at temperatures ranging from 80 °C to 320 °C (Kozarenko et al., 1996, 2001) and in less-reducing conditions that are needed by cronstedtite. Even though the stability fields of these two minerals have a narrow common range that allows formation of tochilinite/cronstedtite intergrowths in many CM chondrites, the conditions required to crystallize both mineral simultaneously should be completely different from those presented in this study.

In summary, the arguments presented by Peng and Jing (2014) to show that “the synthetic mineral assemblage have similarity to those of the matrix mineral assemblage of CM carbonaceous chondrites” are simply conjecture without evidences. A more detailed characterization of the synthesized phases is required and for this reason the statement: “synthetic cronstedtite show similarity to meteoric cronstedtite in composition, morphology, structure and

content” cannot be upheld. On the basis of current data the term “cronstedtite” cannot be used.

## Acknowledgements

This work was funded by l’Agence Nationale de la Recherche grant ANR-14-CE33-0002-01 SAPINS (PI Yves Marrocchi). This is CRPG-CNRS contribution #2375 and SAPINS contribution #03.

## References

- Bailey, S.W., 1988. Odinite, a new dioctahedral–trioctahedral Fe<sup>3+</sup>-rich 1:1 clay mineral. *Clay Miner.* 23, 237–247.
- Bourot-Denise, M., Zanda, B., Marrocchi, Y., Greenwold, R.C., Pont, S., Hewins, R., Franchi, I., Cornen, G., 2010. Paris: the slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs. In: Lunar and Planetary Science Conference 41st, abstract #1533.
- Brindley, G.W., 1982. Chemical compositions of berthierines – a review. *Clays Clay Miner.* 30, 153–155.
- Dornberger-Schiff, K., 1956. On order–disorder structures (OD-structures). *Acta Crystallogr.* 9, 593–601.
- Dornberger-Schiff, K., 1964. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berl. Kl. Chem. Geol.* 3, 107 p.
- Dornberger-Schiff, K., 1966. *Lehrang über OD-Strukturen.* Akademie-Verlag, Berlin, 135 p.
- Dornberger-Schiff, K., 1979. OD structures – a game and a bit more. *Krist. Tech.* 14, 1027–1045.
- Đurovič, S., 1997. Cronstedtite-1M and co-existence of 1M and 3T polytypes. *Ceram.-Silik.* 41, 98–104.
- Frondel, C., 1962. Polyttypism in cronstedtite. *Am. Mineral.* 47, 781–783.
- Geiger, C.A., Henry, D.L., Bailey, S.W., Maj, J.J., 1983. Crystal structure of cronstedtite-2H<sub>2</sub>. *Clays Clay Miner.* 31, 97–108.
- Guggenheim, S., Bailey, S.W., Eggleton, R.A., Wilkes, P., 1982. Structural aspects of greenalite and related minerals. *Can. Mineral.* 20, 1–8.
- Harder, H., 1978. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clays Clay Miner.* 26, 65–72.
- Hewins, R.H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R.C., Franchi, I.A., Pont, S., Lorand, J.P., Cournède, C., Gattacceca, J., Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y., Marty, B., 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 190–222.
- Hybler, J., Đurovič, S., Kogure, T., 2008. Polyttypism in cronstedtite. *Acta Crystallogr.* 64, 498–499.
- Hybler, J., Petříček, V., Đurovič, S., Smrčok, L., 2000. Refinement of the crystal structure of cronstedtite –1T. *Clays Clay Miner.* 48, 331–338.
- Kogure, T., Hybler, J., Yoshida, H., 2002. Coexistence of two polytypic groups in cronstedtite from Lostwithiel England. *Clays Clay Miner.* 50, 504–513.
- Kozarenko, S.V., Fadeev, V.V., Organova, N.I., Chstyakova, N.I., Kolpakova, N.N., Senin, V.G., 2001. Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites – iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides. *Exp. Geosci.* 10, 57–58.
- Kozarenko, S.V., Organova, N.J., Fadeev, V.V., Magazina, L.O., Kolpakova, N.N., Kopneva, L.A., 1996. Tochilinite produced in laboratory. *Lunar Planet. Sci.* XXVII, 695–696.
- Lanson, B., Lantenois, S., Van Aken, P.A., Bauer, A., Plançon, A., 2012. Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80 °C: structural characterization of newly formed Fe-rich phyllosilicates. *Am. Mineral.* 97, 864–871.
- Lantenois, S., 2003. Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80 °C. PhD Thesis. Université d’Orléans, Orléans, France, 220 p.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., Plançon, A., 2005. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays Clay Miner.* 53, 597–612.
- Mackinnon, I.D.R., Zolensky, M.E., 1984. Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite matrix. *Nature* 309, 240–242.
- Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F., Kearsley, A.T., 2014. The Paris CM chondrite: secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 1232–1249.
- McAlister, J.A., Kettler, R.M., 2008. Metastable equilibria among dicarboxylic acids and the oxidation state during aqueous alteration on the CM2 chondrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 233–241.
- Peng, Y., Jing, Y., 2014. Hydrothermal preparation of analogous matrix minerals of CM carbonaceous chondrites from metal alloy particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 408, 252–262.
- Pierron, O., 2011. Interactions eau-fer-argilite: rôle des paramètres Liquide/Roche, Fer/Argilite, Température sur la nature des phases minérales. PhD Thesis. Université Henri Poincaré, Nancy, 226 p.
- Pignatelli, I., Bourdelle, F., Bartier, D., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Mugnaioli, E., Michau, N., 2014. Iron-clay interactions: detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T–O

- phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90 °C to 40 °C. *Chem. Geol.* 387, 1–11.
- Pignatelli, I., Mugnaioli, E., Hybler, J., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Michau, N., 2013. A multi-technique characterization of cronstedtite synthesized by iron-clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays Clay Miner.* 61, 277–289.
- Rivard, C., 2011. Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90 °C. PhD Thesis. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France. 338 p.
- Rubin, A.E., Trigo-Rodríguez, J.M., Huber, H., Wasson, J.T., 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2361–2382.
- Schulte, M., Shock, E., 2004. Coupled organic synthesis and mineral alteration on the meteorite parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* 39, 1577–1590.
- Smrčok, L., Đurovič, S., Petříček, V., Weiss, Z., 1994. Refinement of the crystal structure of cronstedtite –3T. *Clays Clay Miner.* 42, 544–551.
- Smrčok, L., Weiss, Z., 1993. DJFK91: a program for the modelling of powder diffraction patterns on a PC. *J. Appl. Crystallogr.* 26, 140–141.
- Tomeoka, K., Buseck, P.R., 1982. High-resolution transmission electron microscopy observations of “Poorly characterized phase” in the Mighei C2M carbonaceous chondrite. *Meteoritics* 17, 289–290.
- Tomeoka, K., Buseck, P.R., 1983a. A new layered mineral from the Mighei carbonaceous chondrites. *Nature* 306, 354–356.
- Tomeoka, K., Buseck, P.R., 1983b. An exotic Fe–Ni–S–O layered mineral: an improved characterization of the “Poorly characterized phase” in C2M carbonaceous chondrites. *Lunar Planet. Sci.* XIV, 789–790.
- Tomeoka, K., Buseck, P.R., 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2149–2163.
- Zolensky, M.E., Bourcier, W.L., Gooding, J.L., 1989. Aqueous alteration on the hydrous asteroids: results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* 78, 411–425.
- Zolensky, M.E., Mackinnon, I.D.R., 1986. Microstructures of cylindrical tochilinites. *Am. Mineral.* 71, 1201–1209.
- Zolotov, M.Y., 2014. Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* 228, 13–26.







## 🇫🇷 Résumé

Les **astéroïdes carbonés** ont été affectés par des **processus d'altération aqueuse** qui ont largement modifié leur minéralogie primaire au profit d'une grande diversité de phases néoformées. Malgré les nombreuses études conduites sur les chondrites hydratées (**chondrites CM**), la compréhension des processus physico-chimiques de l'altération aqueuse et les conditions d'hydratation des astéroïdes reste aujourd'hui encore très parcellaire. A partir de l'étude minéralogique et isotopique des phases secondaires, cette thèse a pour objectifs (i) de déchiffrer l'origine et l'évolution de l'eau accrétée par les astéroïdes primitifs et (ii) de retracer les conditions physico-chimiques de l'altération aqueuse grâce à des expériences hydrothermales en laboratoire. Tout d'abord, les résultats montrent que la chondrite CM Paris contient des **carbonates de calcium** dont la composition **isotopique en oxygène** ( $\delta^{17,18}\text{O}$ ) implique l'incorporation de 8-35 % de glace d'eau originaire du Système Solaire externe. De plus, les analyses **isotopiques en carbone**, menées sur ces mêmes carbonates, indiquent que les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  sont similaires à celles de la matière organique soluble (SOM) présente dans les chondrites carbonées. Ainsi, j'ai pu proposer que la SOM représente la source la plus probable de carbone pour former les carbonates. L'étude des différents clastes de la CM Boriskino a permis de mettre en évidence que cette météorite a subi des épisodes d'impacts de forte intensité, engendrant la formation de fractures et la circulation de fluides tardifs enrichis en  $^{16}\text{O}$ . Enfin, des expériences de laboratoire de basse température ont permis de synthétiser les phases d'altérations les plus caractéristiques des chondrites CM : la **tochilinite** et la **cronstedtite**. Par ailleurs, en comparant ces résultats avec ceux obtenus par d'autres études expérimentales, une corrélation positive a été observée entre la quantité de Mg contenue dans la couche hydroxylée de la tochilinite synthétique et la température. Cette corrélation suggère que la composition chimique de la tochilinite peut servir de traceur pour remonter aux températures des processus d'altération aqueuse des chondrites CM.

## 🇬🇧 Abstract

**Carbonaceous asteroids** were affected by **aqueous alteration processes** that have strongly modified their primary mineralogy in favour of a wide diversity of newly formed phases. Despite the numerous studies carried out on hydrated chondrites (**CM chondrites**), the physicochemical conditions of aqueous alteration and the identification of the water sources accreted by asteroids are still poorly constrain. From the mineralogical and isotopic survey of secondary phases, this thesis aims (i) to decipher the origin and evolution of water accreted by primitive asteroids and (ii) to retrace the physicochemical conditions of aqueous alteration using hydrothermal laboratory experiments. First of all, our results show that the pristine CM chondrite Paris contains **Ca-carbonates** whose **O-isotopic compositions** ( $\delta^{17,18}\text{O}$ ) requires an 8-35% contribution of water ice from the outer part of the Solar System. In addition, our **C-isotopic analyses** conducted on these same Ca-carbonates indicate similar  $\delta^{13}\text{C}$  values to those of the soluble organic matter (SOM) that constitute carbonaceous chondrites. Thus, we suggest that SOM is the most probable source of carbon to form Ca-carbonates. Then, the study of different clasts in the CM chondrite Boriskino revealed that this meteorite has experienced high intensity impact events, causing the formation of fractures and the circulation of later  $^{16}\text{O}$ -rich fluid flow. Finally, our low temperature laboratory experiments successfully synthesized the most characteristic phases of CM chondrites: **tochilinite** and **cronstedtite**. Moreover, by comparing our results to other experimental studies, we observed a positive correlation between the nMg content in the hydroxide layer of synthetic tochilinite and temperature. This correlation suggests that the chemical composition of tochilinite represents as powerful proxy to retrace the alteration temperature experienced by CM chondrites.