

**Les signatures NIR de la molécule d'eau et la nature de  
l'hydratation de surface dans le Système Solaire interne**

Mémoire présenté par

**Pierre Beck**

Pour obtenir le

**Diplôme d'Habilitation à Diriger les Recherches  
de l'Université Joseph Fourier**

## **PROPOSITION DE MEMBRES DU JURY**

Conel Alexander, Carnegie Institution of Washington, DC , USA

François Guyot, Professeur des Université (IMPMC, Paris)

Guy Libourel, Professeur des Universités, (CRPG, Nancy)

Cecilia Ceccarelli, Astronome, (UJF, IPAG)

Matthieu Gounelle, Professeur du Muséum d'Histoire Naturelles (MNHN, Paris)

Bruno Reynard, Directeur de Recherche (ENS Lyon)

<b>Proposition de membres du Jury .....</b>	<b>2</b>
<b>Curriculum Vitae.....</b>	<b>5</b>
<b>Travaux, Publications, Communications .....</b>	<b>8</b>
<b>Prologue au mémoire .....</b>	<b>14</b>
<b>Entrée en Matière .....</b>	<b>15</b>
<b>1<sup>ere</sup> partie: Télédétection planétaire dans le proche infrarouge (NIR).....</b>	<b>16</b>
1.1 Spectroscopie Infrarouge .....	16
1.2 Spectroscopie en reflectance bi-directionnelle.....	18
1.3 Géométrie d'observation et photométrie des météorites.....	20
<b>2<sup>eme</sup> partie : Signatures d'hydratation des chondrites primitives.....</b>	<b>23</b>
2.1 Objets d'étude, les météorites primitives .....	23
2.2 Microscopie infra-rouge .....	24
2.3 Caractéristiques spectrales des CI et CM.....	25
2.4 L'état redox du fer et les signatures dans le VNIR .....	28
<b>3<sup>eme</sup> partie : Le lien avec les astéroïdes sombres .....</b>	<b>34</b>
3.1 Les petits corps, diversités et unicités .....	34
3.2 (2) Pallas.....	36
3.3 Cérés (1) .....	37
3.4 Themis (24).....	38
3.5 Vesta (4) .....	42
<b>4<sup>eme</sup> Partie : L'hydratation de la surface de Mars .....</b>	<b>44</b>
4.1 Le cycle de l'eau martien .....	44
4.2 Cartographie du pergélisol et quantification du réservoir .....	45
4.3 Mars, nature de la bande à 3 microns .....	48
4.4 Mars, cycle de l'eau actuel et échanges régolithe-atmosphère .....	50
4.5 Mars, stabilité et détectabilité de l'eau liquide .....	52
<b>5<sup>émé</sup> partie : Perspectives.....</b>	<b>54</b>
5.1 Mars, des données pour 10 ans .....	54
5.2 Reconstruire l'état d'hydratation de la ceinture d'astéroïdes.....	55
5.3 Spectroscopie des poussières météoritiques et le continu astéroïde-comète .....	57
5.4 Vers les mondes de glace (en laboratoire) .....	58
<b>Références .....</b>	<b>59</b>
<b>Documents annexes .....</b>	<b>66</b>



## CURRICULUM VITAE

Nationality: French

Single

Birthdate: october 5<sup>th</sup> 1980 in Lille

**Pierre Beck**

*Maître de Conférences*

31 ans

[pierre.beck@obs.ujf-grenoble.fr](mailto:pierre.beck@obs.ujf-grenoble.fr)

phone: (33) 476635277

fax : (33) 476514146

### SUMMARY

- **Background : Sciences de la Terre, Earth Sciences**

- **Positions : ENS Lyon, Carnegie Institution of Washington, Université Joseph Fourier**

- **Scientific theme: Meteorites, Planetary hydration, Mars, asteroids, comets**

- **Analytical methods : IR and Raman spectroscopy, photometry, synchrotron radiation, petrography**

- **Scientific production: 42 publications in peer-review journals**

### Present position

I am currently assistant professor at the « Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble » (IPAG). My research focuses on understanding the state of water at the surface of terrestrial planets and small solar system bodies (asteroids, comets). The approach combines experimental investigations on meteorites as well as analysis of data derived from space missions. The principal motivation of this research is trying to constrain the origin of water and organic molecules within the inner solar system.

### Publications

As of April 1st 2012, 42 articles published in international peer review journals (+ 8 submitted), of which 13 as lead author and 7 as second author. H index=14. ~75 abstracts.

Principal publication journal:

Geochimica et Cosmochimica Acta	8	Earth and Planetary Science Letters	7
Geophysical Research Letters	3	Icarus	3
Nature	2	Meteoritics & Planetary Science Letters	2
Journal of Geophysical Research	2	Applied Physics Letters	2

### Background

**2002-2005** **PhD in Earth and Planetary Sciences.** "Petrogenesis and shock metamorphism of Martian meteorites". Ecole Normale Supérieure de Lyon. Supervisor P. Gillet.

**2001-2002** **Master in geophysics (MMGE, Grenoble).** Ecole Normale Supérieure de Lyon. Directeurs : P. Gillet, J-A. Barrat, M. Chaussidon.

**1999-2001** **Magistère de Sciences de la Terre.** Ecole Normale Supérieure de Lyon

**1997-1999** « **Classe préparatoire aux grandes écoles BCPST Lycée Champollion, Grenoble,** » admitted at ENS Lyon

**1997** **Baccalauréat S Spécialité Mathématiques, mention bien.**

### Professional activities

- 2007-** Assistant professor at the University Joseph Fourier, attached to the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble. *IR spectroscopy of planetary materials.*
- 2006 - 2007** Post-Doctoral Fellow, Carnegie Institution of Washington. *Heat transport in planetary interiors, diamond-cell studies*
- 2003 - 2006** PhD students, Ecole Normale Supérieure de Lyon.  
*Thèse : Pétrogénèse et métamorphisme de choc des météorites Martiennes. (Dir. P. Gillet)*

### Responsibilities

**At Grenoble observatory and IPAG:** Head of the thematic group « Mars ». Member of the laboratory council. Member of the GIS committee.

**At the University:** Member of the hiring committee for the positions MCF1336, MCF0237 and MCF0357. Member of the TUNES committee/ Head of the cursus Physics and Geosciences L1 and L2 , 70 students (2009-2010) / Responsible of the Master course "Planetology"

**National:** Member of the National University Committee (CNU 35)/ Member of the "Synchrotron in Earth science" committee of the French mineralogical association.

**International:** Member of the study group of the SSR instruments (sub-surface radar sounder) for the Jovian satellites (EJSM/JUICE mission, ESA). Co-I of the MaRIS instrument (NIR spectrometer) studied for the Marco Polo mission (ESA). Reviewer for the following journals: Journal of Geophysical Research, Meteoritics and Planetary Science Letters, Geostandards and Geoanalytical Research, Earth and Planetary Science Letters, Nature Geoscience, Icarus, Geochimica et Cosmochimica Acta.

### Invited presentation

- 2005 Carnegie Institution of Washington (DC) Geophysical Laboratory
- 2007 Laboratoire de Planétologie de Grenoble
- 2009 Brest/Université de Bretagne Occidentale
- 2011 Paris, Water on Asteroids Workshop (invité par H. Campins, Univ. Central Florida)
- 2012 Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris) Centre de Ressources Pétrographiques et Géochimiques (Nancy), Institut d'Astrophysique Spatiale (Paris)

### Project funding

#### **As a principal-investigator**

- PI of the SPRING project funded by ANR (2010-2013) =**150 k€**  
Characterization of the hydration state of carbonaceous chondrites and connections with asteroids.
- PNP 2008 (CRNS) =**7 k€** financé) : Experimental study of regolith-atmosphere interactions.
- Pole TUNES (UJ =**11 k€** : Development of IR spectroscopy at IPAG.
- PNP 2010-2012 (CNRS) =**27.5 k €**. Experimental study of the deposition and metamorphism of CO<sub>2</sub> ces.
- 2012 Pole SMINGUE (UJF), =**11 k€**, Stability and delectability of liquid water on Mars.

#### **As a co-investigator**

- COSMISME (2010, ANR), organic materials, from the solar system to the ISM (~**500 k€**, Emmanuel Dartois, PI)
- Projet CRON2 (2010, ANR), characterization of cronstedtite in meteorites (~**200 k€**, Agnès Elmaleh, PI)
- R&D CNES (**60 k€** financés, PI A. S. Simionovici) : Development of a level 4 confinement cell for the analysis of extra-terrestrial materials in quarantine by X-ray spectroscopies.

-Participating scientist to the NSF project: "Optical studies of thermal conductivity of lower mantle minerals at high-pressure and temperature (PI: A.F. Goncharov, 2007) (300 k\$)

### Student supervision

<b>Doctorant</b>	2011-2014 2010-2013	<p><b>Alexandre Garenne (70 %)</b> Hydration of planetary materials from IR spectroscopy. Multi-instrumental investigation of chondrites</p> <p><b>Florence Grisolle (50 %):</b> Dynamic of CO<sub>2</sub> ices on Mars, laboratory investigation (design of a low-T environmental chamber for NIR spectroscopy).</p>
<b>M2R</b>	2009-2010  2009-2010  2010-2011 2008-2009	<p><b>Adrien Tavernier (70 %):</b> Modeling of volume diffusion of radar waves on Mars surface and application to the extraction of sub-surface diffusion parameters from MARSIS data.</p> <p><b>Delphine Sevestre (100 %):</b> Experimental study of IR absorption at 3 microns in hydrated minerals and implications for the hydration state of Mars surface</p> <p><b>Berquin Yann (10 %):</b> Modeling of radar echo on Ganymede for preparing EJSM mission.</p> <p><b>Zurine Yoldi-Martinez (ERASMUS, M1/M2)</b> Thermogravimetry of carbonaceous chondrites</p> <p><b>Benoit Lamy-Chappuis (100 %):</b> Numerical simulations of the diurnal water cycle on Mars.</p>
<b>M1R</b>	2009-2010    2008-2009	<p><b>Aurelien Stozenbach (50 %):</b> Volume diffusion of radar waves on the moon from LRS data (SELENE, JAXA).</p> <p><b>Solmaz Adéli (50 %):</b> Volume diffusion of radar waves on Mars from MARSIS and SHARAD data (ESA, NASA).</p> <p><b>Jacques Labbé (100 %):</b> Hydration of basaltic rock in the NIR, and application to the moon.</p> <p><b>Isaac Barreto (50 %):</b> Construction of a spatio-temporal GIS for the study of Martian seasonal deposits.</p>

## TRAVAUX, PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS

### Revue internationale avec comité de lecture

Au 1<sup>er</sup> Janvier 2011, 38 Articles publiés dans des journaux internationaux à comité de relecture, dont 13 en premier auteur et 7 en deuxième auteur. H index=13. ~70 abstracts.

#### Principaux journaux :

#### Soumises

- [49] A. Pommerol, P. Beck, B. Schmitt, E. Quirico, G. Montes-Hernandez and V. Chevrier. From dust to rust: widespread oxy-hydroxides in the Martian soil. soumis a *Geophysical Research Letters*
- [48] P. Rochette, J. Gattacceca, B. Marty, R. Lebrun, A. Alexandre, **P. Beck**, C. Cordier, V. Dekov, R.B. Scorzelli, C. Sonzogni, P. Vernazza, L. Zimmermann. Glass from the sky: a pumice from Vesta delivered to Earth.
- [47] G. Briani, E. Quirico, M. Gounelle, M. Paulhiac-Pison, G. Montagnac, **P. Beck**, F.-R. Orthous-Daunay, L. Bonal, E. Jacquet, A. Kearsley, S. Russell Short duration thermal metamorphism in CR chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Letters*.
- [46] F.R. Orthous-Daunay, E. Quirico, **P. Beck**, O. Brissaud, E. Dartois, T. Pino, B. Schmitt. Structure and evolution of primitive meteoritical organics from infrared spectroscopy. *Icarus*
- [45] L. Bonal, C.M.O'D Alexander, G.R. Huss, K. Nagashima, E. Quirico, **P. Beck**. Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
- [44] A. Garenne, G. Montes-Hernandez, **P. Beck**, B. Schmitt, O. Brissaud. Gas-solid carbonation as a source of carbonates on Mars. *Geochimica Cosmochimica Acta*
- [43] G. Montes-Hernandez, **P. Beck**, A. Pommerol, R. Chiriack, F. Moynier, O. Brissaud, F. Renard, Z. Yoldi-Martinez, E. Quirico, B. Schmitt, L. Bonal. Thermogravimetric analysis of carbonaceous chondrites: how much/many water? *Meteoritics and Planetary Science Letters*.
- 2012
- [42] **P. Beck**, V. DeAndrade, F.R. Orthous-Daunay, G. Veronesi, M. Cotte, E. Quirico, B. Schmitt. Aqueous alteration of CI and CM meteorites studied by full-field XANES spectroscopy at the Fe K-edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
- [41] A. El Goresy, P. Gillet, M. Miyahara, E. Ohtani, S. Ozawa, **P. Beck** and G. Montagnac. New Evaluation of the Dynamic-Induced Deformation of Shergottites: Consequences to Realistic Estimation of the Magnitude of the Shock Pressure and Sifting Shock Ages from Igneous Crystallization Ages in Planet Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*
- [40] Y. Berquin, W. Kofman, A. Herique, G. Alberti, **P. Beck**. A study on Ganymede surface topography: perspectives for radar sounding. *Planetary and Space Science, in press*
- [39] R.C. Paniello, F. Moynier, **P. Beck**, J-A. Barrat, F.A. Podosek, S. Pichat. Zinc isotopes in HEDs : clues to the formation of 4-Vesta, and the unique composition of PCA 82502. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **86**, 76-87.
- [38] J. Mouginot, A. Pommerol, **P. Beck**, W. Kofman and S. Clifford: Dielectric map of the Martian northern hemisphere and the nature of plain filling materials. sous presse *Geophysical Research Letters*. L02202.
- [37] **P. Beck**, A. Pommerol, N. Thomas, B. Schmitt and F. Moynier. Photometry of

meteorites. sous presse *Icarus* **218**, 364-377.

- 2011 [36] **P. Beck**, J-A Barrat, E. Quirico, F. Grisolles, F. Moynier, B. Schmitt P. Gillet, and C. Beck NIR Spectral Trends of HED Meteorites: Can we Discriminate Between the Magmatic Evolution, Mechanical Mixing and Observation Geometry Effects? sous presse a *Icarus* **216**, 560-571.
- [35] G. Montes-Hernandez, **P. Beck**, F. Renard E. Quirico, B. Lanson, N. Findling. Fast precipitation of acicular goethite from ferric hydroxide gel under moderate temperature (30 and 70°C). *Crystal growth & design* 2264-2272.
- [34] Quirico, M. Bourot-Denise, C. Robin, G. Montagnac, **P. Beck** A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 3088-3102.
- [33] **P. Beck**, E. Quirico, D. Sevestre, G. Montes-Hernandez, A. Pommerol, B. Schmitt. Goethite as an alternative origin for the 3.1 μm band on dark asteroids, *Astronomy & Astrophysics*, 526, id. A85.
- [32] F.-R. Orthous-Daunay, E. Quirico, L. Lemelle, **P. Beck**, V. deAndrade, A. Simionovic, S. Derenne. Speciation of Sulfur in the insoluble organic matter from carbonaceous chondrites by XANES spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**, 321-328.
- [31] F. Moynier, R.C. Paniello, M. Gounelle, F. Albarède, **P. Beck**, F. Podosek and B. Zanda. Nature of volatile depletion and genetic relations in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 297-307.
- 2010 [30] **P. Beck**, A. Pommerol, B. Schmitt and O. Brissaud (in press) Kinetics of water adsorption on minerals and the breathing of the Martian regolith. *JGR planets*.
- [29] F. Moynier, **P. Beck**, Q-Z. Yin, J-A. Barrat, T. Ferroir, , R. Paniello, P. Telouk, and P. Gillet. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites. *Chemical Geology*.
- [28] Mouginit J., Pommerol P., Kofman W., **Beck P.**, Schmitt B., Herique A., Grima C., Safaeinili A. and Plaut J.J. –The 3-5 MHz reflectivity map of Mars by MARSIS/MEX: increasing the current inventory of subsurface water ice. *Icarus*.
- [27] **P. Beck**, E. Quirico, G. Montes-Hernandez, L. Bonal, J. Bollard, F-R Orthous-Daunay , K. Howard , B. Schmitt , O. Brissaud, F. Deschamps, B. Wunder, and S. Guillot. (2010) Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- [26] G. Montes-Hernandez, A. Pommerol, F. Renard, **P. Beck**, E. Quirico, O. Brissaud. In-situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of Ca(OH)<sub>2</sub> by using an infrared microscope coupled to a reaction cell *Chem.l Eng. Journal*
- [25] Moynier F., Koeberl C.K., **Beck P.**, Jourdan F., Telouk P., Isotopic fractionation of Cu in tektites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 799-807.
- [24] A. Pommerol, W. Kofman, J. Audouard, C. Grima, **P. Beck**, J. Mouginit, A. Herique, A. Kumamoto, T. Kobayashi, and T. Ono (submitted) Detectability of subsurface interfaces in Lunar Mare by the LRS / SELENE sounding radar : influence of mineralogical composition. *Geophysical Research Letters*, vol. 37, L03201
- [23] Boutareaud, S., Boullier, A.-M., Andreani, M., Calugaru, D. G., **Beck, P.**, and S.R., S., submitted. Clay-clast aggregates in gouges : a new textural evidence for seismic faulting. *Journal of Geophysical Research*. vol. 115 B02408
- 2009 [22] **P. Beck**, AF Goncharov, J. Montoya, V. Struzhkin, B.Milizer, RJ Hemley and H-K Mao (2009) Response to “Comment on ‘Measurement of thermal diffusivity at high-pressure using a transient heating technique’” [Appl. Phys. Lett. 95, 096101 (2009)] *Applied Physics Letters*, 95, 096102

- [21] Pommerol, A. Schmitt B., **Beck P.**, Brissaud O. Water sorption on Martian regolith analogs : NIR reflectance spectroscopy and thermodynamics. *Icarus* 204, 114-136.
- [20] Goncharov, A.F., **Beck P.**, Struzhkin V.V., Haugen B.D., Jacobsen S.J. (2009) Thermal conductivity of lower mantle materials. *Phys. Earth Planet. Int.* 174, 24-32.
- 2008
- [19] Moynier F., **Beck P.**, Jourdan F., Yin Q-Z., Koeberl C. Reimold U. Isotopic fractionation of Zn in tektite. *Earth Planet. Sci. Letters*, in press.
- [18] Castro J., **Beck P.**, Tuffen H., Nichols A.R.L., Dingwell D.B., Martin M.C. (2008) Timescales of spherulite crystallization in obsidian inferred from water concentration profiles. *American Mineralogist*, p1816-1822.
- [17] Goncharov A.F., Haugen B.D., Struzhkin V.V., **Beck P.**, Jacobsen S.D. Radiative conductivity in the Earth's lower mantle. *Nature*. In press.
- [16] Ferroir T., **Beck P.**, Van de Moortèle B., Bohn M., Reynard B., Simionovici A., El Goresy A., Gillet P. (in press) Akimotoite in the Tenham meteorite : crystal chemistry and high-pressure transformation mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.*
- [15] Goncharov, A.F., **Beck P.**, Struzhkin, V., Hemley, R.J., Crowhurst, J.C. (2008) Simple molecular systems at high pressures and temperatures : a laser heating study in the diamond anvil cell. *J. Phys. Chem. Solids*.
- 2007
- [14] **Beck P.**, Goncharov, A.F., Struzhkin V., Militzer B., Mao, H-K., Hemley, R.J. Measurements of thermal diffusivity at high pressure using a transient heating method. *Applied Physics Letters*.
- [13] Goncharov, A.F., Sinogeikin, S., Crowhurst, J.C., Ahart, M., Lakhsanov, D., Bass, J., **Beck P.**, Tkatchev, S., Zaug, J., Fei, Y., Cubic boron nitride as a primary calibrant for a high-temperature pressure scale. *High-Pressure Research*.
- [12] Morard, G., Sanloup, C., Fiquet, G., Mezouar, M., Rey, N., Poloni, R., **Beck P.** (In press) Structure of eutectic Fe-FeS melts to pressures up to 17 GPa : Implications for Planetary Interiors. *Earth Planet. Sci. Letters*
- [11] Gillet, P., El Goresy, A., **Beck P.**, Chen, M. (2007) Mineralogy of Shocked Meteorites. In "Advances in High-Pressure Mineralogy" *GSA Monograph*. Ed. E. Ohtani. pp237.
- [10] Van de Moortele, B., Reynard, B., Rochette, P., Jackson, M., **Beck P.**, Gillet, P., McMillan, P.F., McCammon, C.A. (2007) Shock-induced metallic iron nanoparticles in olivine rich Martian meteorites. *Earth Planet. Sci.* 262, 37-49
- [9] Van de Moortele, B., Reynard, B., McMillan, P.F., Wilson, M., **Beck P.**, Gillet, P., Jahn, S. (2007) Shock-induced transformation of olivine to a metastable (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> polymorph in Martian meteorites. *Earth Planet. Sci.*, 261, 469-475.
- [8] **Beck P.**, Ferroir T. and Gillet P. (2007) Shock induced compaction, melting and the entrapment of atmospheric gases in Mars meteorites. *Geophysical Research Letters* 34, Art. No. L01203.
- 2006
- [7] Barrat J. A., **P. Beck**, M. Bohn, J. Cotten, P. Gillet, R. C. Greenwood, and I. A. Franchi, Petrology and geochemistry of the fine-grained, unbrecciated diogenite Northwest Africa 4215 (NWA 4215), *Meteor. Planet. Sci. Lett.*, 41, 1045-1057.
- [6] **Beck P.**, M. Chaussidon, J. A. Barrat, P. Gillet, and M. Bohn, Diffusion- induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks : the case of pyroxene phenocrysts from nakhlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4813-4825.
- [5] **Beck P.**, J. A. Barrat, P. Gillet, I. A. Franchi, R. C. Greenwood, M. Wadhwa, B. Reynard, B. Van de Moortèle, M. Bohn, and J. Cotten, Petrography and Geochemistry of the chassignite NWA 2737, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2127-2139 (2006).

- 2005 [4] **Beck P.**, P. Gillet, A. El Goresy, and I. Mostefaoui, Timescales of shock processes in chondrites and Martian meteorites, *Nature*, 453, 1071-1075 (2005).
- [3] Gillet, P., J. A. Barrat, **P. Beck**, B. Marty, R. C. Greenwood, I. A. Franchi, M. Bohn, and J. Cotten, Petrology, geochemistry and cosmic-ray exposure ages of lherzolithic shergottite NWA 1950, *Meteor. and Planet. Sci.*, 40, 1175-1184 (2005).
- 2004 [2] **Beck, P.**, J. A. Barrat, M. Chaussidon, P. Gillet, M. Bohn, Li isotopic variations in single pyroxenes from the Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480) : a record of degassing of Martian magmas ? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2925-2933 (2004).
- [1] **Beck, P.**, P. Gillet, L. Gautron, I. Daniel, A. El Goresy, A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate [(CaxNa1-x)Al3+xSi3-xO11] in shocked Martian meteorites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 219, 1-12 (2004).

## Communications à des congrès

Environ 70 abstracts au total. Ici sont seulement présentés ceux en 1<sup>er</sup> auteur ou des travaux d'étudiants que j'ai encadrés.

- 2011** [33] Grisolle, F.; **Beck, P.**; Quirico, E.; Schmitt, B.; Moynier, F. (2011) Reflectance Spectra of Carbonaceous Chondrites Under Controlled Atmosphere, *Meteoritical Society Meeting, London*
- [32] **Beck, P.**; Yabuta, H.; Atou, T.; Quirico, E.; Yoldi-Martinez, Z.; Guillot, A.; Bonal, L.; Montagnac, G.; Schmitt, B.; Montes-Hernandez, G. (2011) Co-Evolution of Chondritic Organics and Minerals During Impact Metamorphism. *Meteoritical Society Meeting, London*
- [31] Yoldi-Martinez, Z.; **Beck, P.**; Montes-Hernandez, G.; Chiriach, R.; Quirico, E.; Bonal, L.; Schmitt, B.; Moynier, F. (2011) Hydrous Mineralogy of Carbonaceous Chondrites from ThermoGravimetry Analysis. *Meteoritical Society Meeting, London*
- [30] Grisolle, F.; Appéré, T.; Schmitt, B.; **Beck, P.**; Brissaud, O.; Douté, S. Influence of Condensing Water Frost on the Near-IR Spectrum of CO<sub>2</sub> Snow. *Fifth International Conference on Mars Polar Science and Exploration*
- [29] Grisolle, F.; Schmitt, B.; **Beck, P.**; Brissaud, O.; Douté, S.; Forget, F. Project of an Environmental Cell for the Condensation and Metamorphism of CO<sub>2</sub> ice. *The Fourth International Workshop on the Mars Atmosphere*
- [28] **Beck, P.**; Barrat, J.-A.; Quirico, E.; Grisolle, F.; Schmitt, B.; Moynier, F.; Gillet, P.; Beck, C. (2011) Bi-Directional Reflectance Spectra of HED Meteorites: Crystal Field Bands, the 3 Micron Region and the Signature of Vesta's Mantle. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **42** 2056.
- [27] **Beck, P.**; Quirico, E.; Sevestre, D.; Montes-Hernandez, G.; Pommerol, A.; Schmitt, B. (2011) Ice vs. Goethite as the Origin of the 3 Micron Feature on Low Albedo Asteroids. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **42** 2047.
- [26] Pommerol, A.; **Beck, P.**; Schmitt, B.; Montes-Hernandez, G.; Quirico, E. (2011) Deciphering the Hydration State of the Martian Surface from Near-Infrared Spectroscopy. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **42** 1890.
- 2010** [25] **P. Beck**, F.-R. Orthous-Daunay, V. De Andrade, E. Quirico, B. Schmitt (2010) Fe-XANES Study of CI and CM Chondrites Matrix Mineralogy. *73rd Annual Meeting of the Meteoritical Society (2010)*, Abstract #5079
- [24] F-R Orthous-Daunay, E. Quirico, **P. Beck**, O. Brissaud and B. Schmitt (2010) Structural and Functional Micro-Infrared Survey of Pristine Carbonaceous Chondrites Insoluble Organic Matter. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **41** 1803.
- [23] **P. Beck**, E. Quirico, G. Montes-Hernandez, L. Bonal, J. Bollard, F-R Orthous-Daunay, K. Howard, B. Schmitt and O. Brissaud (2010) Hydrous Mineralogy of CM and CI Chondrites from Infrared Spectroscopy and Their Relationship with Low Albedo Asteroids. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **41** 1586.
- 2009** [22] T. Ferroir, M. M., E. Ohtani, **P. Beck**, A. Simionovici, P. Gillet and A. El Goresy, (2009), P-T conditions and mechanisms of enstatite to akimotoite transformations in the shocked L6 chondrite Tenham. *Meteoritical society meeting*
- [21] **P. Beck**, E. Quirico, J. Bollard, G. Montez-Hernandez, L. Bonal, F. R. Orthous-Daunay and B. Schmitt, (2009), Water related features in the IR spectra of carbonaceous chondrites matrix *Meteoritical society meeting*
- [20] **P. Beck**, A. Pommerol, B. Schmitt and O. Brissaud, (2009), Experimental Study of Water Transport Across an Adsorbing Regolith. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **40** 1291.

- 2008 [19] A. Pommerol, **P. Beck**, B. Schmitt and O. Brissaud, (2008), Water exchange between regolith and atmosphere: an experimental study. *Mars water cycle workshop*.
- 2007 [18] **P. Beck**, A. F. Goncharov, V. Strushkin, B. Militzer and R. J. Hemley, (2007), Measurements of Thermal Diffusivities Under Planetary Interiors Pressure and Temperature Conditions. *Lunar and Planetary Institute Science Conference 2205*
- [17] J. M. Castro, **P. Beck**, E. Cottrell and H. Tuffen, (2007), Spherulites Record Crystallization, Degassing, and Oxidation-reduction Mechanisms in Obsidian Flows. *AGU Fall Meeting Abstracts*.
- [16] T. Ferroir, A. El Goresy, **P. Beck**, B. van de Moortele, M. Bohn, A. Simionovici and P. Gillet, (2007), Nucleation and growth settings of olivine and pyroxene high pressure phases in shocked chondrites. *IXCOM*
- 2006 [15] E. J. Banighan, R. Caracas, **P. Beck** and R. J. Hemley, (2006), Theoretical and Experimental Raman Study of Spinel. *AGU Fall Meeting Abstracts*, **53** 1004.
- [14] **P. Beck**, T. Ferroir, P. Gillet, G. Montagnac, M. Bohn and M. Lesourd, (2006), Shock-Melting of Martian Basalts and the Entrapment of Atmospheric Gases. *37th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, **37** 1939.
- [13] **P. Beck**, A. F. Goncharov and R. J. Hemley, (2006), High-Pressure High-Temperature Raman Spectroscopy of San Carlos Olivine. *AGU Fall Meeting Abstracts*, **11** 0108.
- [12] T. Ferroir, **P. Beck**, P. Gillet, A. Simionovici, M. Bohn, L. Dubrovinsky and A. El Goresy, (2006), Polycrystalline and Intracrystalline Growth of Akimotoite in Clinoenstatite of the L-6 Tenham Chondrite. *AGU Fall Meeting Abstracts*, **54** 06.
- 2005 [11] **P. Beck**, J. A. Barrat, P. Gillet, I. A. Franchi, R. C. Greenwood, B. van de Moortele, B. Reynard, M. Bohn and J. Cotten, (2005), The Diderot Meteorite: The Second Chassignite. *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, **36** 1326.
- [10] **P. Beck**, M. Chaussidon, J. A. Barrat, P. Gillet and M. Bohn, (2005), An ion-microprobe study of lithium isotopes behavior in nakhlites. *68th Annual Meeting of the Meteoritical-Society*, A18-A18.
- [9] **P. Beck**, P. Gillet, A. El Goresy and S. Mostefaoui, (2005), Timescales of Shock Processes and the Size of Martian Meteorites Source Craters, Constrained from Shock Metamorphism. *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, **36** 1333.
- 2004 [8] **P. Beck**, J. A. Barrat, M. Chaussidon, P. Gillet and M. Bohn, (2004a), Li Isotopic Composition of the NWA 480 Shergottite. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, **35** 1509.
- [7] **P. Beck**, J. A. Barrat, M. Chaussidon, P. Gillet and M. Bohn, (2004b), Fractionnement isotopique du lithium dans les phases minérales de la météorite NWA480. *RST*.
- [6] **P. Beck**, J. A. Barrat, M. Chaussidon, P. Gillet and M. Bohn, (2004), Li isotopic study of Martian meteorites. *14th Annual V M Goldschmidt Conference*, A735-A735.
- [5] **P. Beck**, P. Gillet, J. A. Barrat, M. Chaussidon, A. El Goresy, L. Gautron and I. Daniel, (2004), Applications of microanalysis techniques to the study of meteorites. *IXCOM*
- 2003 [4] **P. Beck**, P. Gillet, J. A. Barrat, L. Gautron, I. Daniel and A. El Goresy, (2003b), Observations of natural high-pressure Al-bearing phases. *EURESCO conf*.
- [3] **P. Beck**, P. Gillet, J. A. Barrat, A. Jambon and A. El Goresy, (2002), High-pressure silicates in martian meteorites *Goldschmidt conference*.
- 2002 [2] **P. Beck**, P. Gillet, J. A. Barrat, A. Jambon and A. El Goresy, (2002), High-pressure silicates in martian meteorites. *Goldschmidt conference*.
- 2001 [1] **P. Beck**, J. A. Barrat, A. Jambon, P. Gillet, J. Blichert-Toft and M. Lesourd, (2001), The Polymict Eucrite North West Africa 049. *Meteoritical society meeting*.

## **PROLOGUE AU MEMOIRE**

Le mémoire ici présenté se rapporte aux travaux réalisés depuis mon recrutement en Septembre 2007 à l'université Joseph Fourier et fait donc abstraction de mes travaux postdoctoraux. Ce mémoire n'est pas un bilan exhaustif des travaux réalisés, mais une mise en perspective de ceux-ci. Ces morceaux choisis correspondent au noyau dur de ma thématique de recherche, que je compte développer dans la décennie en cours.

Ces travaux sont le fruit de mon intégration en tant que chercheur au sein du Laboratoire de Planétologie de Grenoble puis maintenant de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG). Il sont pour cela indivisibles des personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et qu'il serait risqué d'énumérer. Pour faire court, mes remerciements sincères vont à Eric Quirico, Bernard Schmitt et Wlodek Kofman. A ces trois noms doivent s'ajouter ceux d'Antoine Pommerol, Jérémie Mouginot et German Montes-Hernandez, qui ont motivés une grande partie des travaux présentés.

## ENTREE EN MATIERE

Parce que l'eau est la molécule la plus importante dans l'origine et la durabilité de la vie, le *motto* «follow the water» a été la devise des agences spatiales dans les dernières décennies de l'exploration du système solaire. Une réalisation majeure de cette exploration est la découverte que sur Mars, de grands réservoirs d'eau sont présents (calottes polaires et sols gelés) et que, au moins épisodiquement, de l'eau a coulé sur la surface de la planète rouge. Sur certains astéroïdes, la présence passée d'eau est également enregistrée, par les observations de minéraux hydroxylés, qui ont été formés au cours d'une interaction fluide-roche. Une conclusion fascinante est maintenant claire: la Terre n'est pas la seule planète qui a vu l'action de l'eau liquide.

Outre son rôle de matrice de toutes les formes de vie connues, la présence d'eau dans les intérieurs d'une planète a un impact direct sur son évolution géologique et la pérennité de la vie. L'eau agit comme un lubrifiant pour la convection du manteau profond, et favorise l'apparition de la tectonique des plaques comme observée sur Terre. Inversement, la convection thermochimique dans le noyau terrestre externe est la source d'un dipôle magnétique actif qui protège l'atmosphère d'une abrasion liée au vent solaire et au rayonnement cosmique galactique. La magnétosphère terrestre agit comme un bouclier, empêchant ainsi la fuite d'hydrogène, et donc la perte concomitante d'eau. L'évolution globale d'une planète est intimement liée à la molécule d'eau.

Dans le système solaire, afin de détecter et de cartographier la présence d'eau, trois types d'observations sont disponibles à la communauté scientifique i) au niveau global en utilisant les observations depuis la Terre à l'aide des grands télescopes ii) au niveau régional via les observations spatiales en orbite iii) une "vérité de terrain" au travers des atterrisseurs et des rovers en quelques endroits discrets. Malheureusement, le nombre de techniques qui peuvent être appliquées à distance ou expédiées à travers le système solaire est limité, et les mesures en laboratoire sont toujours nécessaires pour interpréter ces observations.

La recherche que j'ai développé jusqu'ici, et que j'ai l'intention de développer dans la décennie à venir, est centrée autour de la molécule d'eau, son origine, sa localisation dans le système solaire, et comment elle peut être utilisée pour comprendre l'évolution globale des planètes et des planétésimaux. Mon approche est expérimentale, en laboratoire, pour proposer et tester des concepts développés alors que l'exploration planète terrestre se poursuit.

## 1<sup>ERE</sup> PARTIE: TELEDETECTION PLANETAIRE DANS LE PROCHE INFRAROUGE (NIR)

Il existe très peu de méthodes permettant de sonder directement la molécule d'eau et les groupements -OH. Le fort degré de polarité de la liaison O-H en fait une cible très appropriée pour les études par infrarouge. Nous essaierons ici de comprendre les avantages et les limitations de la spectroscopie IR ainsi que les méthodes disponibles pour simuler des spectres IR de surfaces planétaires.

### 1.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

#### 1.1.a Propagation et absorption de la lumière dans un solide

La propagation d'une onde lumineuse au sein d'un solide va être contrôlée par ses indices optiques. Ceux-ci sont au nombre de deux, l'indice réel  $n$  et l'indice imaginaire  $k$ . L'indice réel est très proche de l'indice de réfraction pour les milieux faiblement absorbants, et l'indice imaginaire ( $k$ ) va être relié à l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu.

Ainsi, l'indice imaginaire est relié au « classique » coefficient d'absorption par la relation :

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad \text{où } \lambda \text{ est la longueur d'onde (m}^{-1}\text{) (Hapke, 2002).}$$

Il existe un certain nombre de mécanismes physiques permettant l'absorption de la lumière et qui contribuent à  $k$ . Dans la gamme millimétrique, ce sont principalement les modes de rotation des molécules qui vont pouvoir contribuer au coefficient d'absorption. Ces modes sont extrêmement utilisés en astrophysique pour identifier les molécules présentes, en particulier dans les nuages moléculaires froids. Dans la gamme de l'infrarouge proche et surtout moyen ce sont les vibrations du réseau (les phonons optiques) qui vont contribuer à l'absorption de l'onde électromagnétique. A plus basse longueur d'onde, ce sont les propriétés électroniques du solide qui vont contrôler les absorptions. On pourra rencontrer des transitions liées à des dégénérescences dans un champ cristallin, des transferts de charges, ou encore des centres de couleur.

#### 1.1.b Spectroscopie de la molécule d'eau

La molécule d'eau isolée va présenter des modes vibrationnels actifs dans l'infrarouge, liés à la forte polarisation de la liaison (-OH). On va rencontrer un mode de pliage, et deux modes d'étirements, symétrique et antisymétrique (Figure 1). A ces modes fondamentaux situés à respectivement à 3.95  $\mu\text{m}$ , 6.05  $\mu\text{m}$  et 2.87  $\mu\text{m}$  vont s'ajouter des harmoniques et des modes de combinaison, en particulier ceux situés à 1.9, 1.4 et 1.1  $\mu\text{m}$ .

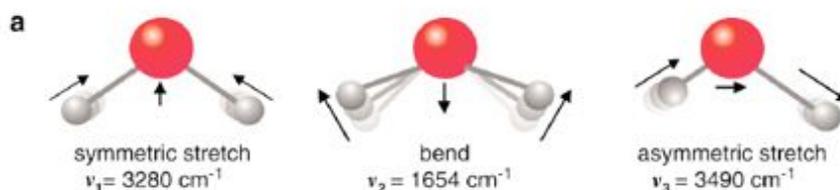


Figure 1 : Les trois modes fondamentaux de vibration de la molécule d'eau (Stomp et al., 2007)

La Figure 2 nous montre un spectre en transmission d'un gaz de molécules d'eau. On observe un spectre constitué d'une très grande quantité de raies fines, avec des « buissons de raies » centrés sur les fréquences citées précédemment. Ces différentes raies sont liées à la combinaison des modes de vibrations fondamentaux, avec des modes de translation et de rotation de la molécule.

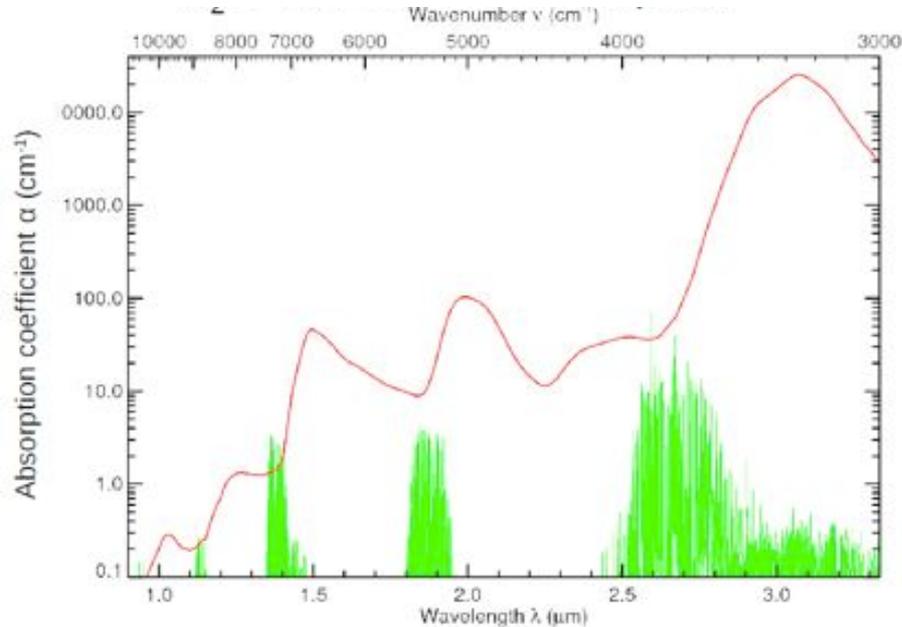


Figure 2 : Spectres en transmission d'un gaz de molécule d'eau (en vert, à température ambiante) et de glace d'eau (en rouge, à température ambiante) (source, W. Grundy)

Lorsque l'eau va se condenser, la glace obtenue va avoir une signature spectroscopique différente de celle du gaz (Figure 2). Les raies fines vont s'élargir et se mélanger pour obtenir un spectre dominé par les absorptions fondamentales qui ont été légèrement décalées vers les grandes longueurs d'onde. En effet, à l'état solide les molécules d'eau interagissent, particulièrement via les liaisons hydrogènes qui sont très structurantes dans l'organisation cristallographique de la glace d'eau.

La glace d'eau n'est pas le seul état condensé de la molécule d'eau. En effet H<sub>2</sub>O peut se rencontrer sous la forme liquide, d'eau adsorbée ou encore de minéraux hydratés. La Figure 3 présente la signature spectroscopique de ces différents types d'eau. Si une diversité existe, laquelle sera discutée dans ce manuscrit, on retrouve globalement les mêmes absorptions dans ces différents états condensés de la molécule d'eau (Figure 3).

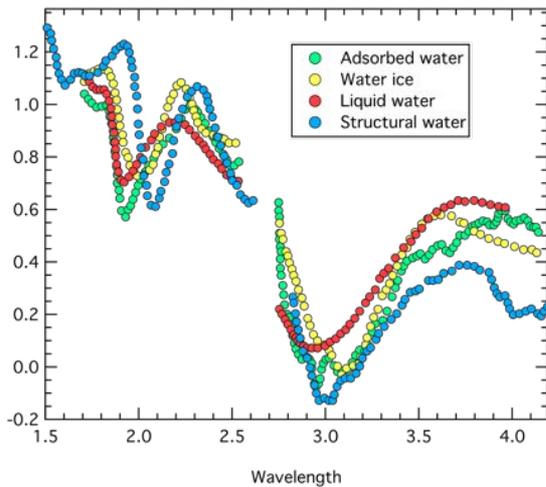


Figure 3: Spectre en transmission d'eau adsorbée et structurale ainsi que l'indice imaginaire de la glace d'eau et de l'eau liquide. Source : Pommerol et al., (2009) ; Grundy and Schmitt (1998), eau liquide, Segelstein (2002)

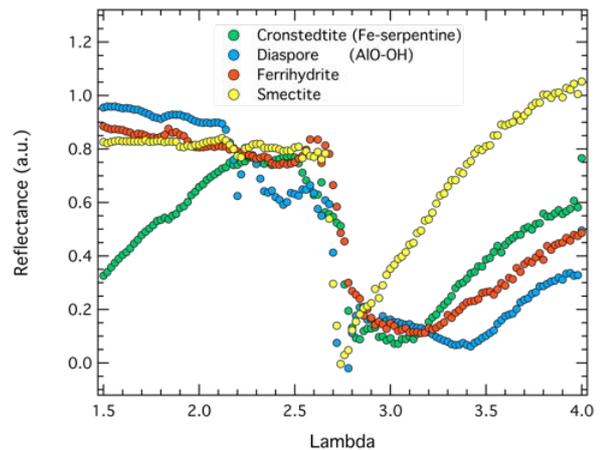


Figure 4: Spectres en transmission de différents minéraux contenant des groupements hydroxyles. On notera la variabilité de la forme de la bande à 3 microns.

Une gamme spectrale particulière va retenir notre attention. C'est la région située entre 2.6 et 4.0  $\mu\text{m}$  où le coefficient d'absorption est maximal. Cette bande est en général appelée « bande à 3 microns » et sera le sujet de beaucoup de travaux présentés dans ce manuscrit.

### 1.1.c Spectroscopie de l'eau structurale et des groupements OH

Au sein des minéraux, on peut aussi rencontrer de l'hydrogène, sous la forme de groupements hydroxyles. Les minéraux hydroxylés sont très communs à la surface de la Terre et on pourra citer comme exemples la famille des phyllosilicates (serpentes, argiles,...) ou celle des oxy-hydroxides de fer (goethite, ferrihydrite). Au sein des phyllosilicates, le groupement  $-\text{OH}$  est en général situé au sein de feuillets à motifs octaédriques. Les modes IR vont alors être contrôlés par le cation auquel est rattaché le groupement hydroxyle dans ce site octaédriques (Bishop et al., 2002a, 2002b; Calvin and King, 1997 ; Madejova et al., 1994 ; Ryskin, 1977). On observera sur la Figure 4 cette forte variabilité spectrale au sein de la bande à 3  $\mu\text{m}$  pour différents composés et différents cations auxquels sont reliés les hydroxyles.

## 1.2 SPECTROSCOPIE EN REFLECTANCE BIDIRECTIONNELLE

### 1.2.a Configuration des observations

Le spectre solaire a certes un pic d'émission dans le visible mais un flux conséquent existe aussi dans l'infrarouge proche. Cette « queue » d'émission du spectre solaire va être fondamentale pour l'étude des surfaces d'objets du Système Solaire. En effet il est ainsi possible de mesurer le spectre de surface du Système Solaire dans cette gamme spectrale, en détectant la lumière solaire réfléchiée. On va alors parler de spectroscopie en réflectance.

Deux directions préférentielles vont être importantes pour ce type d'observation. La première est la direction d'observation, qui sera caractérisée par l'angle d'émergence, angle

entre cette direction et la normale à la surface. La seconde sera la direction avec laquelle le soleil éclaire la surface, qui sera elle caractérisée par l'angle d'incidence, (une nouvelle fois, l'angle avec la normale à la surface). Du fait de ces deux directions préférentielles, on parlera alors de spectroscopie bidirectionnelle.

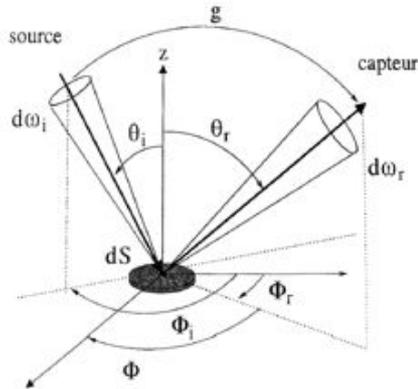


Figure 5 : Géométrie d'observation. L'angle  $\theta_i$  est l'angle d'incidence alors que l'angle  $\theta_r$  est dénommé angle d'observation. L'angle  $g$  est quand à lui appelé en angle de phase. D'après Bonnefoy et al., 2001.

### 1.2.b Réflexion de la lumière par une surface

Le phénomène de la réflexion de la lumière par une surface est à la base des observations qui seront décrite dans ce manuscrit et des mesures réalisées aux cours des 4 dernières années. Il mérite donc une attention particulière. La loi de Lambert (1728-1777) décrit le comportement d'une surface idéale, dite surface lambertienne. Lorsqu'une surface lambertienne est éclairée par une source ponctuelle, la lumière va être diffusée de façon homogène dans toutes les directions de l'espace, et la brillance de la surface sera la même lorsqu'observée depuis n'importe quelle direction (Figure 6).

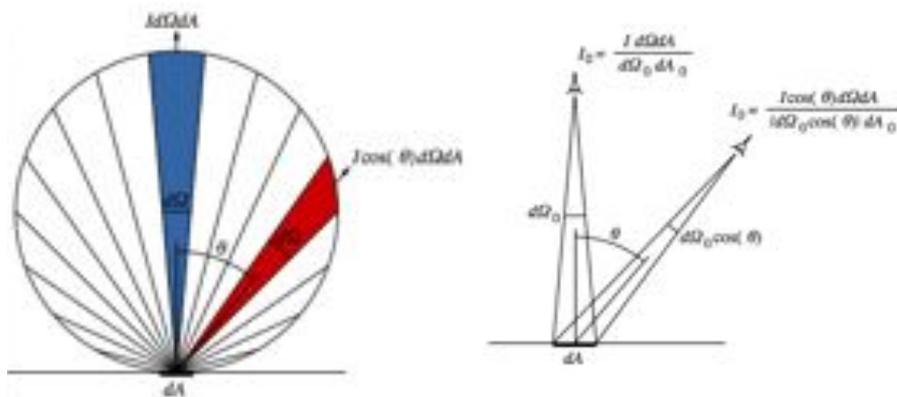


Figure 6 : Explication de la loi de Lambert. Dans le cas d'une surface dite « Lambertienne », la brillance de la surface sera égale quelque soit la position de l'observateur. Source wikipédia

Donc, lorsque observée sous n'importe quel angle, la brillance (en  $W/m^2 \cdot str^{-1}$ ) de la surface sera proportionnelle au cosinus de l'angle d'émergence.

### 1.2.c Modèles de transfert radiatifs

La loi de Lambert est une relativement bonne première approximation pour les surfaces granulaires. Cependant la qualité du modèle n'est pas suffisante pour décrire les surfaces d'intérêt et en particulier les observations de surfaces planétaires. Dans le contexte planétologique, on représentera généralement le milieu comme un milieu granulaire, et on décrira la réflexion de la lumière via une fonction de diffusion dépendant de l'angle d'incidence et de l'angle d'émergence.

Si l'approximation d'un milieu granulaire peut parfois sembler grossière, la plupart des surfaces rencontrées sont finement divisée (régolithe lunaire ou astéroïdal), et même dans le cas d'une roche, les grains peuvent être vu comme un assemblage de dioptries, dont la taille dépasse seulement rarement le cm. Pour ces milieux granulaires, différents modèles de transferts radiatifs sont présents et utilisés. On citera les modèles développés par Hapke et collaborateurs (Hapke, 1986, 1993, 1999, 2002, 2008 ; Hapke et al., 1993), Shkuratov et collaborateurs (Shkuratov et al., 1999a, 1999b, 2002) ainsi que Mishenko et collaborateurs (Mishenko et al., 2000). L'écart à la loi de Lambert peut être en général quantifié par un degré d'anisotropie de la fonction de diffusion, ainsi que la direction de l'anisotropie (diffusion vers l'avant et vers l'arrière). Ces modèles sont en général semi empiriques, et visent à reproduire les observations planétaires et les mesures de laboratoire (Figure 7).

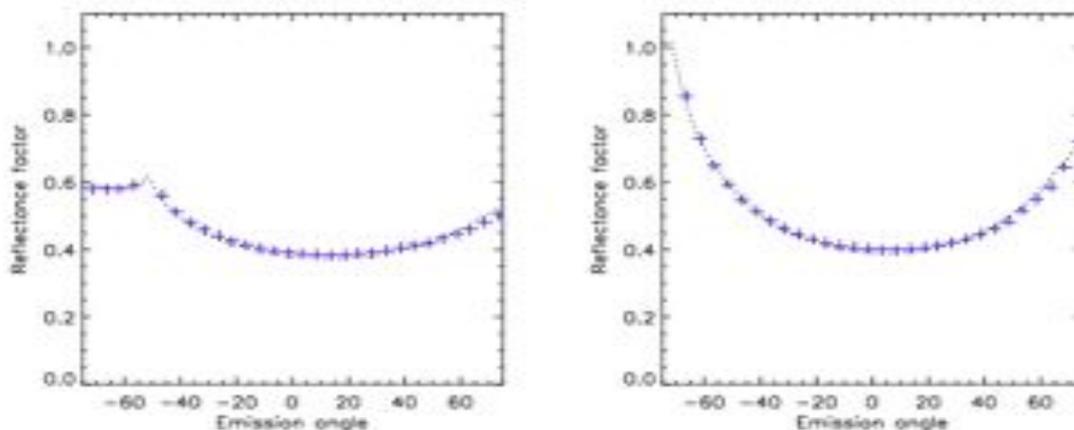


Figure 7 : Exemple d'ajustement de mesures photométriques par un modèle de type Hapke, 1993. Les croix correspondent aux mesures réalisées sur une météorite lunaire (Beck et al., 2012) et la courbe pointillée est le modèle ajusté aux données. L'angle d'incidence est de  $-50^\circ$  pour les courbes de gauches et de  $-70^\circ$  pour les courbes de droites. Dans ce diagramme une surface lambertienne correspondrait à une courbe horizontale. L'échantillon semble montrer une diffusion vers l'arrière proche de l'angle d'incidence et une diffusion vers l'avant « loin » de l'angle d'incidence.

### 1.3 GEOMETRIE D'OBSERVATION ET PHOTOMETRIE DES METEORITES

Les modèles de transfert radiatifs réussissent assez bien à représenter les formes des fonctions de diffusion, mais le sens physique des paramètres qui peuvent être obtenus après ajustement de ce type de modèles est très discutable (Shepard et Helfenstein, 2007). Si les modèles sont limités, le besoin d'analogie de surface planétaire se fait sentir de plus en plus,

avec la multiplication des observations photométrique d'astéroïdes (Clark et al., 2002, Helfenstein et al., 1994, Poutanen et al., 1985), de la Lune (Shkuratov et al., 1999), et les première courbes photométriques disponible localement pour Mars (Ceamanos et al., 2011). Les observations photométriques correspondent à la mesure de la radiance réfléchié par une surface pour différent angle d'émergence et d'incidence et sont directement reliées à la fonction de diffusion de la surface.

J'ai donc développée une approche alternative (initiéé par Cappacioni et al. 1990), qui est de réaliser des mesures de photométrie sur des « analogues astéroïdaux naturels », les météorites (Beck et al., 2012) en utilisant le système développée à l'IPAG (Figure 8) et celui mis au point par Antoine Pommerol (U. Berne) (Figure 9). Plus précisément ces mesures sont spectro-photométriques car obtenues pour différentes longueurs d'onde. Elles ont permis de mettre en évidence des effets très prononcé de la géométrie sur les paramètres spectraux (profondeur de bande, pente spectrale). Ces différentes données ont été ajustées avec un modèle de type Hapke, ce qui permettra de comparer à des observations astéroïdale obtenues en une géométrie quelconque. Dans ce travail nous avons effectué cette comparaison dans quelques cas, et un accord particulièrement bon a été trouvé en comparant les mesures effectuée sur la Lune avec nos mesures réalisée sur une météorite lunaire.

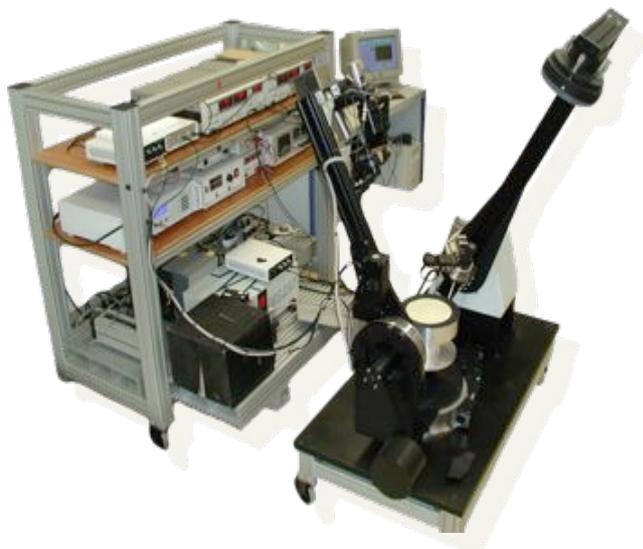


Figure 8 : Le spectro-photo-goniomètre de l'IPAG (Brissaud et al., 2004). L'instrument est situé dans une chambre froide permettant de travailler à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Les deux bras de l'instrument permettent d'identifier les deux directions principales, incidence et émergence.

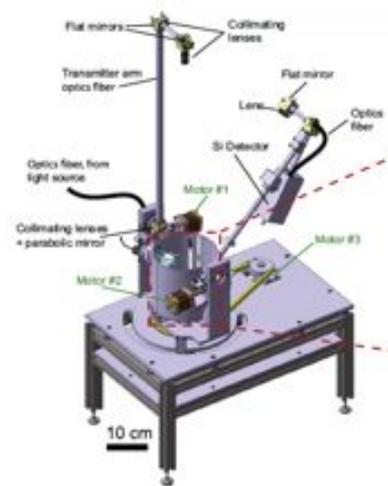


Figure 9 : Le photo-goniomètre de l'université de Berne (Pommerol et al., 2011). La dimension de cet instrument est environ deux fois plus petite que celui de Grenoble. Cet instrument permet entre autres d'analyser des très petits volumes d'échantillons.



## Photometry of meteorites

P. Beck<sup>a,\*</sup>, A. Pommerol<sup>b</sup>, N. Thomas<sup>b</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>, F. Moynier<sup>c</sup>, J.-A. Barrat<sup>d</sup>

<sup>a</sup>LPF-Crestelle (CNRS-8033), Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Crestelle (IPAC) UMR 5274, Crestelle F-38041, France

<sup>b</sup>Space Research & Planetary Sciences Division Physikalisches Institut – Universität Bern Söltenstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>c</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University in St. Louis, One Brookings Dr., St. Louis, MO 63130, USA

<sup>d</sup>Université Européenne de Bretagne, Université de Brest, CNRS UMR 6518 (Domaines Géologiques), I3S/EM, Place Nicolas Copernic, 29200 Plouzané Cedex, France

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 12 August 2011  
Revised 21 October 2011  
Accepted 2 December 2011  
Available online 25 December 2011

**Keywords:**  
Asteroids  
Photometry  
Meteorites  
Spectroscopy  
Mineralogy

### ABSTRACT

We have measured the bi-directional reflectance phase function on selected meteorite samples (1 howardite, 1 eucrite, 1 diogenite, Orgueil (CI), Tagish Lake (CC), Allende (CV), Lunar meteorite (MAC 88105), Forest Vale (H4)) covering part of the geochemical and petrologic diversity expected for asteroid surfaces. Samples were measured as powders, for which we achieved reflectance measurements from phase angles down to 3°, and up to 150°, at five different wavelengths covering the VIS–NIR spectral region. The data were fitted by the photometric model of Hapke (Hapke, B. [1993], *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge). The physical sense of the retrieved Hapke's parameters seems unclear but they permit to interpolate the data to any observation geometry. Strong opposition effects were observed for all samples. The absolute intensity of this effect appears moderately variable among our sample suite, and is not correlated with the average sample reflectance. We interpret this observation as Shadow-Hiding Opposition Effect (SHOE). In the case of samples presenting intense absorption bands (the Fe crystal field band at 1 μm of HED and the ordinary chondrite), we observe significant dependence of band depth to phase angle, up to 30°, even for moderate variation of phase angle. In addition, a general trend of spectral reddening with phase angle is observed. This reddening, linear with phase angle, is present in all meteorites studied. This behavior is not predicted by classical radiative theories. We propose that small-scale roughness (of the order of or below the wavelength) may induce such a behavior.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 2<sup>EME</sup> PARTIE : SIGNATURES D'HYDRATATION DES CHONDRITES PRIMITIVES

### 2.1 OBJETS D'ETUDE, LES METEORITES PRIMITIVES

Les météorites sont en quelque sorte des « fossiles » du Système Solaire primitif. Ces objets nous renseignent sur les processus à l'œuvre dans le Système Solaire jeune, et en particulier sur la mécanique de formation de planètes tellurique.

Les météorites qui arrivent aujourd'hui à la surface la Terre sont interprétées comme ayant une source astéroïdale. Cependant il est loin d'être exclu que certaines aient une origine cométaire (Gounelle et al., 2006), la distinction entre astéroïdes et comètes étant parfois floue. Le corps parent des météorites peut dans certain cas être tracé, le traceur étant certaines absorption particulière dans l'IR. Un exemple est la famille des howardites-eucrites-diogenites (HED pour lesquelles les spectres de météorites mesurés en laboratoire sont en très bon accord avec le spectre de l'astéroïde 4-Vesta (Gaffey et al., 1997 ; Gaffey et al., 2002, De Sanctis et al., 2012).

Le caractère primitif des météorites peut avoir été altéré, car deux grands processus ont agi à la surface des corps parents. Le premier est un métamorphisme thermique, probablement lié à un chauffage radioactif par <sup>26</sup>Al initialement décrit pour les chondrites ordinaires (Grimm and McSween, 1993). Dans le cas des chondrites carbonées, on reconnaît la présence d'un événement d'altération aqueuse. Celui-ci est mis en évidence par la présence de nombreuses phases néoformées, parfois hydratées ou hydroxylés (Brearley, 2006) (Figure 10, Figure 11).

Dans ce chapitre nous essaierons de comprendre les signatures d'altération aqueuse de 2 familles de chondrites primitives. Pour caractériser l'altération aqueuse nous utiliserons tout d'abord la spectroscopie IR. Nous utiliserons cette méthode car, comme nous l'avons eu dans la première partie, elle est très sensible à la présence d'eau et d'hydroxyles, mais aussi car les spectres IR d'astéroïdes sont disponibles, et la majeure partie d'entre eux montrent des absorptions liées aux -OH (Jones, 1990, Lebofsky, et al. 1990; Rivkin et al., 2000, 2002).

Nous étudierons aussi l'état redox du fer dans ces mêmes météorites car des signatures dans l'infrarouge ont été décrite à la surface de nombreux astéroïdes, reliées à la présence de fer oxydé (Birlan et al., 2002 ; Vilas et al., 1994a, 1994b, 1989). Pour comprendre ces signatures, nous utiliserons une méthode spectroscopique mais à beaucoup plus haute énergie, la spectroscopie XANES au seuil du fer.



Figure 10 : Fragments de la météorite Orgueil de la collection de météorite du Vatican. (photo : G. Consolmagno)

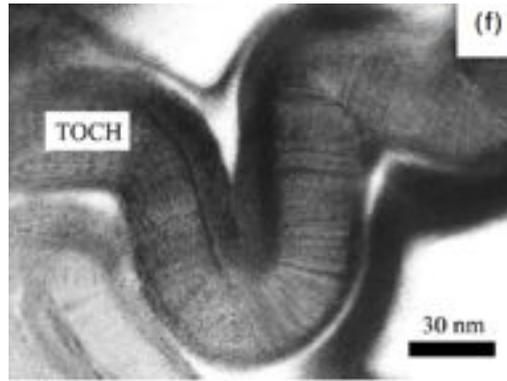


Figure 11 : Images TEM de tochilinite dans la météorite Murray (CM). D'après Tomeoka et al. (1989)

## 2.2 MICROSCOPIE INFRAROUGE

### 2.2.a Méthodologie et instrumentation

Pour cette étude nous nous sommes focalisés sur deux familles de chondrites carbonées qui sont les CI et les CM. Ces deux familles ont été choisies car elles ont été déjà bien étudiées en particulier en terme de minéralogie des phases d'altération aqueuse. Une variété de séquences d'altération ont été construites sur la base d'observations pétrographiques (McSween, 1979; Bunch and Chang, 1980; Burgess et al., 1991; Zolensky et al., 1993; Browning et al., 1996; Howard et al., 2009). En particulier, dans le cas des CM, une échelle d'altération aqueuse a été définie par Rubin et collaborateurs (Rubin et al., 2007), avec des degrés d'altération entre 2.6 (échantillon peu altéré) et 2.0 (échantillon plus altéré). Les CI sont classées comme des types 1, c'est à dire qu'elle ont un degré d'altération aqueuse encore plus important. Pour ces travaux, nous avons choisi 3 CI et 9 CM, en essayant d'avoir au sein de nos CM une gamme de degré d'altération aqueuse telle que définie par Rubin et al. (2007).

Au cours de cette étude, des fragments de matrice des ces différentes météorites ont été caractérisés par spectroscopie IR. Ces fragments ont été extrait manuellement puis écrasés entre deux fenêtres de saphir (une bonne qualité optique de préparation est importante pour ce type de mesures). La « galette » ainsi obtenu a ensuite été transposée sur une fenêtre en KBr (transparent pour toute la gamme spectrale d'intérêt) pour mesure.

### 2.2.b. De la nécessité d'un contrôle de l'hydratation

Puisque les bandes d'absorptions qui nous intéressent sont liées à l'eau il est fondamental d'éviter la contamination de ces mesures par de l'eau terrestre. Les phyllosilicates, qui dominent la minéralogie de ces météorites, sont très hygrophile. Une importante quantité d'eau adsorbée est attendue pour ces échantillons, en condition ambiante. La Figure 12 met en évidence ce point.

En effet, cette figure présente des résultats d'analyse thermogravimétrique de 4 chondrites carbonées. Cette méthode permet de mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'un chauffage, et donc de quantifier et de qualifier les volatiles présents. Cette méthode, et l'étude de la dérivée de l'évolution de la masse, nous révèlent deux pics de perte de masse à basse température ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ).

Le premier, situé à  $80^{\circ}\text{C}$ , est attribué à la présence d'eau adsorbée. Le deuxième situé à  $130^{\circ}\text{C}$  est interprété comme la présence de molécules d'eau mais plus fortement liée au phyllosilicate (eau de mésopores). Ces deux types d'eau sont terrestre, et dans le cas extrême de la météorite Orgueil représentent presque 10 poids %.

Pour minimiser une possible contamination par de l'eau terrestre, il est nécessaire de mesurer les spectres IR en atmosphère contrôlée. Dans cette optique une cellule expérimentale a été construite permettant d'exposer les échantillons à un vide primaire, et de chauffer les échantillons jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ .

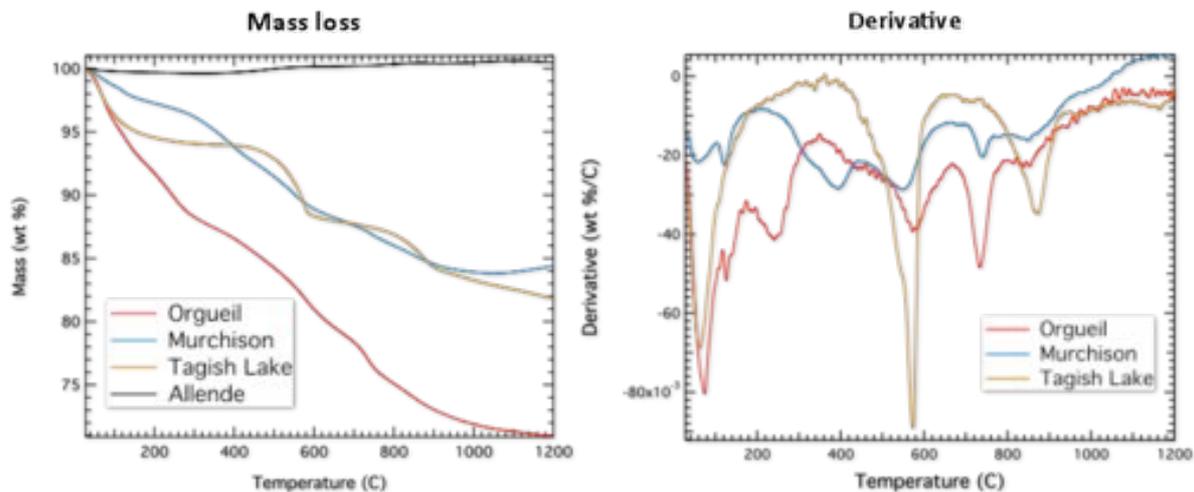


Figure 12 : Gauche : courbes de perte de masse pour les chondrites Orgueil (CI), Murchison (CM), Allende (CV) et Tagish Lake (UCC). Droite : dérivée de la courbe de gauche montrant des libérations d'eau à des températures bien définies.

## 2.3 CARACTERISTIQUES SPECTRALES DES CI ET CM

### 2.3.1 Déshydratation

La Figure 13 présente une série de spectre IR obtenus pour la matrice de la météorite Orgueil (CI). Cette figure montre une très nette évolution spectrale de la bande à 3 microns, alors que l'on augmente progressivement la température entre 25 et  $300^{\circ}\text{C}$ . La bande à 3 microns diminue progressivement depuis une bande large au maximum situé à  $3300\text{ cm}^{-1}$  vers une bande fine et asymétrique avec un maximum situé à  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Cette évolution témoigne de la grande nécessité d'enlever l'eau terrestre pour mesurer les spectres de chondrites carbonées.

La météorite Boriskino montre elle aussi un comportement similaire (Figure 14) mais le spectre obtenu à 300 °C est différent de celui d'Orgueil. Le maximum de la bande à 3 microns et situé à plus bas nombre d'onde, et la bande apparaît plus large.

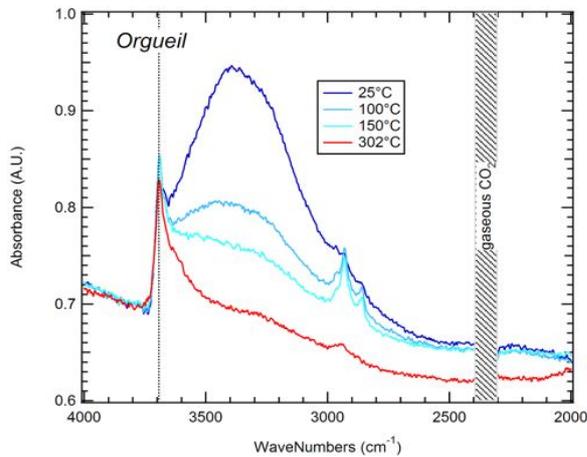


Figure 13 : Evolution de la bande à 3 micron de la matrice de la météorite Orgueil (CI) durant chauffage.

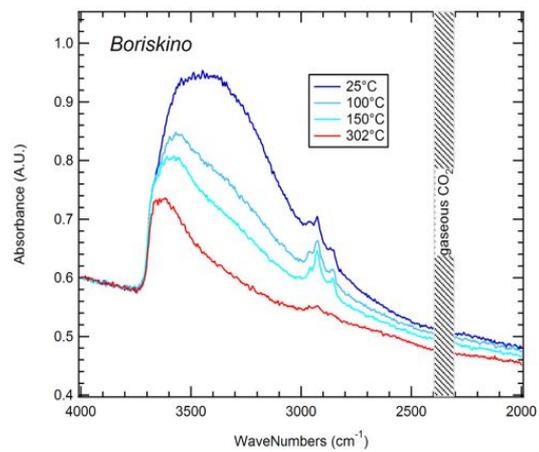


Figure 14 : Evolution de la bande à 3 micron de la matrice de la météorite Boriskino (CM) durant chauffage.

### 2.3.2 Comparaison des spectres « secs »

Une fois l'eau terrestre enlevée par chauffage, il est possible de comparer les différents spectres obtenus à haute température (Figure 15). Une évolution spectrale semble se dessiner depuis des spectres asymétrique avec un maximum à 3700  $\text{cm}^{-1}$  (du type Orgueil) vers des spectres avec un maximum à plus bas nombre d'onde et une forme de bande moins asymétrique (du type Murchison). Cette évolution spectrale semble corrélée au degré d'altération aqueuse de Rubin et al. (2007), et à la quantité de phyllosilicate, utilisée par Howard et al. (2009) comme un proxy de l'altération aqueuse. Pour expliquer cette évolution spectrale, nous proposons un contrôle par la chimie fine du phyllosilicate sur la bande à 3 microns. En effet, une évolution depuis un phyllosilicate ferreux vers un phyllosilicate magnésien est attendue au fur et à mesure que l'altération progresse, ce qui semble avoir été observé par Zolensky et al. (1993) dans les météorites CM.

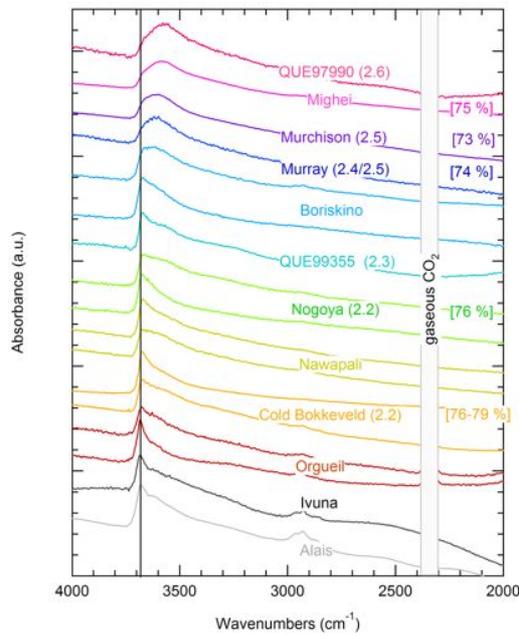


Figure 15 : Spectres obtenus à 300°C et sous vide pour les différentes météorites CI et CM étudiées. Une évolution semble présente du bas vers le haut, liée au degré d'altération aqueuse.

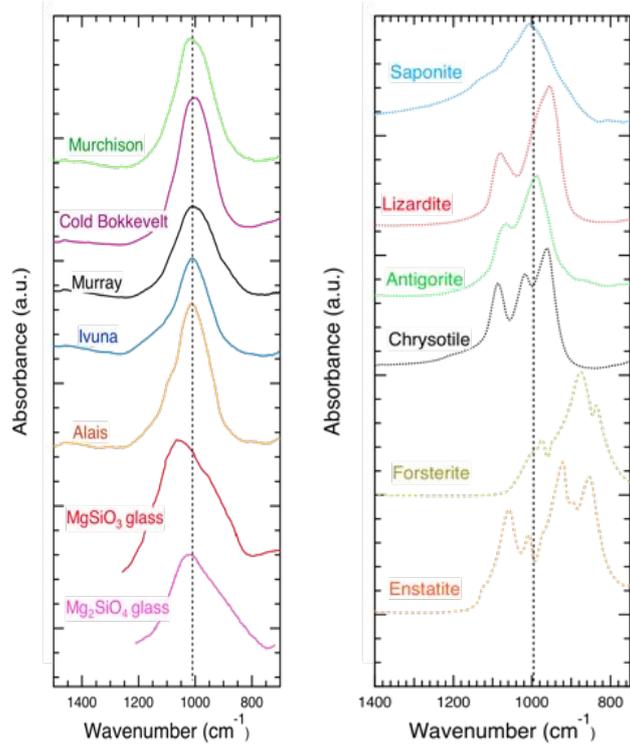


Figure 16 : Forme de la bande à 10 microns des météorites étudiées comparée à des amorphes (Dorschner et al., 1988), de silicates et de phyllosilicates (Salisbury et al., 1991)

### 2.3.3 La bande à 10 microns

Aux alentours de 10 microns les modes de vibrations des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont identifiés ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 16). La forme des bandes à 10 microns des différentes météorites montre très peu de structure, en particulier lorsque comparée aux bandes des phyllosilicates qui sont supposés dominer la minéralogie de ces objets. Cette différence est probablement liée au très faible degré de cristallinité de ces serpentines et la très petite taille de domaine cohérent. Même si la majeure partie des matériaux qui composent nos chondrites carbonées sont cristallins, la forme de bande ressemble beaucoup plus à celle d'un amorphe (Figure 16) et pose la question de leur détectabilité et de leur possible ubiquité au sein des comètes et dans les disques d'accrétion qui présentent des formes de bande à 10 microns avec peu de structure (par exemple, Harker et al, 2005).



## Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids

P. Beck<sup>a,\*</sup>, E. Quirico<sup>a</sup>, G. Montes-Hernandez<sup>a,1</sup>,  
L. Bonal<sup>b</sup>, J. Bollard<sup>a</sup>, F.-R. Orthous-Daunay<sup>a</sup>, K.T. Howard<sup>c</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>,  
O. Brissaud<sup>a</sup>, F. Deschamps<sup>d</sup>, B. Wunder<sup>c</sup>, S. Guillot<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Université de Grenoble, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, OSUG/CNRS, 137 rue de la piscine, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> University of Hawai'i at Mānoa, Honolulu, HI 96822, USA

<sup>c</sup> Impacts and Astronomaterials Research Centre (IARC), The Natural History Museum, Mineralogy Department, London SW7 5BD, UK

<sup>d</sup> Université de Grenoble, InTerc, OSUG/CNRS, 1381 rue de la Piscine, Grenoble, France

<sup>e</sup> German Research Centre for Geosciences GFZ Potsdam, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

Received 21 December 2009; accepted in revised form 12 May 2010; available online 25 May 2010

### Abstract

IR spectroscopy is one of the few techniques that can directly probe water molecules in rocks. This method has been used to characterize the mineralogy of hydrated/hydrous carbonaceous chondrites, and to link known meteorite families with spectroscopic observations of low albedo asteroids. In this paper, we present measurements of the infrared transmission spectra of matrix chunks from 3 CI and 9 CM chondrites. Spectra were measured at ambient conditions and then at different temperatures along a dehydration path toward high- $T$  ( $\sim 300$  °C) under primary vacuum. At ambient conditions, the 3- $\mu\text{m}$  spectral range is always dominated by adsorbed atmospheric water molecules. Upon moderate ( $\sim 100$  °C) and high ( $\sim 300$  °C) heating under low pressure ( $P < 10^{-4}$  mbar), adsorbed water and then phyllosilicates interlayer water are removed, revealing a residual absorption band around 3  $\mu\text{m}$ . This band is a characteristic IR feature of the phyllosilicate phases which dominate the mineralogical assemblage of hydrated carbonaceous chondrites. Among the CM chondrites, the high- $T$  spectra reveal a strong variability that appears correlated with the alteration classification scheme of Rubin et al. (2007) and Howard et al. (2009a). The 3- $\mu\text{m}$  band continuously evolves from a broad feature peaking at 3550–3600  $\text{cm}^{-1}$  for the weakly altered CMs (Murchison-type) to a sharp asymmetric peak at  $\sim 3675$   $\text{cm}^{-1}$  for the more extensively altered samples (Cold Bokkeveld-type). We attribute this spectral evolution to variations in the chemistry of the phyllosilicate phases from Fe-rich to Mg-rich. On the other hand, the 10- $\mu\text{m}$  spectral region shows a single broad peak which does not compare with known terrestrial serpentine spectra, probably due to high structural disorder of the chondrite phyllosilicate phases. The present work clearly shows that previously published reflectance spectra of chondrites are biased by the presence of adsorbed terrestrial water molecules. Laboratory data collected under dry conditions are needed to reinterpret the chondrite–asteroid connection from the comparison of their 3- $\mu\text{m}$  absorption features. © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 2.4 L'ETAT REDOX DU FER ET LES SIGNATURES DANS LE VNIR

### 2.4.1 Rational et méthode

L'hydrolyse des phases minérales s'est vraisemblablement déroulée à basse température et en conditions basiques (Guo et Eiler, 2007). Au cours de l'interaction fluide / roche, le  $\text{Fe}^0$  et le  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans le métal, les sulfures et les silicates ferromagnésiens vont être transformés en phases riches en  $\text{Fe}^{3+}$  (les phyllosilicates et les oxydes de fer). Une spécificité de la famille des chondrite CM est l'apparition de serpentines riches en Fer, appelées cronstedtite. Cette phase est assez rare sur Terre, et, par définition, présente du fer dans les sites octaédriques et tétraédriques.

Ici, afin d'obtenir plus d'informations sur la diversité des conditions physico-chimiques responsables de l'altération aqueuse des chondrites carbonées, nous avons étudié la chimie cristalline fine du fer dans les matrices des chondrites CM et CI. L'arrangement électronique du fer dans la matrice de ces météorites est étudié par XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) au seuil K du fer, une méthode qui se montre très sensible à l'état redox du fer dans divers matériaux géologiques (Wilke et al 2001.; Berry et al 2003;. Cottrell et Kelley, 2011;. DeAndrade et al, 2011). Cette technique apporte des informations quantitatives sur la variabilité de la minéralogie produites et de nouvelles contraintes sur le processus d'altération aqueuse.

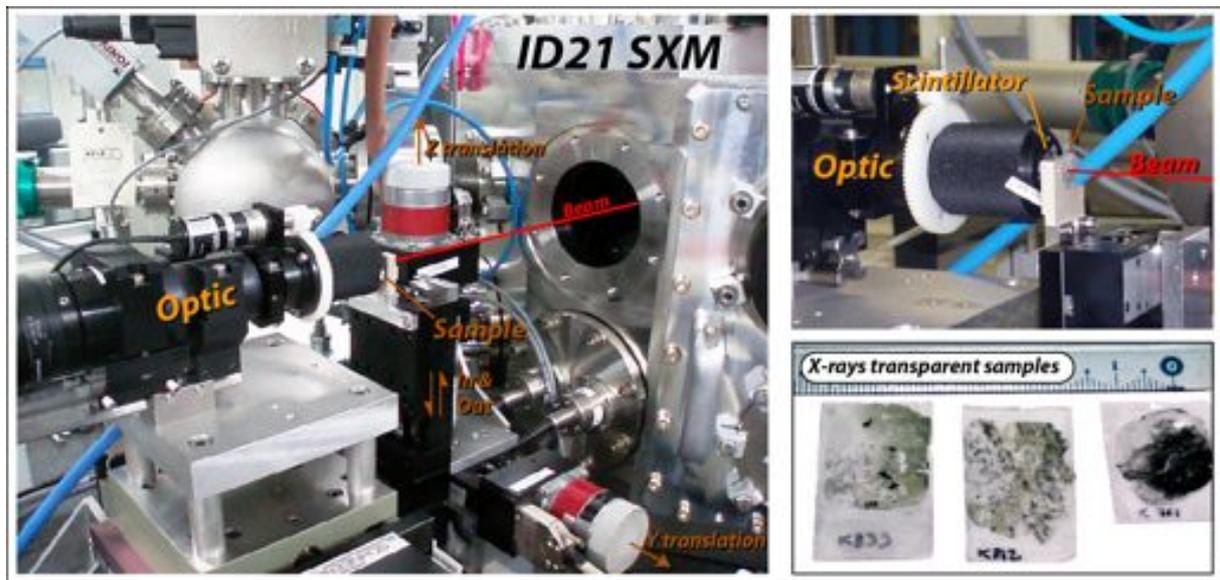
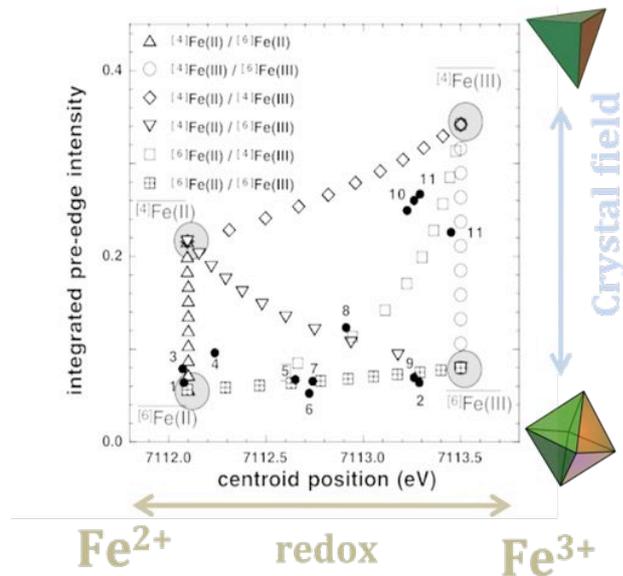


Figure 17 : Le système expérimental de la ligne de lumière ID21.

La méthode que nous avons utilisée a été développée par V. deAndrade sur la ligne de lumière ID21 de l'European Synchrotron Radiation Facility (de Andrade et al., 2011)(Figure 17). La technique utilisée est une méthode « plein-champ » qui permet d'obtenir 256 images en transmission correspondant à la transmission de l'échantillon à différentes énergies du faisceau incident. Ce dernier est donc un faisceau monochromatique, dont l'énergie est modifiée progressivement pour décrire la région du seuil d'absorption de la raie K- $\alpha$  du fer (7-7.3 keV). On obtient alors un cube hyperspectral donc chaque spectre est un spectre XANES haute résolution.

L'analyse des spectres XANES va nous permettre de contraindre l'état redox du fer. Au premier ordre, l'énergie du seuil va être liée à l'état redox « moyen » de l'échantillon. De façon plus générale, le spectre XANES dans sa totalité va être liée à l'état redox du fer dans l'échantillon et à la structure fine des nuages électroniques externes, et donc lié à l'environnement cristallographique.

Une des particularités du fer est la présence d'un pré-pic (pic d'absorption présent avant un saut d'absorption beaucoup plus intense), produit par des transitions depuis un électron de cœur (1s) vers un niveau 3d et / ou 4d. Une analyse poussée du pré-pic du fer a été réalisée par Wilke et al. (2011). Ces auteurs ont pu montrer que la position du barycentre du pré-pic était sensible au degré redox du fer alors que son intensité relative est liée à l'environnement cristallographique (tétraédrique vs octaédrique)(Figure 18).



Wilke et al. AM. MIN., 2011

Figure 18 : Abaque de Wilke et al. (2001). La position suivant l'axe des abscisse est contrôlée par le degré redox du fer, alors que la position suivant l'axe des ordonnées est liée à la symétrie du site.

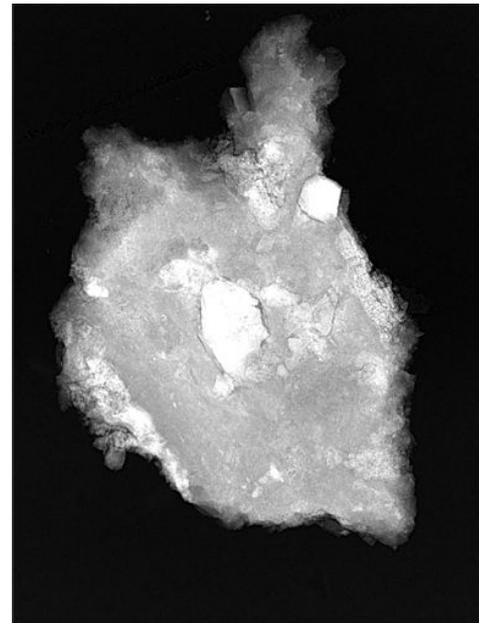


Figure 19 : Radiographie X d'un fragment de la chondrite Murchison obtenu à une énergie de 7.05 keV (avant le saut d'absorption du Fer). On pourra remarquer un grain anguleux d'olivine au centre.

## 2.4.2 Spéciation du fer dans les chondrites CI et CM

J'ai réalisé des sections minces doublement polies de 7 météorites pour analyse par cette méthode (qui nécessite un échantillon suffisamment fin pour être transparent aux rayons X, de l'ordre de 50 micromètre d'épaisseur)(Figure 19). Nous avons ainsi pu obtenir des cubes hyperspectraux pour ces échantillons (1 CI, 6 CM) et obtenir l'information Fe-XANES en conservant le contexte pétrographique. Nous avons alors pu définir des régions d'intérêt correspondant à de la matrice pure sans contamination par des clastes de silicates (ex : olivine au centre de la figure 18). Ces spectres ont ensuite été analysés pour leur pré-pic et placés dans l'abaque de Wilke et al. (2001).

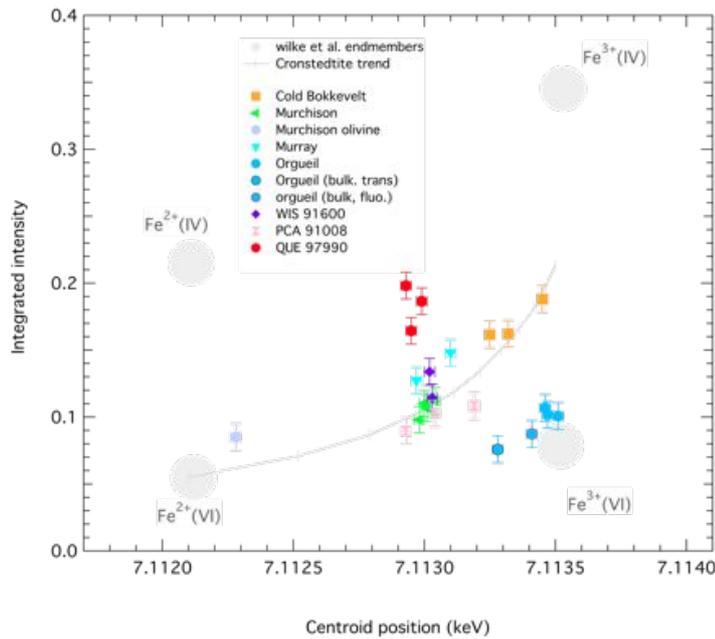


Figure 20 : Pré-pic des chondrites carbonnées étudiées placées dans l'abaque de Wilke et al. (2001). La courbe grise est une tendance de type cronstedtite ou la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédral est égale à la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédral.

Nos observations de la spéciation du fer montrent des hétérogénéités fortes parmi les échantillons, mais aussi pour un échantillon de météorite donné. Ceci est attendu puisque l'altération aqueuse a été décrite comme hétérogène (Brearley, 2006). De plus, certaines des météorites CM ont été décrites comme brèchiques. Néanmoins, comme nous le verrons, les variations inter-météorites que nous rapportons semblent être compatibles avec le schéma d'altération aqueuse décrit précédemment.

Quand on l'observe sur la Figure 20, une première observation est que la CI Orgueil est éloignée des autres échantillons étudiés, près du pôle  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique. Cela suggère que le budget de fer dans cet échantillon est probablement dominé par les oxydes de fer ainsi que des minéraux argileux (Figure 20). A l'exception de QUE 97990, les chondrites CM semblent décrire une tendance d'oxydation (augmentation de la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ ) depuis Murray et Murchison vers Cold Bokkevelt. Un échantillon, QUE97990 semble être en dehors de cette tendance. La raison de cet écart est encore mal comprise, car le degré d'altération de cet échantillon a été décrit comme similaire à celui de Murray. Une possibilité serait une grande quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination tétraédrique dans la cronstedtite.

#### 2.4.4 Analyse quantitative des phases

Une deuxième étape de l'analyse de ces données est la déconvolution des spectres de matrice. Cette méthode utilise un algorithme de déconvolution linéaire et une librairie spectrale. Pour la plupart des météorites, un ajustement de qualité est obtenu avec 4 ou 5 composants. Tous les échantillons hormis Murray montrent la présence d'oxydes de fer, et toutes les CM montrent la présence de cronstedtite. La minéralogie de la matrice obtenue par

cette méthode est représentée dans un triangle sulfures / oxydes de fer / phyllosilicates (Figure 21). Cette représentation montre la diversité minéralogique de ces matrices avec des météorites pour lesquelles le budget du fer est dominé par des oxydes (Orgueil CI) et des matrices pauvres en sulfures (Murchison, PCA 91008) ou encore des matrices pauvres en oxydes de fer (Murray, QUE 97990).

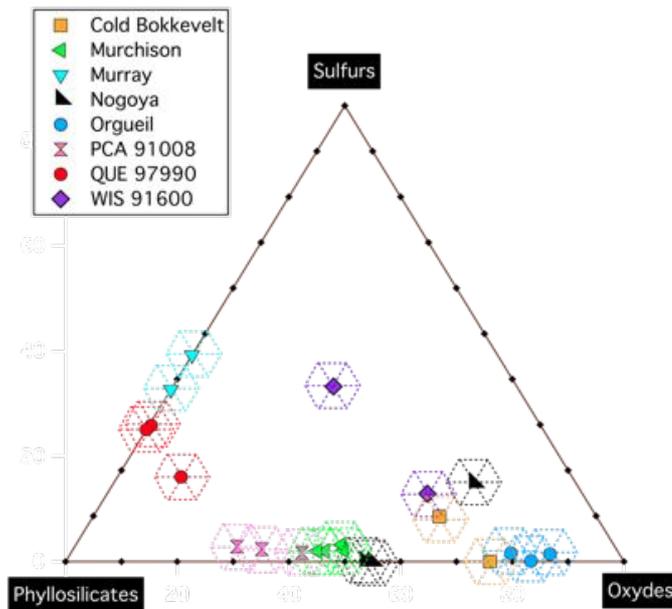


Figure 21 : Représentation triangulaire de la minéralogie des chondrites obtenues par déconvolution linéaire des spectres.



## The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy

P. Beck<sup>a,\*</sup>, V. De Andrade<sup>b</sup>, F.-R. Orthous-Daunay<sup>a</sup>, G. Veronesi<sup>c</sup>, M. Cotte<sup>c</sup>,  
E. Quirico<sup>a</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IUGG-Grenoble 11 CNRS-IOSU, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), 414 rue de la piscine, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> NSLS II, Brookhaven National Laboratory, Bldg. 817 Renaissance Road, Upton, NY 11973, USA

<sup>c</sup> AD21, European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Moravitz, BP220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

Received 9 February 2012; accepted in revised form 19 April 2012

### Abstract

Carbonaceous chondrites record the action of water at some point of their petrological history. These meteorites are usually connected to low albedo asteroid, which present visible/near-IR absorption explained by iron related absorption within phyllosilicates and oxides. In order to obtain quantitative insight into the mineralogy of iron-bearing phases, we have measured X-ray absorption near-edge spectroscopy at the iron K-edge of matrix from carbonaceous chondrites. This method enables to constrain the redox state and environment of iron in these meteorites. For this study, we selected seven CM chondrites and the CI Orgueil, expected to span a range of aqueous alteration degrees. Our analysis of the pre-edge features show that the redox state of Orgueil (CI) is dominated by octahedral Fe and that the  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$  atomic ratio is above 80%. Full-inversion of the spectra suggests that the iron budget is dominated by iron oxides, with additional contributions from phyllosilicate. In the case of the CM, the iron speciation appears different that in the case of Orgueil. Cronstedite is identified from the inversion of the spectra, and suggested by the presence of significant amount of tetrahedral  $Fe^{2+}$ . Within the CM chondrites, a trend of aqueous alteration appears presents, and which is roughly correlated to the scheme defined by Rubin et al. (2007). This trend is characterized by an increase in the amount of iron oxides. Two shock metamorphosed CM are present in our dataset (PCA 91008, WIS 91600). If WIS 91600 does not appear distinguishable, from the CM trend, in the case of PCA 91008, shock metamorphism did impact the pre-edge intensity and an increased amount of anhydrous silicates is found. Although the matrix was dehydrated, significant amount of  $Fe^{2+}$  is still present, providing a memory of the aqueous alteration.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 3<sup>EME</sup> PARTIE : LE LIEN AVEC LES ASTEROÏDES SOMBRES

#### 3.1 LES PETITS CORPS, DIVERSITES ET UNICITES

Le terme de « petits corps » rassemble des objets du type astéroïdes et comètes. Ces objets sont certes petits relativement à la Terre, mais les plus gros astéroïdes ont des tailles conséquentes (Cérès, 900 km de diamètre) et des formes qui suggèrent que l'équilibre hydrostatique a été atteint (Thomas et al., 2005; Schmidt et al., 2009)(Figure 22). Le terme de « petits corps » rassemble des types d'objets qui ont longtemps été rangés dans deux cases bien distincte des taxonomies d'objet astronomiques. Cette distinction semble s'effriter, alors qu'un continuum semble se dessiner entre astéroïdes et comètes, avec en particulier la découverte de comètes présentant des orbites astéroïdales (les MBC, Main Belt Comet, Hsieh and Jewitt, 2006).



Figure 22 : Photographie de la Lune de (1) Ceres et (2) Pallas à l'échelle.

Les chondrites hydratées vont alors être centrales à cette idée de continuum astéroïde/comète. En effet si la vision classique est qu'elles échantillonnent des astéroïdes hydratés, on peut les imaginer à l'inverse comme des fragments de comète déshydratés.

Les astéroïdes sont étudiés et classés via leurs spectres IR. Ils présentent des absorptions liées à la minéralogie silicatée, mais aussi parfois reliées à la présence de minéraux hydratés et hydroxylés. En effet des absorptions à 3 microns sont présentes pour

toutes les classes d'astéroïdes (Rivkin et al., 2002). Ces absorptions sont plus fréquentes et plus intenses dans le cas des astéroïdes de bas albédo. La combinaison de ces deux caractéristiques (bas albédo, bande à 3 microns) est à la source de l'idée d'un lien entre ces astéroïdes (type C, D) avec les chondrites carbonées.

Trois grands types de formes de bande à 3 microns ont été observés (Figure 23). Pour ces trois types de bandes les trois objets caractéristiques sont (24) Themis, (1) Ceres et (2) Pallas. Ces trois objets font parti des plus gros astéroïdes de la ceinture principale. Ces formes de bandes ne sont pas exclusives à ces objets, et sont aussi en général observées pour les astéroïdes membres des familles dynamiques respectives ; on peut identifier pour chacun de ces astéroïdes une population d'astéroïdes plus petits, ayant des caractéristiques orbitales suggérant un lien génique (par fragmentation par exemple).

En plus des signatures à trois microns, différentes absorptions dans le visible / proche IR ont été identifiées à la surface d'astéroïdes ; elles sont en général interprétées comme des marques de l'altération aqueuse, car liée à la présence de  $Fe^{3+}$  (Birlan et al., 2002 ; Vilas et al., 1994a, 1994b, 1989)(Figure 24).

Nous essaierons dans cette partie de comprendre la bande à 3 microns de ces astéroïdes et de les relier à celle observée dans les météorites dans le 2<sup>ème</sup> partie. Nous tenterons aussi de combiner ces résultats aux observations XANES du redox du fer dans nos météorites pour interpréter les absorptions dans le vis/proche IR.

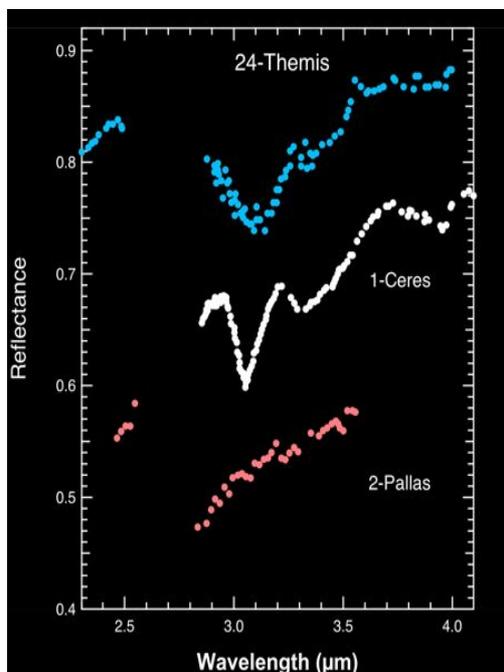


Figure 23 : Bandes à trois microns de Ceres, Pallas et Themis. Source : Rivkin et al. (2006), Jones et al. (1990), Campins et al., (2010)

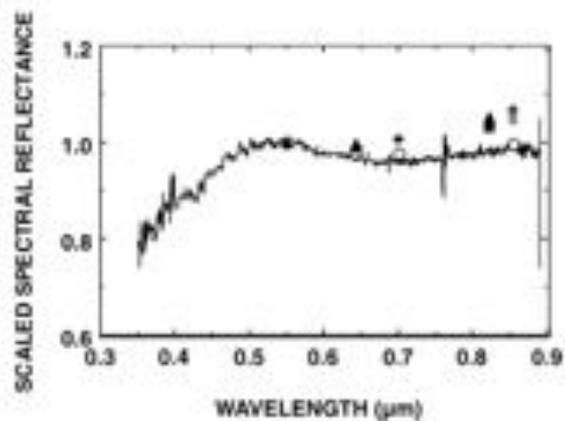


Figure 24 : Absorption à 0.7 microns interprétée par la présence de  $Fe^{3+}$ . D'après Vilas et al. (2006)

### 3.2 (2) PALLAS

(2) Pallas est le deuxième plus gros astéroïde de la ceinture principale. Le spectre de la surface de Pallas montre une bande à 3 micron très nette. Cette bande a une forme asymétrique, et le maximum d'absorption n'est pas connu car masqué par les absorptions terrestres. Pour comprendre la bande à 3 microns de Pallas, il est nécessaire de comparer avec des spectres de chondrites mesurées en conditions d'atmosphère contrôlée, ce qui n'est pas le cas des spectres en reflectance de chondrite carbonées publiés dans la littérature. Ainsi la Figure 25 montre le spectre « de référence » de la chondrite Orgueil (Hiroi et al, 1996). On peut alors comparer ce spectre à nos données obtenues sur les matrices de météorites (pour cela on converti le spectre en transmission en un spectre en reflectance via un modèle de transfert radiatif simple du type Skuratov et Grynko (2005)).

On remarque alors que le spectre de la littérature d'Orgueil est très similaire à celui que nous avons mesuré pour une chondrite carbonée en conditions ambiantes (Cold Bokkevelt, les résultats seraient identiques avec la chondrite Orgueil). Or, comme nous l'avons vu, ce dernier est dominé par de la contamination terrestre. Si l'on compare maintenant à notre spectre « sec » un accord relativement bon est trouvé entre notre forme de bande pour la chondrite et celle de Pallas.

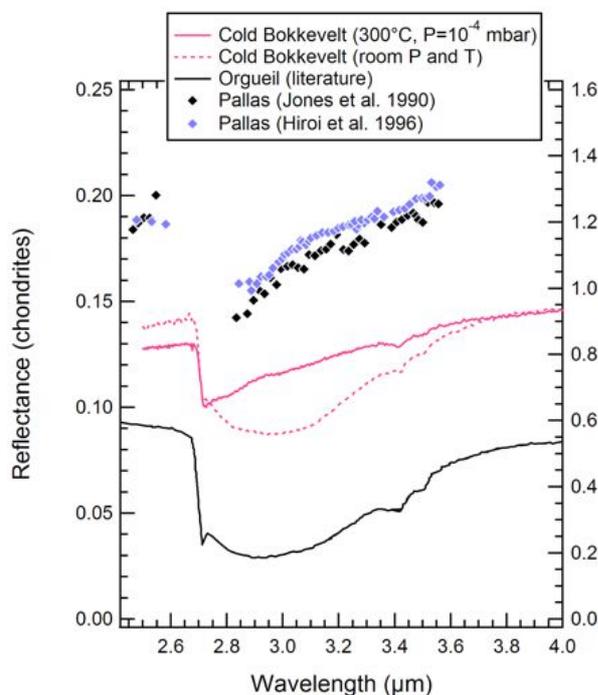


Figure 25 : Spectres de Pallas en reflectance, d'Orgueil en reflectance (littérature, Hiroi et al. 1996) et de Cold Bokkevelt en transmission (Beck et al., 2010)

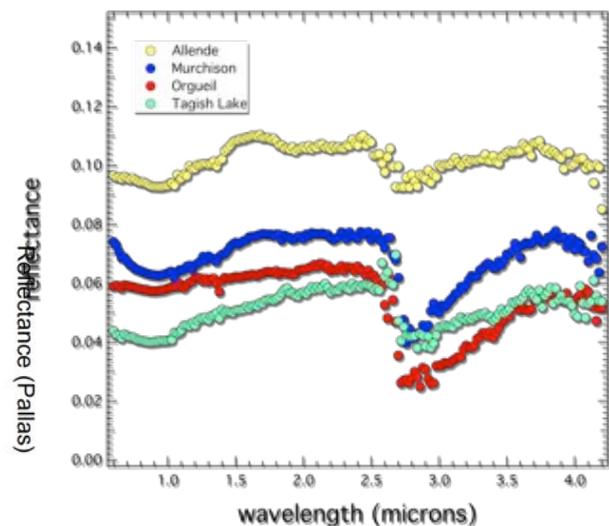


Figure 26 : Spectre en reflectance de trois chondrites carbonées (mesurés à l'IPAG, T=80°C sous vide)

Comme les spectres de la littérature apparaissent contaminés par l'eau terrestre, nous avons entrepris de mesurer des spectres en réflectance de chondrites carbonées en conditions sèches. On se rend alors compte que la forme et la profondeur de bande de Pallas semblent correspondre à celle d'une chondrite du type CI, CM ou Tagish Lake (Figure 26).

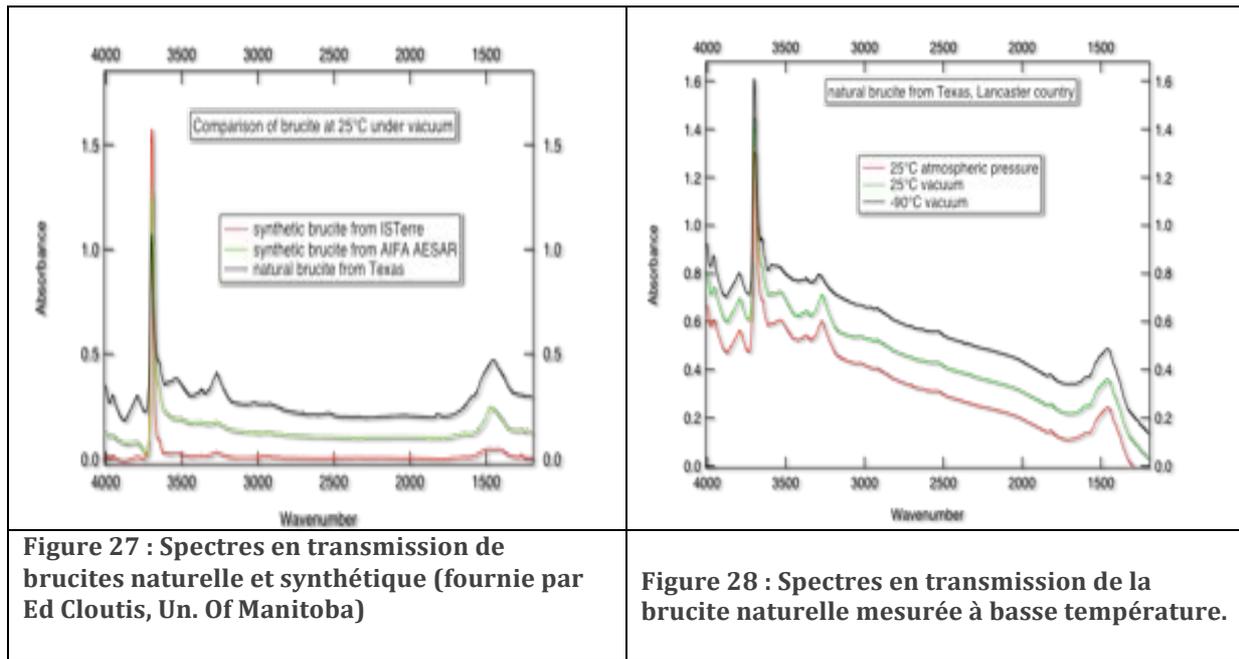
Si Pallas apparaît donc (pour la bande à 3 microns) comme un corps parent possible de certaines chondrites carbonées, ces travaux sont toujours en cours d'approfondissement. Une différence peut cependant déjà être remarquée, c'est l'absence de signatures d'organiques sur Pallas, contrairement à ce qui est observé dans nos chondrites carbonées (petits pics à 3.3-3.4 microns). Cette différence semble pointer vers un événement métamorphique léger (<300°C).

### 3.3 CERES (1)

(1) Cérès est le plus gros astéroïde de la ceinture principale. Sa forme de bande à 3 micron le distingue de Pallas par la présence d'un pic à 3.06  $\mu\text{m}$ , superposé à une bande plus large similaire à celle de Pallas. Cette bande à 3 microns a été sujette à de nombreuses études, et les hypothèses sur la nature du matériau qui constitue la surface de Cérès ont été nombreuses. [Lebofsky et al. \(1981\)](#), proposent de la glace d'eau, [King et al. \(1992\)](#) suggèrent un mélange de  $\text{NH}_4$  et de phyllosilicates, [Vernazza et al. \(2005\)](#) décrivent un mélange d'eau et d'organique irradiées, alors que [Rivkin et al. \(2006\)](#) interprètent cette bande par la présence d'argiles riche en fer.

Plus récemment [Milliken et Rivkin \(2009\)](#) proposent un mélange de brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , et de carbonates. L'identification de la brucite est liée à la présence de l'absorption à 3.06 micron. Or, nous avons remarqué que cette absorption n'est pas prédite par la structure cristallographique de la brucite. Au contraire, elle est interprétée par la présence de molécules d'eau piégées dans la structure ([Frost and Klopogge, 1999](#) ; [Hofmeister and Bowey, 2006](#)). Pour comprendre cette absorption nous avons entrepris de mesurer des spectres de brucite synthétique et naturelle ainsi que d'étudier leur comportement à basse température.

Ces études montrent que le pic à 3.06  $\mu\text{m}$  est présent dans toutes les brucites étudiées, mais beaucoup plus intense pour les brucites naturelles que synthétiques (Figure 27). Le comportement à basse température montre peu d'évolution (entre 300 et 180 K) avec une diminution du pic lorsqu'on atteint des températures pertinentes pour la surface de Cérès (180 K)(Figure 28). La nature du matériau à la surface de Cérès reste donc mystérieuse.



### 3.4 THEMIS (24)

#### 3.4.a La bande à 3 microns de Themis

La mesure du spectre de la surface de (24) Themis est venue ajouter un nouveau type de bande à 3 microns pour un astéroïde (Rivkin et Emery 2010; Campins et al., 2010)(Figure 29). La forme de bande présente un maximum d'absorption à 3.1 micron. Cette bande peut être avec succès modélisée par un mélange de glace d'eau associée à des organiques. Cette observation, qui a aussi été faite sur l'astéroïdes (65) Cybèle (Licandro et al., 2011) montre donc un objet qui bien qu'ayant une orbite astéroïdale, présente une composition chimique de surface ressemblant à une signature cométaire. De plus, la dynamique astronomique de Themis montre un lien avec les MBC (comète de la ceinture principale).

Même si Themis est un astéroïde plutôt éloigné (demi-grand axe de 3.8 u.a.), la présence de glace en surface est difficilement compatible avec la plupart des modèles thermodynamiques. De la glace est cependant attendue, quelques cm à plusieurs mètres sous la surface, dépendant de la géométrie de l'orbite et de l'objet (Schorghofer et al., 2007). Nous verrons qu'une signature minérale reste possible pour expliquer la géométrie de la bande à 3 microns de Themis.

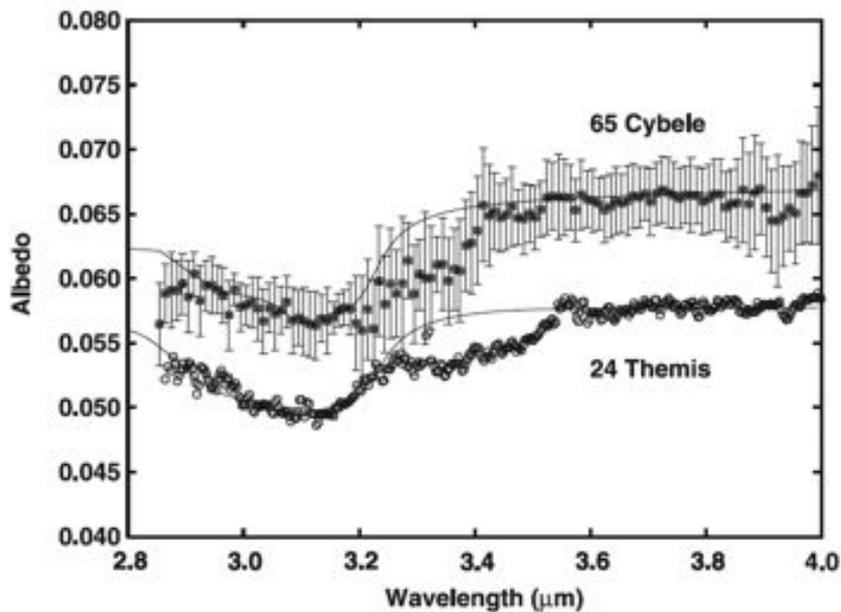


Figure 29 : Bande à 3 microns de (65) Cybele et (24) Themis. D'après Licandro et al. (2011)

### 3.4.b Une alternative « minérale », la goethite

Comme on l'a dit, la forme de la bande à 3 microns est très variable suivant la structure cristalline. En particulier, la goethite, un oxy-hydroxide de fer ( $\text{FeO-OH}$ ) présente une bande à 3 microns très similaire à celle de la glace d'eau (Figure 30). Il pourrait donc apparaître surprenant que ce minéral ne soit pas apparu lors des inversions des spectres de Themis. Ceci peut cependant s'expliquer de 2 façons. La première raison est que les spectres disponibles dans les bases de données sont saturés, et donc la bande à 3 microns est très déformée. La deuxième est que les spectres des bibliothèques spectrales ont été mesurés en condition ambiante, et ont donc le risque d'être contaminé par de l'eau adsorbée.

Nous avons donc décidé de synthétiser de la goethite, et de mesurer ses spectres en conditions anhydres tout en la diluant dans un composé spectralement neutre (un basalte chauffé à  $600^\circ\text{C}$  pour se débarrasser de toute son eau). Ces résultats ont montrés que la forme de la bande en réflectance est similaire à celle en transmission (Figure 31), donc à celle de la glace d'eau, et donc à celle de Thémis.

Si la goethite n'est que très rarement décrite au sein des collections de météorites, la présence de ferrihydrite dans la chondrite CI Orgueil a été décrite (Tomeoka et Buseck, 1988), et a été suggéré par notre étude XANES au seuil du fer. La ferrihydrite est connue comme excellent précurseur de la goethite. Ainsi pour des températures de quelques centaines de degrés, la transformation vers la goethite se fera spontanément.

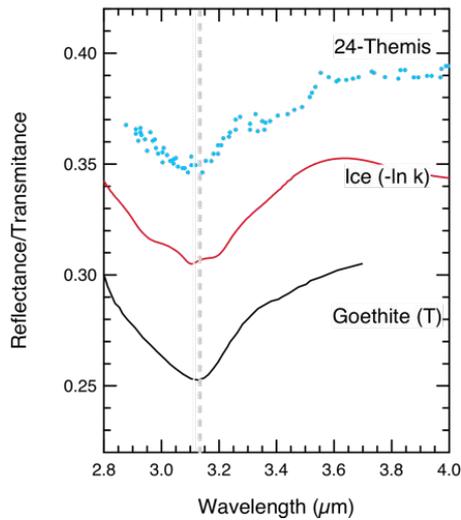


Figure 30 : Spectres en transmission de la goéthite (Ruan et al., 2002), indice imaginaire de la glace d'eau (Schmitt et al., 1998), et spectre en réflectance de Themis (Campins et al., 2010)

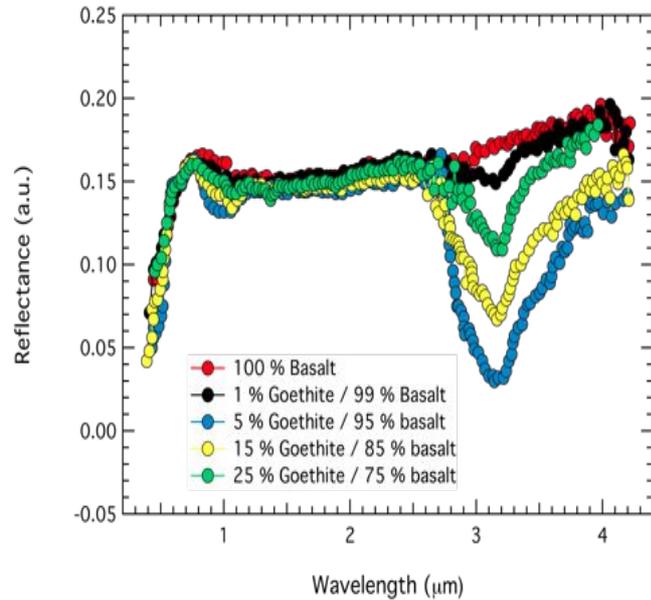


Figure 31 : Spectres en réflectance (80°C sous vide) de mélange entre goéthite et basaltes. Les spectres ont été décalés verticalement par souci de clarté.

### 3.4.c Thémis le corps parent des CI ?

La figure 25 présente une série de spectre IR obtenus en transmission pour la météorite Alais (CI). On voit que lorsque l'on chauffe cet échantillon à 150°, une température nécessaire pour enlever l'eau terrestre, la bande à 3 micron est très différente que celle en condition ambiante. Le maximum d'absorption est situé à environ 3.1 micron, comme celui de la goéthite (Figure 32). Si l'on compare cette forme de bande à celle de Thémis, un bon accord est trouvé. Ces observations suggèrent qu'une surface de type CI pourrait expliquer la forme de bande à 3 microns de Thémis.

Si cette interprétation remet en question la nature glacée de la surface de Thémis, elle n'empêche en rien la présence de glace quelque cm sous la surface, et donc le lien avec les MBC. De plus, les CI sont souvent considérées comme les météorites les plus primitives et ont été proposées comme ayant un lien avec les comètes (Gounelle et al., 2003, 2011).

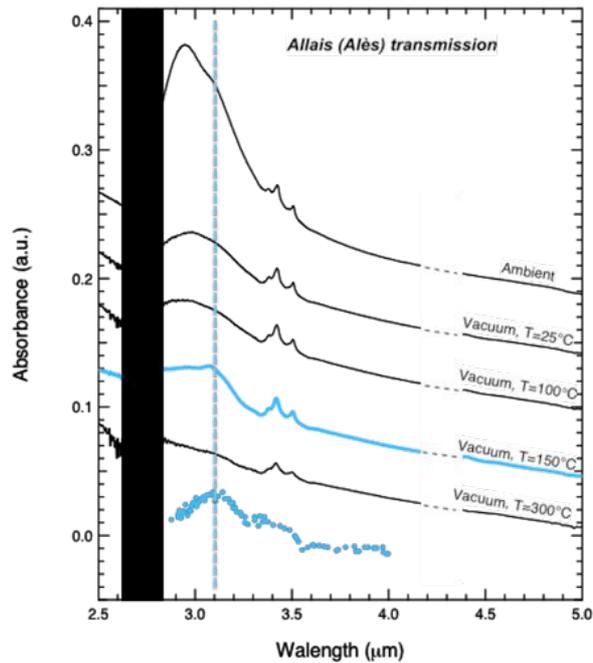


Figure 32 : Spectre en transmission de la météorite Alais obtenus au cours d'une expérience de chauffe, sous vide. La forme de la bande à 3 microns de Themis est aussi présentée (point bleus en bas).

A&A 526, A85 (2011)  
 DOI: 10.1051/0004-6361/201015851  
 © ESO 2010

**Astronomy  
&  
Astrophysics**

## Goethite as an alternative origin of the 3.1 μm band on dark asteroids

P. Beck<sup>1</sup>, E. Quirico<sup>1</sup>, D. Sevestre<sup>1</sup>, G. Montes-Hernandez<sup>2</sup>, A. Pommerol<sup>3</sup>, and B. Schmitt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Planétologie de Grenoble (LPG/IPAG), Université J. Fourier, CNRS/INSU, UMR5109, OSUG, Université Joseph Fourier, 122 rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 9, France  
 e-mail: pierre.beck@lpg.ujf-grenoble.fr

<sup>2</sup> Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), Université J. Fourier, CNRS/INSU, 1381 rue de la piscine, 38041 Grenoble Cedex, France

<sup>3</sup> Space Research & Planetary Sciences Division, Physikalisches Institut Universität Bern, Sidlerstrasse 5, 3012 Bern, Switzerland

Received 1 October 2010 / Accepted 12 November 2010

### ABSTRACT

**Context.** The reflectance spectra of some main-belt asteroids contain a 3-μm band, which is explained by the presence of water or hydroxyl groups in minerals. Recent observations of 24-Themis have been found to display evidence of water ice.

**Aims.** We synthesize iron oxy-hydroxide materials and in the laboratory measure their near-infrared spectra under dry conditions to compare with asteroid observations.

**Methods.** The syntheses are performed using either the well-established titration method or a non-conventional hydrothermal method. Bi-directional near-infrared reflectance spectra are obtained using the spectrogonio radiometer available at LPG/IPAG. Spectra are measured in a vacuum to avoid contamination by adsorbed water.

**Results.** The reflectance spectra that we measure for synthesized goethite are consistent with published transmission spectra. The 3-μm band in goethite has a minimum around 3.10 μm, similar to observations of 24-Themis. Its overall shape matches well Themis's 3-μm band; goethite-like oxy-hydroxides are a viable alternative way of explaining 24-Themis near-IR spectra.

**Key words.** meteorites, meteors, meteoroids – minor planets, asteroids: general – minor planets, asteroids: individual: 24-themis – minor planets, asteroids: individual: 1-Ceres

### 3.5 VESTA (4)

L'astéroïde (4) Vesta est la première cible de la mission DAWN. C'est un astéroïde dense, qui présente une surface très claire, sur laquelle des absorptions à 1 et 2  $\mu\text{m}$  sont observés. Ces absorptions sont interprétées par la présence de cristaux d'olivine et de pyroxène, et le spectre de la surface de Vesta est très proche de ceux mesurés pour les météorites de type HED (des achondrites basaltiques). Vesta est donc généralement considéré comme le corps parent de ces météorites (Gaffey et al., 1997) et serait un exemple de petit planétésimal différencié.

Ces caractéristiques différenciées (qui suggèrent donc un « chauffage » de l'astéroïde) n'empêchent pas la détection d'une bande à 3 microns sur Vesta (Hasegawa et al., 2003). Cette détection, certes surprenante, peut être mise en parallèle avec celle d'une bande à 3 micron récemment détectée sur la Lune (Pieters et al., 2009). Pour comprendre cette signature, des mesures de spectres de chondrites de type HED ont été réalisées en conditions d'atmosphère contrôlée. Cette étude a montré que chacune des météorites étudiées, y compris les chutes (météorites collectées juste après leur chute), présentent une bande à 3 microns (Figure 33). Une des interprétations possibles de cette bande à 3 micron est la présence de clastes de chondrites carbonées, qui ont été décrits dans les HED (Zolensky et al., 1996 ; Gounelle et al., 2003). Ceci est en accord avec le fait que les positions des bandes à 1 et 2 microns des HED montrent un mélange non linéaire, impliquant possiblement un composant exogène (Figure 34).

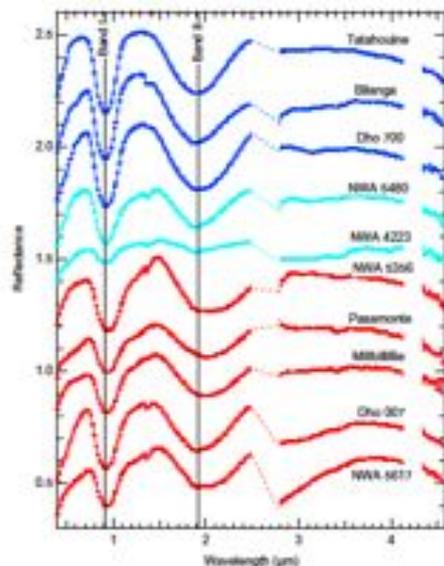


Figure 33 : Série de spectres d'eucrites, diogénites et howardites (Beck et al., 2011)

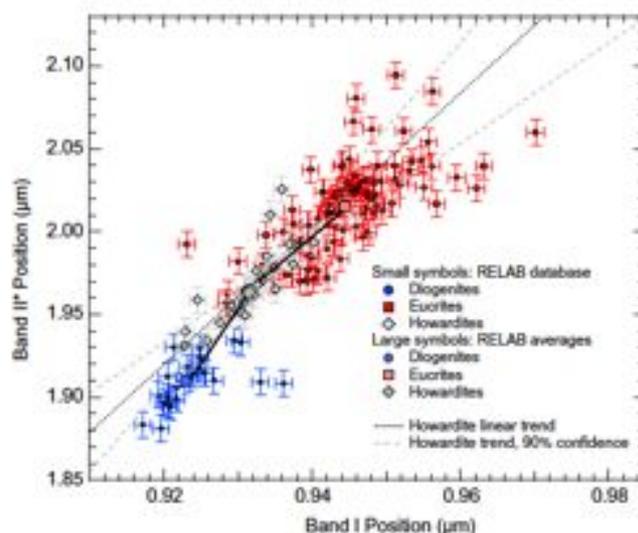


Figure 34 : Position du maximum d'absorption de la bande à 2 microns en fonction de celle à 1 micron, extraites de spectre de HED de la base de données, RELAB. On remarquera que les howardites (en gris) ne sont pas un mélange linéaire d'eucrites et de diogénites, suggérant la présence d'un composant exogène.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Icarus

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/icarus](http://www.elsevier.com/locate/icarus)



## NIR spectral trends of HED meteorites: Can we discriminate between the magmatic evolution, mechanical mixing and observation geometry effects?

P. Beck<sup>a,\*</sup>, J.-A. Barrat<sup>b</sup>, F. Grisolle<sup>a</sup>, E. Quirico<sup>a</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>, F. Moynier<sup>c</sup>, P. Gillet<sup>d</sup>, C. Beck<sup>e</sup>

<sup>a</sup> IOP-CNRS/OSU, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, Grenoble F-38041, France

<sup>b</sup> Université Européenne de Bretagne, Université de Brest, CNRS UMR 6538 (Domaines Océaniques), IRSEM, Place Nicolas Copernic, 29200 Plouzané Cedex, France

<sup>c</sup> Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell-Peter Center for the Space Sciences, Washington University in St. Louis, One Brookings Dr., St. Louis, MO 63130, United States

<sup>d</sup> Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Station 8, CH-1015 Lausanne, Switzerland

<sup>e</sup> Institut des Sciences de la Terre, Université de Savoie, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget de Laire cedex, France

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 26 July 2011  
Revised 14 September 2011  
Accepted 15 September 2011  
Available online 29 September 2011

Keywords:  
Meteorites  
Asteroid Vesta  
Infrared observations  
Asteroids, Composition  
Mineralogy

### ABSTRACT

The Howardite-Eucrite-Diogenite (HED) suite is a family of differentiated meteorites that provide a unique opportunity to study the differentiation of small bodies. The likely parent-body of this meteorite group, (4) Vesta is presently under study by the Dawn mission, scrutinizing its surface in the visible and NIR infrared range. Here, we discuss how well the magmatic trends observed in HED might be retrieved from NIR spectroscopy, by studying laboratory spectra of 10 HED meteorites together with spectra from the RELAB database. We show that although an evolution process did occur for most eucrites (i.e. decomposition of a primary calcic pyroxene into a high-Ca and low-Ca pyroxene), it does not affect the “bulk pyroxene” trend retrieved from the location of the pyroxene crystal field bands (Band I with a maximum of absorption around at about 1  $\mu\text{m}$  and Band II around 2  $\mu\text{m}$ ). Absolute values of the chemical composition appears however to deviate from the expected chemical composition. We show that mechanical mixture (i.e. impact gardening) will produce a linear mixing in the pyroxenes band position diagram (Band I position vs Band II position). This diagram also reveals that howardite are not pure mixtures of an average eucrite and average diogenite. Because asteroid surfaces are expected to show topography, we also study the effect of observation geometry on the NIR spectra of an eucrite and a diogenite by measuring the bi-directional reflectance spectra from 0.4 to 4.6  $\mu\text{m}$ . Results show that these meteorites tend to act as forward scatterers, leading to a decrease of integrated band area (relative to the continuum) at high phase angles. The position of the two strong crystal field bands shows only small variability with observation geometry. Retrieval of the magmatic trends from the Band I vs Band II diagram should not be affected by observation geometry effects. Finally we performed NIR reflectance measurement on olivine diogenites. The presence of olivine can be suggested by using the Band Area Ratio vs Band I diagram, but this phase might affect the retrieval of pyroxene composition from the position of Band I and Band II.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 4<sup>EME</sup> PARTIE : L'HYDRATATION DE LA SURFACE DE MARS

### 4.1 LE CYCLE DE L'EAU MARTIEN

Depuis les premières observations de canyons gigantesques par Camille Flammarion, Mars a toujours fasciné. Des larges canaux d'écoulement ont gravé la surface de cette planète et attestent que de grandes quantités d'eau liquide ont coulé dans son passé (Carr, 1987). Aujourd'hui, l'eau sur Mars a été identifiée dans quatre réservoirs principaux (Figure 35): les calottes polaires permanentes (Plaut et al, 2007; Zuber et al, 1998), de la glace dans le sous-sol à haute latitude (Mitrofanov et al, 2002; Boynton et al, 2002; Feldman et al, 2002; Smith et al., 2009), des possibles minéraux hydratés (Feldman et al, 2002), et enfin une faible quantité d'eau est présente dans l'atmosphère martienne (Jakosky et Phillips, 2001). Le montant total de l'eau présente dans ces réservoirs observables est estimée à environ 3 millions de  $\text{km}^3$ , un montant qui semble insuffisant pour expliquer les caractéristiques hydrologique nombreuses et variées de Mars, qui remontent aux époques du Noachien et de l'Hesperien. Le sort de l'eau martienne est intimement lié à l'évolution géologique de la planète, qu'elle soit aujourd'hui piégée sous la forme d'un permafrost au sein d'une cryosphère épaisse (Clifford, 1993; Clifford et al, 2001), consommée par la formation de minéraux hydratés (Carter et al., 2010), ou perdue par échappement atmosphérique (Jakosky et Phillips, 2001).

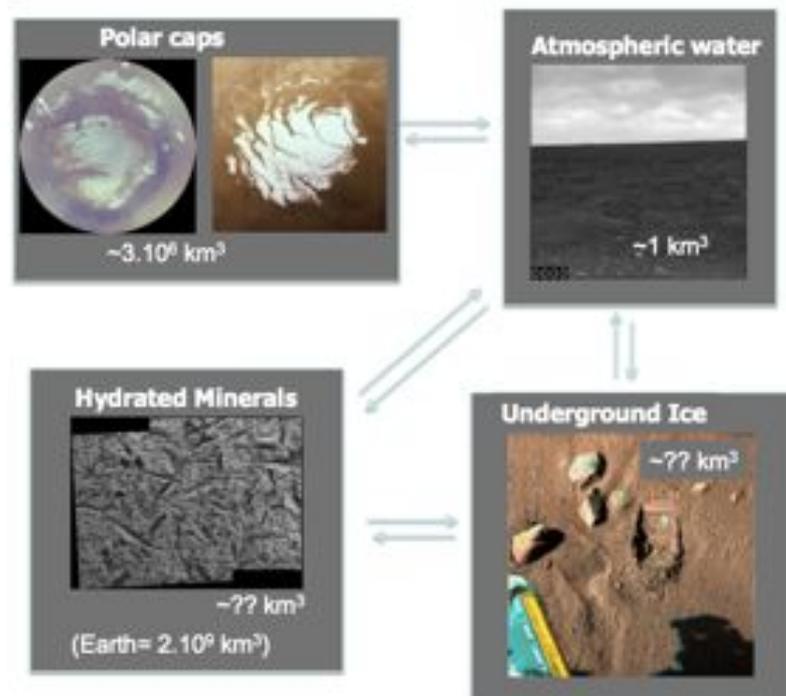


Figure 35 : Les principaux réservoirs d'eau à la surface de Mars. Source des images : NASA/Phoenix, NASA/MRO, ESA/MEX.

## 4.2 CARTOGRAPHIE DU PERGELISOL ET QUANTIFICATION DU RESERVOIR

Ces travaux ont été menés par J. Mouginot, et j'ai participé à l'analyse et à l'interprétation de ces données, issues du radar MARSIS (à bord de la sonde européenne Mars EXPRESS). MARSIS est un radar pénétrateur (GPR), travaillant à des fréquences entre 3 et 6 MHz (longueurs d'onde de l'ordre de la centaine de mètres dans le vide) et qui a permis d'étudier pour la première fois le sous-sol martien. Dans cette étude nous avons étudié l'écho de surface et cartographié son intensité. Cette intensité va être reliée à la diffusion de surface et à la nature géologique des roches (via leur constante diélectrique). Une fois l'effet de diffusion de surface corrigé, à l'aide un modèle numérique de terrain, une carte de la constante diélectrique du sous-sol est obtenue, la profondeur sondée par cette méthode étant de l'ordre de 50 m (Figure 36).

L'étude de l'hémisphère Sud de Mars montre une chute de la constante diélectrique pour des latitudes de l'ordre de 50-60° (Figure 36). Cette chute est en accord avec la présence de glace dans le sous-sol cartographiée par l'instrument GRS (Feldman et al., 2002). Nous interprétons donc cette chute par la présence de glace dans le sous-sol, laquelle présente une faible constante diélectrique ( $\epsilon=3$ ). Cette glace correspond au pergélisol, au sein duquel de la glace d'eau présente sous quelques cm de sol (Melon et al., 2004 ; Smith et al., 2009 ; Schorghofer et al., 2005). Grâce à ces travaux nous avons pu quantifier une valeur minimale pour la quantité de glace d'eau présente dans le pergélisol, que nous avons estimée à 1 million de km<sup>3</sup>, c'est à dire de l'ordre d'une calotte polaire (Mouginot et al., 2009).

Dans le cas de l'hémisphère Nord, de faibles valeurs de la constante diélectrique sont observées, qui ne correspondent pas à une limite donnée de latitude (Figure 36, Figure 37). Cependant, la zone de faible constante diélectrique correspond bien à une limite d'iso-altitude. Nous interprétons ces faibles valeurs comme la présence d'une unité géologique sédimentaire liée au remplissage d'un ancien océan polaire. En effet, le contour de notre zone de basse constante diélectrique est en bon accord avec la paléo-ligne de rivage décrite par (Clifford et al., 1993). Au travers de cette étude nous avons révélé la nature sédimentaire des plaines du Nord, et confirmé pour la première fois avec une méthode géophysique l'hypothèse sous-aquatique pour ce remplissage (Mouginot et al., 2012).

Quatrième partie: l'hydratation de la surface de Mars

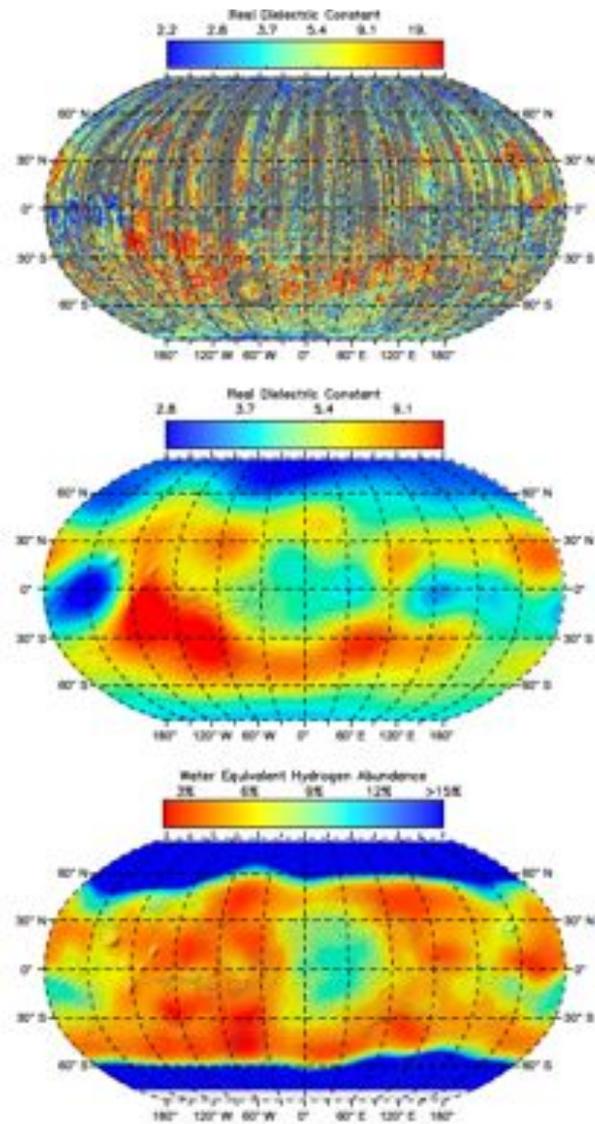


Figure 36 : Cartographie de la constante diélectrique de Mars. Haut : données brutes. Milieu : données interpolées en harmoniques sphériques. Bas : teneur en hydrogène du sous-sol d'après Feldman et al. (2004). Figure issue de Mouginot et al., 2011

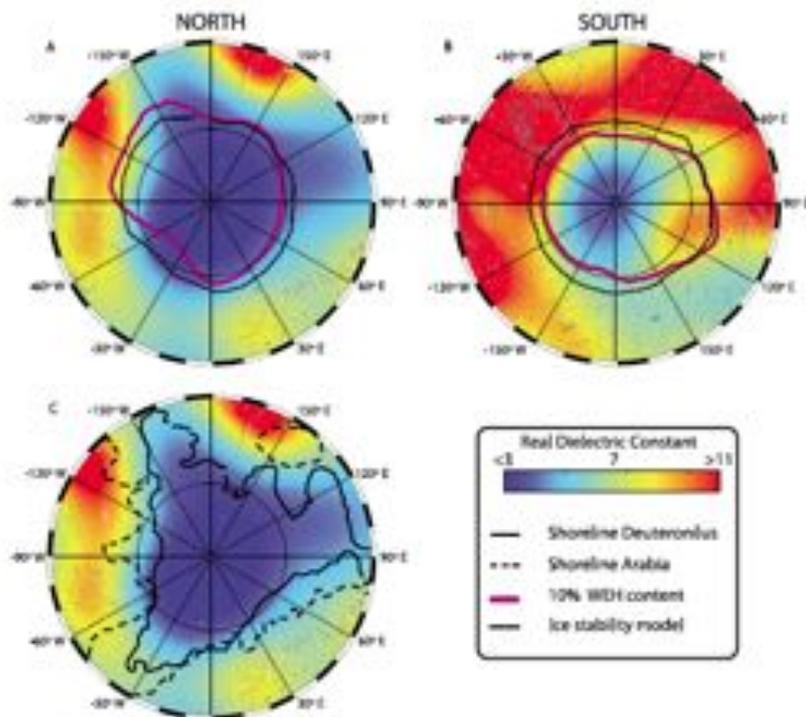


Figure 37 : Cartographie de la constante diélectrique en projection polaire pour les hémisphère nord (A) et l'hémisphère Sud (B). D'après Mougnot et al., 2012.

GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 39, L02202, doi:10.1029/2011GL050286, 2012

## Dielectric map of the Martian northern hemisphere and the nature of plain filling materials

Jérémie Mougnot,<sup>1,2</sup> Antoine Pommerol,<sup>1,3</sup> Pierre Beck,<sup>1</sup> Wlodek Kofman,<sup>1</sup> and Stephen M. Clifford<sup>4</sup>

Received 9 November 2011; revised 13 December 2011; accepted 13 December 2011; published 19 January 2012.

[1] A number of observations suggest that an extended ocean once covered a significant part of the Martian northern hemisphere. By probing the physical properties of the subsurface to unprecedented depth, the MARSIS/Mars Express provides new geophysical evidences for the former existence of a Late Hesperian ocean. The Vastitas Borealis formation, located inside a putative shoreline of the ancient ocean, has a low dielectric constant compared with that of typical volcanic materials. We show that the measured value is only consistent with low-density sedimentary deposits, massive deposits of ground-ice, or a combination of the two. In contrast, radar observations indicate a distribution of shallow ground ice in equilibrium with the atmosphere in the south polar region. We conclude that the northern plains are filled with remnants of a late Hesperian ocean, fed by water and sediments from the outflow channels about 3 Gy ago. **Citation:** Mougnot, J., A. Pommerol, P. Beck, W. Kofman, and S. M. Clifford (2012), Dielectric map of the Martian northern hemisphere and the nature of plain filling materials, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L02202, doi:10.1029/2011GL050286.

### 1. Introduction

[1] The surface geology of Mars attests that water was once flowing in abundance. The action of liquid water

demonstrated [Pirrow et al., 2007] that the elevations of these proposed shorelines closely conform to past equipotential surfaces that were later deformed by crustal movement associated with true polar wander. Additional support for the presence of a Noachian-age ocean comes from a recent study of the distribution of the Martian valley networks and the observation of iso-altitude deltaic deposits [Luo and Stepinski, 2009; Di Achille and Hynes, 2010].

[4] However, several workers [Malin and Edgett, 1999; Tansaka et al., 2001; Carr and Head, 2003] have questioned the true nature of the contacts interpreted as paleoshorelines [Parker et al., 1989; Parker et al., 1993] as their characteristics, revealed by MOC high resolution images, might also be explained by a volcanic origin. In addition, long and high ridges across the plains are interpreted as indications of the volcanic filling of lowlands during the early Hesperian [Head et al., 2002]. The total thickness of the volcanic materials could exceed a kilometer and totally hide the remnants of the hypothetical Noachian ocean. Thus, the absence of evaporites and the relatively low abundance of altered minerals found across the northern plains by orbital spectrometers may not place a strong constraint on the former presence of a Noachian ocean.

[5] If any remnant of a Noachian ocean still survives, it should be deeply buried. However, potential evidence of the



## The 3–5 MHz global reflectivity map of Mars by MARSIS/Mars Express: Implications for the current inventory of subsurface H<sub>2</sub>O

J. Mouginot<sup>a,b,\*</sup>, A. Pommerol<sup>a,c</sup>, W. Kofman<sup>a</sup>, P. Beck<sup>a</sup>, B. Schmitt<sup>a</sup>, A. Herique<sup>a</sup>, C. Grima<sup>a</sup>, A. Safaeinili<sup>d</sup>, J.J. Plaut<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Planétologie de Grenoble, OSF-Grenoble (CNRS, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>b</sup>University of California Irvine, Earth System Science, Irvine, California 92697, USA

<sup>c</sup>Physikalisches Institut, Space Research & Planetary Sciences Division, Universität Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>d</sup>Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California 91109, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 February 2010

Revised 28 June 2010

Accepted 1 July 2010

Available online 5 August 2010

#### Keywords:

Mars, Surface

Radar observations

Data reduction techniques

### ABSTRACT

We extracted the surface echo power from 2 years of MARSIS measurements. The retrieved values are calibrated to compensate for changes in the distance of the spacecraft to the surface and for the attenuation of the signal by the ionosphere. The results are used to build the first global map of surface echo power at 3–5 MHz. The surface echo power variations are primarily caused by kilometer-scale surface roughness. Then, we derive the values of dielectric constant of the shallow subsurface materials by normalizing the surface echo power map using a simulation of MARSIS signal from the MOLA topography. As a result, we obtain a map that characterizes the dielectric properties of the materials down to a few decimeters below the surface. Dielectric properties vary with latitude, with high values in mid-latitudes belts (20–40°) and lower values at both equatorial and high latitudes. From the comparison of MARSIS reflectivity map to GRS observations, we conclude that the reflectivity decrease observed poleward of 50–60° corresponds to the onset of water-ice occurrence within the regolith. Assuming homogeneous ground composition and texture at the scale of the MARSIS resolution cell, our inferred volume of ground water ice is of 10<sup>16</sup> km<sup>3</sup>, equivalent to a polar cap. Low reflectivity areas are also observed in equatorial regions. From radar studies alone, equatorial low dielectric constant values could have different interpretations but the correlation with GRS hydrogen distribution rather points toward a water-related explanation.

Published by Elsevier Inc.

## 4.3 MARS, NATURE DE LA BANDE A 3 MICRONS

La surface martienne est couverte par une couche de poussières fines responsables de sa couleur rougeâtre caractéristique. Dans le proche infrarouge, la caractéristique spectrale la plus prononcée se situe entre 3 et 4 µm, et est observée sur toute la planète. Cette bande à 3 micron a été expliquée initialement par une hydratation de la surface (Jouglet et al, 2007; Moroz, 1964; Sinton, 1967), soit par sorption de vapeur d'eau atmosphérique sur les grains minéraux ou par la présence de minéraux contenant nominalement H<sub>2</sub>O. Nous avons montré que cette interprétation est en contradiction avec les caractérisations *in-situ* du sol martien et nos simulations en laboratoire sur des matériaux analogues. En effet en utilisant l'expérience SERAC développée par Antoine Pommerol pendant sa thèse nous avons pour la première fois déterminé la signature spectrale de l'eau absorbée en reflectance. Nous avons montré que, comme pour toute signature d'eau moléculaire, une bande à 1.9 µm est toujours présente,

associée à la signature à 3 microns, avec une intensité suffisamment forte pour être détectée par les instruments IR sondant la surface de Mars (Figure 38).

Au travers de résultats expérimentaux, nous avons réinterprétés les spectres de la surface martienne par la présence d'au moins une phase hydroxylée (à -OH seulement), une interprétation qui est pleinement appuyée par les résultats du Lander Phoenix (Smith et al., 2009). Des nanophases d'oxydes ou d' (oxy) hydroxydes de fer (FeO (OH)) sont les meilleurs candidats, car ils ont été identifiés dans les sols martiens par les rovers MER et car les observations spectroscopiques suggèrent la présence d'une phase porteuse de Fe<sup>3+</sup> sur toute la surface (Chevrier et Mathé, 2007 ; Morris et al, 2006).

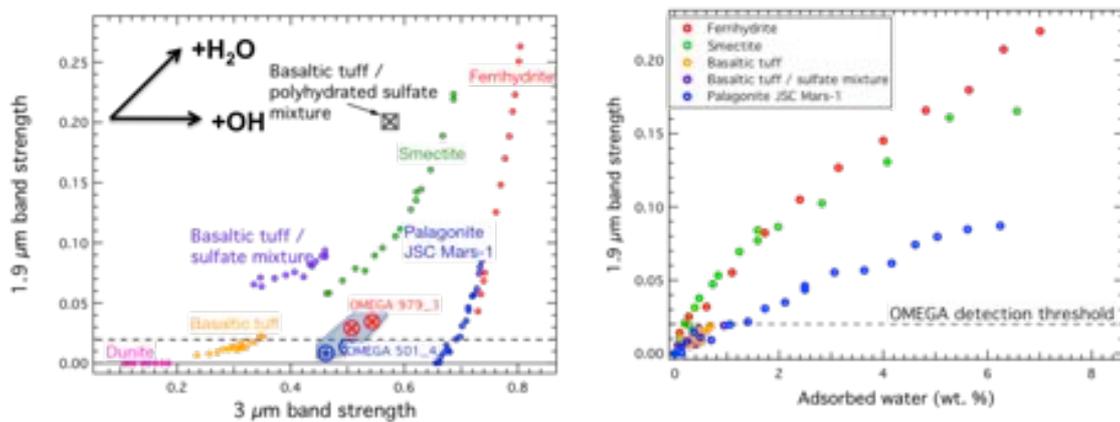


Figure 38 : Evolution des bandes à 1.9 et 3 microns lors d'expérience d'adsorption sur des analogues (gauche) et de la quantité d'eau adsorbée (gauche). Les points OMEGA 979\_3 et 501\_4 correspondent à la surface de Mars (Poulet et al., 2010).



## Water sorption on martian regolith analogs: Thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy

Antoine Pommerol<sup>a</sup>, Bernard Schmitt, Pierre Beck, Olivier Brissaud

<sup>a</sup>Laboratoire de Planétologie de Grenoble, Université J. Fourier, CNRS/OSU, B01, D de Physique, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 8 October 2008  
Revised 6 June 2009  
Accepted 16 June 2009  
Available online 24 June 2009

**Keywords:**  
Mars, surface  
Spectroscopy  
Mineralogy  
Experimental techniques

### ABSTRACT

The near-infrared reflectance spectra of the martian surface present strong absorption features attributed to hydration water present in the regolith. In order to characterize the relationships between this water and atmospheric vapor and decipher the physical state of water molecules in martian regolith analogs, we designed and built an experimental setup to measure near-IR reflectance spectra under martian atmospheric conditions. Six samples were studied that cover part of the diversity of Mars surface mineralogy: a hydrated ferric oxide (ferrihydrite), two igneous samples (volcanic tuff, and dunite sand), and three potential water rich soil materials (Mg-sulfate, smectite powder and a palagonitic soil, the JSC Mars-1 regolith simulant). Sorption and desorption isotherms were measured at 243 K for water vapor pressure varying from  $10^{-5}$  to  $\sim 0.3$  mbar (relative humidity:  $10^{-4}$  to 75%). These measurements reveal a large diversity of behavior among the sample suite in terms of absolute amount of water adsorbed, shape of the isotherm and hysteresis between the adsorption and desorption branches. Simultaneous in situ spectroscopic observations permit a detailed analysis of the spectral signature of adsorbed water and also point to clear differences between the samples. Ferric (oxy)hydroxides like ferrihydrite or other phases present in palagonitic soils are very strong water adsorbent and may play an important role in the current martian water cycle by allowing large exchange of water between dust-covered regions and atmosphere at diurnal and seasonal scales.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 4.4 MARS, CYCLE DE L'EAU ACTUEL ET ECHANGES REGOLITHE-ATMOSPHERE

L'atmosphère de Mars est très sèche par comparaison à l'atmosphère Terrestre. La quantité d'eau dans l'atmosphère est estimée à une vingtaine de microns précipitables (si on condense toute la colonne d'eau, on obtient une épaisseur de 20 microns). Pour comprendre le cycle diurne martien, et le cycle de l'eau martien en général, l'effet de l'absorption de l'eau sur le sol est possiblement du premier ordre du fait de cette faible quantité d'eau atmosphérique (Flasar, 1976 ; Zent et al., 1993 ; Bottger et al., 2005 ; Schorghofer et al., 2005). En collaboration avec Antoine Pommerol, nous avons mesuré les isothermes d'absorption pour des analogues du sol Martien (Pommerol et al., 2009). Pour comprendre la dynamique diurne de l'eau entre le sol et l'atmosphère, il est donc nécessaire de caractériser les cinétiques d'adsorption. C'est ce que nous avons fait, en condition de pression et de température Martienne (Beck et al., 2011). Nous avons pu montrer que même à basse température, les vitesses d'échange sont rapides par rapport à l'échelle de temps de la journée. Inversement, les échanges sont lents par rapport aux vitesses de diffusion de la molécule d'eau dans un régolithe. L'adsorption n'est donc pas instantanée, et nous avons calculé la « profondeur de peau » pour l'adsorption diurne (Figure 39). Ces calculs ont montrés que quand la cinétique est prise en compte la profondeur de peau est beaucoup plus grande qu'un modèle à cinétique instantanée. Ces travaux ont donc montré qu'une grande profondeur de peau (de l'ordre de plusieurs dizaines de centimètres) va être impliquée, et donc la quantité d'eau échangeable au

cours la journée va pouvoir être importante (Figure 40). Ces travaux suggèrent donc une importante « respiration » du régolithe.

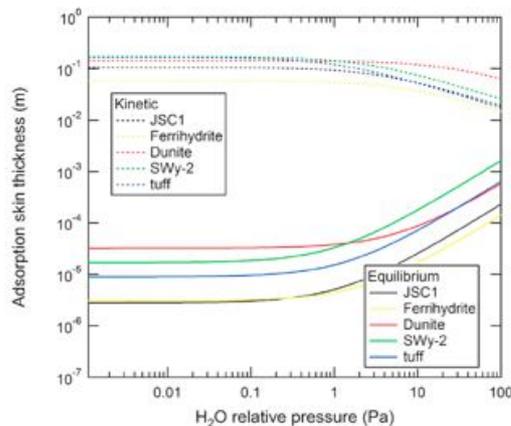


Figure 39 : Evolution de la profondeur de peau pour un cycle diurne d'adsorption, en fonction de la pression partielle en eau et pour différents analogues.

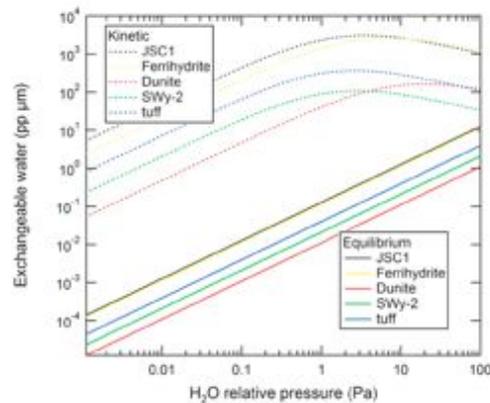


Figure 40 : Quantité d'eau pouvant participer au cycle diurne d'adsorption, en fonction de la pression partielle en eau et pour différents analogues.

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 115, XXXXXX, doi:10.1029/2009JE003539, 2010

## 1 Kinetics of water adsorption on minerals and the breathing of the Martian regolith

3 P. Beck,<sup>1</sup> A. Pommereh,<sup>1</sup> B. Schmitt,<sup>1</sup> and O. Brissaud<sup>1</sup>

4 Received 6 November 2009; revised 5 July 2010; accepted 22 July 2009; published XX Month 2010.

5 [i] Several observations of the total amount of water vapor in Mars atmosphere display  
6 diurnal variations. A possible explanation is an atmosphere/surface coupling that occurs  
7 through H<sub>2</sub>O exchange with the regolith, where adsorbed water molecules have been  
8 proposed as a consequent water reservoir. In order to test this hypothesis, experimental  
9 laboratory measurements of adsorption isotherms are needed together with adsorption  
10 kinetics measurements. Following our previous measurements of the adsorption isotherms  
11 of a series of Mars surface analog materials, we report here on kinetics measurements on the  
12 same samples at a temperature of 243 K (volcanic tuff, dunite, ferrihydrite, smectite, JSC-  
13 Mars1). We observed that even for thin samples (1 mm), diffusion through the sample  
14 might influence the adsorption process and significant caution is required to infer kinetics  
15 parameters of strongly adsorbing samples. The kinetics parameters  $k_d$  and  $dK/dP$  were  
16 extracted following the Langmuir theory. Results show that adsorption is fast but not  
17 instantaneous with regard to the diurnal time scale ( $k_d = 10^{-2}$ – $10^{-3}$  s<sup>-1</sup>,  $dK/dP = 10^{-3}$ – $10^{-4}$   
18 Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Large variations are found between the different samples, which suggest a  
19 possible geological control on the amount of exchangeable water between the regolith and  
20 the atmosphere. We estimate the impact of a noninstantaneous kinetics on the diurnal  
21 water vapor cycle by calculating the maximum amount of exchangeable water. We found  
22 that a significant amount of H<sub>2</sub>O can be trapped within the regolith, even in weakly  
23 adsorbing analog materials. The similarity in adsorption properties between the JSC-  
24 Mars1 and ferrihydrite samples suggests that the adsorption properties of the latter are  
25 controlled by the presence of iron oxyhydroxide. These materials have strong adsorption  
26 capacities, and their presence on the Martian surface might explain the observed spatial  
27 correlation between the average surface humidity and the abundance of surface dust.

28 Citation: Beck, P., A. Pommereh, B. Schmitt, and O. Brissaud (2010), Kinetics of water adsorption on minerals and the  
29 breathing of the Martian regolith, *J. Geophys. Res.*, 115, XXXXXX, doi:10.1029/2009JE003539.

#### 4.5 MARS, STABILITE ET DETECTABILITE DE L'EAU LIQUIDE



Figure 41 : Exemple de dépôts de type RSL (recurrent slope lineae) observé sur Mars. Ces dépôts sombres sont interprétés par des écoulement de saumures (McEwen et al., 2011).

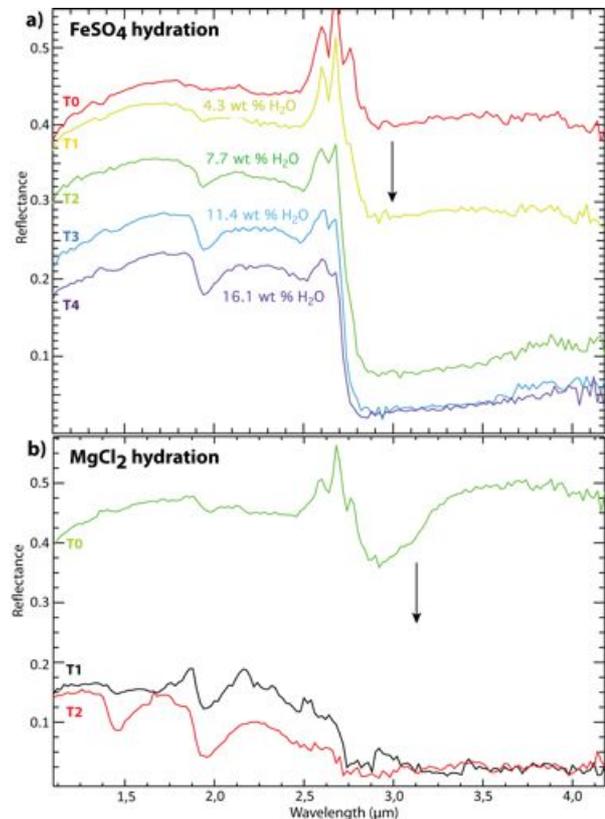


Figure 42 : Expériences de déliquescence d'un mélange basalte et  $MgCl_2$  (90/10 wt %) et basalte  $Fe_2(SO_4)_3$  (90/10 wt %). On remarquera qu'un assombrissement très prononcé est obtenu pour des contenus en eau faibles ( $T=5^\circ C$ ).

Si l'on sait aujourd'hui que de l'eau liquide a coulé dans le passé géologique de Mars, la possible présence d'eau liquide aujourd'hui reste une question ouverte. En août 2011, suite à des observations avec la caméra à très haute résolution HiRISE, [McEwen et al. \(2011\)](#) ont rapporté la découverte d'écoulements longilignes se produisant dans les régions « tropicales » de Mars. Si l'aspect fluide de l'écoulement est difficilement discutable, la nature du fluide impliqué est elle débattue.

Les minéraux de la famille des chlorures et des sulfates sont abondants à la surface de Mars ([Clark, 1978](#) ; [Gendrin et al., 2005](#)) et présentent la particularité d'abaisser le point de fusion de l'eau lorsque présents en concentration significative (ex :  $MgSO_4$ ,  $T_{\text{fusion}}=202\text{ K}$ ) ([Gough et al., 2012](#); [Altheide et al., 2009](#)). Pour cette raison, la présence d'écoulement « salés » a été proposée par [McEwen et al. \(2011\)](#).

Pour comprendre ces écoulements, et plus généralement pour aider à la recherche d'eau liquide sur Mars, j'ai réalisé des mesures dans le NIR de spectres de saumures. J'étudie des cycles d'hydratation / déshydratation d'analogues de sol martien, en atmosphère contrôlée via

l'expérience SERAC. Ces études ont montrées qu'un assombrissement d'une intensité similaire à celui observé sur Mars (McEwen et al., 2011) peut être obtenu avec une très faible quantité d'eau liquide. De plus, même pour un fort assombrissement (chute de 50% de l'albédo) les bandes caractéristiques de l'eau à 1.5 et 1.9  $\mu\text{m}$  sont faibles. Nous concluons donc de cette étude que de l'eau liquide peut expliquer les observations de McEwen et al. (2011), et que cette eau liquide est difficile à détecter, et peut être aisément confondue avec de l'hydratation minérale ou de l'eau atmosphérique adsorbée.

## 5<sup>EME</sup> PARTIE : PERSPECTIVES

### 5.1 MARS, DES DONNEES POUR 10 ANS

La planète Mars a été au cœur de l'exploration du système solaire lors des 3 dernières décennies. Aujourd'hui la quantité de données accumulées est phénoménale et les questions amenées par ces observations sont nombreuses. Les travaux que j'ai mené et auxquels j'ai participé ont soulevé différents points que j'aurais je l'espère la chance de pouvoir développer.

Pour commencer, la réinterprétation de la nature de la bande à 3 microns sur Mars, suscite la question de la structure minérale responsable de cette bande, et va être intimement liée au mécanismes d'altération actifs aujourd'hui à la surface de Mars. Nous avons proposé que cette phase soit un hydroxyde de fer. La raison majeure est que les deux caractéristiques ubiquistes de la surface de Mars sont la présence d'une couleur rouge et l'observation d'une bande à 3 microns. Pour interpréter plus finement la nature de cette bande, il sera nécessaire de reproduire sa forme et son intensité. Au premier ordre aucune phase minérale dont nous ayons le spectre IR ne peut expliquer parfaitement cette bande. Il semble qu'une étude approfondie soit nécessaire pour comprendre la géométrie de la bande des hydroxydes de fer, en particulier le lien avec leur cristallinité. Il sera aussi important d'essayer de reproduire la forme de la bande à partir de mélange de phase et d'expérience d'altération aqueuse de roches magmatiques en laboratoire. En effet les effets liées à la textures sont forts en spectroscopie en reflectance (effet « coating » par exemple) et la fabrication d'analogues synthétiques semble une approche prometteuse. Des mesures de spectres en reflectance sur des roches altérées en autoclave sont envisagées en collaboration avec le Laboratoire de géologie de Lyon.

Les travaux que j'ai réalisés sur la stabilité et la signature spectrale des saumures ont fait évoluer mon opinion sur la possible présence d'eau liquide aujourd'hui sur Mars. Ainsi, en complément des mesures en reflectance d'hydratation d'analogue, à  $T=0^{\circ}\text{C}$ , j'ai confirmé des données préexistantes sur l'eutectique de certains sels.  $\text{MgCl}_2$  va déliquescer (passer de l'état solide à liquide par adsorption d'eau atmosphérique) à 240 K, et  $\text{Fe}_3\text{SO}_4$  à 202 K. Ces sels, qui peuvent donc former des liquides à très basses températures, ont été proposé comme composants du régolithe Martien, et identifiés au moins localement (Clark, 1978 ; Gendrin et al., 2005). La formation transitoire de liquides par déliquescence semble donc attendue, et comme nous l'avons déterminée, ces saumures ont des signatures spectrales faibles, et difficilement distinguable de celle de l'eau adsorbée ou structurale. Mon point de vue est que la formation de saumure et un processus presque commun sur Mars. Pour avoir une détection franche, je m'oriente vers des méthodes spectro-photométriques car une des particularités des liquides est la formation de films sub-horizontaux, qui vont introduire une forte anisotropie de diffusion

(réflexion) de la lumière. Je compte développer ces méthodes sur le cours terme (4 ans) en collaboration avec l'université de Berne.

Comme nous avons pu le montrer à l'aide de l'instrument MARSIS (MEX/ESA) l'hémisphère Nord de Mars semble couvert d'un dépôt sédimentaire à faible constante diélectrique. Cette cartographie a été basée sur l'intensité de l'écho de surface MARSIS, et la majeure partie du signal issu du sous-sol martien a été ignoré. Ce signal profond est en fait un mélange entre du signal issu d'une diffusion par la surface (surface clutter) de l'onde radar et d'une diffusion par le sous-sol. Ces données ont un potentiel scientifique très fort des lors que la perturbation liée à la diffusion surfacique peut être éliminée. Un tel travail, bien que coûteux numériquement peut être réalisé car une modélisation précise de l'interaction de l'onde radar avec la surface est disponible (Nouvel, 2002, Mouginot et al., 2010-2012), et la topographie de Mars est bien connue pour les longueurs d'onde d'intérêt. Il permettra potentiellement de caractériser et de cartographier la structure du régolithe martien (taille des diffuseurs, profondeur du régolithe, composition ?). Une comparaison pourrait être effectuée avec le régolithe lunaire via les données issues du radar sondeur LRS (Ono et al., 2009), combinée aux données de l'altimètre LOLA (Head et al., 2010).

## **5.2 RECONSTRUIRE L'ETAT D'HYDRATATION DE LA CEINTURE D'ASTEROIDES**

Au cours des 5 dernières années, je me suis intéressé à l'hydratation des chondrites carbonées, et depuis 2 ans, aux liens possibles avec les astéroïdes sombres. Ces travaux ont ouvert un certain nombre de perspectives qui sont décrites ci-dessous.

Les travaux préliminaires que j'ai menés sur la thermogravimétrie des météorites ont montrés l'adéquation de la méthode pour quantifier et caractériser les phases hydratées. Un travail de quantification systématique va être entrepris et des demandes de météorites ont été faites (et acceptées) dans cette perspectives. L'objectif est d'obtenir des valeurs relativement précises de la quantité d'eau et de CO<sub>2</sub> présents dans ces météorites qui ensuite vont être utilisées dans des modèles quantitatifs d'accrétion des volatiles planétaires. Dans un modèle de transfert radial, les météores vont chauffer, se déshydrater et perdre une partie de leurs volatiles comme le ferait une comète. La stabilité en température, et les cinétiques de déshydratation de chondrites carbonées seront donc importantes à mesurer.

Si de nombreux astéroïdes présentent des signatures d'hydratation, un challenge réside dans la quantification du volume d'eau contenu. Pour répondre à ce challenge, je compte combiner les mesures de TGA sur le chondrites carbonées, à des mesures en réflectance sur la même poudre de météorites. Des critères quantitatifs pourront être développés permettant ainsi de construire un « hygromètre », dans l'optique de quantifier l'intensité de l'altération aqueuse à la surface des petits corps du système solaire.

Mes travaux ont aussi montrés que les chondrites carbonées ont des capacités à adsorber l'eau extrêmement fortes (10 % en masse pour Orgueil). Si l'on place une couche de quelques cm d'un tel matériau sur une couche de glace, celui-ci va freiner très fortement la sublimation de la glace, et un cycle de l'eau diurne peut être attendu. Je compte donc caractériser les propriétés d'adsorption des chondrites carbonées dans cette perspective et les introduire dans un modèle couplé surface/ « atmosphère » d'astéroïde. Une partie de ces travaux sont en cours de réalisation par un de mes deux doctorants (Alexandre Garenne).

Le succès des missions Stardust et Hayabusa a marqué l'avènement de l'ère du retour d'échantillon. La JAXA s'oriente vers une suite à la mission Hayabusa (Hayabusa-2) et la mission OSIRIS-REX a de son côté été sélectionnée par la NASA. L'ESA a elle aussi une mission en cours d'étude qui est la mission MARCO POLO. Je suis directement impliqué dans cette mission, car je suis co-I de l'instrument MARIS, spectromètre dans l'infrarouge. Cet instrument aidera à choisir un site d'échantillonnage optimal, et réalisera une cartographie de l'astéroïde dans le NIR. Si c'est mon expertise dans la spectroscopie IR des météorites qui m'a amené à participer dans MARCO POLO, j'espère être impliqué dans l'analyse des échantillons. Si des missions avec retour d'échantillons sont prévus par la NASA et la JAXA, la cible de la mission MARCO-POLO (1996FG3) est la plus intéressante d'un point de vue astrobiologique car cet astéroïde présente une bande à 3  $\mu\text{m}$  intense et témoigne donc de l'ancienne présence d'eau liquide.

Ma thèse, qui a démarrée en 2003, portait sur la minéralogie des météorites martiennes. L'objectif était aussi de me former aux roches martiennes, dans les perspectives d'un retour d'échantillons martiens planifié alors pour 2011 sous la forme d'une mission jointe CNES/NASA. Aujourd'hui, le programme de retour d'échantillon est « mené » par la NASA, mais ne pourra probablement se faire que conjointement avec l'ESA. Après une parenthèse de 2 ans portée sur la géophysique à haute pression (mes études postdoctorales), je suis revenu à des thématiques extra-terrestre, et continue à développer des thèmes qui je l'espère me permettront de jouer un rôle dans l'analyse d'échantillon martien prélevé directement sur la planète rouge ou de fragments d'astéroïdes collectés in situ. Pour cela, je me suis spécialisé dans la spectroscopie NIR qui est une des bases de la géologie extra-terrestre. J'ai acquis et je vais acquérir des compétences sur la détection d'organiques via la mission ROSETTA, qui seront bien sur un objectif phare du retour d'échantillon martien. Mon objectif à long terme, et d'aider à ce que Grenoble ait une visibilité internationale sur l'analyse de échantillons extra-terrestre et soit donc un lieu incontournable pour l'analyse de ces matériaux. Si cette visibilité est déjà présente, il est impératif pour la renforcer de développer des méthodes d'analyse par microscopie X, car ce sont les seules qui peuvent permettre une analyse d'échantillons en quarantaine (j'ai d'ailleurs participé au développement d'un mini laboratoire P4 pour analyse d'échantillon à risque biologique sous source synchrotron). Je compte resserrer les liens entre ma recherche et les sources de lumières au travers de mesures IR sous source synchrotron (ID21/ESRF, PUMA/SOLEIL), mais aussi avec le développement de techniques de spectro-imagerie à ultrahaute résolution spatiales (ptychographie par exemple).

### 5.3 SPECTROSCOPIE DE POUSSIÈRES MÉTÉORITIQUES ET LE CONTINUUM ASTÉROÏDE-COMÈTE

Si l'on a vu que la construction d'un lien entre météorites hydratées et astéroïdes sombres peut s'avérer complexe, une avancée majeure est attendue avec la mission ROSETTA (ESA)(Coradini et al. 1998). Cette mission va se mettre en orbite en 2014 autour de la comète 67 P/Churyumov- Gerasimenko, pour une période d'étude nominale de deux ans. Cette mission sera au cœur de l'activité de l'équipe PLANETO de l'IPAG qui participe sur 2 instruments. Tout d'abord l'instrument CONSERT dont le PI est à l'IPAG (W. Kofman), et l'instrument VIRTIS auquel je suis associé en tant que team member. Cette mission sera au cœur de mes activités scientifiques des 5 prochaines années. Après 2014, au travers de l'analyse et de l'interprétation de données, mais aussi d'ici 2014 en réalisant un certain nombre de mesures préparatoires. En particulier, deux problématiques vont m'intéresser. La première sera d'arriver à interpréter des signatures de mélanges minéraux/glaces, en présence de minéraux hydratés. En effet, glace et minéraux hydratés vont présenter des signatures spectrales dans les mêmes gammes de longueur d'onde. Ces travaux en amont permettront de comprendre les spectres de tels mélanges et d'aider à la possible détection de phyllosilicates au sein d'un matériau cométaire. La seconde sera d'étudier les signatures de matériaux organiques en réflectance. En effet, ces matériaux très absorbants, souvent interstitiels au sein d'une météorite, sont une des cibles principales de la mission ROSETTA. Cependant, les études de leur signature spectrale dans le NIR sont extrêmement rares. Je compte donc m'intéresser à ces signatures et essayer de comprendre quelle est l'origine de la noirceur des noyaux cométaires dans tout l'infrarouge proche.

En mesurant des spectres en transmission de fragments de matrice de chondrite carbonées j'ai pu mettre en évidence la nature « amorphe » de la bande à 10- $\mu\text{m}$  des CI-CM. Si les silicates ne sont pas sensu-stricto amorphe, la bande à 10- $\mu\text{m}$  ne montre pas de structure très prononcée et soulève donc la question de l'identification des silicates amorphes dans les poussières cométaires et les disques d'accrétion. Jusqu'à présent l'approche utilisée par les observateurs est de modéliser les spectres observés par des mélanges d'endmember silicatés. Parce que l'étude des matériaux du système solaire nous montre une très grande diversité minérale, j'ai débuté et je compte continuer à développer une approche alternative. J'ai commencé à mesurer de façon systématique les spectres en transmission de 1 à 25  $\mu\text{m}$  de poussières fines de chondrites carbonées. Ces spectres réalisés sur des aliquotes de météorites dilués (dans un sel neutre dans l'IR) peuvent être comparés directement aux observations de poussières cométaires en émission mais aussi aux mesures réalisées sur les disques de débris et les disques d'accrétions.

#### **5.4 VERS LES MONDES DE GLACE (EN LABORATOIRE, A PLUS LONG TERME)**

Dans le contexte spatial actuel, je compte focaliser mes activités futures sur la spectroscopie des surfaces planétaires, avec une évolution vers les mondes froids. En 2015, la mission New Horizon va survoler pour la première fois Pluton, et l'équipe PLANETO de l'IPAG est le premier laboratoire européen à avoir été invité à participer à cette aventure. Pour comprendre les signatures de surface de Pluton dans le NIR, un appareillage permettant de mesurer les spectres en réflectance à très basses températures est nécessaire (50 K). Un tel système est en cours de développement (thèse de Florence Grisolle que je co-encadre à 50 %), permettant de reproduire en laboratoire les signatures spectrales de glaces moléculaires (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ...).

La mission phare de l'ESA pour les deux prochaines décennies, JUICE, est destinée à comprendre le système de Jupiter et en particulier ses satellites glacés Europe, Ganymède et Callisto. Ces Lunes glacées sont d'un intérêt astrobiologique majeur car un océan d'eau liquide est très probablement hébergé dans les intérieurs d'Europe et Ganymède. De l'eau liquide est même possiblement présente à quelques km de la surface dans le cas d'Europe (Schmidt et al., 2012). Si cette mission devrait fournir ses premiers résultats dans 20 ans, il est dès à présent nécessaire d'anticiper les besoins expérimentaux nécessaires à sa préparation et à son bon déroulement. Je suis impliqué dans deux instruments proposés pour cette mission, le radar RIME et le spectromètre infrarouge. Le radar RIME permettra de sonder les premiers km de la croûte de ces satellites, et de rechercher la possible présence de lentilles d'eau liquide superficielles. Il permettra aussi de mieux caractériser la tectonique de ces objets très actifs géologiquement.

Le spectromètre infrarouge permettra lui de cartographier et d'identifier la nature des impuretés présentes dans l'écorce des satellites (sels, poussières météoritiques). Cet instrument est central à l'identification du potentiel astrobiologique de ces satellites, car une source de « sels minéraux » est indispensable au développement de formes de vie telles qu'observées sur Terre. Les températures de surface d'Europe, Ganymède et Callisto sont respectivement d'environ 100 K, 110 K et 130 K. Pour avoir des analogues de ces surfaces, des mesures à basse température en réflectance sont une nouvelle fois nécessaires. Le système qui est en cours de développement permet de réaliser des mesures en réflectance à basse température mais pour une seule géométrie d'observation. Mon objectif sur 10 ans est d'obtenir les financements permettant de construire un héritier de cet instrument permettant de mesurer la spectrophotométrie de glaces et de mélanges glaces-minéraux à très basse température. Cet instrument permettra je l'espère à Grenoble de jouer un rôle central dans l'exploration des mondes froids de notre système solaire.

## REFERENCES

- Altheide, T., Chevrier, V., Nicholson, C., Denson, J., 2009. Experimental investigation of the stability and evaporation of sulfate and chloride brines on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*. 282, 69-78.
- Beck, P., Barrat, J. A., Grisolle, F., Quirico, E., Schmitt, B., Moynier, F., Gillet, P., Beck, C., 2011. NIR spectral trends of HED meteorites: Can we discriminate between the magmatic evolution, mechanical mixing and observation geometry effects? *Icarus*. 216, 560-571.
- Beck, P., Barrat, J. A., Quirico, E., Grisolle, F., Schmitt, B., Moynier, F., Gillet, P., Beck, C., Bi-Directional Reflectance Spectra of HED Meteorites: Crystal Field Bands, the 3 Micron Region and the Signature of Vesta's Mantle. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 2011.
- Beck, P., Ferroir, T., Gillet, P., 2007. Shock-induced compaction, melting, and entrapment of atmospheric gases in Martian meteorites. *Geophysical Research Letters*. 34.
- Beck, P., Goncharov, A. F., Montoya, J. A., Struzhkin, V. V., Militzer, B., Hemley, R. J., Mao, H. K., 2009. Response to "Comment on 'Measurement of thermal diffusivity at high-pressure using a transient heating technique'" [*Appl. Phys. Lett.* 95, 096101 (2009)]. *Applied Physics Letters*. 95.
- Beck, P., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Militzer, B., Mao, H. K., Hemley, R. J., 2007. Measurement of thermal diffusivity at high pressure using a transient heating technique. *Applied Physics Letters*. 91.
- Beck, P., Pommerol, A., Schmitt, B., Brissaud, O., 2010. Kinetics of water adsorption on minerals and the breathing of the Martian regolith. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 115.
- Beck, P., Pommerol, A., Thomas, N., Schmitt, B., Moynier, F., 2012. Photometry of meteorites. *Icarus*. in press.
- Beck, P., et al., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 4881-4892.
- Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Schmitt, B., 2011. Goethite as an alternative origin of the 3.1  $\mu$ m band on dark asteroids. *Astronomy & Astrophysics*. 526.
- Berry, A. J., O'Neill, H. S., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J., Foran, G. J., 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*. 88, 967-977.
- Birlan, M., Barucci, M. A., Vernazza, P., Fulchignoni, M., Binzel, R. P., Bus, S. J., Belskaya, I., Fornasier, S., 2004. Near-IR spectroscopy of asteroids 21 Lutetia, 89 Julia, 140 Siwa, 2181 Fogelin and 5480 (1989YK8), potential targets for the Rosetta mission; remote observations campaign on IRTF. *New Astronomy*. 9, 343-351.
- Bishop, J., Madejova, J., Komadel, P., Froschl, H., 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals*. 37, 607-616.
- Bishop, J., Murad, E., Dyar, M. D., 2002. The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. *Clay Minerals*. 37, 617-628.
- Bottger, H. M., Lewis, S. R., Read, P. L., Forget, F., 2005. The effects of the martian regolith on GCM water cycle simulations. *Icarus*. 177, 174-189.
- Boutareaud, S., Boullier, A. M., Andreani, M., Calugaru, D. G., Beck, P., Song, S. R., Shimamoto,

- T., Clay clast aggregates in gouges: New textural evidence for seismic faulting. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*. 115.
- Boynton, W. V., et al., 2002. Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: Evidence for subsurface ice deposits. *Science*. 297, 81-85.
- Brearley, A. J., The action of water. In: R. P. Bonzel, et al., Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. The University of Arizona Science series, Tucson, 2006, pp. 587-623.
- Brissaud, O., Schmitt, B., Bonnefoy, N., Doute, S., Rabou, P., Grundy, W., Fily, M., 2004. Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and tests. *Applied Optics*. 43, 1926-1937.
- Browning, L. B., McSween, H. Y., Zolensky, M. E., 1996. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 60, 2621-2633.
- Bunch, T. E., 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.
- Burgess, R., Wright, I. P., Pillinger, C. T., 1991. Determination of sulfur-bearing components in C1 and C2 carbonaceous chondrites by stepped combustion. *Meteoritics*. 26, 55-64.
- Calvin, W. M., King, T. V. V., 1997. Spectral characteristics of iron-bearing phyllosilicates: Comparison to Orgueil (C11), Murchison and Murray (CM2). *Meteoritics and Planetary Science letters*. 32, 693-701.
- Campins, H., Hargrove, K., Pinilla-Alonso, N., Howell, E. S., Kelley, M. S., Licandro, J., Mothé-Diniz, T., Fernández, Y., Ziffer, J., Water ice and organics on the surface of the asteroid 24 Themis. *Nature*. 464, 1320-1321.
- Capaccioni, F., Cerroni, P., Barucci, M. A., Fulchignoni, M., 1990. Phase curves of meteorites and terrestrial rocks - Laboratory measurements and applications to asteroids. *Icarus*. 83, 325-348.
- Carr, M. H., 1987. Water on Mars. *Nature*. 326, 30-35.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J. P., Murchie, S., Detection of Hydrated Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science*. 328, 1682-1686.
- Castro, J. M., Beck, P., Tuffen, H., Nichols, A. R. L., Dingwell, D. B., Martin, M. C., 2008. Timescales of spherulite crystallization in obsidian inferred from water concentration profiles. *American Mineralogist*. 93, 1816-1822.
- Ceamanos, X., Douté, S., Fernando, J., Pinet, P., Daydou, Y., Schmidt, F., Retrieval and validation of photometric properties of Mars surface from multi-angle CRISM/MRO imagery. EPSC-DPS Joint Meeting 2011, held 2-7 October 2011 in Nantes, France. <A href="http://meetings.copernicus.org/epsc-dps2011">http://meetings.copernicus.org/epsc-dps2011</A>, p.1252.
- Chevrier, V., Mathé, P. E., 2007. Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review. *Planetary and Space Science*. 55, 289-314.
- Clark, B., 1978. Implications of abundant hygroscopic minerals in the Martian regolith. *Icarus*. 34, 645-665.
- Clark, B. E., Helfenstein, P., Bell, J. F., Peterson, C., Veverka, J., Izenberg, N. I., Domingue, D., Wellnitz, D., McFadden, L., 2002. NEAR infrared spectrometer photometry of asteroid 433 Eros. *Icarus*. 155, 189-204.
- Clifford, S. M., 1993. A model for the hydrologic and climatic behavior of water on mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 98, 10973-11016.
- Clifford, S. M., Parker, T. J., 2001. The evolution of the Martian hydrosphere: Implications for the fate of a primordial ocean and the current state of the northern plains. *Icarus*. 154, 40-79.
- Coradini, A., et al., 1998. VIRTIS: an imaging spectrometer for the ROSETTA mission. *Planetary and Space Science*. 46, 1291-1304.
- Cottrell, E., Kelley, K. A., 2011. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*. 305, 270-282.

- de Andrade, V., Susini, J., Salomoni, M., Beraldin, O., Heymes, T., Lewin, E., 2009. Redox and speciation mapping of rock thin sections using high spatial resolution full-field imaging technique. EGU General Assembly 2009, held 19-24 April, 2009 in Vienna, Austria <A href="http://meetings.copernicus.org/egu2009">http://meetings.copernicus.org/egu2009</A>, p.10281. 11, 10281.
- Dorschner, J., Friedemann, C., Gvortler, J., Henning, T., Fusco, C., Longo, G., Optical Properties of Glassy Bronzite and the Interstellar Silicate Bands. Experiments on Cosmic Dust Analogues, 1988.
- Feldman, W. C., et al., 2002. Global distribution of neutrons from Mars: Results from Mars Odyssey. *Science*. 297, 75-78.
- Ferroir, T., Beck, P., Van de Moortele, B., Bohn, M., Reynard, B., Simionovici, A., El Goresy, A., Gillet, P., 2008. Akimotoite in the Tenham meteorite: Crystal chemistry and high-pressure transformation mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters*. 275, 26-31.
- Flasar, F. M., Goody, R. M., 1976. Diurnal behaviour of water on mars. *Planetary and Space Science*. 24, 161-181.
- Frost, R. L., Klopogge, J. T., 1999. Infrared emission spectroscopic study of brucite. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 55, 2195-2205.
- Gaffey, M. J., 1997. Surface Lithologic Heterogeneity of Asteroid 4 Vesta. *Icarus*. 127, 130-157.
- Gaffey, M. J., Mineralogy of asteroids. In: B. W.F., et al., Eds.), *Asteroids III*. University of Arizona Press, Tucson, 2002.
- Gendrin, A., et al., 2005. Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*. 307, 1587-1591.
- Goncharov, A. F., Beck, P., Struzhkin, V. V., Haugen, B. D., Jacobsen, S. D., 2009. Thermal conductivity of lower-mantle minerals. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 174, 24-32.
- Goncharov, A. F., Beck, P., Struzhkin, V. V., Hemley, R. J., Crowhurst, J. C., 2008. Laser-heating diamond anvil cell studies of simple molecular systems at high pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 69, 2217-2222.
- Goncharov, A. F., Haugen, B. D., Struzhkin, V. V., Beck, P., Jacobsen, S. D., 2008. Radiative conductivity in the Earth's lower mantle. *Nature*. 456, 231-234.
- Goncharov, A. F., et al., 2007. Cubic boron nitride as a primary calibrant for a high temperature pressure scale. *High Pressure Research*. 27, 409-417.
- Gounelle, M., The Asteroid-Comet Continuum: In Search of Lost Primitivity. *Elements*. 7, 29-34.
- Gounelle, M., Spurnik, P., Bland, P. A., 2006. The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records. *Meteoritics and Planetary Science*. 41, 135-150.
- Gounelle, M., Zolensky, M. E., Liou, J. C., Bland, P. A., Alard, O., 2003. Mineralogy of carbonaceous chondritic microclasts in howardites: Identification of C2 fossil micrometeorites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 67, 507-527.
- Grimm, R. E., McSween, H. Y., 1993. Heliocentric zoning of the asteroid belt by aluminum-26 heating. *Science*. 259, 653-655.
- Grisolle, F., Beck, P., Quirico, E., Schmitt, B., Moynier, F., Reflectance spectra of carbonaceous chondrites under controlled atmosphere. *Meteoritics & Planetary Science*. 46, A81-A81.
- Grundy, W. M., Schmitt, B., 1998. The temperature-dependent near-infrared absorption spectrum of hexagonal H<sub>2</sub>O ice. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 103, 25809-25822.
- Guo, W., Eiler, J. M., 2007. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 71, 5565-5575.
- Hapke, B., 1986. Bidirectional reflectance spectroscopy .4. the extinction coefficient and the opposition effect. *Icarus*. 67, 264-280.
- Hapke, B., 1993. *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. Cambridge University Press,

- Cambridge.
- Hapke, B., 1999. Scattering and diffraction of light by particles in planetary regoliths. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 61, 565-581.
- Hapke, B., 2002. Bidirectional reflectance spectroscopy 5. The coherent backscatter opposition effect and anisotropic scattering. *Icarus*. 157, 523-534.
- Hapke, B., 2008. Bidirectional reflectance spectroscopy - 6. Effects of porosity. *Icarus*. 195, 918-926.
- Hapke, B. W., Nelson, R. M., Smythe, W. D., 1993. The opposition effect of the moon - The contribution of coherent backscatter. *Science*. 260, 509-511.
- Harker, D. E., Woodward, C. E., Wooden, D. H., 2005. The Dust Grains from 9P/Tempel 1 Before and After the Encounter with Deep Impact. *Science*. 310, 278-280.
- Hasegawa, S., Murakawa, K., Ishiguro, M., Nonaka, H., Takato, N., Davis, C. J., Ueno, M., Hiroi, T., 2003. Evidence of hydrated and/or hydroxylated minerals on the surface of asteroid 4 Vesta. *Geophysical Research Letters*. 30.
- Head, J. W., Fassett, C. I., Kadish, S. J., Smith, D. E., Zuber, M. T., Neumann, G. A., Mazarico, E., Global Distribution of Large Lunar Craters: Implications for Resurfacing and Impactor Populations. *Science*. 329, 1504-.
- Helfenstein, P., et al., 1994. Galileo photometry of Asteroid 951 Gaspra. *Icarus*. 107, 37.
- Hiroi, T., Zolensky, M. E., Pieters, C. M., Lipschutz, M. E., 1996. Thermal metamorphism of the C, G, B, and F asteroids seen from the 0.7 micron, 3 micron and UV absorption strengths in comparison with carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*. 31, 321-327.
- Hofmeister, A. M., Bowey, J. E., 2006. Quantitative infrared spectra of hydrosilicates and related minerals. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 367, 577-591.
- Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., 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.
- Hsieh, H. H., Jewitt, D., 2006. A Population of Comets in the Main Asteroid Belt. *Science*. 312, 561-563.
- Jakosky, B. M., Phillips, R. J., 2001. Mars' volatile and climate history. *Nature*. 412, 237-244.
- Jones, T. D., Lebofsky, L. A., Lewis, J. S., Marley, M. S., 1990. The composition and origin of the C,P, and D asteroids-water as a tracer of thermal evolution in the outer belt. *Icarus*. 88, 172-192.
- Jouglet, D., Poulet, F., Milliken, R. E., Mustard, J. F., Bibring, J. P., Langevin, Y., Gondet, B., Gomez, C., 2007. Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 1. Analysis of the 3  $\mu\text{m}$  hydration feature. *Journal of Geophysical Research (Planets)*. 112.
- King, T. V. V., Clark, R. N., Calvin, W. M., Sherman, D. M., Brown, R. H., 1992. Evidence for ammonium-bearing minerals on Ceres. *Science*. 255, 1551-1553.
- Lebofsky, L. A., Feierberg, M. A., Tokunaga, A. T., Larson, H. P., Johnson, J. R., 1981. The 1.7- to 4.2-micron spectrum of asteroid 1 Ceres - Evidence for structural water in clay minerals. *Icarus*. 48, 453-459.
- Lebofsky, L. A., Jones, T. D., Owensby, P. D., Feierberg, M. A., Consolmagno, G. J., 1990. The nature of low-albedo asteroids from 3- $\mu\text{m}$  multi-color photometry. *Icarus*. 83, 16-26.
- Licandro, J., Campins, H., Kelley, M., Hargrove, K., Pinilla-Alonso, N., Cruikshank, D., Rivkin, A. S., Emery, J., (65) Cybele: detection of small silicate grains, water-ice, and organics. *Astronomy and Astrophysics*. 525, 34.
- Madejova, J., Komadel, P., Ciel, B., 1994. Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*. 29, 319-326.
- McEwen, A. S., et al., Seasonal Flows on Warm Martian Slopes. *Science*. 333, 740-.
- Mellon, M. T., Feldman, W. C., Prettyman, T. H., 2004. The presence and stability of ground ice in the southern hemisphere of Mars. *Icarus*. 169, 324-340.
- Milliken, R. E., Rivkin, A. S., 2009. Brucite and carbonate assemblages from altered olivine-rich

- materials on Ceres. *Nature Geoscience*. 2, 258-261.
- Mishchenko, M. I., Hovernier, J. W., Travis, L. D., 2000. Light scattering by nonspherical particles: Theory, measurements and applications. Academic press, San Diego.
- Mitrofanov, I., et al., 2002. Maps of subsurface hydrogen from the high energy neutron detector, Mars Odyssey. *Science*. 297, 78-81.
- Montes-Hernandez, G., Beck, P., Renard, F., Quirico, E., Lanson, B., Chiriac, R., Findling, N., Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 degrees C). *Crystal Growth & Design*. 11, 2264-2272.
- Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., Renard, F., Beck, P., Quirico, E., Brissaud, O., In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of Ca(OH)<sub>2</sub> by using an infrared microscope coupled to a reaction cell. *Chemical Engineering Journal*. 161, 250-256.
- Morard, G., Sanloup, C., Fiquet, G., Mezouar, M., Rey, N., Poloni, R., Beck, P., 2007. Structure of eutectic Fe-FeS melts to pressures up to 17 GPa: Implications for planetary cores. *Earth and Planetary Science Letters*. 263, 128-139.
- Moroz, V. I., 1964. The Infrared Spectrum of Mars ( $10^1.1 - 4.1 \times 10^0$ ). *Soviet Astronomy*. 8, 273.
- Morris, R. V., et al., 2006. Mossbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Gusev crater, Mars: Spirit's journey through weakly altered olivine basalt on the plains and pervasively altered basalt in the Columbia Hills. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 111.
- Mouginot, J., Pommerol, A., Kofman, W., Beck, P., Schmitt, B., Herique, A., Grima, C., Safaeinili, A., Plaut, J. J., The 3-5 MHz global reflectivity map of Mars by MARSIS/Mars Express: Implications for the current inventory of subsurface H<sub>2</sub>O. *Icarus*. 210, 612-625.
- Moynier, F., Beck, P., Jourdan, F., Yin, Q. Z., Reimold, U., Koeberl, C., 2009. Isotopic fractionation of zinc in tektites. *Earth and Planetary Science Letters*. 277, 482-489.
- Moynier, F., Koeberl, C., Beck, P., Jourdan, F., Telouk, P., Isotopic fractionation of Cu in tektites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74, 799-807.
- Moynier, F., Paniello, R. C., Gounelle, M., Albarede, F., Beck, P., Podosek, F., Zanda, B., Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 75, 297-307.
- Ono, T., Kumamoto, A., Nakagawa, H., Yamaguchi, Y., Oshigami, S., Yamaji, A., Kobayashi, T., Kasahara, Y., Oya, H., 2009. Lunar Radar Sounder Observations of Subsurface Layers Under the Nearside Maria of the Moon. *Science*. 323, 909-.
- Pieters, C. M., et al., 2009. Character and Spatial Distribution of OH/H<sub>2</sub>O on the Surface of the Moon Seen by M-3 on Chandrayaan-1. *Science*. 326, 568-572.
- Plaut, J. J., et al., 2007. Subsurface radar sounding of the south polar layered deposits of Mars. *Science*. 316, 92-95.
- Pommerol, A., et al., Detectability of subsurface interfaces in lunar maria by the LRS/SELENE sounding radar: Influence of mineralogical composition. *Geophysical Research Letters*. 37.
- Pommerol, A., Schmitt, B., Beck, P., Brissaud, O., 2009. Water sorption on Martian regolith analogs: thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy. *Icarus*. 204, 114-136.
- Pommerol, A., Schmitt, B., Beck, P., Brissaud, O., 2009. Water sorption on martian regolith analogs: Thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy. *Icarus*. 204, 114-136.
- Poulet, F., Arvidson, R. E., Bibring, J. P., Gondet, B., Jouglet, D., Langevin, Y., Morris, R. V., Mineralogy of the Phoenix landing site from OMEGA observations and how that relates to in situ Phoenix measurements. *Icarus*. 205, 712-715.
- Poutanen, M., Bowell, E., Martin, L. J., Thompson, D. T., 1985. Photoelectric photometry of asteroid 69 Hesperia. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*. 61, 291-297.
- Quirico, E., Bourot-Denise, M., Robin, C., Montagnac, G., Beck, P., A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 75, 3088-3102.
- Rivkin, A., Howell, E., Vilas, F., Lebofsky, L., Hydrated Minerals on Asteroids: The Astronomical

- Record. In: U. o. A. Press, (Ed.), *Asteroids III*, Tucson, 2002, pp. 235-253.
- Rivkin, A. S., Emery, J. P., Detection of ice and organics on an asteroidal surface. *Nature*. 464, 1322-1323.
- Rivkin, A. S., Howell, E. S., Lebofsky, L. A., Clark, B. E., Britt, D. T., 2000. The nature of M-class asteroids from 3- $\mu$ m observations. *Icarus*. 145, 351-368.
- Rivkin, A. S., Volquardsen, E. L., Clark, B. E., 2006. The surface composition of Ceres: Discovery of carbonates and iron-rich clays. *Icarus*. 185, 563-567.
- Ruan, H. D., Frost, R. L., Klopogge, J. T., Duong, L., 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 58, 967-981.
- Ryskin, A. S., The vibrations of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium., *Infrared Spectra of Minerals Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*, 1977, pp. 137-181.
- Salisbury, J. W., Walter, L. S., Vergo, N., D'Aria, D., 1991. *Infrared (2.1-25  $\mu$ m) Spectra of Minerals*. Johns Hopkins University Press, Baltimore.
- Schmidt, B. E., et al., 2009. The Shape and Surface Variation of 2 Pallas from the Hubble Space Telescope. *Science*. 326, 275-.
- Schmitt, B., Quirico, E., Trotta, F., Grundy, W. M., 1998. *Solar System Ices*. Kluwex Academic, Norwellm, Mass.
- Schorghofer, N., 2008. Lifetime of ice on main belt asteroids. *Astrophysical Journal*. 682, 697-705.
- Schorghofer, N., Aharonson, O., 2005. Stability and exchange of subsurface ice on Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 110, 16.
- Segelstein, D., 1981. The complex refractiv index of water. . MasterD. Univ of Mo. at Kansas City.
- Shepard, M. K., Helfenstein, P., 2007. A test of the Hapke photometric model. *Journal of Geophysical Research (Planets)*. 112, 03001.
- Shkuratov, Y., et al., 2002. The opposition effect and negative polarization of structural analogs for planetary regoliths. *Icarus*. 159, 396-416.
- Shkuratov, Y., Starukhina, L., Hoffmann, H., Arnold, G., 1999. A model of spectral albedo of particulate surfaces: Implications for optical properties of the moon. *Icarus*. 137, 235-246.
- Shkuratov, Y. G., Grynko, Y. S., 2005. Light scattering by media composed of semitransparent particles of different shapes in ray optics approximation: consequences for spectroscopy, photometry, and polarimetry of planetary regoliths. *Icarus*. 173, 16-28.
- Shkuratov, Y. G., Kreslavsky, M. A., Ovcharenko, A. A., Stankevich, D. G., Zubko, E. S., Pieters, C., Arnold, G., 1999. Opposition effect from clementine data and mechanisms of backscatter. *Icarus*. 141, 132-155.
- Sinton, W. M., 1967. On the composition of martian surface materials. *Icarus*. 6, 222-228.
- Smith, M. D., 2002. The annual cycle of water vapor on Mars as observed by the Thermal Emission Spectrometer. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 107.
- Smith, P. H., et al., 2009. H<sub>2</sub>O at the Phoenix Landing Site. *Science*. 325, 58-.
- Stomp, M., Huisman, J., Stal, L. J., Matthijs, H. C. P., 2007. Colorful niches of phototrophic microorganism shaped by vibrations of the water molecule. *ISME J*. 1, 271-282.
- Thomas, P. C., Parker, J. W., McFadden, L. A., Russell, C. T., Stern, S. A., Sykes, M. V., Young, E. F., 2005. Differentiation of the asteroid Ceres as revealed by its shape. *Nature*. 437, 224-226.
- Tomeoka, K., Buseck, P. R., 1988. Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52, 1627-1640.
- Tomeoka, K., McSween, H. Y., Jr., Buseck, P. R., 1989. Mineralogical alteration of CM carbonaceous chondrites: A review. *Antarctic Meteorite Research*. 2, 221.
- Van De Moortele, B., Reynard, B., McMillan, P. F., Wilson, M., Beck, P., Gillet, P., Jahn, S., 2007. Shock-induced transformation of olivine to a new metastable (Mg,Fe)(2)SiO(4) polymorph in Martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*. 261, 469-475.

## Références

- van de Moortele, B., Reynard, B., Rochette, P., Jackson, M., Beck, P., Gillet, P., McMillan, P. F., McCammon, C. A., 2007. Shock-induced metallic iron nanoparticles in olivine-rich Martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*. 262, 37-49.
- Vernazza, P., Mothé-Diniz, T., Barucci, M. A., Birlan, M., Carvano, J. M., Strazzulla, G., Fulchignoni, M., Migliorini, A., 2005. Analysis of near-IR spectra of 1 Ceres and 4 Vesta, targets of the Dawn mission. *Astronomy and Astrophysics*. 436, 1113-1121.
- Vilas, F., 1994. A cheaper, faster, better way to detect water of hydration on solar-system bodies. *Icarus*. 111, 456-467.
- Vilas, F., Gaffey, M. J., 1989. Phyllosilicate absorption features in main-belt and outer-belt asteroid reflectance spectra. *Science*. 246, 790-792.
- Vilas, F., Jarvis, K. S., Gaffey, M. J., 1994. Iron alteration minerals in the visible and near-infrared spectra of low-albedo asteroids. *Icarus*. 109, 274-283.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P. E., Brown, G. E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An FeK-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*. 86, 714-730.
- Yoldi-Martinez, Z., Beck, P., Montes-Hernandez, G., Chiriac, R., Quirico, E., Bonal, L., Schmitt, B., Moynier, F., Hydrous mineralogy of carbonaceous chondrites from thermogravimetry analysis. *Meteoritics & Planetary Science*. 46, A258-A258.
- Zent, A. P., Haberle, R. M., Houben, H. C., Jakosky, B. M., 1993. A coupled subsurface-boundary layer model of water on Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 98, 3319-3337.
- Zolensky, M., Barrett, R., Browning, L., 1993. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 57, 3123-3148.
- Zolensky, M. E., Weisberg, M. K., Buchanan, P. C., Mittlefehldt, D. W., 1996. Mineralogy of carbonaceous chondrite clasts in HED achondrites and the Moon. *Meteoritics & Planetary Science*. 31, 518-537.
- Zuber, M. T., et al., 1998. Observations of the north polar region of Mars from the Mars Orbiter Laser Altimeter. *Science*. 282, 2053-2060.

## DOCUMENTS ANNEXES

APPLIED PHYSICS LETTERS 91, 181914 (2007)

### Measurement of thermal diffusivity at high pressure using a transient heating technique

Pierre Beck,<sup>1,4)</sup> Alexander F. Goncharov,<sup>2</sup> Viktor V. Struzhkin,<sup>2</sup> Burkhard Militzer,<sup>3</sup> Ho-kwang Mao,<sup>2</sup> and Russell J. Hemley  
*Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, DC 20015, USA*

(Received 15 May 2007; accepted 25 September 2007; published online 2 November 2007)

We describe a flash-heating procedure designed to measure thermal diffusivity of materials at high pressure and temperature in diamond anvil cells. This technique involves time-resolved radiometry combined with a pulsed IR laser source. Results for MgO, NaCl, and KCl are presented (to  $P=32$  GPa and  $T=2600$  K). These measurements agree with previous studies at low pressure and high temperature and enable to test models for the combined  $P$ - $T$  dependence of thermal conductivity. This technique can be extended to a broader range of pressures and can be used to address a variety of problems in geoscience, planetary sciences, and materials science. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2799243]

### Response to “Comment on ‘Measurement of thermal diffusivity at high-pressure using a transient heating technique’” [Appl. Phys. Lett. 95, 096101 (2009)]

Pierre Beck,<sup>1,4)</sup> Alexander F. Goncharov,<sup>2</sup> Javier A. Montoya,<sup>2</sup> Viktor V. Struzhkin,<sup>2</sup> Burkhard Militzer,<sup>3</sup> Russell J. Hemley,<sup>2</sup> and Ho-Kwang Mao<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Laboratoire de Planétologie de Grenoble, 122 Rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 13, France*  
<sup>2</sup>*Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, District of Columbia 20015, USA*  
<sup>3</sup>*Departments of Earth and Planetary Science and Astronomy, University of California–Berkeley, 407 McCone Hall, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 27 March 2009; accepted 10 August 2009; published online 2 September 2009)

[DOI: 10.1063/1.3216045]

## Cubic boron nitride as a primary calibrant for a high temperature pressure scale

ALEXANDER F. GONCHAROV\*†, STANISLAV SINOGEIKIN‡,  
JONATHAN C. CROWHURST§, MUHTAR AHART†, DMITRY LAKSHTANOV¶,  
VITALI PRAKAPENKA||, JAY BASS||, PIERRE BECK†, SERGEI N. TKACHEV†,  
JOSEPH M. ZAUG§ and YINGWEI FEI†

†Geophysical Laboratory and ‡HPCAT and Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, DC 20015, USA

§Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, 7000 East Avenue, Livermore, CA 94551, USA

¶Geology Department, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1301 W.Green street, Urbana, IL 61801, USA

||GeoSoilEnviroCARS, APS, ANL, USA

*(Received 6 June 2007; revised 15 August 2007; in final form 16 August 2007)*

We present results establishing a new high pressure scale at high temperature based on the thermal equation of state and elastic properties of cubic boron nitride (cBN). This scale is derived from simultaneous measurements of density and sound velocities at high pressure and temperature independent of any previous pressure scale. The present results obtained at room temperature to 27 GPa suggest the validity of the current ruby scale (within  $\pm 4\%$  at 100 GPa). At high temperature, data obtained at 16 GPa to 723 K are in fair agreement with the thermal equation of state of cBN reported in our previous work. We have also shown that cBN can serve as a convenient pressure gauge in X-ray and optical studies using the laser heated diamond anvil cell.

**Keywords:** Cubic BN; Brillouin spectroscopy; Equation of state; High-pressure scale

ARTICLE IN PRESS

EPSL-08905, No. of Pages 12

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)




Earth and Planetary Science Letters xx (2007) xxx–xxx

EPSL

[www.elsevier.com/locate/epsl](http://www.elsevier.com/locate/epsl)

## Structure of eutectic Fe–FeS melts to pressures up to 17 GPa: Implications for planetary cores

G. Morard<sup>a,b,c,\*</sup>, C. Sanloup<sup>b,d</sup>, G. Fiquet<sup>b,e</sup>, M. Mezouar<sup>a</sup>,  
N. Rey<sup>c</sup>, R. Poloni<sup>a,e</sup>, P. Beck<sup>f</sup>

<sup>a</sup> European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble F-38043 France

<sup>b</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, Paris F-75252 France

<sup>c</sup> Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris F-75252 France

<sup>d</sup> Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, case 110, 4 Place Jussieu, Paris F-75252 France

<sup>e</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Lyon 1: CNRS, UMR 5586, Domaine Scientifique de la Doua, F-69622 Villeurbanne cedex, France

<sup>f</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon F-69007, France

Received 7 May 2007; received in revised form 7 September 2007; accepted 10 September 2007

Editor: R.D. van der Hilst

### Abstract

*In situ* X-ray diffraction experiments have been conducted using the Paris–Edinburgh press to study the Fe–FeS eutectic liquid structure from 3 to 17 GPa near the melting temperature. The eutectic temperature is steadily decreasing over the studied pressure range. The liquid structure evolves discontinuously towards a compact structure, with a non-uniform contraction at pressures between 13 and 17 GPa. We show that this evolution may be correlated to the Fe–S–Si miscibility gap closure (Sanloup, C., Fei, Y., Closure of the Fe–S–Si liquid miscibility gap at high pressure, *Phys. Earth Planet. Inter.* 147 (2004) 57.) and the magnetic transition observed in Fe<sub>7</sub>S compound (Lin, J.F., Fei, Y., Stahahn, W., Zhao, J., Mao, H.K., Hemley, R.J., Magnetic transition and sound velocities of Fe<sub>7</sub>S at high pressure: implications for Earth and planetary cores, *Earth Planet. Sci. Lett.* 226 (2004) 33–40.). The occurrence of such structural change in liquids Fe-alloys show that the extrapolation of their physical properties up to Earth's core pressure might not be relevant. As Fe–S liquid alloy acquires a compact structure close to that of pure liquid iron at high pressure, sulfur could be considered as one of the possible light element for the Earth's core from a pure elastic point of view. In addition, this structural modification could affect the partitioning coefficients of elements between liquid silicates and S-bearing liquid metallic phase.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Paris-Edinburgh Cell; Fe-FeS; liquid; *in situ* X-ray diffraction

## Timescales of spherulite crystallization in obsidian inferred from water concentration profiles

JONATHAN M. CASTRO,<sup>1,\*</sup> PIERRE BECK,<sup>2</sup> HUGH TUFFEN,<sup>3</sup> ALEXANDER R.L. NICHOLS,<sup>4</sup>  
DONALD B. DINGWELL,<sup>5</sup> AND MICHAEL C. MARTIN<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Department of Mineral Sciences, Smithsonian Institution, MRC-119, Washington, D.C. 20013, U.S.A.

<sup>2</sup>Laboratoire de Planétologie de Grenoble, 122 rue de la Piscine, Grenoble 38041, France

<sup>3</sup>Environmental Science Department, Lancaster University, Bailrigg, Lancaster LA1 4YW, U.K.

<sup>4</sup>Institute for Research on Earth Evolution (IREE), Japan Agency for Marine Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan

<sup>5</sup>Earth and Environmental Sciences, LMU-University of Munich, Theresienstrasse 41/III, 80333 Munich, Germany

<sup>6</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, U.S.A.

### ABSTRACT

We determined the kinetics of spherulite growth in obsidians from Krafla volcano, Iceland. We measured water concentration profiles around spherulites in obsidian by synchrotron Fourier transform infrared spectroscopy. The distribution of OH<sup>-</sup> groups surrounding spherulites decreases exponentially away from the spherulite-glass border, reflecting expulsion of water during crystallization of an anhydrous paragenesis (plagioclase + SiO<sub>2</sub> + clinopyroxene + magnetite). This pattern is controlled by a balance between the growth rate of the spherulites and the diffusivity of hydrous solute in the rhyolitic melt.

We modeled advective and diffusive transport of the water away from the growing spherulites by numerically solving the diffusion equation with a moving boundary. Numerical models fit the natural data best when a small amount of post-growth diffusion is incorporated in the model. Comparisons between models and data constrain the average spherulite growth rates for different temperatures and highlight size-dependent growth among a small population of spherulites.

**Keywords:** Spherulite, diffusion, obsidian, crystallization



## Isotopic fractionation of zinc in tektites

Frederic Moynier<sup>a,b,\*</sup>, Pierre Beck<sup>c</sup>, Fred Jourdan<sup>d</sup>, Qing-Zhu Yin<sup>b</sup>, Uwe Reimold<sup>e</sup>, Christian Koebel<sup>f</sup><sup>a</sup> Department of Earth and Planetary Science, Washington University in St. Louis, One Brookings Drive, St. Louis, MO 63130, USA<sup>b</sup> Department of Geology, University of California Davis, One Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA<sup>c</sup> Laboratoire de Planétologie, Université Joseph Fourier, CNRS/OSU, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France<sup>d</sup> Western Australian Argon Isotope Facility, Department of Applied Geology 2 JPL-CR1, Curtin University of Technology, GPO Box 3121, Perth, WA 6847, Australia<sup>e</sup> Museum of Natural History (Mineralogy), Humboldt University Berlin, Invalidenstrasse 43, 10115 Berlin, Germany<sup>f</sup> Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 22 September 2008

Received in revised form 10 November 2008

Accepted 14 November 2008

Editor: G.W. Carlson

## Keywords:

Tektites

Zn isotopes

MC-ICP-MS

stable isotope fractionation

evaporation

diffusion

## ABSTRACT

Tektites are terrestrial natural glasses produced during a hypervelocity impact of an extraterrestrial projectile onto the Earth's surface. The similarity between the chemical and isotopic compositions of tektites and terrestrial upper continental crust implies that the tektites formed by fusion of such target rock. Tektites are among the driest rocks on Earth. Although volatilization at high temperature may have caused this extreme dryness, the exact mechanism of the water loss and the behavior of other volatile species during tektite formation are still debated. Volatilization can fractionate isotopes, therefore, comparing the isotope composition of volatile elements in tektites with that of their source rocks may help to understand the physical conditions during tektite formation.

For this study, we have measured the Zn isotopic composition of 20 tektites from four different tectonic fields. Almost all samples are enriched in heavy isotopes of Zn compared to the upper continental crust. On average, the different groups of tektites are isotopically distinct (listed from the isotopically lightest to the heaviest): Muong-Nong-type indochinites ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.61 \pm 0.30\%$ ); North American bolsonites ( $\delta^{66}\text{Zn} = 1.61 \pm 0.49\%$ ); Ivory Coast tektites ( $\delta^{66}\text{Zn} = 1.66 \pm 0.35\%$ ); the Australian tektites (others than the Muong Nong-type indochinites) ( $\delta^{66}\text{Zn} = 1.84 \pm 0.42\%$ ); and Central European molдавites ( $\delta^{66}\text{Zn} = 2.04 \pm 0.19\%$ ). These results are contrasted with a narrow range of  $\delta^{66}\text{Zn} = 0\text{--}0.7\%$  for a diverse spectrum of upper continental crust materials.

The elemental abundance of Zn is negatively correlated with  $\delta^{66}\text{Zn}$ , which may reflect that isotopic fractionation occurred by evaporation during the heating event upon tektite formation. Simple Rayleigh distillation predicts isotopic fractionations much larger than what is actually observed, therefore, such a model cannot account for the observed Zn isotope fractionation in tektites. We have developed a more realistic model of evaporation of Zn from a molten sphere: during its hypervelocity trajectory, the molten surface of the tektite will be entrained by viscous coupling with air that will then induce a velocity field inside the molten sphere. This velocity field induces significant radial chemical mixing within the tektite that accelerates the evaporation process. Our model, albeit parameter dependent, shows that both the isotopic composition and the chemical abundances measured in tektites can be produced by evaporation in a diffusion-limited regime.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Laser-heating diamond anvil cell studies of simple molecular systems at high pressures and temperatures

Alexander F. Goncharov<sup>a,\*</sup>, Pierre Beck<sup>a</sup>, Viktor V. Struzhkin<sup>a</sup>,  
Russell J. Hemley<sup>a</sup>, Jonathan C. Crowhurst<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, DC 20015, USA

<sup>b</sup>Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, 7000 East Avenue, Livermore, CA 94551, USA

### ABSTRACT

We report the application of new laser-heating techniques and sample preparation procedures for simple molecular materials (diatomic molecules and water) under high pressure in the diamond anvil cell (DAC). Both continuous and pulsed laser heating was employed. We probed the materials using Raman spectroscopy and also by analyzing the time evolution of the temperature of the metallic gasket that is used to absorb laser radiation and heat the sample. Raman measurements of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> show a broadening of intramolecular vibrations at high P–T conditions, indicating a decreasing molecular lifetime, and hence suggest an increasing molecular dissociation. In diatomic molecules the intramolecular bonding can be further probed by observations of sidebands corresponding to vibrational transitions from excited states; the merging of these sidebands imply intramolecular potentials that become increasingly less anharmonic as pressure is increased. We also show that the pulsed heating technique combined with instantaneous radiative temperature measurements provides a useful tool for studies of thermochemical properties and phase transformation boundaries.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## LETTERS

## Radiative conductivity in the Earth's lower mantle

Alexander F. Goncharov<sup>1</sup>, Benjamin D. Haugen<sup>1,2</sup>, Viktor V. Struzhkin<sup>1</sup>, Pierre Beck<sup>3</sup> & Steven D. Jacobsen<sup>3</sup>

Iron in crustal and mantle minerals adopts several possible oxidation states; this has implications for biogeochemical processes<sup>1</sup>, oxygenation of the atmosphere<sup>2</sup> and the oxidation state of the mantle<sup>3,4</sup>. In the deep Earth, iron in silicate perovskite,  $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ , and ferropericlase,  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}$ , influences the thermal conductivity of the lower mantle and therefore heat flux from the core. Little is known, however, about the effect of iron oxidation states on transport properties. Here we show that the radiative component of thermal conductivity in the dominant silicate perovskite material of Earth's lower mantle is controlled by the amount of ferric iron,  $\text{Fe}^{3+}$ . We obtained the optical absorption spectra of silicate perovskite and ferropericlase at pressures up to 133 GPa, corresponding to pressures at the core–mantle boundary. Absorption spectra of ferropericlase up to 800 K and 60 GPa exhibit minimal temperature dependence. The results on silicate perovskite show that optical absorption in the visible and near-infrared spectral range is dominated by O– $\text{Fe}^{3+}$  charge transfer and  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  intervalence transitions, whereas a contribution from the  $\text{Fe}^{2+}$  crystal-field transitions is substantially smaller. The estimated pressure-dependent radiative conductivity,  $k_{\text{rad}}$ , from these data is 2–5 times lower than previously inferred from model extrapolations, with implications for the evolution of the mantle, such as generation and stability of thermo-chemical plumes in the lower mantle.

The lower mantle extends from the 660-km seismic discontinuity to the core–mantle boundary at 2,900 km depth and constitutes roughly half of the Earth's mass. Dominated by just two silicate and oxide minerals—silicate perovskite and ferropericlase—the lower mantle controls the flow of latent and radiogenic heat out of the core, which contributes an estimated 25–30% of the total heat flux measured at the surface<sup>5</sup>. Thermal conductivity of the lower-mantle mineral assemblage therefore provides a constraint on the ability of the mantle to transfer heat non-convectively, but also influences convection<sup>6</sup>. The importance of temperature- and pressure-dependent thermal conductivity<sup>7,8</sup> has been recognized in recent geodynamic models of mantle convection, which incorporate variable thermal conductivity<sup>9</sup> and variable viscosity<sup>10,11</sup>.

Thermal conductivity in metals is dominated by electron transport, whereas heat conduction in insulators (dielectrics) such as silicates and oxides is essentially dominated by vibrational (phonon) transport. At high temperature, thermal conductivity of mantle materials has a competing second contribution—radiative conductivity<sup>12,13</sup>. The radiative component of total conduction in defect-free material is determined by the material's optical properties, namely absorptivity. In silicates and oxides, direct photon transfer depends critically on the concentration and valence state of *d*-block elements, especially iron, whereas diffusive radiative transfer also depends on macroscopic properties, such as grain size<sup>14</sup>. Because the influence of transition metal elements such as iron on direct photon transfer is related to electronic structure, the spin state of iron is also an important factor in a material's infrared and visible spectral ranges where crystal-field

transitions occur<sup>15–17</sup>. Application of laboratory-derived spectral data to conductivity in the lower mantle not only requires information on each component of heat transfer, but also their respective pressure and temperature dependencies<sup>8</sup>.

Previous measurements of thermal diffusivity in mantle minerals at high pressures have been limited to the 5–10 GPa pressure range (that is, 150–300 km depth) at room temperature<sup>18</sup>, with a few optical absorption studies of the direct radiative component of conductivity in olivine or silicate spinels at 20–30 GPa (refs 17, 18). At high temperatures, thermal diffusivity in olivine has been measured up to about 1,500 °C at ambient pressure<sup>19</sup>. At conditions deeper in the mantle and beyond previous experimental studies, theoretical models have been used to estimate pressure–temperature variation of thermal conductivity, but the validity of model predictions require experimental verification at conditions relevant to the lower mantle.

Optical absorption spectra of ferropericlase were recently reported to about 80 GPa at room temperature<sup>20,21</sup>, and showed a strong dependence of absorptivity on iron concentration and pressure, and possibly on spin state. In ferropericlase, interpretation of optical spectra are complicated by the defect structure of  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ , resulting from variable amounts of  $\text{Fe}^{2+}$  in samples annealed at different conditions of oxygen fugacity and pressure<sup>22</sup>. Absorption spectra for Fe-bearing silicate perovskite have been reported<sup>23,24</sup>, but so far only at ambient experimental pressure–temperature conditions.

The effect of pressure on optical absorption of Fe-bearing silicate perovskite is shown in Fig. 1. Observation of some bands requires thicker samples ( $>50 \mu\text{m}$ ), which are difficult to accommodate in the diamond anvil cell at very high pressures (Supplementary Fig. 1). The crystal-field transition near  $8,000 \text{ cm}^{-1}$  could not be detected with samples thinner than  $15 \mu\text{m}$ . However, using an oil medium, we were able to study the sample of approximately  $30 \mu\text{m}$  initial thickness to 46 GPa (Fig. 1a, Supplementary Fig. 1). Increasing pressure shifts the crystal-field band at  $8,000 \text{ cm}^{-1}$  to higher energy, accompanied by a gradual decrease in absorption above about 36 GPa. Experiments in Ar media show that the crystal-field band becomes unobservable in the 40–84 GPa pressure range. However, the weakness of this band relative to the background in our spectra at high pressure prevents us from drawing definitive conclusions about whether this band disappears or falls below detection level. During the highest-pressure experiments, the crystal-field band was barely detectable (Fig. 1c) because thinner samples were used. Also, non-hydrostatic stresses, which develop within 'hard' pressure media (such as Ar at high pressure) or without a transmitting medium, are observed to broaden the crystal-field band, at least partly because of the increase in splitting between the individual components of the  ${}^5\text{E}_g$ – ${}^5\text{T}_{2g}$  transitions.

In agreement with the previous ambient pressure study<sup>23</sup>, all three sets of measurements on silicate perovskite reveal a broad band near  $15,000 \text{ cm}^{-1}$ , with an ultraviolet absorption edge above  $25,000 \text{ cm}^{-1}$  that has a broad absorption tail extending through the visible and near-infrared. The  $15,000 \text{ cm}^{-1}$  band has previously been assigned to intervalence charge transfer<sup>15,25,26</sup>. Our measurements show a blue

<sup>1</sup>Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington DC 20015, USA. <sup>2</sup>Department of Geological Sciences, University of Colorado, Boulder, Colorado 80509, USA. <sup>3</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA.



Contents lists available at ScienceDirect

# Physics of the Earth and Planetary Interiors

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/pepi](http://www.elsevier.com/locate/pepi)

## Thermal conductivity of lower-mantle minerals

Alexander F. Goncharov<sup>a,\*</sup>, Pierre Beck<sup>a</sup>, Viktor V. Struzhkin<sup>a</sup>,  
Benjamin D. Haugen<sup>a,b</sup>, Steven D. Jacobsen<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 1211 Broad Branch Road N.W., Washington, DC 20037-1305, USA

<sup>b</sup> Department of Geological Sciences, University of Colorado, Boulder, CO 80309, USA

<sup>c</sup> Department of Earth and Planetary Sciences, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 October 2007

Received in revised form 11 April 2008

Accepted 23 July 2008

#### Keywords:

Earth's mantle dynamics

Thermal conductivity

Lower mantle

Iron containing minerals

Electronic spin transition

High pressure

Optical properties

Diamond anvil cell

### ABSTRACT

Geodynamic models of heat transport and the thermal evolution of Earth's interior require knowledge of thermal conductivity for high-pressure phases at relevant temperatures and pressures. Here we present new data on radiative and lattice heat transfer in mantle materials determined from optical spectroscopy and time-resolved optical radiometry. The pressure dependence of optical absorption in ferropenitase (Mg,Fe)O, and silicate perovskite (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>, has been determined in the IR through UV regions up to 133 GPa. Whereas (Mg,Fe)O exhibits a strong pressure dependence of absorption and spectral changes associated with the high-spin (HS) to low-spin (LS) transition of Fe<sup>2+</sup> (Goncharov, A.F., Struzhkin, V.V., Jacobsen, S.D., 2006. Reduced radiative conductivity of low-spin (Mg,Fe)O in the lower mantle. *Science* 312, 1205–1208), the pressure dependence of optical absorption in (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> is relatively weak. We observe a moderate increase in absorption with pressure for (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> in the visible and infrared spectral range due to a red shift of absorption in ultraviolet, however the crystal field transitions of Fe<sup>2+</sup> become weaker with pressure and disappear above 50 GPa as a result of the HS–LS transition in (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>. Intersite charge-transfer transitions in silicate perovskite shift to higher energies with pressure. The temperature dependence of the optical absorption of (Mg,Fe)O measured up to 65 GPa and 800 K is moderate below 30 GPa and weak above 30 GPa. Thus, the temperature correction of the radiative conductivity is insignificant. The estimated total pressure-dependent radiative conductivity (in approximation of a large grain size) is lower than expected from the pressure extrapolation of the ambient and low-pressure data [Hofmeister, A.M., 1990. Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from phonon lifetimes. *Science* 252, 1099–1106; Hofmeister, A.M., 2005. Dependence of diffusive radiative transfer on grain size, temperature, and Fe content: implications for mantle processes. *J. Geodyn.* 40, 51–72]. A new method has been developed to measure thermal diffusivity of mantle materials at high P–T using time-resolved radiometry combined with a pulsed-IR source. Here, the technique is tested on MgO to 32 GPa and used to obtain a functional pressure dependence of thermal diffusivity and calculated thermal conductivity of the lower mantle.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Clay clast aggregates in gouges: New textural evidence for seismic faulting

Sébastien Boutareaud,<sup>1</sup> Anne-Marie Boullier,<sup>2,3</sup> Muriel Andréani,<sup>4</sup> Dan-Gabriel Calugaru,<sup>5</sup> Pierre Beck,<sup>6</sup> Sheng-Rong Song,<sup>3,7</sup> and Toshihiko Shimamoto<sup>8</sup>

Received 16 December 2008; revised 10 July 2009; accepted 28 September 2009; published 12 February 2010.

[1] Spherical aggregates named clay-clast aggregates (CCAs) have been reported from recent investigations on retrieved clay-bearing fault gouges from shallow depth seismogenic faults and rotary shear experiments conducted on clay-bearing gouge at seismic slip rates. The formation of CCAs appears to be related to the shearing of a smectite-rich granular material that expands and becomes fluidized. We have conducted additional high-velocity rotary shear experiments and low-velocity double-shear experiments. We demonstrate that a critical temperature depending on dynamic pressure-temperature conditions is needed for the formation of CCAs. This temperature corresponds to the phase transition of pore water from liquid to vapor or to critical, which induced gouge pore fluid expansion and therefore a thermal pressurization of the fault. A detailed examination by energy dispersive X-ray spectrometry (EDX-SEM) element mapping, SEM, and transmission electron microscopy (TEM) shows strong similar characteristics of experimental and natural CCAs with a concentric well-organized fabric of the cortex and reveals that their development may result from the combination of electrostatic and capillary forces in a critical reactive medium during the dynamic slip weakening. Accordingly, the occurrence of CCAs in natural clay-rich fault gouges constitutes new unequivocal textural evidence for shallow depth thermal pressurization and consequently for past seismic faulting.

**Citation:** Boutareaud, S., A.-M. Boullier, M. Andréani, D.-G. Calugaru, P. Beck, S.-R. Song, and T. Shimamoto (2010), Clay clast aggregates in gouges: New textural evidence for seismic faulting, *J. Geophys. Res.*, *115*, B02408, doi:10.1029/2008JB006254.



## Isotopic fractionation of Cu in tektites

Frederic Moynier<sup>a,\*</sup>, Christian Koeberl<sup>b</sup>, Pierre Beck<sup>c</sup>, Fred Jourdan<sup>d</sup>,  
Philippe Telouk<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for Space Sciences, Washington University, One Brookings Drive, St. Louis, MO 63130, USA

<sup>b</sup> Department of Lithospheric Research, University of Vienna, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna, Austria

<sup>c</sup> Laboratoire de Planétologie, Université Joseph Fourier, CNRS/INSU, Bat. Physique D, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France

<sup>d</sup> Western Australian Argon Isotope Facility, Department of Applied Geology & JAL-CMS, Curtin University of Technology,

GPO Box U1887, Perth, WA 6845, Australia

<sup>e</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France

Received 6 July 2009; accepted in revised form 6 October 2009; available online 13 October 2009

### Abstract

Tektites are terrestrial natural glasses of up to a few centimeters in size that were produced during hypervelocity impacts on the Earth's surface. It is well established that the chemical and isotopic composition of tektites is generally identical to that of the upper terrestrial continental crust. Tektites typically have very low water content, which has generally been explained by volatilization at high temperature; however, the exact mechanism is still debated. Because volatilization can fractionate isotopes, comparing the isotopic composition of volatile elements in tektites with those of their source rocks may help to understand the physical conditions during tektite formation.

Interestingly, volatile chalcophile elements (e.g., Cd and Zn) seem to be the only elements for which isotopic fractionation is known so far in tektites. Here, we extend this study to Cu, another volatile chalcophile element. We have measured the Cu isotopic composition for 20 tektite samples from the four known different strewn fields. All of the tektites (except the Muong Nong-type) are enriched in the heavy isotopes of Cu ( $1.98 < \delta^{65}\text{Cu} < 6.99$ ) in comparison to the terrestrial crust ( $\delta^{65}\text{Cu} = 0$ ) with no clear distinction between the different groups. The Muong Nong-type tektites and a Libyan Desert Glass sample are not fractionated ( $\delta^{65}\text{Cu} = 0$ ) in comparison to the terrestrial crust. To refine the Cu isotopic composition of the terrestrial crust, we also present data for three geological reference materials ( $\delta^{65}\text{Cu} = 0$ ).

An increase of  $\delta^{65}\text{Cu}$  with decreasing Cu abundance probably reflects that the isotopic fractionation occurred by evaporation during heating. A simple Rayleigh distillation cannot explain the Cu isotopic data and we suggest that the isotopic fractionation is governed by a diffusion-limited regime. Copper is isotopically more fractionated than the more volatile element Zn ( $\delta^{66}\text{Zn}$  up to 2.49‰). This difference of behavior between Cu and Zn is predicted in a diffusion-limited regime, where the magnitude of the isotopic fractionation is regulated by the competition between the evaporative flux and the diffusive flux at the diffusion boundary layer. Due to the difference of ionic charge in silicates ( $\text{Zn}^{2+}$  vs.  $\text{Cu}^+$ ), Cu has a diffusion coefficient that is larger than that of Zn by at least two orders of magnitude. Therefore, the larger isotopic fractionation in Cu than in Zn in tektites is due to the significant difference in their respective chemical diffusivity.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes

Frédéric Moynier<sup>a,\*</sup>, Randal C. Paniello<sup>a</sup>, Matthieu Gounelle<sup>b</sup>, Francis Albarède<sup>c</sup>,  
Pierre Beck<sup>d</sup>, Frank Podosek<sup>a</sup>, Brigitte Zanda<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for Space Sciences, Washington University in St. Louis,  
One Brookings Drive, St. Louis, MO 63130, USA

<sup>b</sup> Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Muséum, CNRS & MNHN, UMR 7302, CP52, 57 rue Cuvier, 75 005 Paris, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Planétologie de Grenoble, Université de Grenoble, France

Received 21 April 2010; accepted in revised form 20 September 2010

### Abstract

Enstatite meteorites include the undifferentiated enstatite chondrites and the differentiated enstatite achondrites (aubrites). They are the most reduced group of all meteorites. The oxygen isotope compositions of both enstatite chondrites and aubrites plot along the terrestrial mass fractionation line, which suggests some genetic links between these meteorites and the Earth as well.

For this study, we measured the Zn isotopic composition of 25 samples from the following groups: aubrites (main group and Shallowater), EL chondrites, EH chondrites and Happy Canyon (impact-melt breccia). We also analyzed the Zn isotopic composition and elemental abundance in separated phases (metal, silicates, and sulfides) of the EH4, EL3, and EL6 chondrites. The different groups of meteorites are isotopically distinct and give the following values (‰) aubrite main group ( $-7.08 < \delta^{66}\text{Zn} < -0.37$ ); EH3 chondrites ( $0.15 < \delta^{66}\text{Zn} < 0.31$ ); EH4 chondrites ( $0.15 < \delta^{66}\text{Zn} < 0.27$ ); EH5 chondrites ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.27 \pm 0.09$ ;  $n = 1$ ); EL3 chondrites ( $0.01 < \delta^{66}\text{Zn} < 0.63$ ); the Shallowater aubrite ( $1.48 < \delta^{66}\text{Zn} < 2.36$ ); EL6 chondrites ( $2.26 < \delta^{66}\text{Zn} < 7.35$ ); and the impact-melt enstatite chondrite Happy Canyon ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.37$ ).

The aubrite Peta Blanca Spring ( $\delta^{66}\text{Zn} = -7.04\text{‰}$ ) and the EL6 North West Forest ( $\delta^{66}\text{Zn} = 7.35\text{‰}$ ) are the isotopically lightest and heaviest samples, respectively, known so far in the Solar System. In comparison, the range of Zn isotopic composition of chondrites and terrestrial samples ( $-1.5 < \delta^{66}\text{Zn} < 1\text{‰}$ ) is much smaller (Luck et al., 2005; Herrig et al., 2008).

EH and EL3 chondrites have the same Zn isotopic composition as the Earth, which is another example of the isotopic similarity between Earth and enstatite chondrites. The Zn isotopic composition and abundance strongly support that the origin of the volatile element depletion between EL3 and EL6 chondrites is due to volatilization, probably during thermal metamorphism. Aubrites show strong elemental depletion in Zn compared to both EH and EL chondrites and they are enriched in light isotopes ( $\delta^{66}\text{Zn}$  down to  $-7.04\text{‰}$ ). This is the opposite of what would be expected if Zn elemental depletion was due to evaporation, assuming the aubrites started with an enstatite chondrite-like Zn isotopic composition. Evaporation is therefore not responsible for volatile loss from aubrites. On Earth, Zn isotopes fractionate very little during igneous processes, while differentiated meteorites show only minimal Zn isotopic variability. It is therefore very unlikely that igneous processes can account for the large isotopic fractionation of Zn in aubrites. Condensation of an isotopically light vapor best explains Zn depletion and isotopically light Zn in these puzzling rocks. Mass balance suggests that this isotopically light vapor carries Zn lost by the EL6 parent body during thermal metamorphism and that aubrites evolved from an EL6-like parent body. Finally, Zn isotopes suggest that Shallowater and aubrites originate from distinct parent bodies.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## In situ kinetic measurements of gas–solid carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell

G. Montes-Hernandez<sup>a,b,\*</sup>, A. Pommerol<sup>b,d</sup>, F. Renard<sup>a,c</sup>, P. Beck<sup>b</sup>, E. Quirico<sup>b</sup>, O. Brissaud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CNRS and University Joseph Fourier–Grenoble I, Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSAG2V03, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>b</sup> CNRS and University Joseph Fourier–Grenoble I, Laboratoire de Minéralogie de Grenoble, OSAG2V02, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>c</sup> Physics of Geological Processes, University of Oslo, Norway

<sup>d</sup> Mykolodolci Institut, University of Bern, Switzerland

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 February 2010

Received in revised form 21 April 2010

Accepted 21 April 2010

#### Keywords:

Calcium carbonate

Adsorbed water

Gas–solid carbonation

Calcium hydroxide

Infrared microscope

$\text{CO}_2$  mineralization

### ABSTRACT

Gas–solid carbonation experiments were carried out by using an infrared microscope coupled to a reaction cell. The hydroxide ions ( $\text{OH}^-$ ) consumption and the production of molecular water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) vibration bands were directly monitored as a function of time. Herein, we demonstrated that the gas–solid carbonation of calcium hydroxide (or portlandite) was exclusively activated by initial adsorbed water molecules (water activity = 0.6 in the lab room) at low temperature (30 °C) and low  $\text{CO}_2$  pressure (0.5–1.5 bar). We assume that carbonation reaction was then rapidly autocatalysed by the water production and followed by a passivation step due to the formation of a dense layer of carbonate around the reacting particles of portlandite. The fast carbonation and passivation steps were satisfactorily fitted by using a kinetic pseudo-second-order model. Moreover, the infrared measurements provided complementary insights with relevance to the reaction mechanism of gas–solid carbonation of calcium hydroxide. Herein, the formation of metastable aragonite was identified and a hydrated calcium carbonate was suspected during carbonation process.

On the other hand, when initial adsorbed water onto reacting particles was removed by in situ vacuum drying ( $P = 10^{-5}$  mbar,  $T = 110^\circ\text{C}$ ) prior to injection of  $\text{CO}_2$  in the reaction cell (water activity = 0), the carbonation of calcium hydroxide particles was no more detected by infrared spectroscopy at low temperature (30 °C). However, there was evidence for a very limited carbonation reaction at higher temperature (200 °C) and low  $\text{CO}_2$  pressure ( $\approx 1$  bar). Another carbonation mechanism is required to explain this observation, for example the migration of oxygen atoms from the solid towards adsorbed  $\text{CO}_2$ .

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C)

G. Montes-Hernandez,<sup>\*,†</sup> P. Beck,<sup>‡</sup> F. Renard,<sup>\*,§</sup> E. Quirico,<sup>§</sup> B. Lanson,<sup>†</sup> R. Chiriac,<sup>§</sup> and N. Findling<sup>†</sup>

<sup>\*</sup>CNRS and University Joseph Fourier-Grenoble 1, Institute of Earth Sciences (ISTerre), OSUG/INSU, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>†</sup>CNRS and University Joseph Fourier-Grenoble 1, IPAG, OSUG/INSU, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

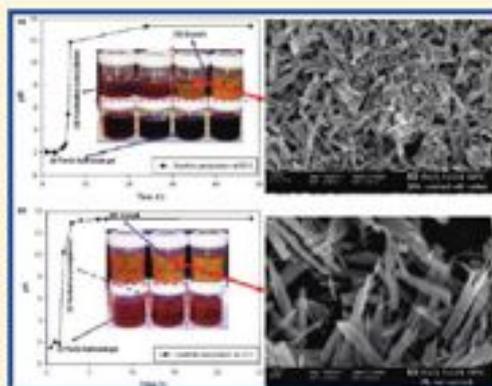
<sup>§</sup>Physics of Geological Processes, University of Oslo, Norway

<sup>‡</sup>Université de Lyon, Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

### Supporting Information

**ABSTRACT:** The present study describes a simple and novel synthesis route for submicrometric acicular goethite ( $\alpha$ -FeOOH) using high OH/Fe molar ratio (=5) and moderate temperature (30 and 70 °C). Two different alkaline sources (NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub>) and two iron(III) sources (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) were investigated. FESEM, XRD, FTIR, N<sub>2</sub> sorption isotherms, color evolution, and pH monitoring have been used to determine the formation mechanism, the particle size, specific surface area, and morphology of goethite particles. Three pH regions were determined during goethite formation, and each of them was qualitatively associated to (I) the formation of a ferric hydroxide gel, leading to acid conditions (pH < 2.5); (II) the spontaneous nucleation of goethite, leading to alkaline conditions (pH > 11) and fine sedimentable particles; and (III) the growth of goethite in alkaline conditions (11 < pH < 13.5). Both the temperature and the Fe(III) source have a significant effect on the particle size, specific surface area, and morphology of goethite.

High acicular goethite particles (<1  $\mu$ m in length, moderate specific surface area,  $S_{BET} = 31.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) were produced after 7 h of reaction at 70 °C, while about 24 h of reaction are required to produce low acicular goethite particles (<0.5  $\mu$ m in length, high specific surface area,  $S_{BET} = 133.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) at 30 °C, using in both cases iron chloride. When Ca(OH)<sub>2</sub> particles are used as alkaline source, a complex mineral composite with high specific surface area (87.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ) was synthesized; it was mainly composed of unreacted Ca(OH)<sub>2</sub> coated with nanosized particles (possibly amorphous iron hydroxide), calcium iron oxide chloride hydrate, and calcite. Novel conditions to prepare uniform goethite particles, possibly with high potential as adsorbents or pigments, have been established.





## Detectability of subsurface interfaces in lunar maria by the LRS/SELENE sounding radar: Influence of mineralogical composition

A. Pommerol,<sup>1,2</sup> W. Kofman,<sup>1</sup> J. Audouard,<sup>1,3</sup> C. Grima,<sup>1</sup> P. Beck,<sup>1</sup> J. Mouginot,<sup>1,4</sup> A. Herique,<sup>1</sup> A. Kumamoto,<sup>5</sup> T. Kobayashi,<sup>6</sup> and T. Ono<sup>3</sup>

Received 5 November 2009; revised 4 January 2010; accepted 11 January 2010; published 6 February 2010.

[1] The Lunar Radar Sounder (LRS) of the SELENE mission has detected horizontal subsurface features at depths of a few hundreds of meters within all major lunar maria. We have mapped these features at global scale and found a heterogeneous geographical distribution, which correlates negatively with the maps of TiO<sub>2</sub> and FeO obtained from UV-VIS measurements by the Clementine probe. High concentration of ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) in the basaltic mare lava can explain this correlation, this mineral being a strong absorber for low frequency electromagnetic waves. Thus, absence of detection of subsurface interfaces by LRS on a large portion of lunar maria does not necessarily imply that these interfaces are actually absent.

**Citation:** Pommerol, A., W. Kofman, J. Audouard, C. Grima, P. Beck, J. Mouginot, A. Herique, A. Kumamoto, T. Kobayashi, and T. Ono (2010), Detectability of subsurface interfaces in lunar maria by the LRS/SELENE sounding radar: Influence of mineralogical composition, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L03201, doi:10.1029/2009GL041681.

### 1. Introduction

[2] Lunar maria cover one third of the near-side of the Moon. They consist of more or less circular basins with diameters of a few hundreds of kilometers and depth of a few kilometers. Whereas highlands are ancient and mainly composed of anorthosite formed by crystallization of a primordial magmatic ocean, mare materials are younger and consist of successive solidified lava flows filling pre-existing topographic depressions.

[3] Information on the structure, nature and origin of lunar maria essentially comes from geomorphologic analyses as well as compositional studies using both orbital remote-

sensing and laboratory characterization of materials collected during the Apollo and Luna missions. While optical methods only probe the very surface of the Moon (<1 mm), high frequency imaging radars give access to the shallow subsurface (a few meters to tens of meters [Cawpbell and Hroste, 2005; Thompson *et al.*, 2006]). Results from all these methods indicate that the lunar maria are filled by strata of volcanic layers with basaltic compositions. Crystallization ages range between about 1 Gy and 4 Gy [Hiesinger *et al.*, 2008] revealing a long history of magmatic activity on the Moon. Mineralogy and chemistry of the basalts show significant temporal evolution, characterized by an increased concentration of the mineral ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) with time [e.g., Stair and Pieters, 2001]. Differentiation of the magma by partial melting and crystallization is responsible for such an evolution. A regolith composed of finely divided mare material produced by the combined actions of solar wind and meteorite bombardment entirely covers the basaltic layers.

[4] Direct probing of planetary subsurfaces to about kilometer depths is made possible by the use of low frequency sounding radar. This method was used for the first time to characterize the structure of the lunar subsurface during the Apollo 17 mission in 1972 (ALSE experiment [Porcello *et al.*, 1974]). Data acquired during two equatorial orbits revealed a clear layering of lava fills in two lunar maria: Mare Imbrium and Mare Serenitatis [Peeples *et al.*, 1978]. Thirty-six years later, the LRS (Lunar Radar Sounder) instrument on-board the Kaguya spacecraft (JAXA/SELENE mission) completed a global coverage of the Lunar surface and subsurface using a similar method, allowing the mapping and characterization of subsurface structure inside lunar maria [Ono *et al.*, 2009]. Subsurface features observed by the ALSE and then LRS radar are interpreted as horizontal interfaces between superposed lava flows of different ages [Peeples *et al.*, 1978; Ono *et al.*, 2009]. Formation of a superficial regolith between successive lava flows has been proposed to produce the contrast of dielectric constant. Ohigami *et al.* [2009] further discuss this hypothesis. The authors interpret the spatial distribution of subsurface features observed by LRS as a result of variations of the thickness of buried regolith layers. This interpretation is based on the observation that subsurface features are only apparent in the most ancient parts of lunar maria.

[5] The aim of the current study is to build a global map of the distribution of the subsurface interfaces using the LRS dataset. This map is then interpreted at global and regional

<sup>1</sup>Laboratoire de Planétologie de Grenoble, UJF, CNRS, Grenoble, France.

<sup>2</sup>Now at Physikalisches Institut, University of Bern, Bern, Switzerland.

<sup>3</sup>Now at UFR Sciences de la Terre, de l'Environnement et des Planètes, Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot-Paris 7, Paris, France.

<sup>4</sup>Now at Department of Earth System Science, University of California, Irvine, California, USA.

<sup>5</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, Japan.

<sup>6</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, South Korea.



## Speciation of sulfur in the insoluble organic matter from carbonaceous chondrites by XANES spectroscopy

F.-R. Orthous-Daunay<sup>a,b</sup>, E. Quirico<sup>a</sup>, L. Lemelle<sup>b,c</sup>, P. Beck<sup>a</sup>, V. deAndrade<sup>d</sup>, A. Simonovici<sup>e</sup>, S. Derenne<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Planétologie de Grenoble, Université Joseph Fourier - CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, Université de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, France

<sup>c</sup> CNRS, UMR5076, OSCEM, France

<sup>d</sup> E21 Beamline, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 8 rue J. Horowitz, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

<sup>e</sup> Laboratoire de Géologie des Chaînes Alpes, Université Joseph Fourier - CNRS, Mises au Géochimie, 1331 rue de la Piscine, 38400 Saint Martin d'Albans, France

<sup>f</sup> UMR CNRS 5076 OSCEM - Université Pierre et Marie Curie 4, place Jussieu 75251 Paris Cedex 05, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 June 2010

Received in revised form 7 October 2010

Accepted 8 October 2010

Available online xxx

Editor: T. Späth

#### Keywords:

insoluble organic matter

S K-edge XANES

aqueous alteration

carbonaceous chondrites

oxidation

sulfur speciation

### ABSTRACT

Sulfur speciation in a comprehensive set of insoluble organic matter (IOM) samples extracted from 3 CI (Orgueil, Alais, Ivuna), 5 CM (QJ007990, Murchison, Murray, QJ009055, Cold Bokkeveld), 1 CR (Brensvon) and ungrouped C2 Tagish Lake chondrites has been studied by K-edge XANES micro-spectroscopy. Five main sulfur groups were identified: (1) sulfides, (2) aliphatic sulfur, (3) heterocyclic organic sulfur, (4) oxidized organic sulfur and (5) sulfates. The IOM of the 3 CIs and the extensively altered Cold Bokkeveld CM exhibit a higher abundance of heterocyclic versus aliphatic organic sulfur compared to the other CMs and compared to the Brensvon and Tagish Lake chondrites. This suggests greater thermal heating on the parent body of CI, consistent with the higher temperatures experienced by these chondrites ( $-70$  °C for the most altered clasts of Cold Bokkeveld;  $100$ – $150$  °C for CIs). Alais may have experienced more heating than Ivuna and Orgueil. The IOM of CIs contains oxidized organic sulfur, suggesting the presence of a mild-temperature oxidation process on the parent body. Among type 2 chondrites other than Cold Bokkeveld, no significant variation of the sulfur speciation was detected. This suggests aqueous oxidation processes and a low-temperature aqueous alteration ( $< -35$  °C) on the parent body. The global chemical variations between the CR and CM groups (e.g. H/C elemental ratio, alkyl groups concentration) reported in earlier studies appear to be more the result of chemical variations among the accreted precursors than of post-accretional processes.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.



## A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites

Eric Quirico<sup>a,\*</sup>, Michèle Bourot-denise<sup>b</sup>, Christophe Robin<sup>a,3</sup>, Gilles Montagnac<sup>c</sup>,  
Pierre Beck<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, UJF-Grenoble 1/CNRS-INSU, UMR 5274, Grenoble F-38041, France

<sup>b</sup>Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, CP 52, 57 rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>c</sup>Laboratoire de géologie de Lyon, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie – BP 7000, 69642 Lyon Cedex 07, France

Received 15 June 2010; accepted in revised form 1 March 2011; available online 10 March 2011

### Abstract

The thermal history of a series of EH3 and EL3 chondrites has been investigated by studying the degree of structural order of the organic matter (OM) located and characterized in matrix areas by Raman micro-spectroscopy. By comparison with unequilibrated ordinary chondrites (UOCs) and CO and CV carbonaceous chondrites, the following petrologic types have been assigned to various E chondrites: Sahara 97096 and Allan Hills 84206: 3.1–3.4; Allan Hills 85170 and Paris: 3.5; Allan Hills 85119: 3.7; Qingzhen, MacAlpine Hills 88136 and MacAlpine Hills 88184: 3.6–3.7. The petrologic type of Qingzhen is consistent with the abundance of the P5 noble gas component, a sensitive tracer of the grade of thermal metamorphism. The petrologic types are qualitatively consistent with the abundance of fine-grained matrix for the whole series. No significant effects of shock processes on the structure of OM were observed. However such processes certainly compete with thermal metamorphism and the possibility of an effect cannot be fully discarded, in particular in the less metamorphosed objects. The OM precursors accreted by the EH3 and EL3 parent bodies appear to be fairly similar to those of UOCs and CO and CV carbonaceous chondrites. Raman data however show some slight structural differences that could be partly accounted for by shock processes. The metamorphic history of EH3 and EL3 chondrites has often been described as complex, in particular regarding the combined action of shock and thermal metamorphism. Because OM maturity is mostly controlled by the temperature of peak metamorphism, it is possible to distinguish between the contributions of long duration thermal processes and that of shock processes. Comparison of the petrologic types with the closure temperatures previously derived from opaque mineral assemblages has revealed that the thermal history of EH3 and EL3 chondrites is consistent with a simple asteroidal onion shell model. Thermal metamorphism in enstatite chondrites appears to be fairly similar to that which takes place in other chondrite classes. The complex features recorded by mineralogy and petrology and widely reported in the literature appear to be mostly controlled by shock processes.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.