

Numéro d'ordre : 40345

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

Présentée à

l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

par

Jessy Gillot

Synthèse et cristallisation de silicates amorphes poreux dans le ternaire
MgO-CaO-SiO₂ :
application à la transition amorphe-cristal des disques d'accrétion

Soutenue publiquement le 7 octobre 2010 devant la commission d'examen composée de :

| | |
|--------------------|-----------------------|
| M. A. Legris | Président |
| M. M. Toplis | Rapporteur |
| M. L. d'Hendecourt | Rapporteur |
| Mme K. Demyk | Examinatrice |
| M. P. Roussel | Invité |
| M. H. Leroux | Directeur de thèse |
| M. M. Roskosz | Co-encadrant de thèse |

Ce document a été écrit à l'aide de l'éditeur de texte TexMaker et du logiciel de composition typographique L^AT_EX.

Remerciements

L'art délicat et subtil des remerciements vient donc clôturer trois années de recherche (quatre en comptant le Master) vécues de l'intérieur des laboratoires universitaires. Ce moment où l'on prend conscience de la transition, jusque là seulement entraperçue, d'un état d'apprenti à celui de docteur.

Faut-il céder l'honneur aux conventions par des remerciements suivant l'ordre hiérarchique, ou peut-on laisser exprimer ce qui est de la sensibilité ? Entre falloir et pouvoir, j'ai choisi le second !

Ainsi je commence donc par remercier infiniment celui qui m'a appris, et m'apprendra toujours à "penser", celui qui m'a souvent fourni l'impulsion indispensable pour réorienter l'approche des problèmes selon des angles de vue toujours renouvelés, toujours pertinents, impulsion par laquelle je prenais conscience de mes visions ou trop naïves, ou trop superficielles ou trop idéales. Parmi la houle, les durs entêtements d'une personnalité « tête de pioche », les incantations de Cthulhu, il y a toujours eu, et il y aura toujours, un Grand Merci (du coeur) à Mathieu R. pour sa patience et son courage dans sa lutte obstinée pour canaliser la dispersion.

Parce qu'il s'est toujours montré patient, compréhensif, diplomate, disponible et pédagogue, je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à Hugues ; lui, qui a dû gérer ce "peut-être" qui habitait le rez-de-chaussé du C6, et grâce à qui j'ai pu approfondir avec autonomie et liberté mes connaissances fondamentales et techniques ainsi que me reconnaître moi-même ; tes discussions ont toujours été revigorantes.

A mes deux compagnons de voyage, embarqués eux aussi sur le même vaisseau "Bureau 10", navigant sur les mêmes mers tortueuses de l'apprenant chercheur, une gratitude sans fin : Julien, mon alter ego d'en face, pour son amitié et la construction d'un soutien mutuel sans faille, Carole pour sa touche féminine et nos éternels délires philosophiques sans commencements ni fins.

Un grand merci à Patrick pour m'avoir accueilli dans l'équipe "Minéraux" et pour nos discussions extrêmement enrichissantes : je n'oublierai pas de rétablir l'équilibre en réhabilitant le champ de la contradiction lorsqu'il tend à trop s'estomper.

Ma profonde sympathie et reconnaissance à l'ensemble de l'équipe "Minéraux", des personnalités inoubliables, énergiques, qui procurent à l'équipe une dynamique incroyable.

Je tiens aussi à remercier Matthieu T., une force tranquille qui, régulièrement par ses visites, diffusait dans le bureau 10 sa tranquillité. Quelle soit interne ou externe, cette presque quiétude mériterait l'écho des gongs.

A toute l'équipe de l'UMET ex-LSPES, ce "melting pot" de personnalités et de spécialités, de compétences techniques, qui a fait et qui fera encore du laboratoire un espace d'entraide chaleureux, enrichissant et stimulant, merci pour tout. Je remercie Jean-Marc Lefebvre, celui qui m'a accueilli dans son laboratoire lorsque le LSPES existait encore et dont il était le directeur.

Un détour par le laboratoire voisin. Pascal, Frédéric, Norah, Laurence : merci pour votre accompagnement, pour tous les services et conseils rendus, sans vous un certain nombre de résultats n'aurait pu voir le jour.

Toute ma gratitude à Yannick Guinet, Alexandre Mussi, Philippe Bodart pour m'avoir accueilli au sein du département "Mesures Physiques" de l'IUT A et m'avoir guidé et conseillé dans l'apprentissage du dur métier d'enseignant.

Merci au CNRS pour m'avoir permis d'accomplir ces travaux, et à l'Université Lille 1 pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer un monitorat.

J'en oublie certainement. Que tous ceux et toutes celles dont je n'ai pas cité les noms qu'ils soient remercier les premiers, car ce sont eux qui sont à l'origine de toutes ces petites oeuvres, de toutes ces

petites actions, de toutes ces petits moments qui, réunis, permettent à nombre de projets de se concrétiser.

Une reconnaissance incommensurable à mes parents, ma famille, d'avoir mis en oeuvre tout ce qui était en leur pouvoir afin de m'offrir la possibilité d'accomplir mes projets.

Enfin, mon amour insondable à celle qui est devenue entre-temps ma femme, qui m'a soutenu, supporté, encouragé, qui a cru en moi, Patricia, à qui je dédie l'essence de tous ces accomplissements.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction générale | 9 |
| 1.1 | L'évolution minérale : vers une origine des espèces minérales | 9 |
| 1.2 | Le cycle de la poussière | 14 |
| 1.2.1 | L'observation spectrale et ses interprétations | 14 |
| 1.2.2 | Formation autour des étoiles en fin de vie | 16 |
| 1.2.3 | Transformation dans le milieu interstellaire | 18 |
| 1.2.4 | Incorporation des silicates dans la nébuleuse d'une étoile naissante | 20 |
| 1.3 | Minéralogie des disques d'accrétion | 21 |
| 1.3.1 | Composition des silicates d'après les observations spectrales | 21 |
| 1.3.2 | Les objets naturels : comètes, météorites et IDPs | 22 |
| 1.4 | Milieu interstellaire - disque d'accrétion : la problématique transition minéralogique amorphe-cristal | 27 |
| 1.4.1 | Pourquoi la cristallisation des silicates amorphes est-elle aussi synonyme de di- versité ? | 27 |
| 1.4.2 | L'approche expérimentale de la cristallisation des silicates amorphes | 31 |
| 2 | Instruments et méthodes | 35 |
| 2.1 | Méthodes d'analyse thermique, chimique et texturale | 36 |
| 2.1.1 | Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) . . . | 36 |
| 2.1.2 | Surface et porosité par adsorption d'un gaz | 36 |
| 2.1.3 | Analyses Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrie couplées à la spec- trométrie de masse | 38 |
| 2.1.4 | Traitements thermiques | 39 |
| 2.2 | Méthodes spectroscopiques infrarouge et Raman | 41 |
| 2.2.1 | Principe | 41 |
| 2.2.2 | Spectroscopie infrarouge et Raman des silicates amorphes | 41 |
| 2.2.3 | Instruments et préparations | 43 |
| 2.3 | Diffraction des rayons X | 43 |
| 2.3.1 | Principes | 43 |
| 2.3.2 | Instruments et méthodes | 44 |
| 2.4 | Microscopie électronique en transmission | 46 |
| 2.4.1 | Diffraction et imagerie conventionnelle | 48 |
| 2.4.2 | La spectrométrie à dispersion d'énergie (microanalyse X) | 49 |
| 2.4.3 | Méthodes de préparation, d'observation et d'analyse par MET des silicates amorphes poreux | 51 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3 | Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel | 53 |
| 3.1 | Introduction | 53 |
| 3.2 | Synthèse Sol-Gel : principes réactionnels et traitements physiques | 55 |
| 3.2.1 | Réactions d'hydrolyse et de condensation | 55 |
| 3.2.2 | Traitements secondaires | 56 |
| 3.3 | Discussion : modes, paramètres et réactifs | 57 |
| 3.3.1 | Voie de synthèse | 57 |
| 3.3.2 | Nature des réactifs : solvants, catalyseurs, sels | 60 |
| 3.4 | Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques | 60 |
| 3.4.1 | Synthèse sol-gel | 62 |
| 3.4.2 | Traitements thermiques d'épuration | 62 |
| 3.5 | Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés | 64 |
| 3.5.1 | Les silicates vitreux : des matériaux de comparaison | 64 |
| 3.5.2 | Vérification des compositions globales des amorphes synthétisés | 66 |
| 3.5.3 | Investigations et discussions sur l'amorphisme et la structure des matériaux synthétisés | 66 |
| 3.5.4 | Morphologie et homogénéité chimique | 74 |
| 3.6 | Synthèse partielle | 79 |
| 4 | Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂ | 83 |
| 4.1 | Introduction | 83 |
| 4.1.1 | Rappel des objectifs principaux | 83 |
| 4.1.2 | Nature et objectif des traitements thermiques | 85 |
| 4.1.3 | Traitements des échantillons et caractérisation | 87 |
| 4.1.4 | Espèces cristallines observées | 88 |
| 4.2 | Cristallisation séquencée des amorphes magnésiens | 88 |
| 4.2.1 | Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température | 88 |
| 4.2.2 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C | 90 |
| 4.2.3 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700 et 760°C | 93 |
| 4.2.4 | Récapitulatif | 96 |
| 4.3 | Cristallisation séquencée des amorphes magnésio-calciques | 100 |
| 4.3.1 | Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température | 100 |
| 4.3.2 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C | 102 |
| 4.3.3 | Microstructures et compositions des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700, 740 et 760°C | 105 |
| 4.3.4 | Récapitulatif | 116 |
| 4.4 | Résumé des observations | 123 |
| 5 | Discussion et implications astrominéralogiques | 127 |
| 5.1 | Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ? | 128 |
| 5.1.1 | Comparaison des propriétés physico-chimiques des silicates synthétisés et observés | 128 |
| 5.1.2 | Comparaison des silicates amorphes produits par sol-gel avec les fumées | 130 |

TABLE DES MATIÈRES
TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.1.3 | Les limites de la spectroscopie infrarouge pour dériver les propriétés des silicates interstellaires et circumstellaires | 132 |
| 5.2 | La cristallisation séquencée : approches cinétiques et thermodynamiques | 132 |
| 5.2.1 | Proposition d'un schéma de cristallisation | 132 |
| 5.2.2 | Approche cinétique, thermodynamique et structurale | 137 |
| 5.3 | Cristallisation séquencée et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion | 141 |
| 5.3.1 | Les amorphes magnésiens : une étude comparée de la cristallisation | 143 |
| 5.3.2 | La cristallisation séquencée et la zonation minéralogique des jeunes disques . . . | 146 |
| 5.3.3 | Les agrégats de phases cristallines dans les objets naturels | 149 |
| 6 | Conclusion générale | 153 |
| 6.1 | Synthèse et représentativité des analogues | 153 |
| 6.1.1 | Protocole et propriétés physico-chimiques des matériaux produits | 153 |
| 6.1.2 | Les analogues sont-ils représentatifs des silicates interstellaires ? | 154 |
| 6.2 | La cristallisation séquencée des amorphes | 154 |
| 6.2.1 | Germination favorisée des phases cristallines enrichies en alcalino-terreux | 154 |
| 6.2.2 | Découplage de diffusion - similitudes structurales amorphe-cristal | 155 |
| 6.3 | La cristallisation séquencée en astrominéralogie : la zonation minéralogique des disques | 156 |
| 6.4 | Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens . | 157 |
| 6.4.1 | Le transport de l'eau dans les disques d'accrétion : les interactions silicate-H ₂ O . | 157 |
| 6.4.2 | La formation des carbonates dans les enveloppes circumstellaires : les interactions silicate-CO ₂ | 160 |
| 6.4.3 | Synthèse de silicates ferromagnésiens et de compositions complexes | 162 |
| | Publication | 183 |
| A | Surface temperature of protoplanetary disks probed by annealing experiments reflecting <i>Spitzer</i> observations - <i>The Astrophysical Journal</i>, 707 :L174–L178, 2009 | 185 |

TABLE DES MATIÈRES
TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1

Introduction générale

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | L'évolution minérale : vers une origine des espèces minérales | 9 |
| 1.2 | Le cycle de la poussière | 14 |
| 1.2.1 | L'observation spectrale et ses interprétations | 14 |
| 1.2.2 | Formation autour des étoiles en fin de vie | 16 |
| 1.2.3 | Transformation dans le milieu interstellaire | 18 |
| 1.2.4 | Incorporation des silicates dans la nébuleuse d'une étoile naissante | 20 |
| 1.3 | Minéralogie des disques d'accrétion | 21 |
| 1.3.1 | Composition des silicates d'après les observations spectrales | 21 |
| 1.3.2 | Les objets naturels : comètes, météorites et IDPs | 22 |
| 1.4 | Milieu interstellaire - disque d'accrétion : la problématique transition minéralogique amorphe-cristal | 27 |
| 1.4.1 | Pourquoi la cristallisation des silicates amorphes est-elle aussi synonyme de diversité ? | 27 |
| 1.4.2 | L'approche expérimentale de la cristallisation des silicates amorphes | 31 |

1.1 L'évolution minérale : vers une origine des espèces minérales

Lorsqu'elle est examinée dans son contexte historique, la diversité des minéraux répartis sur la Terre et dans l'univers se jalonne par de grandes étapes évolutives marquées par des changements physico-chimiques drastiques. Dans leur article *Mineral Evolution : Mineralogy in the Fourth Dimension*, qui reprend les principaux résultats de leur article précédent *Mineral Evolution* (Hazen et al., 2008), Hazen and Ferry (2010) classent, en se fondant sur leur âge et leurs propriétés physico-chimiques, les minéraux en trois grandes ères minéralogiques fortement corrélées à de grandes étapes géologiques et biophysiques : l'accrétion planétaire, les différenciations crustales et mantéliques, et les influences biologiques. Le tableau de la figure 1.1 regroupent les différentes phases minérales observées en fonction de ces trois ères et de leurs âges, qui démontrent sans équivoque l'évolution des minéraux avec le temps.

Hazen and Ferry (2010) concluent :

There are several good reasons to reframe mineralogy in its historical context. From a planetary perspectives, the concept of mineral evolution allows each terrestrial body in the solar

1 Introduction générale

1.1 L'évolution minérale : vers une origine des espèces minérales

| Stage | Age (Ga) | Examples of minerals | ~ Cumulative no. species |
|---|---------------------|---|--------------------------|
| The era of planetary accretion (>4.55 Ga) | | | |
| 1. Primary chondrite minerals | >4.56 Ga | Mg-olivine/pyroxene, Fe-Ni metal, FeS, CAIs | 60 |
| 2. Planetsimal alteration/differentiation | >4.56 to 4.55 Ga | | 250 |
| a) aqueous alteration | | phyllosilicates, hydroxides, sulfates, carbonates, halite | |
| b) thermal alteration | | albite, feldspathoids, biopyriboles | |
| c) shock phases | | ringwoodite, majorite, akimotoite, wadsleyite | |
| d) achondrites | | quartz, K-feldspar, titanite, zircon | |
| e) iron meteorites | | many transition metal sulfides and phosphates | |
| The era of crust and mantle reworking (4.55 to 2.5 Ga) | | | |
| 3. Igneous rock evolution | 4.55 to 4.0 Ga | | 350 to 500 |
| a) fractionation | | feldspathoids, biopyriboles (volatile-poor planets) | 350 |
| b) volcanism, outgassing, surface hydration | | hydroxides, clay minerals (volatile-rich planets) | 500 |
| 4. Granite formation | 4.0 to 3.5 Ga | | 1000 |
| a) granitoids | | quartz, alkali feldspar (perthite), hornblende, micas, zircon | |
| b) pegmatites | | beryl, tourmaline, spodumene, pollucite, many others | |
| 5. Plate tectonics | >> 3.0 Ga | | 1500 |
| a) hydrothermal ores | | sulfides, selenides, arsenides, antimonides, tellurides, sulfosalts | |
| b) metamorphic minerals | | kyanite, sillimanite, cordierite, chloritoid, jadeite, staurolite | |
| 6. Anoxic biological world | 3.9 to 2.5 Ga | | 1500 |
| a) metal precipitates | | banded iron formations (Fe and Mn) | |
| b) carbonates | | ferroan carbonates, dolostones, limestones | |
| c) sulfates | | barite, gypsum | |
| d) evaporites | | halides, borates | |
| e) carbonate skarns | | diopside, tremolite, grossularite, wollastonite, scapolite | |
| The era of bio-mediated mineralogy (>2.5 Ga to present) | | | |
| 7. Paleoproterozoic atmospheric changes | 2.5 to 1.9 Ga | >2000 new oxide/hydroxide species, especially ore minerals | >4000 |
| surface oxidation | | | |
| 8. Intermediate ocean | 1.9 to 1.0 Ga | minimal mineralogical innovation | >4000 |
| 9. Neoproterozoic biogeochemical changes | 1.0 to 0.542 Ga | | >4000 |
| a) glaciation | | extensive ice deposition, but few new minerals | |
| b) post-glacial oxidation | | extensive oxidative weathering of all surface rocks | |
| 10. Phanerozoic Era | 0.542 Ga to present | | 4300+ |
| a) biomineralization | | extensive skeletal biomineralization of calcite, aragonite, dolomite, hydroxylapatite, and opal | |
| b) bio-weathering | | increased production of clay minerals, soils | |

Note: The timings of some of these stages overlap and several stages continue to the present.

Figure 1.1. Table présentant la complexification croissante des phases minérales avec le temps. Cette complexification est évolutive et est marquée par trois grandes ères : l'accrétion planétaire, les transformations crustales et mantéliques, et les influences biologiques. Cette thèse s'intéresse aux « ancêtres » des minéraux de la première ère qui existaient dans la toute jeune nébuleuse solaire. Elle vise à comprendre les mécanismes qui ont donné naissance aux phases de cette première ère. D'après Hazen et al. (2008)

system to be placed in a broader mineralogical context [...] From the perspective of complex evolving system, which have often become a lightning rod for debates over biological evolution, mineral evolution provides an excellent example of a nonliving system that diversifies over time through well-known physicochemical mechanisms.

A la toute naissance du système solaire, lorsqu'il n'était encore qu'une jeune nébuleuse de gaz et de poussières, des minéraux encore plus primitifs existaient. Les transformations physico-chimiques ayant initié leur évolution vers d'autres minéraux, supports pour les prochaines diversifications, demeurent encore relativement floues en raison des époques reculées de leur existence.

L'astrominéralogie, l'étude des minéraux dans les environnements astrophysiques, est le domaine de la minéralogie qui s'intéresse aux premières étapes de cette évolution, antérieures à l'ère 1 du tableau de la figure 1.1 (cette ère est notée ère 0 dans la suite du propos). Dans sa revue historique, Dorschner (2003) explique que ce domaine, relativement jeune, fut très tôt sensible à la notion d'évolution en raison des transitions minéralogiques fortes qu'il observe autour des étoiles. Aussi par le dénombrement et l'étude des espèces minérales observées, il s'attache à déterminer les processus physico-chimiques qui leur ont donné naissance. Puis de ces processus, couplés aux recherches astrophysiques et astronomiques, il tente de retracer l'histoire du système solaire depuis sa formation dans la nébuleuse jusqu'à la formation des

premiers corps.

Le présent travail remonte donc l'arbre généalogique des minéraux jusqu'aux « briques élémentaires » qui furent incorporées dans la nébuleuse solaire pour être la source de l'éclosion de la *vie minérale* ; à cette époque, le minéral n'existe même pas puisque ces briques sont amorphes. Il souhaite apporter quelques informations sur les tous premiers mécanismes responsables du démarrage de cette diversité. Pour ce faire, il part des observations des phases minérales, en terme de chimie et de structure, pour tenter de déduire les processus physico-chimiques qui leur ont donné naissance. Puis, il les confronte aux grands processus astrophysiques ayant lieu dans la nébuleuse solaire primitive, pour vérifier leur cohérence ou leur incompatibilité, et informer des conséquences dans chaque cas.

Mais avant d'entamer cette démarche, il est nécessaire de compléter et de développer la partie haute du tableau de l'évolution minérale, de reconstruire les premières branches de l'arbre généalogique. L'arbre doit aussi être replacé dans le schéma évolutif global du cycle de la matière afin de mettre en relief les enjeux de cette démarche.

Enfin, les objets d'étude, les matériaux primitifs, n'existent pas sur Terre sinon dans les météorites ou les poussières interplanétaires. Pour mieux les apercevoir, il faut donc lever les yeux au ciel, en direction des étoiles.

Les interrogations sur les causes de l'extinction de la lumière cosmique dans l'univers ont progressivement abouti à l'idée que le milieu interstellaire était peuplé de nuages de gaz et de poussières. Ceux-ci forment des nébuleuses sombres responsables des « openings in the heavens » observés au XVIII^{ème} siècle par Herschel (1785). Beaucoup plus tard, grâce aux avancées technologiques, les années 1970 avec les observations au sol, 1980 avec le télescope IRAS (InfraRed Astronomical Satellite) et sa relève, ISO, en 1995 puis Spitzer en 2003 ont permis de déterminer plus précisément la composition de ces nuages. Le gaz est essentiellement de l'hydrogène. La poussière est constituée d'oxydes métalliques et non métalliques, de silicates, de sulfures, de matières carbonées et de glaces (eau et organiques) (Tielens et al., 2005).

Par la multiplication des observations et des études théoriques et expérimentales, un cycle de cette poussière et de son constituant minéral a pu être établi, figure 1.2.

- **Etape I** : les étoiles en fin de vie de type AGB (Asymptotic Giant Branch), géantes rouges et certaines supernovae libèrent les éléments qu'elles ont nucleosynthétisés par l'expulsion d'enveloppes de gaz chaud.
- **Transition I-II** : les enveloppes de gaz se dilatent, se diluent et se refroidissent dans l'espace environnant provoquant la condensation des éléments. Silicates magnésiens amorphes et cristallins, hydrocarbures, graphite, carbure de silicium et matériaux réfractaires se forment et sont injectés dans le milieu interstellaire.
- **Etape II** : le milieu interstellaire est un environnement constitué majoritairement d'hydrogène et structuré en plusieurs phases de densité et de température variables. L'hydrogène y est présent sous forme moléculaire, atomique ou ionisé. La poussière transite entre ces différentes régions dans lesquelles elle subit des transformations structurales et chimiques importantes. Elle y séjourne $\sim 4.10^8$ années.
- **Transition II-III** : suite à une instabilité gravitationnelle, produite, par exemple, par des ondes de choc de supernova, les nuages denses peuvent s'effondrer. La densité, la température et la pression augmentent. La naissance de plusieurs étoiles peut s'amorcer.
- **Etape III** : autour de la proto-étoile, les forces gravitationnelles provoquent l'organisation du gaz et de la poussière sous la forme d'un disque. La poussière qui alimente le disque provient du milieu

I Introduction générale

1.1 L'évolution minérale : vers une origine des espèces minérales

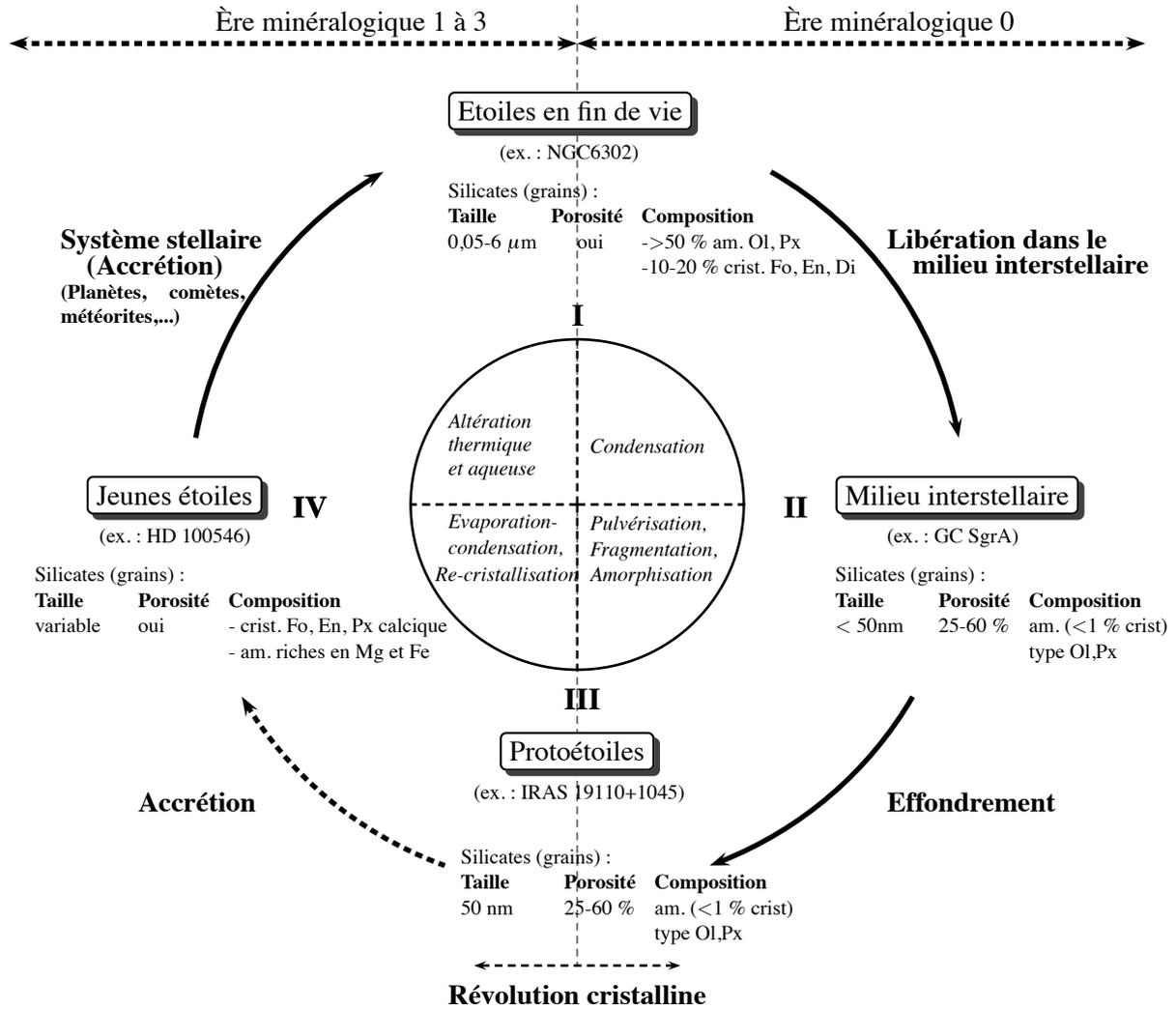


Figure 1.2. Cycle schématique des silicates en fonction du stade d'évolution stellaire. Au centre sont indiqués les processus de transformation des silicates à l'oeuvre pour chacun des stades. Les exemples entre parenthèses correspondent à des objets représentatifs dont les spectres infrarouges sont présentés figure 1.3. Le sujet de cette thèse concerne les processus de re-cristallisation des silicates amorphes lors de la transition III-IV représentée par une des flèches du cycle en pointillés. Cette transition amorphe-cristal rejoint la notion de « révolution cristalline » rencontrée dans la littérature. Signification des abréviations dans les descriptions de silicates : - crist. : cristaux - am. : amorphes - Ol : olivine - Px : pyroxène - Fo : forstérite - En : enstatite - Di : diopside. Inspiré et transformé de Jones (2004)

interstellaire et en conserve encore plus ou moins les caractéristiques chimiques et structurales. La température et le rayonnement de l'étoile augmentent progressivement.

- **Transition III-IV** : le rayonnement de l'étoile s'intensifie. L'accrétion rend le disque de moins en moins diffus. La poussière sédimente dans le plan équatorial et le gaz est repoussé par les vents stellaires. La dynamique engendrée et les rayonnements transforment et redistribuent la poussière le long du disque. Elle est affectée par différentes transformations : vaporisation-condensation, recristallisation, interaction avec des gaz.
- **Etape IV** : la proto-étoile est maintenant une jeune étoile, son disque de poussière se structure et s'organise. L'accrétion de la matière s'intensifie.
- **Transition IV-I** : l'étoile continue à évoluer en brûlant son hydrogène et en nucléosynthétisant de nouveaux éléments. L'accrétion de la matière permet la formation de planètes, de comètes et d'astéroïdes. Au terme de la vie de l'étoile, le cycle recommence (étape I) enrichi des nouveaux éléments synthétisés.

Leur ubiquité entre et autour des astres et les calculs sur les abondances cosmiques démontrent que les silicates sont les minéraux les plus abondants. Ils sont détectés dans le milieu interstellaire, autour des étoiles jeunes et évoluées (Woolf and Ney, 1969; Gillett et al., 1973) et des nébuleuses (Stein and Gillett, 1969). Jusqu'en 1995, malgré quelques pics fins parfois observés, la forme des bandes de vibration dans l'infrarouge indiquait qu'ils étaient constitués d'amorphes de composition olivine, XYSiO_4 - X et Y étant des cations divalents-, et pyroxène, XYSi_2O_6 (Dorschner, 2003).

Les résultats de ISO, affinés par ceux du télescope Spitzer lancé en 2003 par la NASA, ont profondément bouleversé ces résultats. Waters et al. (1996) et Waelkens et al. (1996) ont découvert la présence silicates cristallins, majoritairement olivine et pyroxène, autour d'étoiles jeunes ou évoluées riches en oxygène, tandis que les spectres infrarouges du milieu interstellaire et des protoétoiles (étoiles en début de formation) présentaient toujours les deux larges bandes à 9.7 et 18 μm associées aux silicates amorphes (Lutz et al., 1996; Demyk et al., 1999; Kemper et al., 2004) (Fig. 1.3). Au sein de la communauté, ces découvertes furent dénommées « révolution cristalline » (Jäger et al., 1998).

Dans le cycle de la poussière, figure 1.2, cette « révolution cristalline » constitua une transition entre, d'une part, un matériau *amorphe* constitué de silicates magnésiens amorphes alimentant les disques proto-stellaires, et, d'autre part, un matériau *cristallin* composé d'olivines, de pyroxènes, de sulfures et de métaux, se formant dans ces disques.

L'an 0 du système solaire est l'effondrement du nuage qui donne naissance à l'étoile. Le matériau amorphe entrant dans le disque peut être considéré comme le matériau primitif, précurseur de la future évolution minérale. La dichotomie précédente coïncide alors avec la transition des ères minéralogiques 0 et 1 définie précédemment (fig. 1.2). C'est une transition amorphe-cristal.

La composition, la structure et la morphologie des silicates sont fortement dépendantes des conditions pression-température-atmosphère de leur environnement. En exploitant la corrélation entre évolution minérale et processus géo- et astro- physiques, ces signatures minéralogiques qui constituent les traceurs de ces environnements, peuvent, en suivant leurs évolutions, permettre de reconstituer l'histoire du disque d'accrétion.

Cette étude s'intéresse donc aux processus physico-chimiques responsables de la transition entre les ères minéralogiques 0 et 1. La suite du propos tente alors de reconstruire les premières branches de l'arbre généalogique en faisant davantage connaissance avec, d'une part, le matériau primitif, puis, d'autre part, ses descendants. Ensuite, les différents processus physico-chimiques proposés pour expliquer cet enfantement sont exposés avec leurs implications sur les mécanismes de transformation de la

matière à l'échelle de l'étoile. La recristallisation directe depuis l'amorphe est le processus qu'il est choisi d'examiner dans ce travail. Elle est abordée selon une démarche expérimentale. Mais avant, parce que ces amorphes sont dans des espaces inaccessibles, la synthèse d'analogues est indispensable.

1.2 Le cycle de la poussière

1.2.1 L'observation spectrale et ses interprétations

L'étude directe du cycle de la poussière dans les environnements astrophysiques est principalement réalisée par l'observation d'étoiles ou de milieux à différents stades d'évolution dans la gamme infrarouge du rayonnement électromagnétique.

Les caractéristiques structurales et chimiques des silicates interstellaires et circumstellaires alors dérivées reposent sur la convolution et la comparaison des spectres de matériaux naturels ou synthétiques avec ceux de ces différents milieux (Colangeli et al. (2003) et les références citées). Les matériaux naturels utilisés sont majoritairement représentés par les IDPs et les micrométéorites, dont l'intérêt principal est leur origine cosmique. Des silicates terrestres (verres et cristaux) sont aussi parfois utilisés. Les matériaux synthétiques ont pour intérêt d'être plus « personnalisables » en terme de chimie et de structure.

Pour alimenter les modèles, de nombreuses études spectroscopiques sont réalisées sur ces matériaux analogues (par exemple, Volten et al. (2006); Tamanai et al. (2006); Jäger et al. (2003c); Koike et al. (2003); Dorschner et al. (1995); Jäger et al. (1994); Koike et al. (1993); Dorschner et al. (1988)). La taille, la chimie et la structure de ces analogues, qui dépendent fortement de leurs modes de synthèse ou de formation, ont une incidence directe sur leurs caractéristiques spectrales. En conséquence, comme le remarque Molster et al. (2002c), toutes ces études fournissent des données spectrales souvent très différentes les unes des autres.

Or ces matériaux sont choisis en fonction de leur susceptibilité à reproduire au mieux les silicates cosmiques. Les propriétés des silicates interstellaires sont donc établies sur des analogues dont le choix des propriétés repose lui-même sur les observations. La démarche est un aller-retour incessant entre expériences et observations.

Pour minimiser l'effet de ce cercle vicieux, la multiplication des sources d'analogues, qu'ils soient amorphes ou cristallins, est primordiale. Si elles sont caractérisées de manière assez complète (Colangeli et al., 2003), ces sources permettent en effet d'affiner de proche en proche les caractéristiques des silicates, mais rien ne garantit toujours leur représentativité (Molster and Waters, 2003).

Une conséquence importante de cette démarche est une grande variabilité dans les interprétations, notamment au niveau des propriétés et des compositions dérivées pour les silicates. Sur des spectres identiques, deux études peuvent donner des compositions, des taux de porosités et des tailles de grains très différents en fonction des méthodes choisies (voir par exemple Kemper et al. (2004) et Min et al. (2007) sur les silicates interstellaires). Souvent, cette profusion d'interprétations, aussi enrichissante et informative puisse-t-elle être, est parfois déroutante pour obtenir des informations très détaillées et fiables sur ces silicates.

Ces remarques incitent donc à être particulièrement attentifs à la manière dont les spectres infrarouges sont interprétés et à la précision avec laquelle les analogues utilisés ont été caractérisés. Un regard critique doit être constamment porté sur ces analogues afin de pouvoir discerner les biais éventuellement passés inaperçus et vérifier leur représentativité.

Enfin, un autre problème que rencontre la spectroscopie infrarouge concerne les évolutions inverses des caractéristiques spectrales de certains analogues avec la taille de grain ou la composition. Par exemple,

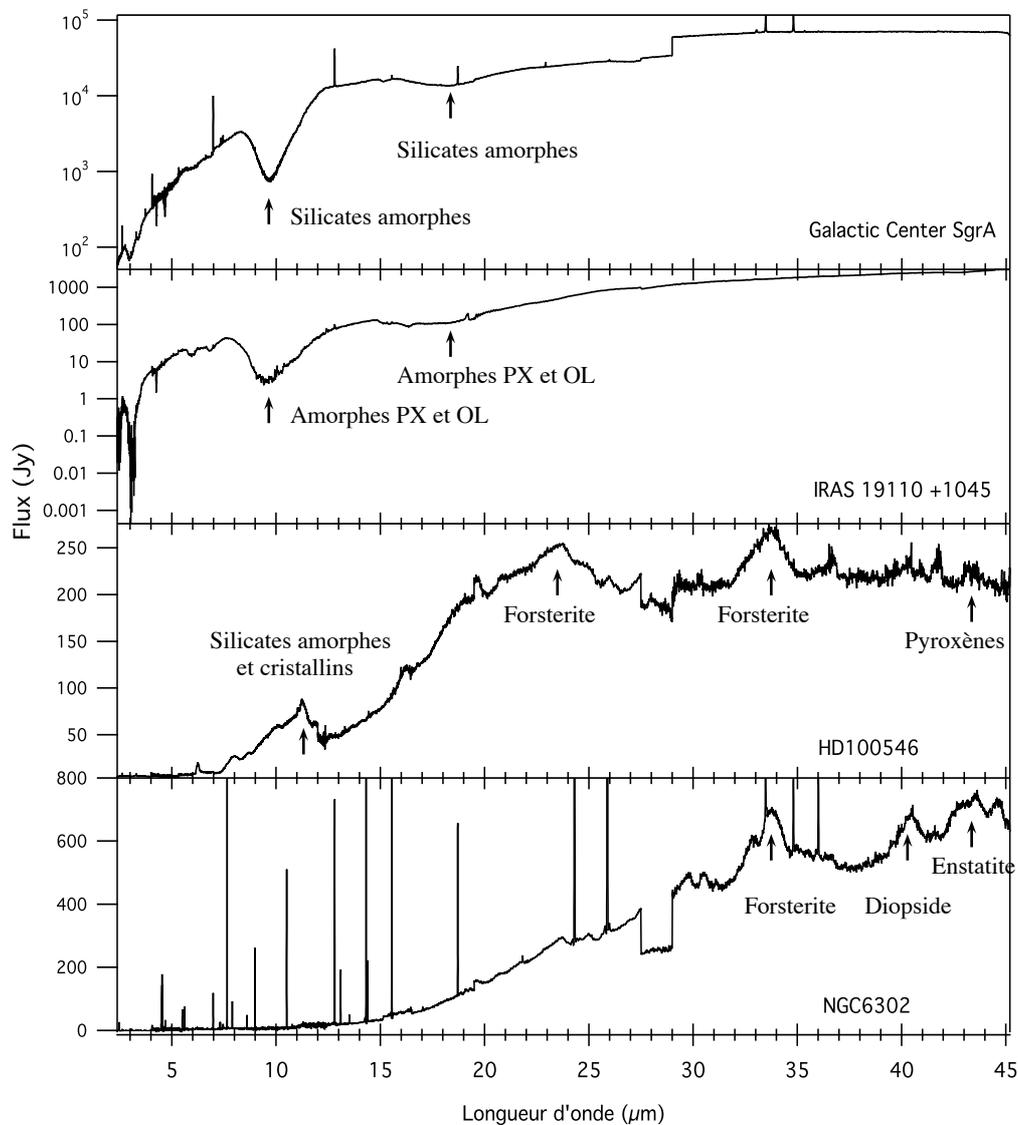


Figure 1.3. Spectres ISO-SWS01 d'absorption du centre galactique GC SgrA (d'après Lutz et al. (1996)) et d'une protoétoile, IRAS 19110+1045 (d'après Demyk et al. (1999)), et d'émission d'une étoile jeune Herbig Ae/Be, HD 100546 (d'après Waelkens et al. (1996)) et d'une étoile en fin de vie, la nébuleuse planétaire NGC6302 (d'après Waters et al. (1996) et Kemper et al. (2002b)). Les bandes à 10 et 20 μm sont dues à la présence de silicates riches en magnésium. Pour le centre galactique GC SgrA et la protoétoile IRAS 19110+1045, leurs formes indiquent qu'ils sont majoritairement amorphes. Leurs formes plus irrégulières et la présence supplémentaire de structures fines dans la région 30-45 μm pour les étoiles jeunes et évoluées indiquent, en revanche que leur taux de cristallinité est important et qu'ils sont majoritairement constitués de forsterite, d'enstatite et de diopside.

la bande à $10\mu\text{m}$, fortement utilisée pour identifier les silicates dans les spectres astrophysiques, présente dans le cas de la forstérite un comportement attribuable soit à un effet de taille de grains soit à un effet de composition. Honda et al. (2004) et Min et al. (2005a) signalent alors qu'il n'est pas possible de déterminer la minéralogie précise de grains de plus de quelques micronmètres ($\sim 2\mu\text{m}$).

1.2.2 Formation autour des étoiles en fin de vie

Dans le cycle de vie des étoiles de la figure 1.2, la formation de la poussière correspond à l'étape I lors de la mort de l'étoile. Pour l'étudier, deux démarches sont utilisées : l'une est l'observation directe par spectroscopie des enveloppes circumstellaires et l'autre sont des approches théoriques et expérimentales de la condensation d'un gaz solaire.

Lieu de formation, chimie et structure d'après les observations spectrales

Les observations spectrales de la poussière circumstellaire en fonction du type d'étoile montrent que les silicates se forment dans les enveloppes riches en oxygène des étoiles de type AGB (Asymptotic Giant Branch) et post-AGB, des supergéantes rouges, des nébuleuses planétaires et des novae (Tielens et al., 2005). Ils sont majoritairement constitués d'olivine et de pyroxènes ainsi que de silicates amorphes.

Le télescope ISO avait déjà permis d'établir que la plupart des caractéristiques spectrales de plusieurs astres représentant des étapes successives de la fin de vie d'une étoile, c'est-à-dire super-géantes rouges, étoiles AGB, étoiles post-AGB et nébuleuses planétaires, pouvaient être attribuées aux silicates amorphes, à la forstérite (Mg_2SiO_4) et à l'enstatite (MgSiO_3) (Waters et al., 1996; Jäger et al., 1998). Ces observations avaient également montré que la composition de la poussière se formant dans ces enveloppes variait peu d'une étoile à l'autre. Toutefois, elles demeuraient encore très qualitatives et des études plus fines sont apparues pour en préciser les caractéristiques.

Les étoiles évoluées OH/IR de type AGB, IRAS 17004-4119 et IRAS 17411-3154 présentent ainsi un mélange de 45 à 55 % d'amorphes de composition olivine ($\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ et pyroxène ($\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, ainsi que de cristaux sub-micrométriques de forstérite à 5 à 15 %, d'enstatite et de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) à 10% chacun (Demyk et al., 2000). Molster et al. (1999) constatent une population assez similaire autour de la post-géante rouge AFGL 4106 avec des grains d'une taille de 0,4 à 6 μm constitués de 65-70% d'amorphe de composition olivine riche en fer ($\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SiO}_4$), de 4% de forstérite et de 4 à 11% d'enstatite. En revanche, aucun diopside n'est détecté. Molster et al. (2001a) puis Kemper et al. (2002b) reproduisent les spectres ISO de la nébuleuse planétaire NGC 6302 à l'aide d'une taille de grain unique, 0,1 μm , et composé à $\sim 80-90$ % d'amorphe de composition olivine, de 4% de forstérite, de 1% de clino-enstatite, de 0,5 % de diopside et de SiO_2 .

Dans une série d'études où ils ont analysé 17 enveloppes circumstellaires d'étoiles évoluées, des étoiles AGB aux nébuleuses planétaires, Molster et al. (2002a,b,c) confirment la composition des silicates cristallins autour de ces astres. Ils indiquent aussi, outre les silicates amorphes (majoritairement de composition olivine), la présence de diopside, de silice, de clino- et d'ortho- enstatite, et de forstérite avec un rapport enstatite sur forstérite variant de 1 à 12. De larges proportions de silicates cristallins, 60-70 % de forstérite et d'enstatite, sont également détectées autour de l'étoile géante riche en carbone IRAS 09425-6040 (Molster et al., 2001b).

La difficulté d'obtenir des valeurs précises tant au niveau des abondances que des compositions relève des interprétations des spectres infrarouges, où la variabilité des paramètres et des analogues utilisés pour les étudier les rendent multiples et assez variables. Toutefois ces observations montrent clairement que la poussière formée autour des étoiles en fin de vie est dominée, en proportions presque égales par les

silicates magnésiens amorphes et cristallins. Pour ces derniers, ce sont les compositions les plus riches en magnésium, soit l'enstatite et la forstérite. En revanche, la composition des premiers est plus délicate à déterminer en raison de la faible influence du fer sur les spectres infrarouges des silicates amorphes utilisés pour interpréter les observations (Molster and Waters, 2003). Ils contiendraient apparemment plus de 50% de fer.

D'autres composés sont identifiés en abondance dans les enveloppes circumstellaires. Il s'agit de la glace d'eau et des carbonates. Concernant ces derniers, autour de NGC 6302, Kemper et al. (2002b) ont attribués aux bandes à 60 et 92 μm , un certain nombre d'entre eux : dolomite, calcite, magnésite, aragonite, ankerite. Certains auteurs remettent néanmoins en cause leur présence en raison des fortes vitesses de dilution des enveloppes gazeuses qui en diminuent rapidement les densités et inhibent par conséquent les réactions gaz-grains permettant de les former (Ferrarotti and Gail, 2005).

Les approches théoriques et expérimentales

En complément des observations spectrales, des approches théoriques et expérimentales sont utilisées pour comprendre les modes de formation de la poussière autour des étoiles en fin de vie.

A leur mort, les étoiles libèrent leur matière sous forme de plasmas chauds qui se refroidissent et se diluent au fur et à mesure qu'ils se dilatent dans l'espace. En se refroidissant, les éléments se condensent pour former des espèces minérales et organiques. Cette condensation est un processus cinétique qui influence à la fois la chimie et la structure de ces phases. Afin d'étudier ce processus, des approches théoriques et expérimentales sont utilisées à l'équilibre thermodynamique et hors-équilibre.

A l'équilibre, deux méthodes sont utilisées. La première fait intervenir la minimisation de l'énergie libre de Gibbs d'une solution gazeuse, souvent de composition solaire ou cosmique, afin de déterminer sa séquence de condensation en fonction de la température. La seconde se focalise sur les phases solides minérales et calcule l'intervalle pression-température de stabilité avec le gaz de composition correspondante. La première méthode fut particulièrement utilisée dans le cadre de la formation de certaines phases réfractaires contenues dans les météorites (étape III et IV fig. 1.2), mais demeure valable pour les autres enveloppes circumstellaires et disques d'accrétion (Gail, 2003; Grossman and Larimer, 1974). Ces deux méthodes aboutissent à des résultats assez similaires et cohérents avec les observations.

Grossman and Larimer (1974), également Ebel and Grossman (2000), ont calculé qu'à partir d'un gaz de composition solaire les phases les plus réfractaires se forment les premières et que la majorité du magnésium et du silicium se condense dans la forstérite, dans l'enstatite et dans des clinopyroxènes riches en calcium (diopside). De même Gail (2003), bien qu'il ne tient pas compte des effets d'appauvrissement du gaz en éléments, a établi les domaines pression-température de la plupart de ces phases et a confirmé cette séquence de stabilité. La formation de grains de quartz, de périclase, MgO et de fer, est également envisageable (Gail and Sedlmayr, 1999). Ces modèles concordent avec les observations des phases cristallines sauf pour les silicates riches en fer. En effet, ces modèles thermodynamiques rendent difficilement compte de l'incorporation du fer dans les silicates.

Hors de l'équilibre thermodynamique, Gail and Sedlmayr (1999) ont montré la formation d'amorphes de composition olivine riche en fer en croissance autour d'un coeur d'olivine riche en magnésium. La formation de ces amorphes est cohérente avec les observations astrophysiques. Dans un article ultérieur, Gail (2003) propose une condensation de fer, de quartz, de MgO et d'oxyde de fer dans des conditions s'écartant un peu de l'équilibre et estime une taille de grains de l'ordre de 1 à 100 nm.

Davantage de précision sur la formation d'amorphes et la taille des condensats est fournie par l'expérimentation. D'un mélange gazeux équimolaire de magnésium, de silicium et d'eau, Rietmeijer et al.

(2002), également Hallenbeck and Nuth (1998), ont formé des condensats amorphes poreux d'une taille d'environ 20 nm d'une composition globale $MgSiO_3$ mais présentant des hétérogénéités de composition allant de poches de périclase et de grains d'enstatite à des domaines de silice amorphe et de tridymite. Rotundi et al. (2000) et Brucato et al. (2002) ont étudié la condensation, obtenue par diverses techniques, de gaz à teneurs variables en magnésium, en fer, en silicium et en carbone. Pour tous les échantillons, les phases obtenues sont majoritairement des agrégats de 200 à 600 nm d'enchevêtrements de chaînes constituées de sphéroïdes amorphes d'un diamètre de 10 à 70 nm. Des sphères d'une centaine de nanomètres et des fragments de silicates et de carbone cristallins sont parfois observés.

En revanche, avec des compositions relativement similaires, Toppani et al. (2006) ont condensé à l'équilibre directement les phases cristallines alumineuses et les silicates cristallins calciques, magnésiens et alumineux (corindon, spinel, anorthite, melilite, Al-diopside, forstérite et enstatite) prévus par les modèles thermodynamiques de Grossman and Larimer (1974) avec des tailles de grains de 50 nm à 4 μm . Hors-équilibre, des agrégats « cotonneux » de particules de silicates amorphes de composition homogène identique à celui du gaz et d'environ 10 nm sont produits. Avec des gaz plus enrichis en eau et dioxyde de carbone, des carbonates amorphes riches en calcium et des carbonates cristallins, calcite, ont également été obtenus (Toppani et al., 2005) confirmant la possibilité de leur formation dans certaines nébuleuses planétaires (Kemper et al., 2002b).

Avant leur transit dans le milieu interstellaire, les silicates formés autour des étoiles en fin de vie sont donc majoritairement constitués d'une population de grains de 50 nm à 6 μm composés à plus de 50 % d'amorphes en proportions presque égales de composition type olivine et pyroxène plus ou moins riche en fer, et à environ 10-20 % d'agrégats cristallins de forstérite, d'enstatite, de diopside et éventuellement de quartz-trydimite et de périclase. En moyenne, l'enstatite est plus abondante que la forstérite. Les amorphes se présentent sous la forme de grains cotonneux sub-micrométriques dont les domaines élémentaires ont une taille entre 10 à 100 nm. Ces silicates sont également mêlés à de la glace d'eau et éventuellement à des carbonates amorphes et cristallins.

1.2.3 Transformation dans le milieu interstellaire

Une fois libérée des étoiles en fin de vie et condensée, la poussière séjourne environ 4.10^8 années dans le milieu interstellaire (Etape II fig. 1.2). Sous l'effet des ondes de choc, elle y subit des processus de dégradation tels que l'érosion, la fragmentation et l'irradiation qui modifient profondément leur composition et leur structure (Jones et al., 1994, 1996). Encore une fois les observations et l'expérimentation permettent de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des silicates ainsi que leurs évolutions dans le milieu interstellaire.

Les observations astrophysiques

Tout d'abord Mathis et al. (1977) ont reproduit l'extinction interstellaire entre 0,11 et 1 μm à l'aide d'une distribution de grains (distribution MRN) d'olivine, d'enstatite, de carbure de silicium, de graphite, de fer et de magnétite d'une taille variant entre 0,025 et 0,25 μm . Ils ont également indiqué que toute distribution de tailles inférieures est difficile à contraindre car des tailles plus petites que la longueur d'onde (limite de Rayleigh) induisent des phénomènes de diffusion indépendants. Un peu plus tard, dans sa revue sur la diffusion, l'absorption et l'émission de la poussière interstellaire de l'ultraviolet à l'infrarouge, Mathis (1990) a mis en exergue la diversité des interprétations et des théories possibles concernant la structure et la composition précise des grains. La conception commune était que cette poussière fût

constituée d'agrégats de grains sub-micrométriques de silicates, aux structures plus ou moins fractales et plus ou moins recouverts d'un manteau de matière carbonée (Greenberg, 2002; Greenberg and Li, 1997; Mathis et al., 1995)

La diffusion des rayonnements X de certains pulsars a conforté cette conception. Clark et al. (1994) ont affiné la distribution en taille entre 0,005 à 0,25 μm et ont laissé entendre que la structure des grains devait être plus ou moins cotonneuse. Une limite inférieure du taux de porosité à 25 % a alors été contrainte par Mathis et al. (1995) par la modélisation du halo diffus de la source de rayons X Nova V1974 Cygni avec des grains de silicates et de carbones amorphes supérieurs à 0,1 μm . Plus tard, Mathis (1998) (également Wolff et al. (1993)) ont fixé une limite supérieure à environ 60 %. Ils ont précisé aussi la composition des silicates en reproduisant les bandes à 9,7 et 18 μm du milieu interstellaire diffus en utilisant les constantes optiques de verres de compositions olivine et pyroxène riches en fer déterminées par Dorschner et al. (1995) et en incorporant dans les modèles une porosité de l'ordre de 50 %.

Enfin, les spectres ISO du centre galactique GC Sgr A* ont permis à Kemper et al. (2004), avec les mêmes constantes optiques et une taille de grain de moins de 0,1 μm , d'estimer la cristallinité du milieu interstellaire à 0,2 % et la proportion des silicates amorphes à environ de 15 % de composition type pyroxène et 85 % de composition type olivine. Récemment, Min et al. (2007) ont repris les résultats de Kemper et al. (2004). A l'aide d'un modèle de grains poreux cette fois-ci, ils ont aussi évalué un degré approximatif de cristallinité à moins de 1 %. En revanche, ils ont estimé qu'une population de silicates amorphes extrêmement pauvres en fer, constituée d'un mélange en proportions presque égales d'amorphes Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 permettait de reproduire correctement les observations spectrales. Ces résultats sont cohérents avec une formation privilégiée d'olivine et pyroxènes pauvres en fer par les modèles théoriques.

Cette absence de fer dans les silicates du milieu interstellaire établie par certaines études ont des conséquences importantes. Tout d'abord, elles indiquent que le fer doit être sous forme de particules réfractaires distinctes des silicates telles que des oxydes de fer ou des particules de fer métallique (Min et al., 2007). Si une partie des silicates amorphes produits autour des étoiles contient du fer, alors celui-ci doit être éliminé rapidement par des interactions silicates-gaz, telles que, par exemple, des recuits sous atmosphères réductrices (Davoisne et al., 2006). Or l'absence de fer dans les silicates du milieu interstellaire permet d'expliquer certaines évolutions constatées dans les jeunes disques d'accrétion. Min et al. (2007) ont conclu que la détection d'une large quantité de silicates amorphes riches en fer dans le milieu interstellaire est due à une mauvaise interprétation des données spectrales, mais ils ont admis que le fer peut être présent en faible quantité.

A partir de ces observations de nouvelles interrogations apparaissent. Comment peut-il y avoir une absence presque complète des signatures de silicates cristallins dans le milieu interstellaire si les silicates qui y sont injectés depuis les étoiles en fin de vie sont des mélanges d'amorphes et de cristaux ? En outre, pourquoi la taille des grains y est jusqu'à 10 fois plus petite que celle autour de ces étoiles en fin de vie ?

Modélisation et expérimentation des processus de destruction dans le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est constitué de trois domaines de densité différente tous composés essentiellement d'hydrogène et de poussière : un nuage froid et dense, un milieu diffus chaud occupant ~ 30 % en volume du milieu interstellaire, et un milieu internuage très chaud et très peu dense y occupant ~ 70 et 80 % de son volume et où l'hydrogène y est ionisé (Jones et al., 1994). La poussière est majoritairement détruite dans les deux milieux chauds lors des ondes de chocs provoquées par les explosions d'étoiles voisines. Du fait de leurs différences de densité, le gaz et la poussière subissent des accélérations

tions différentes sous les effets de ces ondes provoquant alors des collisions grain-grain (fragmentation) et gaz-grain (irradiation, pulvérisation, vaporisation).

Les modèles de collision grain-grain montrent que les grains de taille supérieure à 100 nm sont fragmentés en débris de moins de 50 nm (Jones et al., 1996) avec moins de 7 % de la matière survivante (Jones et al., 1994). Cette destruction des grains rend compte de certaines observations astrophysiques. Ces dernières indiquent néanmoins qu'il demeure toujours une quantité importante de grains supérieurs à 100 nm. Leur agglomération sous forme d'agrégats plus ou moins poreux dans les nuages denses du milieu interstellaire est une des explications avancées (Jones et al., 1996). Bien que focalisés sur les disques protostellaires, certains modèles théoriques d'agglomération de la poussière peuvent conforter cette hypothèse (Ormel et al., 2006).

Les collisions gaz-grain, notamment l'irradiation, jouent également un rôle important dans la destruction de la poussière en modifiant la structure, la chimie et la morphologie des grains. En effet, l'irradiation ionique provoque une amorphisation des silicates cristallins sur 25 à 100 nm d'épaisseur (Demyk et al. (2001), voir également Schrempel et al. (2002) et Carrez et al. (2002)), une taille du même ordre grandeur que les cristaux injectés dans le milieu interstellaire. Elle induit également de la porosité ainsi que, dans le cas des olivines, une perte de magnésium et d'oxygène par laquelle l'amorphe évolue vers une composition type pyroxène (Demyk et al., 2001).

Jäger et al. (2003b) avec des ions plus rapides ont aussi observé cette amorphisation de l'enstatite. En revanche ils n'ont pas constaté d'évolution chimique. Les cristaux irradiés d'olivine, d'enstatite et de diopside pauvre en fer reproduisent également la signature spectrale dans le domaine 2-35 μm du milieu interstellaire du centre galactique GC-IRS3 (Demyk et al., 2004). Enfin, l'irradiation électronique provoque quant à elle une destruction de l'olivine par formation de cristaux de MgO et de silice amorphe ainsi qu'une perte modérée de magnésium (Carrez et al., 2001). Les phénomènes d'irradiation dans le milieu interstellaire peuvent donc expliquer l'absence de signatures cristallines.

Durant leur transit dans le milieu interstellaire, les silicates formés autour des étoiles en fin de vie ont vu leur structure, leur taille et leur composition évoluer. S'ils étaient déjà constitués en moyenne d'une large proportion d'amorphes de composition forstérite et enstatite, les collisions gaz-grains, l'irradiation mais également la vaporisation puis la recondensation hors équilibre ont provoqué l'amorphisation presque totale de la population cristalline tout en augmentant la porosité des grains. La perte de magnésium engendrée par l'irradiation peut avoir fait évoluer la plupart des olivines, notamment la forsterite, et probablement les amorphes de même composition vers des amorphes de composition type pyroxène (Dorschner et al., 1995, 1988; Demyk et al., 2001). Les collisions grain-grain ont fragmenté les plus gros grains en une myriade de petits grains de taille inférieure à 50 nm contribuant à la formation d'agrégats poreux. Les observations astrophysiques ont évalué la porosité des grains entre 25 et 60 %. Enfin, la concentration en fer des silicates amorphes est encore mal définie mais semble être relativement faible.

1.2.4 Incorporation des silicates dans la nébuleuse d'une étoile naissante

La formation et l'évolution d'un système stellaire sont traitées de manière détaillée par Cameron (1995) dans son article sur le système solaire, *The first ten million years in the solar nebula*. Les étoiles naissent de l'effondrement d'un nuage de gaz et de poussière dû à une variation critique de sa densité provoquée par une perturbation gravitationnelle telle que l'explosion d'une étoile environnante (transition II-III fig. 1.2). Au fur et à mesure que la matière s'accumule sur la future proto-étoile, la pression et la température y augmente et, si elles deviennent suffisantes, la combustion du gaz démarre et les réac-

tions thermonucléaires s'amorcent. La proto-étoile est encore à ce stade majoritairement entourée d'un nuage diffus de poussière et de gaz alimenté en matière par le milieu interstellaire (étape III fig. 1.2). Les silicates, et plus généralement la poussière, de la proto-étoile et du milieu interstellaire partagent alors des signatures spectrales similaires (Demyk et al., 1999).

Lorsque sa masse devient suffisante, elle atteint le stade d'étoile. La conservation du moment cinétique provoque l'aplatissement du nuage sous la forme d'un disque d'accrétion (transition III-IV fig. 1.2). Les signatures spectrales de la poussière changent. En effet, sa cristallinité augmente et sa composition change (Waelkens et al., 1996) indiquant le début d'une nouvelle transition minéralogique. Cette thèse s'articule autour des interrogations liées à cette transition. Quelles sont les processus responsables de ce changement de cristallinité des silicates ? Comment les silicates du milieu interstellaire sont-ils transformés dans le disque ? Comment leurs compositions varient-elles ? Y-a-t-il un lien entre ces « nouveaux » silicates et les phases minérales observées dans les objets naturels tels que comètes ou météorites ?

Si la problématique se précise doucement, il est encore toutefois nécessaire d'explorer l'intimité des disques d'accrétion par les observations astrophysiques et l'analyse des objets naturels afin de creuser les interrogations que cette nouvelle transition soulève et de savoir comment l'expérimentation peut apporter ses éléments de réponse.

1.3 Minéralogie des disques d'accrétion

1.3.1 Composition des silicates d'après les observations spectrales

Les spectres infrarouges des disques d'accrétion sont caractérisés par des signatures d'espèces cristallines (Waelkens et al., 1996), majoritairement la forsterite. La cristallinité et la taille des particules ne semblent pas toujours corrélées à l'âge ou aux caractéristiques astrophysiques de l'étoile (van den Ancker et al., 2000; Van Boekel et al., 2005; Watson et al., 2009) et indiquent que la transformation des silicates a dû se dérouler très tôt dans l'histoire du disque (Van Boekel et al., 2005). Les premiers modèles de disque d'accrétion montrent la formation par agrégation d'une population de grains composés de silicates de plusieurs dizaines de micromètres à plusieurs millimètres (Suttner and Yorke, 2001), mêlés à de la glace d'eau et à des matières carbonées selon des assemblages cotonneux et poreux (Krügel and Siebenmorgen, 1994; Ormel et al., 2006).

Plus précisément, les observations dans l'infrarouge de 14 étoiles jeunes de type Herbig Ae ont non seulement confirmé la présence de gros grains ($0,1 - 2 \mu\text{m}$) mais aussi la présence d'un mélange de forstérite, de silice et d'olivine amorphe (Bouwman et al., 2001). Sur des étoiles similaires, Van Boekel et al. (2004b) ont révélé que les disques de poussière ne sont pas homogènes. Ils sont caractérisés, dans leur partie interne (0-2 UA), par un taux cristallinité variant entre 40 et 95 % et deux fois plus de forstérite que d'enstatite et, dans leur partie externe (2-20 UA), par un taux entre 10 et 40 % et un rapport forstérite sur enstatite inférieure à 1. Les grains sont également plus gros ($1,5 \mu\text{m}$) dans la partie interne et corrélés au taux de cristallinité (Van Boekel et al., 2005). En revanche, les sept étoiles T-Tauri analysées par Bouwman et al. (2008) grâce au télescope infrarouge Spitzer contrastent avec la zonation autour des étoiles Herbig Ae indiquant que ces dernières ont vécu une redistribution moins importante de leurs espèces cristallines. En effet, ils ont observé une prépondérance d'enstatite avec une taille de grains de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ à moins de 1 UA (région interne chaude à $\sim 500\text{K}-1000\text{K}$) et une prépondérance de forstérite d'une taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ dans la partie externe du disque ($\sim 100\text{K}$) à 5-15 UA. Watson et al. (2009) et Sargent et al. (2009b), dans leur étude de 65 étoiles T-Tauri, ont confirmé la présence de toutes ces phases ainsi que le confinement des silicates cristallins dans la région interne des disques à

moins de 10 UA. Sargent et al. (2009b) ont aussi montré que la forstérite est en générale dominante dans tout le disque mais surtout dans la partie externe. Ils ont relevé également la présence de SiO₂ cristallin : trydimite, quartz et surtout cristobalite (Sargent et al., 2009a).

La raison pour laquelle les résultats sur les T-Tauri semblent en contradiction avec les observations des étoiles Herbig Ae de Van Boekel et al. (2004b) est que les distances radiales des parties internes et externes des disques des étoiles T-Tauri, comparées à celles des disques des étoiles Herbig Ae, sont toutes les deux à l'extérieure des 2 UA des étoiles Herbig Ae (Sargent et al., 2009b). Le profil minéralogique des disques pourrait donc être le suivant (fig. 1.5) :

- La partie la plus interne (régions à $\sim 1-2$ UA) est dominée par la forstérite.
- Plus loin (~ 2 UA), l'enstatite est prépondérante avec des grains micrométriques.
- Au dessus de 2 UA, la forstérite est de nouveau majoritaire jusqu'aux régions les plus externes.
- La cristobalite semble être présente tout le long du disque.

Les observations astrophysiques des disques des jeunes étoiles indiquent clairement qu'entre le milieu interstellaire et ces derniers, les silicates ont subi de profondes transformations structurales, chimiques et morphologiques. D'une population d'agrégats poreux de grains de taille nanométrique essentiellement constitués d'amorphes de composition pyroxène, ils sont devenus majoritairement cristallins avec des grains de taille atteignant le micromètre et composés d'enstatite, de cristobalite et surtout de forstérite. La porosité des grains est probablement partiellement conservée comme l'indique certains modèles d'agrégation (Ormel et al., 2006).

Suite aux processus d'accrétion ces poussières sont incorporées dans des objets plus gros à l'intérieur desquels ils peuvent subir diverses altérations thermiques et aqueuses. Ces objets, constitués également d'autres matériaux, sont les comètes, les astéroïdes ou des planètes pour les objets plus gros. Or le système solaire a vécu une histoire similaire à celle des disques observés et de tels objets y abondent en y étant beaucoup plus accessibles. La récupération de ces objets, par exemple les météorites ou les poussières cométaires de la mission Stardust, puis leur analyse poussée en laboratoire grâce à des équipements de pointe (microscopes électroniques, sonde ionique, spectromètre de masse, spectroscopie infrarouge et Raman,...) peuvent fournir, pour les échantillons les moins altérés, des informations beaucoup plus précises sur la physico-chimie des silicates des premiers temps des disques d'accrétion, ceux qui sont historiquement les plus proches du milieu interstellaire.

1.3.2 Les objets naturels : comètes, météorites et IDPs

Les comètes

Les comètes renferment des matériaux parmi les plus primitifs du système solaire. Elles proviennent de deux sources : le nuage d'Oort à une distance héliocentrique de 10^4-10^5 UA et la ceinture de Kuiper à 30-50 UA. Elles sont perçues comme des « éboueurs » de l'espace qui auraient accumulé les poussières éparpillées dans les lointaines régions de la jeune nébuleuse solaire. Les faibles températures ($\ll 100$ K) auraient prémuni les matériaux d'altérations thermiques et aqueuses ; les comètes constituent des conservatoires ambulants de grains primitifs. Le noyau des comètes serait constitué d'agrégats de glaces, de matières carbonées et de silicates de taille sub-micrométrique. Leur spectres infrarouges possèdent d'ailleurs de fortes similitudes avec ceux de certaines jeunes étoiles (Malfait et al., 1998) (fig. 1.4) indiquant qu'elles se forment relativement tôt.

Dans les années 1980 les mesures spectrométriques in-situ effectuées par les deux missions soviétiques Vega et la mission européenne Giotto sur la comète 1P/Halley ont mis en évidence que les comètes sont composées d'un mélange de silicates très riches en magnésium, de matières carbonées et de fer

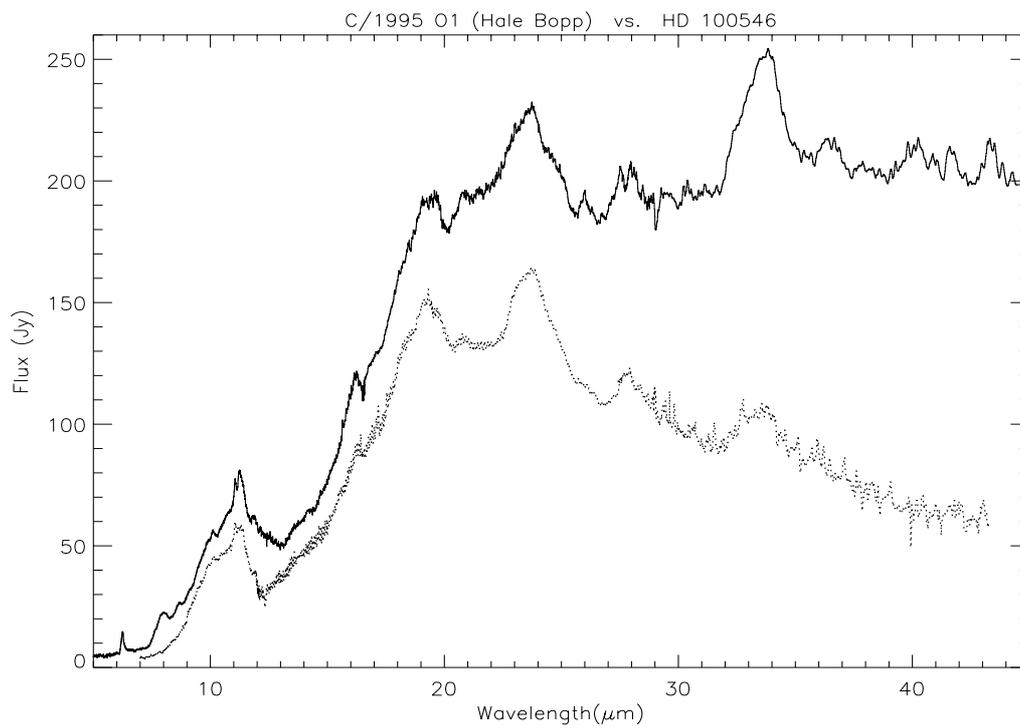


Figure 1.4. *Comparaison des spectres ISO SWS de la comète Hale-Bopp (pointillés) et d'une jeune étoile, HD 100546, (trait plein). Les importantes similitudes suggèrent que l'étoile est entourée d'un important nuage de comètes indiquant un stade avancé de transformation de la minéralogie du disque. D'après Malfait et al. (1998)*

principalement sous forme de métal et de sulfures (Jessberger, 1999; Schulze et al., 1997). Les mesures isotopiques indiquaient aussi que les silicates avaient une origine solaire (Hanner, 2003). Toujours à la même époque, l'observation infrarouge de cette même comète a révélé la présence de silicates cristallins, essentiellement forsterite (Hanner, 2003).

Les observations d'autres comètes du nuage d'Oort ont confirmé et précisé ce résultat. Les spectres entre 7-45 μm , obtenus par le télescope ISO, de la comète Hale-Bopp exhibent non seulement la signature de la forstérite mais également celles d'orthopyroxène et d'amorphes de même composition (Crovisier et al., 2000, 1997). Les silicates présents sont des grains de taille sub-micrométriques ou des agrégats très poreux (Hanner, 2003). Le taux de cristallinité varie entre 30 et 90 %, et ils seraient composés de 8 à 50 % d'olivine riche en magnésium, de 8 à 80 % d'enstatite et d'un mélange d'amorphes de composition olivine (8 à 30 %) et de pyroxène (30 à 72%) plus riche en fer ($\text{Mg/Fe} \sim 1$) (Wooden et al., 2000; Bockelée-Morvan et al., 2002; Wooden et al., 2005, 2007). Le rapport d'abondance entre les pyroxènes et les olivines varie de 0 à 2. Les autres comètes provenant du nuage d'Oort, tels que Levy, Bradfield, Hyakutake, possèdent des caractéristiques minéralogiques identiques (Hanner, 2003).

En revanche les comètes de la ceinture de Kuiper, 9P/Tempel, 4P/Faye, 19P/Borrelly, 81P/Wild2, ont des signatures spectrales différentes. La forte bande des silicates à 10 μm est absente, indiquant une plus faible abondance de silicates sous forme de petits grains ou d'agrégats poreux (Hanner, 2003; Wooden et al., 2007). La mission Deep Impact a révélé un taux de cristallinité d'environ 30 % (Wooden et al., 2007). L'une d'entre elles, la comète 81P/Wild2, fait l'objet d'une étude attentive avec la mission Stardust en 2006 qui a capturé à l'aide de blocs d'aérogel (une silice poreuse à 99%) un échantillon des poussières libérées dans sa coma lors de son passage près du soleil (Brownlee et al. (2003) et l'édition spéciale du journal *Science*, 2006, vol. 314, p. 1711-1739).

Les particules collectées sont des agrégats plus ou moins friables qui se sont désagrégés en impactant l'aérogel pour former des traînées, appelées « tracks », le long desquelles s'est répartie la matière cométaire, les grains les plus denses pénétrant le plus profondément (Zolensky et al., 2006). L'énergie dissipée par ce choc à une vitesse de collision estimée à 6 km.s^{-1} a provoqué la fonte des petites particules les moins réfractaires et la pulvérisation de la plupart des phases organiques (Hörz et al., 2006). Seuls les plus gros grains ont donc survécu. Malgré les températures atteintes ($\sim 2000\text{K}$), le mélange entre la partie fondue des minéraux et l'aérogel n'a été que partiel en raison de la vitesse à laquelle ces fondus ont été refroidis. Le verre de trempe a heureusement conservé une trace fantôme de leur composition initiale permettant ainsi leur étude (Roskosz et al., 2008; Leroux et al., 2008b). Cette contamination par la silice de l'aérogel rend toutefois les mesures de composition fondées sur le silicium plus délicates. Il a pu être néanmoins établi que les petits agrégats détruits par les chocs avaient une composition de type CI, c'est-à-dire une signature interstellaire (Leroux et al., 2008b).

Antithétique aux observations spectrales, la proportion de silicates cristallins dans la comète Wild 2 est très élevée (Zolensky et al., 2006). Avec des tailles de grain inférieures au micromètre jusqu'à la dizaine de micromètre, ils sont constitués d'olivine et de pyroxène en proportions presque égales mais avec des teneurs très variables en fer et en calcium respectivement. Certains présentent également des signatures ignées (Zolensky et al., 2008; Nakamura et al., 2008; Leroux et al., 2008a; Zolensky et al., 2006). Les enstatites pauvres en calcium coexistent souvent avec des olivines au rapport Mg/Fe très différents. Les pyroxènes riches en calcium tels que le diopside sont souvent associés à des pyroxènes à teneur plus faible en calcium (Zolensky et al., 2006, 2008). Des inclusions réfractaires de type CAI ont également été observées (Simon et al., 2008).

La minéralogie des comètes confirme à nouveau l'importante transformation des silicates dans le disque d'accrétion. Leur taux de cristallinité est supérieur à 50 %, avec une population de silicates do-

minée par des olivines et des pyroxènes d'une taille beaucoup plus importante que les grains du milieu interstellaire. En outre, les assemblages de phases cristallines ne sont pas homogènes avec, par exemple, des cristaux à teneurs élevées en calcium entourés d'une région appauvrie en cet élément. Le fer, en proportions variables dans les olivines, alors que les modèles théoriques ne le prévoit pas, pose le problème de son origine. Enfin, et malheureusement, les destructions liées à la collecte ne permettent pas de remonter à la géométrie précise ni à la véritable composition des agrégats fondus qui présentent des signatures primitives. Si cette première classe d'objet renseigne déjà sur l'étendue des transformations des silicates durant la transition amorphe-cristal et l'accrétion des disques, une seconde permet de les préciser un peu plus.

Les poussières interplanétaires

Les poussières interplanétaires ou IDPs (Interplanetary Dust Particles) datent de l'époque de formation des comètes. Pour cette raison, elles sont considérées comme des débris de comètes ou d'astéroïdes (Bradley, 2003; Rietmeijer, 1998). En outre, elles abondent dans l'espace interplanétaire du système solaire. Elles peuvent être collectées dans la stratosphère par des avions munis de collecteurs à huile de silicone qui les préservent au mieux des altérations (Rietmeijer, 1998).

Les IDPs, dont une revue exhaustive est fournie par Rietmeijer (1998), sont schématiquement divisées en deux grandes classes : chondritique et non-chondritique. Une particule est chondritique lorsque la proportion de ses éléments sont similaires aux abondances cosmiques représentées par la classe des météorites carbonées chondritiques CI. Une sous-classe des IDPs chondritiques, les CP IDPs (Chondritic Porous IDPs), est particulièrement étudiée en raison de leurs analogies spectrales avec les comètes, par exemple Hale-Bopp avec les CP IDPs riches en enstatite (Wooden et al., 2000, 2007), qui incitent à les rendre représentatives de la minéralogie de ces dernières (Hanner, 2003). En outre, en raison du fait qu'elles se présentent sous forme d'agrégats très poreux et qu'elles contiennent des silicates cristallins extrêmement riches en Mg (proches des pôles purs enstatite et forstérite), elles sont considérées comme les objets les plus primitifs du système solaire (Wooden et al., 2000).

Le diamètre typique des CP IDPs est de 5-20 μm . Elles sont composées d'agrégats fractales de cristaux et de grains amorphes de taille sub- et nano-métrique. Leur densité varie 0,08 à 0,14 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ avec une porosité pouvant atteindre 98 % (Rietmeijer, 1998). Ces agrégats sont constitués de matières carbonées principalement amorphes, de nano-diamants, de silicates amorphes et cristallins et de sulfures de fer et de nickel (Bradley, 2003). Les silicates sont principalement des olivines et des pyroxènes qui apparaissent à la fois comme constituants enrichis en fer dans la matrice et sous forme de grains isolés d'une taille de quelques centaines de nanomètres à environ 10 μm . Les CP IDPs sont subdivisées en deux classes, dont les populations sont relativement similaires, en fonction de la prépondérance des olivines ou des pyroxènes (Rietmeijer, 1998).

Les silicates sous forme de grains isolés sont très pauvres en fer avec des compositions proches des pôles purs forstérite et enstatite. Du diopside, de la melilite et de la pigeonite sont également observés. Les silicates amorphes apparaissent quant à eux sous forme de GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfide) dans la matrice. Ce sont des entités sphériques de 0,1 à 0,5 μm composées d'une matrice de silicates riches en magnésium contenant des billes de métal et de sulfures (Rietmeijer, 1998). Ils se seraient formés par irradiation (Bradley, 1994) ou encore par recuit sous atmosphère réductrice d'un précurseur amorphe (Davoisne et al., 2006), sans que le mécanisme soit clairement identifié.

Les poussières interplanétaires et les comètes ont vraisemblablement une histoire commune datant des premiers temps du système solaire. Elles confortent les observations astrophysiques quant à la pro-

duction d'olivines et de pyroxènes nano- et micro-métriques riches en magnésium et parfois riches en calcium, tels que diopside et melilite, à partir des silicates amorphes de composition pyroxène du milieu interstellaire. A ces deux classes d'objets stellaires, s'en ajoute une troisième qui illustre encore une fois l'étendue des transformations vers la complexité de l'évolution minérale.

Météorites

Environ 10^2 à 10^3 tonnes par jour de matière extraterrestre heurtent la terre, et seul environ 1% d'entre elle est récupérée sous la forme de météorites (Dodd, 1987). Leurs études ont révélé qu'elles étaient antérieures, sinon contemporaines, à la formation des premiers corps planétaires (planètes et astéroïdes) et sont considérées comme en étant des fragments. Les corps planétaires sont issus de l'accrétion des poussières réparties le long du disque qui alimentent des objets de plus en plus denses et volumineux. Dans ces corps la poussière peut subir diverses altérations thermiques et aqueuses ainsi que des processus de différenciation. Sous l'effet de chocs, nombreux en raison des turbulences du jeune disque, ces corps peuvent ensuite se fragmenter totalement ou partiellement. Les fragments produits deviennent donc les témoins minéralogiques de la physico-chimie et des processus d'altération et de différenciation de leurs corps parents. En traversant l'atmosphère terrestre, ils donnent naissance aux météores en devenant lumineux sous la friction, puis finissent comme météorites en touchant le sol.

Les météorites sont donc des agglomérats de matières primitives minérales, majoritairement silicates, et organiques qui sont plus ou moins altérés ou différenciés. Elles sont divisées en trois classes en fonction qu'elles soient rocheuses, métalliques ou un mélange roche-métal. Chaque classe est elle-même subdivisée en catégories suivant la composition des météorites. Les météorites rocheuses, majoritairement composées de silicates, sont divisées en deux classes « chondrites » et « achondrites », les dernières proviennent d'un corps différencié. Les chondrites, météorites non différenciées, sont chimiquement les plus primitives (Dodd, 1987). Elles sont constituées de chondres, sphères millimétriques ou sub-millimétriques de silicates essentiellement cristallins et originaires d'un fondu, et d'une matrice de matériaux à grains fins composés aussi de silicates. Elles sont classées en six types pétrologiques suivant leur degré d'altération aqueuse et thermique subie sur le corps parent. L'altération aqueuse est très marquée pour le type 1 tandis que le type 6 caractérise un métamorphisme thermique intense. Les types restants sont une gradation entre les deux processus d'altération. Ces altérations ont considérablement affecté la texture et les caractéristiques minéralogiques primitives des météorites en complexifiant leur minéralogie. L'observation et l'étude de grains primitifs sont donc particulièrement délicates.

Les chondrites de type 3 sont les chondrites les moins altérées. Parmi elles, les chondrites carbonées possèdent des matrices dont les compositions sont très proches de celle du soleil. Pour ces deux raisons, les constituants de ces matrices sont considérés comme étant les plus représentatifs des matériaux primitifs (Alexander, 2005). Des fragments de forsterite de près de $100 \mu\text{m}$ et d'orthopyroxène, de pyroxène calcique, de diopside (CM,CV,CO), d'akermanite et de wollastonite (CO) ont été observés sous forme d'inclusions dans les matrices (Dodd, 1987; Buseck and Hua, 1993). Des phases similaires, notamment forstérite et pyroxènes riches en magnésium, existent également dans les micrométéorites (Genge et al., 1997).

Tous ces objets démontrent une complexification croissante de la minéralogie avec les différents stades d'évolution du système solaire. Des processus physico-chimiques d'altération et de transformation de plus en plus sophistiqués sont apparus pour produire cette diversité et cette distribution des phases minérales observées aujourd'hui. Cette évolution minéralogique, pour reprendre l'idée de Hazen et al.

(2008), rend de plus en plus délicate l'identification de matériau primitif résiduel dont sont issues toutes ces « espèces » minérales. Mais la persistance ou les traces de silicates amorphes magnésiens avec des signatures primitives montrent bien qu'ils sont les précurseurs de cette évolution minéralogique. Celle-ci démarre avec la transition amorphe-cristal aux premiers âges du disque d'accrétion pour produire de la forstérite, de l'enstatite, de la cristobalite et éventuellement des phases calciques. Comprendre les mécanismes de cette transition est donc capital pour la reconstruction de l'histoire des processus physico-chimiques de la nébuleuse solaire primitive. Cette compréhension permettra peut-être aussi de fournir des indices sur l'évolution ultérieure des produits de cette transition.

1.4 Milieu interstellaire - disque d'accrétion : la problématique transition minéralogique amorphe-cristal

Le milieu interstellaire exhibe une minéralogie des silicates relativement homogène. En revanche, les disques d'accrétion sont marqués par la diversité des phases cristallines et des processus physico-chimiques qui ont pu leur donner naissance. Plusieurs interrogations émergent.

- Comment des phases cristallines requérant des températures très élevées peuvent-elles se former dans tout le disque à partir des silicates amorphes si les régions chaudes sont peu étendues ?
- Comment expliquer la dominance de la forstérite, Mg_2SiO_4 , alors que les silicates amorphes du milieu interstellaire sont majoritairement proches de la composition pyroxène, c'est-à-dire de moitié plus pauvre en magnésium ?
- Pourquoi, si la poussière du milieu interstellaire était aussi composée d'amorphes enrichis en calcium, les phases calciques sont-elles quasi absentes autour des étoiles jeunes, bien qu'observées dans les objets naturels ?
- L'observation des objets naturels ou les modèles montrent que la poussière est constituée d'agrégats de phases différentes. Or si chacune d'entre elles est formée dans des conditions de température et pression spécifiques, et donc localisée a priori dans des régions particulières du disque, comment se sont-elles rassemblées ?
- Comment le fer, jusqu'alors absent des silicates amorphes du milieu interstellaire, parvient-il à être réincorporé dans les silicates observés dans les objets naturels ?

Globalement, deux processus sont proposés pour répondre à ces questions : un processus de formation et un processus de transport. Le premier regroupe l'évaporation-condensation, les réactions solide-gaz et la recristallisation. Le second fait intervenir des mécanismes de mélange radiale (radial-mixing), ou de transport par des vents stellaires (par exemple les vents X (Shu et al., 1997)). Il est nécessaire d'examiner et confronter chacun d'entre eux afin de mettre en lumière les problèmes qu'ils ne peuvent résoudre et au sujet desquels de nouvelles orientations doivent être prises.

1.4.1 Pourquoi la cristallisation des silicates amorphes est-elle aussi synonyme de diversité ?

Le succès de la condensation gaz-solide (Grossman and Larimer, 1974) à reproduire la diversité des minéraux rencontrés dans les météorites a rendu ce mode de formation très populaire, au point qu'il est devenu le mécanisme de prédilection pour expliquer la minéralogie des disques. Grâce à lui les premiers modèles d'accrétion des objets stellaires ont pu être développés et fournir des informations sur la structure et la dynamique des disques (Cuzzi et al. (2005) et références citées). Mais plusieurs observations sont difficilement explicables par ce seul mécanisme.

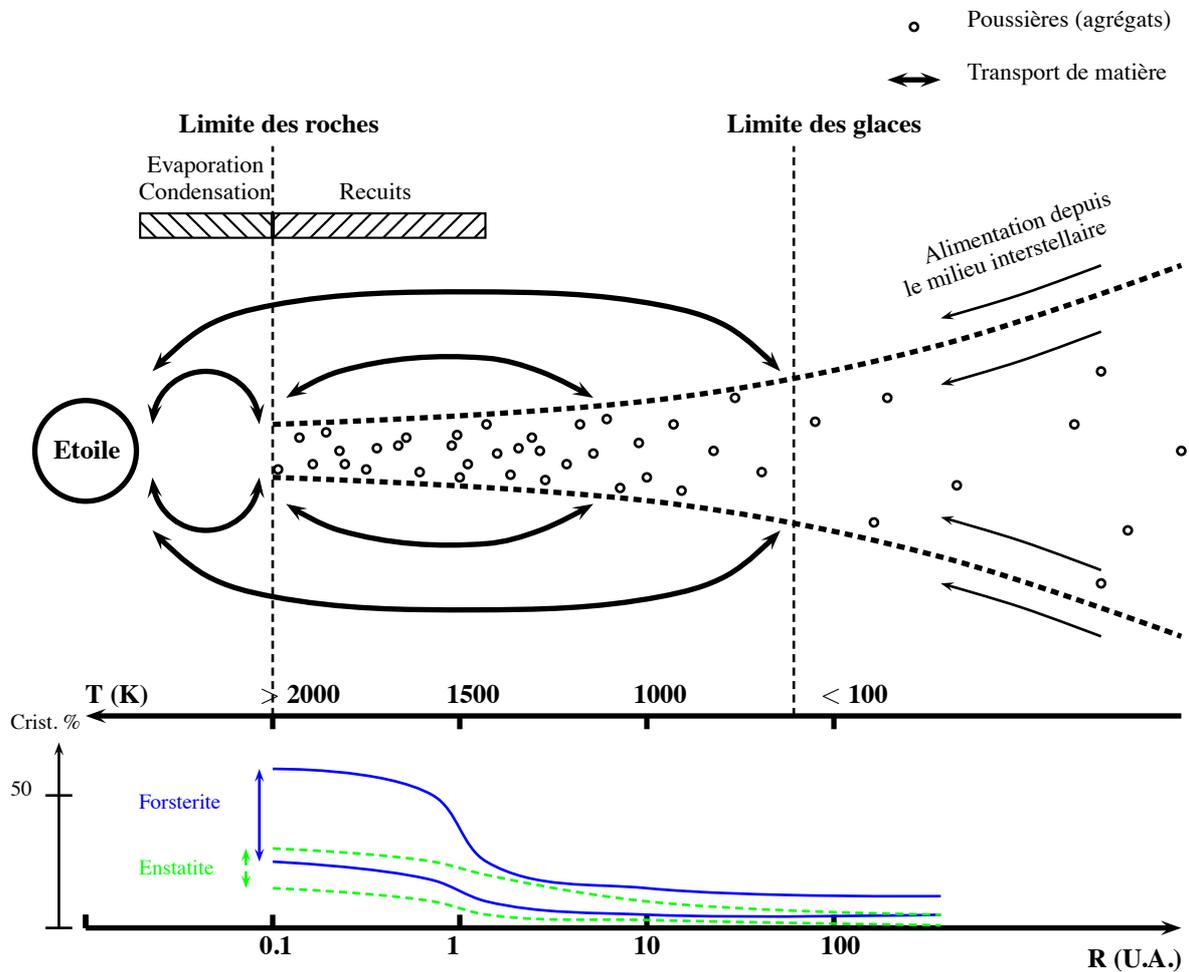


Figure 1.5. Structure d'un disque protostellaire, transports de matière et évolution des silicates magnésiens en fonction de la température/distance à l'étoile. Les taux de cristallinité de la forstérite (traits pleins bleus) et de l'enstatite (tirets verts) sont des limites inférieures et supérieures. Elles sont extrapolées au-dessus de 2-10 U.A. pour illustrer les tendances observées dans la littérature. Les zones de prédominance des modes de formation des silicates cristallins (évaporation-condensation, recuits) sont également indiquées au-dessus du disque. Pour les références bibliographiques se référer au texte. La forte abondance de forstérite à moins de 1 U.A. relève de l'évaporation condensation des silicates à l'approche de l'étoile ; l'enstatite est le second composé à condenser après la forstérite. Sans transport de matière ce mode de formation ne peut expliquer la prépondérance de la forstérite dans les zones très froides. Adapté de Nuth et al. (2005)

L'origine de la zonation minéralogique des disques

Les processus de condensation nécessitent des températures assez élevées ($\sim 2000\text{K}$) qui induisent que les phases cristallines, également les plus réfractaires, devaient être fortement localisées dans les régions chaudes du disque. Or, au travers des observations astrophysiques discutées précédemment, Van Boekel et al. (2004a) puis Sargent et al. (2009b) ont récemment indiqué que l'enstatite et la forstérite, qui sont des phases qui condensent à haute température, étaient détectées dans les régions froides d'étoiles jeunes T-tauri. Les forts taux de cristallinité observés dans les comètes, considérées comme les gardiennes des silicates des premiers temps, confirment la présence de cristaux dans ces régions.

Pour expliquer ces observations, des mécanismes de transport de matière des régions chaudes vers les régions froides ont été proposés (fig. 1.5) : mélanges radiaux et vents stellaires. Les vents X de Shu et al. (1997) avaient déjà eu des implications pertinentes sur la localisation des chondres et des CAIs dans le disque (Gail, 2001; Bockelée-Morvan et al., 2002; Van Boekel et al., 2003, 2005; Ciesla, 2007). Les mélanges radiaux, fondés sur des concepts similaires, ont donc été utilisés pour expliquer la cristallinité et la zonation minéralogique des disques à plus longue distance.

Toutefois, sans remettre en cause leur efficacité pour expliquer certaines observations, Vinkovic (2009) souligne que ces théories reposent sur un certains nombres d'hypothèses difficilement vérifiables concernant les propriétés et la structure du disque. Il montre alors que la pression radiative suffit à assurer le transport des grains depuis les régions chaudes vers les régions froides à travers la surface du disque et que plus la taille du grain est importante, plus il atteint des régions éloignées. Parce que la re-cristallisation des silicates amorphes nécessite des températures moins élevées ($\sim 800\text{K}$ (Gail, 2001)), et donc se déroule sur des intervalles de température-distance plus étendues, elle devient par ce processus une source abondante de silicates cristallins.

Dans leurs observations d'étoiles Herbig, Van Boekel et al. (2003) (également Van Boekel et al. (2005)) ont d'ailleurs soutenu l'idée qu'une partie des silicates cristallins répartis à la surface du disque devait provenir des vents X et qu'une autre partie devait relever d'un mélange radiale alimentant les zones froides avec les matériaux formés par re-cristallisation dans les régions internes. Le processus de re-cristallisation a été retenu par Bouwman et al. (2001) en raison de la détection de SiO_2 et de forstérite qu'il est possible de former par recuits dans des zones à 1000K .

Un autre argument en faveur de l'existence d'un processus de re-cristallisation des silicates amorphes provient des observations d'étoiles T-Tauri (Sargent et al., 2009b,a). En effet, dans les régions très chaudes, la condensation prévoit la formation abondante de forstérite puis d'enstatite (Grossman and Larimer, 1974; Gail, 2003) et de quartz en faible quantité (Gail, 2003). Couplée au mélange radial, la condensation pourrait expliquer l'observation des silicates cristallins magnésiens tout le long du disque. Or l'enstatite est principalement localisée dans les régions chaudes tandis que la forstérite est répartie dans tout le disque y compris dans des régions très froides, fig. 1.5, (Sargent et al., 2009b). Si seule la condensation était productrice de silicates cristallins, il est peu probable que le mélange radial puisse réaliser un tri en fonction leurs compositions (Bouwman et al., 2008). Par ailleurs, de la trydimite et de la cristobalite, polymorphes haute température du quartz, sont observées en compagnie de la forstérite, alors que ce sont des phases non prédites par les processus de condensation.

Qui plus est, Van Boekel et al. (2004a) ont indiqué que les plus gros grains sont localisés dans la partie interne des disques où l'enstatite est préférentiellement produite. Les compositions semblent donc être corrélées à la taille de grain. Or si le transport par pression radiative de Vinkovic (2009) peut être choisi comme un mécanisme réaliste en raison de son faible nombre d'hypothèses, ce sont les plus gros grains, donc l'enstatite, qui sont transportés dans les régions lointaines. Une origine unique des silicates cristallins par l'évaporation condensation est donc, avec un tel transport, en contradiction avec

les observations de Sargent et al. (2009b).

La condensation et la re-cristallisation peuvent également intervenir localement dans des régions froides subitement réchauffées par des perturbations telles que les ondes de choc et conduire à la transformation des silicates amorphes (Harker and Desch, 2002; Bouwman et al., 2008; Watson et al., 2009).

Toujours est-il que, seuls, couplés uniquement au processus de condensation, les phénomènes de mélange ne peuvent rendre compte de certaines observations (Sargent et al., 2009b,a; Bouwman et al., 2001; Hallenbeck and Nuth, 1998; Fabian et al., 2000), expliquer les taux de cristallinité supérieurs à 50% rencontrés dans les échantillons de Stardust (Ogliore et al., 2010; Ciesla, 2010) ou encore les abondances silicates cristallins - amorphes et leurs compositions dans certaines observations astrophysiques des disques (Watson et al., 2009; Bouwman et al., 2008, 2003).

L'origine des silicates cristallins ferromagnésiens

Un autre point que l'évaporation condensation ne parvient pas à expliquer est l'origine des silicates cristallins ferromagnésiens. En effet, il en prévoit difficilement la formation (Grossman and Larimer, 1974; Gail, 2003) alors qu'ils sont observés dans un nombre important d'objets naturels. Une alternative est une origine par cristallisation sub-solidus de silicates amorphes contenant du fer qui pourraient, selon certaines études, provenir du milieu interstellaire. Toutefois, si de tels amorphes existent et si la cristallisation sub-solidus est un processus efficace dans le disque, pourquoi les silicates cristallins ferromagnésiens y sont-ils peu observés ? Nuth and Johnson (2006) remarquent que les températures nécessaires à la production de ces silicates cristallins ferromagnésiens à partir d'amorphes sont relativement élevées. Dans les régions chaudes du disque où cette transformation peut avoir lieu, les temps de séjour sont plus longs que le temps nécessaire pour vaporiser les grains. Ces phases ferromagnésiennes sont donc peu produites dans la nébuleuse à moins d'un transport rapide vers les régions froides. Elles sont par conséquent davantage susceptibles de se former suite à des phénomènes locaux tels que les chocs (Harker and Desch, 2002) qui permettent d'atteindre ces températures sans les vaporiser.

Une autre explication à cette absence de silicates cristallins ferromagnésiens relève peut-être des conditions réductrices de l'environnement gazeux dans lequel cristallisent les amorphes. En effet, dans de telles conditions, le fer contenu dans les silicates amorphes se réduit et seules la forstérite et l'enstatite cristallisent (Nuth et al., 2005; Scott and Krot, 2005; Davoisne et al., 2006). Toujours est-il que malgré ces deux limitations (vaporisation et atmosphères réductrices), la cristallisation reste une source beaucoup plus probante de silicates cristallins ferromagnésiens que l'évaporation-condensation.

L'origine des assemblages de phases cristallines différentes

Quel que soit le type d'objets naturels (météorites, IDPs ou comètes), les grains qui les constituent sont très souvent des agrégats plus ou moins compacts de phases cristallines et amorphes de compositions très différentes. Par exemple, certains grains cométaires de Stardust sont des assemblages de grains micrométriques de pyroxène riche en calcium, d'enstatite, d'olivine et de sulfures de fer-nickel (Zolensky et al., 2006). Ils sont parfois sans relation de composition et constituent alors des agrégats non équilibrés tels ceux observés dans les IDPs (Keller and Messenger, 2009) et micrométéorites (Dobrica et al., 2010).

Même si l'évaporation condensation permet de produire la plupart des silicates observés, leur formation s'effectue à des températures différentes, et donc à des distances différentes de l'étoile. Pour que des agrégats de phases différentes existent, il faut alors des mécanismes de mélange radial et d'agglutination pour pouvoir les former à partir des produits de la condensation. Si de tels mécanismes existent

fort probablement dans la nébuleuse solaire (comme le montrent les météorites), la cristallisation sub-solidus peut également expliquer ce genre d'agrégats. En effet, certains silicates amorphes magnésiens susceptibles d'être représentatifs des silicates du milieu interstellaire exhibent des comportements à la cristallisation très singuliers. Rietmeijer et al. (2002) forment, par exemple, à partir d'un amorphe de composition enstatite, des cristaux accolés de forstérite et de SiO₂ cristallin. Murata et al. (2007) forment à partir d'un amorphe ayant une composition chondritique, des assemblages d'olivines riches en fer, de magnétite, de ferrihydrite, de pyroxènes, de taenite et de magnésowüstite. Ces deux exemples montrent clairement qu'il est facile de former des assemblages de phases cristallines différentes par cristallisation sub-solidus d'un amorphe.

La survie de grains présolaires

Les grains présolaires sont des matériaux formés à une époque antérieure à la nébuleuse solaire. Ils sont observés dans les météorites (Lodders and Amari, 2005), les comètes (Brownlee et al., 2006) et les IDPs (Messenger et al., 2003b). Si, à l'époque de la formation du système solaire, toute la matière alimentant le disque proto-stellaire avait subi des processus d'évaporation condensation, aucun de ces grains n'aurait survécu. Ainsi une partie de la matière n'a pas été sublimée et les températures atteintes sont restées suffisamment basses pour permettre leur conservation. Or ces grains coexistent parfois avec des silicates cristallins. Aussi un processus basse température telle que la cristallisation sub-solidus peut-il avoir donné naissance à de tels assemblages.

La cristallisation sub-solidus des silicates amorphes par recuits comme source de silicates cristallins constitue donc une piste de recherche pertinente pour approfondir et compléter les études sur la transition amorphe-cristal des jeunes disques d'accrétion. L'objectif est donc maintenant de déterminer si elle peut rendre compte de manière plus précise et plus efficace de la zonation minéralogique des disques, des abondances des phases cristallines et de leurs assemblages.

Plus précisément, à des températures relativement basses (~1000K), des agrégats poreux d'amorphes sub-micrométriques de compositions essentiellement forstérite et enstatite sont-ils susceptibles de produire une partie de la diversité des phases observées dans les disques et les objets stellaires ? Si oui, quelles sont-elles ? A quelle température et en combien de temps se forment-elles ? Ces agrégats nano-structurés avec un fort rapport surface/volume et des compositions singulières ont-ils des comportements différents par rapport à d'autres types de silicates amorphes ?

Pour répondre à toutes ces questions, une approche expérimentale en laboratoire est nécessaire. Malheureusement les matériaux précurseurs sont inaccessibles. L'utilisation, voire la synthèse, d'analogues est primordiale pour étudier leurs transformations en température.

1.4.2 L'approche expérimentale de la cristallisation des silicates amorphes

Les méthodes de synthèse

Les principales méthodes de synthèse de silicates amorphes dans le ternaire MgO-CaO-SiO₂ utilisées dans les études astrominéralogiques sont regroupées dans le tableau 1.1. Ces études se sont focalisées sur quatre méthodes dont les caractéristiques ont fait l'objet d'une revue par Colangeli et al. (2003).

Deux simulent les conditions de formation des poussières dans les environnements circumstellaires : l'évaporation condensation et l'ablation laser. Elles sont donc susceptibles de fournir les matériaux les plus proches des silicates cosmiques. Toutefois elles aboutissent souvent à un mélange hétérogène de

| Type | Structure | Références |
|--------------------------------------|---|---|
| Evaporation - Condensation/Dépôts | poudre poreuse et/ou dense, agrégats, films minces | Hallenbeck and Nuth (1998), Rietmeijer et al. (2002), Djouadi et al. (2005), Davoisne et al. (2006) |
| Trempe d'un liquide | poudre ou massif dense | Fabian et al. (2000) |
| Sol-Gel | poudre ou massif poreux | Jäger et al. (2003a), Thompson et al. (2002), Murata et al. (2009b) |
| Ablation Laser | grain sphérique dense et/ou poreux, agrégats | Brucato et al. (1999), Brucato et al. (2002), Fabian et al. (2000) |

Table 1.1. Méthodes de synthèse des silicates amorphes dans le ternaire $MgO-CaO-SiO_2$ utilisées dans les études astrominéralogiques.

structures et de compositions. L'étude de leur comportement à la cristallisation devient relativement complexe sans une étude approfondie de ces hétérogénéités.

La trempe d'un liquide permet de produire des amorphes homogènes et denses (des verres). Malheureusement toutes les compositions ne sont pas trempables. En outre, les silicates du milieu interstellaire se présentent comme des matériaux poreux et peu denses, structure que cette méthode ne peut produire. Si leur cristallisation peut être étudiée plus rigoureusement que dans le cas précédent, ces différences structurales peuvent introduire des biais d'interprétation car une inconnue demeure sur leurs incidences.

Enfin, le sol-gel est une synthèse chimique basse température capable de fournir des matériaux amorphes très poreux, relativement homogènes avec des compositions précises. Contrairement aux deux premières, elle est plus simple de mise en oeuvre et fournit des amorphes aux structures et compositions plus homogènes. Par rapport à la troisième elle permet d'atteindre des compositions peu trempables. Sans être totalement dépourvue d'inconvénients, elle combine donc les avantages des deux méthodes précédentes. Les matériaux qu'elle produit peuvent être considérés, non sans certaines réserves, comme assez représentatifs des silicates cosmiques. Elle permet donc d'étudier précisément l'impact de la composition et de la structure lors de la cristallisation de l'amorphe. Pour ces raisons, la synthèse sol-gel est la plus utilisée dans les études astrominéralogiques.

Toutefois, malgré son apparente simplicité, cette méthode de synthèse exige certaines précautions. En effet, en fonction des conditions de synthèse, les cinétiques de réactions changent et peuvent engendrer des hétérogénéités structurales et chimiques importantes. Comme remarqué précédemment, une caractérisation assez complète des matériaux produits est requise afin de prendre en compte leurs éventuels défauts lors de leur utilisation en tant que références spectrales ou dans l'étude de leur cristallisation. D'ailleurs, concernant la cristallisation, la littérature fait preuve d'importantes divergences sur le comportement et la nature des phases cristallisées suivant la méthode de synthèse utilisée ou les paramètres choisis dans un même type de synthèse.

Parce qu'elles sont surtout spécialisées en astrophysique plutôt qu'en sciences des matériaux, les études astrominéralogiques se focalisent peu sur ces aspects, introduisant alors des incertitudes soit sur la représentativité des analogues ou soit sur les caractéristiques réelles des silicates cosmiques.

Le choix des compositions étudiées et de la synthèse

Dans la lignée de précédents travaux en astrominéralogie, cette thèse tente d'apporter quelques éclaircissements dans l'étude expérimentale de la cristallisation des silicates amorphes dans la transi-

tion amorphe-cristal des jeunes disques d'accrétion. Les silicates amorphes étudiés sont des analogues de ceux du milieu interstellaire, essentiellement constitués de silicates magnésiens très pauvres en fer de composition type forstérite et enstatite, soient Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 .

L'amorphe de composition type diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, est également étudié pour trois raisons. La première est que le diopside est produit autour des étoiles en fin de vie (Demyk et al., 2000), et que, par conséquent, un amorphe de même composition a pu être formé par irradiation dans le milieu interstellaire. La seconde est que certaines études du milieu interstellaire indiquent qu'un amorphe de même composition y est présent (Demyk et al., 2004). Enfin, le diopside est un minéral observé dans les objets naturels. Il est vrai que cette composition est très peu observée dans les études du milieu interstellaire. Mais cette absence de détection peut relever de la faible influence du calcium sur la forme des spectres infrarouges des silicates amorphes magnésiens (Molster and Waters, 2003) qui le rend assez peu visible. En outre, les abondances cosmiques des éléments indiquent que c'est un élément relativement abondant dans l'univers. Toujours est-il qu'il doit l'être moins que le magnésium. Aussi un amorphe de composition intermédiaire entre le diopside et l'enstatite, $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$ a-t-il également été synthétisé pour étudier l'influence du calcium en petite quantité lors de la cristallisation.

Une dernière composition est étudiée. Il s'agit de l'amorphe de composition type akermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Il n'a pas d'intérêt astrominéralogique mais plutôt un intérêt matériau. Il sert à étudier l'influence d'une forte concentration du calcium sur la cristallisation des amorphes.

Pour les différentes raisons évoquées plus haut, la méthode de synthèse utilisée pour produire ces amorphes est la méthode sol-gel. Un chapitre complet de cette thèse est dédiée à la mise au point d'un protocole et de la caractérisation physico-chimique des matériaux produits.

Enfin, il est à remarquer que le fer est le grand absent de cette étude. Bien qu'il soit parfois contenu en quantité non négligeable dans les silicates, son rôle dans la cristallisation des silicates amorphes n'a pas été étudié pour plusieurs raisons. La première relève d'une démarche simplificatrice qui vise à étudier dans un premier temps des compositions peu complexes afin de bien comprendre le rôle de chacun des éléments sur la cristallisation. La seconde concerne la synthèse. Dans la méthode choisie, le fer utilisé comme réactif se présente dans un état oxydation trop élevé pour être incorporé dans les silicates. Des traitements thermiques sous atmosphères réductrices sont alors nécessaires pour pouvoir former les amorphes désirés. Des essais ont été réalisés mais des optimisations sont encore nécessaires.

Plan de l'étude

Suite à cette introduction le plan d'étude suivant est proposé.

Le prochain chapitre est une brève présentation des méthodes expérimentales utilisées à la fois dans la synthèse des analogues et l'étude de leur cristallisation : analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge et Raman, diffraction des rayons X in-situ et ex-situ, et microscopie électronique en transmission.

Le troisième chapitre traite de la synthèse sol-gel des analogues. Après un bref exposé de ses principes, un protocole de synthèse est proposé dont le choix des paramètres est fondé sur des études antérieures. La caractérisation structurale et chimique des amorphes dérivés est essentiellement réalisée par spectroscopie et microscopie avec également une estimation de leur porosité et de leur surface.

L'étude de la cristallisation de ces analogues par recuits et observations in-situ en diffraction des rayons X sur poudres a mis en évidence un comportement très particulier présenté dans le quatrième chapitre. En effet, les phases minérales qui germent préférentiellement sont les phases les plus riches en alcalino-terreux dont la composition est très éloignée de celle de l'amorphe de départ. Une importante

caractérisation de la microstructure de ces phases est également réalisée par microscopie électronique en transmission.

Le chapitre suivant propose une discussion sur la représentativité de ces analogues et sur les mécanismes physico-chimiques à l'origine de la cristallisation séquencée des amorphes observés précédemment. Ensuite, il s'oriente vers les implications astrominéralogiques de cette cristallisation sur la transition amorphe-cristal des disques d'accrétion au travers d'une comparaison avec la zonation minéralogique de ces disques et les objets naturels.

Enfin, un dernier chapitre conclut ce travail en reprenant les principaux résultats et en suggérant quelques perspectives d'études sur les interactions silicates-CO₂/H₂O et l'incorporation du fer dans les amorphes.

Chapitre 2

Instruments et méthodes

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 2.1 Méthodes d'analyse thermique, chimique et texturale | 36 |
| 2.1.1 Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) . . . | 36 |
| 2.1.2 Surface et porosité par adsorption d'un gaz | 36 |
| 2.1.3 Analyses Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrique couplées à la spectrométrie de masse | 38 |
| 2.1.4 Traitements thermiques | 39 |
| 2.2 Méthodes spectroscopiques infrarouge et Raman | 41 |
| 2.2.1 Principe | 41 |
| 2.2.2 Spectroscopie infrarouge et Raman des silicates amorphes | 41 |
| 2.2.3 Instruments et préparations | 43 |
| 2.3 Diffraction des rayons X | 43 |
| 2.3.1 Principes | 43 |
| 2.3.2 Instruments et méthodes | 44 |
| 2.4 Microscopie électronique en transmission | 46 |
| 2.4.1 Diffraction et imagerie conventionnelle | 48 |
| 2.4.2 La spectrométrie à dispersion d'énergie (microanalyse X) | 49 |
| 2.4.3 Méthodes de préparation, d'observation et d'analyse par MET des silicates amorphes poreux | 51 |

La synthèse, la caractérisation puis les traitements thermiques des silicates amorphes utilisés comme analogues aux poussières interstellaires font intervenir quatre familles de méthodes d'analyse.

- Les méthodes d'analyse thermique, chimique et texturale utilisées pour construire le protocole de synthèse, vérifier l'homogénéité chimique des matériaux à l'échelle millimétrique et déterminer leur porosité et leur surface spécifique. Il s'agit de l'ICPMS, l'ATG/ATD et la porosimétrie. Le matériel utilisé pour recuire les échantillons est également abordé.
- Les méthodes spectroscopiques infrarouges et Raman pour vérifier l'absence de résidus de synthèse et obtenir des informations structurales en terme d'organisation des vibrateurs dans les amorphes synthétisés.
- La diffraction des rayons X qui permet d'une part de vérifier l'état amorphe des précurseurs et, d'autre part d'étudier in- et ex- situ leur comportement à la cristallisation.

- La microscopie électronique en transmission qui permet une analyse morphologique, structurale et chimique à l'échelle nanométrique avant et après les traitements thermiques de recristallisation.

Concernant la synthèse sol-gel, une partie du travail effectué dans cette thèse est consacrée à l'élaboration d'un protocole permettant de produire les silicates amorphes utilisés dans les études de cristallisation. Pour cette raison elle est traitée en détail dans le chapitre III.

2.1 Méthodes d'analyse thermique, chimique et texturale

2.1.1 Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) consiste en l'analyse par spectrométrie de masse d'un plasma formé à partir de l'échantillon. L'échantillon est d'abord injecté dans un courant de gaz plasmagène, généralement argon, et entraîné vers le plasma d'une torche à plasma où, en raison des températures élevées (5000 à 8000K), les composés moléculaires sont dissociés et les éléments ionisés. Une partie du plasma est ensuite échantillonnée par un orifice de 1 mm de diamètre, puis détendue sous l'effet d'un vide modéré qui accélère les ions du plasma vers les filtres électrostatiques et magnétiques d'un spectromètre de masse. Ce dernier permet la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs de l'échantillon en fonction de leur masse. Les limites de détection sont de l'ordre du ng/g et sont assez homogènes pour tous les éléments.

L'analyse se déroule en quatre étapes : introduction-ablation (pour les solides) ou nébulisation (pour les liquides), ionisation, séparation en masse et détection. Dans le cas des matériaux solides, l'introduction des échantillons dans le plasma est directe mais nécessite leur ablation préalable par laser ou étincelles qui les pulvérisent sous forme d'aérosol. L'analyse globale d'un échantillon est réalisée par broyage, ajout éventuel d'un étalon, compactage de l'ensemble puis ablation de la pastille.

Les silicates amorphes synthétisés par sol-gel ont été analysés par ICP-MS au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CNRS, un laboratoire de service à la recherche intégré au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Parallèlement, un dosage de l'eau et du dioxyde de carbone totaux contenus dans les échantillons a également été réalisé par pertes au feu.

Grâce à ces analyses, la stœchiométrie des matériaux amorphes synthétisés a pu être vérifiée pour valider le protocole de synthèse et éviter tout biais d'interprétation dans l'étude de leur cristallisation en cas d'anomalies. L'eau et le dioxyde de carbone influencent fortement la structure et le comportement à la cristallisation des amorphes. La connaissance de leur proportion est donc essentielle.

2.1.2 Surface et porosité par adsorption d'un gaz

Les silicates amorphes synthétisés par sol-gel sont des matériaux à forte porosité. Ils se présentent sous forme de poudres dont les grains possèdent à la fois une porosité ouverte et fermée. La mesure du taux de porosité est réalisée en déterminant le volume nécessaire d'une substance fluide à adsorber pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide. Il est possible alors de dériver différentes grandeurs : la surface spécifique (ou massique), le rayon moyen des pores, le volume et l'aire totaux des pores et la distribution de taille de pores suivant leur contribution au volume ou à la surface interne. Si elles dérivent toutes de l'utilisation de plusieurs théories de l'adsorption (Langmuir ; Brunauer, Emmett et Teller - méthode BET ; méthode « t » de de Boer ; Barrett, Joyner et Halenda - méthode BJH), elles sont fondées sur l'acquisition d'isothermes d'adsorption physique d'un gaz, souvent du diazote, à sa température de liquéfaction (77,4 K pour le diazote).

La figure 2.1 est un exemple d'isotherme composite (type I + type IV) représentatif de ceux obtenus pour les matériaux utilisés dans cette thèse. La saturation de la surface du solide par le gaz se déroule en quatre étapes : adsorption sur les centres actifs, remplissage des micropores, adsorption monomoléculaire et adsorption multimoléculaire - condensation capillaire. Les différentes méthodes appliquées pour déterminer les surfaces, le volume et le diamètre des pores sont largement développées dans l'article technique de Rouquerol et al. (2003).

La méthode Langmuir. Elle repose sur la fraction, dans le solide, de sites d'énergie identique recouverts par adsorption chimique en fonction de la pression du gaz. A partir d'une certaine valeur de pression, cette fraction est égale à 1. Les atomes superficiels du solide sont considérés comme recouverts d'une couche, nommée monomoléculaire, de gaz adsorbé et ne sont plus disponibles pour une adsorption ultérieure.

La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Elle est fondée sur les hypothèses de base de Langmuir (un seul site d'adsorption indépendant, pas d'interaction entre les molécules adsorbées) mais considère que les molécules adsorbées dans une couche constituent des sites pour la formation d'une nouvelle couche, c'est l'adsorption multimoléculaire. Elle aboutit alors à un traitement statistique du recouvrement de la surface du solide. La surface A du solide est obtenue en déterminant graphiquement la capacité monomoléculaire, n_m^a , sur l'isotherme d'adsorption et en utilisant la relation : $\frac{A}{m^S} = \frac{n_m^a}{m^S} N_a \sigma_m$ où m^S est la masse d'adsorbant, N_a , le nombre d'Avogadro et σ_m , l'aire occupée par une molécule adsorbée (0,162 nm² pour l'azote).

La méthode simple point. Elle repose sur l'équation BET transformée dont les paramètres ont été déterminés préalablement. Il suffit alors d'un seul point de mesure pour déterminer la surface. Cette méthode est utilisée en routine pour des contrôles qualité.

La méthode « t » de de Boer. La méthode BET fournit une valeur de surface spécifique qui représente la somme de l'aire externe du solide et de l'aire des pores. Si la taille des pores est suffisante, une couche multimoléculaire va pouvoir se former sur leurs surfaces internes. En revanche, dans le cas des micropores, seule une couche monomoléculaire apparaît. En se fondant sur le fait que les couches multimoléculaires s'épaississent avec la pression, la méthode « t » permet de calculer la surface spécifique due à la microporosité par la différence entre l'aire BET et l'aire « t ». L'épaisseur, t, est alors le produit du nombre de couches monomoléculaires, N, d'épaisseur, e (0,354 nm pour l'azote). N est obtenu en calculant le rapport entre la quantité de gaz adsorbé à chaque pression relative et la capacité monomoléculaire dérivée de la loi BET. La différence des aires BET et « t » donne la surface spécifique liée à la microporosité.

La méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Cette méthode permet d'estimer la distribution de taille des mésopores (entre 2 et 50 nm de diamètre). Elle est fondée sur la condensation capillaire du gaz et est une analyse pas à pas des courbes d'adsorption-désorption. Les hypothèses sur lesquelles elle repose sont, pour les plus importantes, que la texture poreuse est indéformable, que les mésopores sont indépendants, de géométrie bien définie et supposés cylindriques, que l'adsorption sur les parois des mésopores est identique à celle sur les surfaces planes, et que l'angle de mouillage est nul. Les équations

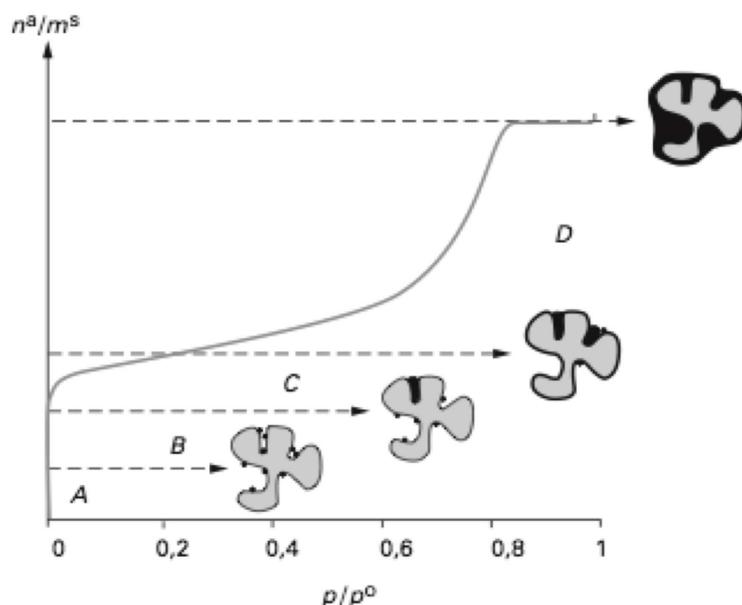


Figure 2.1. Exemple d'isotherme d'adsorption composite (type I + type IV) représentatif des échantillons synthétisés dans cette thèse. P/P_0 : rapport de pression du gaz sur sa pression de vapeur saturante. n^a/m^s : rapport de la quantité de gaz adsorbé (capacité monomoléculaire) sur la masse d'adsorbant. L'adsorption se déroule en quatre phases. Phase A : adsorption du gaz sur les centres les plus actifs (défauts cristallins, impuretés,...). Phase B : remplissage des micropores les plus étroits. Phase C : adsorption monomoléculaire, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Phase D : adsorption multimoléculaire, épaisseur de la couche adsorbée et phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores. D'après Rouquerol et al. (2003)

fournissent alors la distribution en volume et en surface de la taille des pores ainsi que la volume et l'aire cumulatifs.

L'acquisition des isothermes et les analyses Langmuir, BET, simple point, t-plot et BJH ont été réalisées pour deux échantillons, les amorphes de composition $MgSiO_3$ et $CaMgSi_2O_6$, à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) sur le site de l'École Centrale de Lille, sur un analyseur ASAP 2010 de la société Micrometrics. Certains critères de comparaison entre ces méthodes permettent de vérifier la validité et la pertinence des grandeurs obtenues.

2.1.3 Analyses Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrie couplées à la spectrométrie de masse

L'Analyse Thermo-Gravimétrie (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un régime de température. L'Analyse Thermique Différentielle (ATD), souvent couplée à l'ATG, mesure la différence de température existant entre un échantillon et une référence lorsque le premier subit, en fonction de la température, des transformations associées à des échanges thermiques.

Deux creusets, le premier pour l'échantillon, l'autre pour la référence (l'air en général), sont placés

sur le plateau d'une canne suspendue à un fléau qui mesure les variations de masse. Sur le plateau, deux thermocouples enregistrent les températures de chaque creuset. Un flux gazeux permet de fixer l'atmosphère des échantillons (air, argon). Le signal obtenu représente la variation de masse et de températures entre les deux creusets en fonction du temps et de la température du four. Pour rendre compte de la dérive de l'instrument avec la température, une mesure préalable avec deux creusets vides, le « blanc », est soustrait à chaque analyse. Sous l'effet du traitement thermique, l'échantillon peut libérer des gaz de décomposition. L'ajout d'un spectromètre de masse est très fréquent pour identifier ces gaz et relier leur libération avec les incidents thermiques et gravimétriques enregistrés.

Le protocole de synthèse sol-gel développé dans le chapitre III utilise plusieurs solvants (eau, éthanol) et réactifs (nitrates) qu'il est nécessaire d'évacuer pour obtenir un silicate amorphe épuré. Cette évacuation doit être réalisée par recuits. L'ATG/TD permet de suivre avec la température la perte de masse de l'échantillon et les événements thermiques liés à l'évaporation ou la combustion de ces « polluants ». Le couplage avec la spectrométrie de masse permet d'identifier les gaz produits. L'objectif de la synthèse sol-gel étant de produire un amorphe poreux, par de telles analyses, il est possible de déterminer l'intervalle de temps température nécessaire pour permettre, par recuits isothermes, d'évacuer les polluants des gels formés sans provoquer leur cristallisation.

A l'issue de la synthèse les matériaux non épurés ont donc été réduits en poudres puis analysés entre la température ambiante et 1200°C sous flux d'air dans des creusets en platine à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université Lille 1. La référence utilisée est l'air.

2.1.4 Traitements thermiques

Les traitements thermiques nécessaires à la synthèse puis à l'étude de la cristallisation des silicates amorphes ont été réalisés dans trois types de four : un four tubulaire vertical atteignant 1700°C, un four à chambre atteignant 1750°C et un four tubulaire horizontal pouvant atteindre 800°C. Le choix du four est fixé par la température et le type de recuit souhaité.

Le four tubulaire horizontal Il a été conçu et assemblés au laboratoire (fig. 2.2). Il est constitué de deux coquilles réfractaires incorporant chacune une résistance électrique contrôlée par un régulateur Eurotherme. La forte isolation des fours leur confère une très bonne inertie thermique et donc une erreur de moins de 1°C sur un isotherme à plus de 700°C. Ce four a eu deux utilités : l'épuration des gels issus de la synthèse sol-gel et les recuits isothermes sur plusieurs jours.

Pour l'épuration, les gels sont directement placés dans une barquette d'alumine, elle-même insérée dans un autre tube d'alumine. Ils sont recuits à 500 °C pendant deux heures (voir chap. III) sous un flux d'air alimenté par une pompe.

Concernant les recuits des silicates amorphes à l'isotherme, les échantillons, sous forme de poudres, sont placés sur des feuilles de platine séparées dans une barquette d'alumine, elle-même placée dans un tube d'alumine. Ces précautions sont nécessaires d'une part pour éviter toute contamination de l'échantillon par les poussières libérées par les coquilles, et d'autre part pour éviter toute interaction de l'échantillon avec le support lors des recuits longs. Les recuits ont été réalisés entre 700 et 760 °C pendant 7 à 15 jours sous air (recuits notés RIBT dans le chapitre IV).

Le four à chambre Nabertherm LHT Ce four est doté d'une chambre simple chauffée par des résistances apparentes en MoSi₂ (fig. 2.2b). Lors des montées et des recuits à 1000°C (notés RGL et RIR1000

dans le chapitre IV), les échantillons sont placés sur des feuilles en platine elles-mêmes déposées dans une barquette d'alumine afin d'éviter toute contamination.

Le four tubulaire vertical Nabertherm RHTV Il est constitué d'un tube vertical chauffé par des résistances en MoSi_2 dans lequel s'insère une canne en alumine munie d'un thermocouple et d'un creuset en platine (fig. 2.2c). Ce montage permet une introduction directe de l'échantillon en quelques secondes dans le four déjà en température. La montée en température, à défaut d'être instantanée, est extrêmement rapide. Pour un recuit à 1000°C , la vitesse de chauffe de l'échantillon peut être estimée à $100\text{-}200^\circ\text{C/s}$.

Ce type de four permet de réaliser des recuits courts (2 h) des silicates amorphes avec une montée en température quasi-instantanée. L'objectif est d'étudier la cristallisation de ces matériaux à haute température en évitant les problèmes de cristallisation prématurée pouvant apparaître avec des montées en température plus lentes. Les recuits réalisés avec ce four sont dénotés RII1000 dans le chapitre IV.

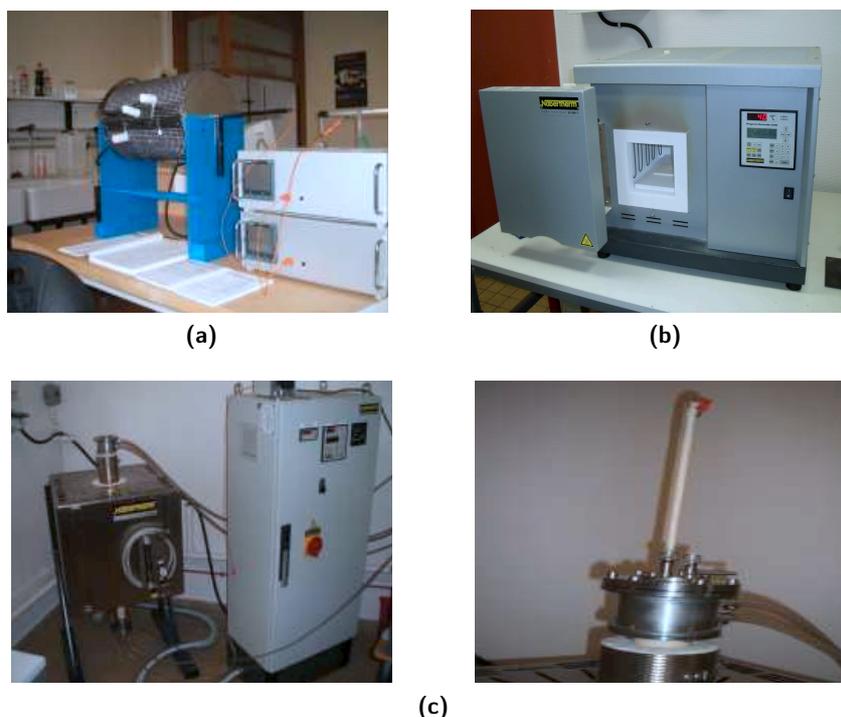


Figure 2.2. Trois types de fours ont été utilisés pour la synthèse et l'étude de la cristallisation des silicates amorphes. (a) Four tubulaire horizontal conçu pour une gamme de température $200\text{-}800^\circ\text{C}$ et utilisé pour l'épuration des gels et les recuits isothermes entre 700 et 800°C . (b) Four à chambre utilisé pour les recuits à 1000°C ne nécessitant pas une montée en température ultra-rapide. (c) Four tubulaire vertical (gauche) et sa canne porte-échantillon (droite). Il est utilisé pour réaliser les recuits à 1000°C des silicates amorphes synthétisés avec une montée en température quasi-instantanée.

2.2 Méthodes spectroscopiques infrarouge et Raman

2.2.1 Principe

La spectroscopie de vibration étudie le comportement vibrationnel d'un système moléculaire sollicité par un rayonnement électromagnétique afin d'étudier la nature, la quantité et l'arrangement relatif des unités structurales. Les fréquences de vibration des liaisons interatomiques s'étendent entre 10^{12} et 10^{14} Hz, soit en terme d'énergie entre 0 et 60 kJ/mol ou 0 et 5000 cm^{-1} , gammes correspondant en partie au domaine infrarouge du spectre électromagnétique.

L'interaction du rayonnement infrarouge avec les liaisons interatomiques donnent lieu à des phénomènes d'absorption (spectroscopie infrarouge) ou de diffusion (spectroscopie Raman). Un spectre de vibration du système moléculaire est donc constitué d'un ensemble de pics d'absorption et de diffusion fonction des énergies de transition des modes oscillatoires du système, appelés modes de vibration. Chaque mode de vibration est caractéristique de la nature des liaisons et l'étude complète des spectres fournit une information collective sur la constitution du système moléculaire.

La spectroscopie infrarouge relève de l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau tandis que la spectroscopie Raman s'appuie sur la diffusion inélastique de la lumière visible par l'échantillon dans le domaine infrarouge.

En spectroscopie infrarouge, pour que la vibration d'une liaison ait lieu, il faut un changement de son moment dipolaire et que son nombre quantique de vibration change d'une unité. Ces deux conditions constituent les règles de sélection du cas idéal de l'absorption du rayonnement par des oscillateurs harmoniques. Sur les spectres, la vibration donne lieu à un ensemble de bandes successives appelées harmoniques. Mais, en réalité, les fonctions de potentiels sont souvent anharmoniques, ce qui engendre un relâchement de ces règles de sélection et conduit à l'apparition d'harmoniques supplémentaires. Les relations de symétries existants dans les cristaux participent également à ces relâchements.

En spectroscopie Raman, l'interaction étudiée est indirecte et correspond à une perturbation secondaire dépendante du temps suite à une perturbation par un rayonnement électromagnétique dans le visible. Le rayonnement alors diffusé se situe dans le domaine infrarouge. Les règles de sélection pour qu'un mode de vibration soit actif en Raman sont : un changement d'une unité pour le nombre quantique de vibration et un changement de la polarisabilité de la molécule associé avec la vibration. Trois rayonnements sont émis : un dont la fréquence n'est pas décalée, diffusion Rayleigh, et deux autres, diffusions Stokes et anti-Stokes, dont les fréquences sont décalées en relation avec les énergies quantifiées de transition des molécules (fig. 3.7). Encore une fois, dans la majorité des cas concrets, la non harmonicité des potentiels de vibration moléculaire ainsi que les propriétés de symétrie des cristaux conduisent à un relâchement des règles de sélection et provoquent l'apparition d'harmoniques dans les spectres.

2.2.2 Spectroscopie infrarouge et Raman des silicates amorphes

La spectroscopie vibrationnelle apporte, structurellement, une information relative à l'organisation des vibreurs à moyenne et longue distance, qualitativement, elle indique la nature de ces vibreurs et, quantitativement, leur concentration respective. Dans le cas de matériaux amorphes, les spectres sont dépourvus de structures fines en raison l'absence d'ordre à longue et moyenne portée et donc de l'orientation aléatoire des vibreurs.

Les silicates vitreux du ternaire MgO-CaO-SiO₂ dans le milieu et proche infrarouge présentent trois larges bandes communes à la spectroscopie infrarouge et Raman localisées à $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} et $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (McMillan and Wolf, 1995) et dont les positions et les intensités varient en fonction de

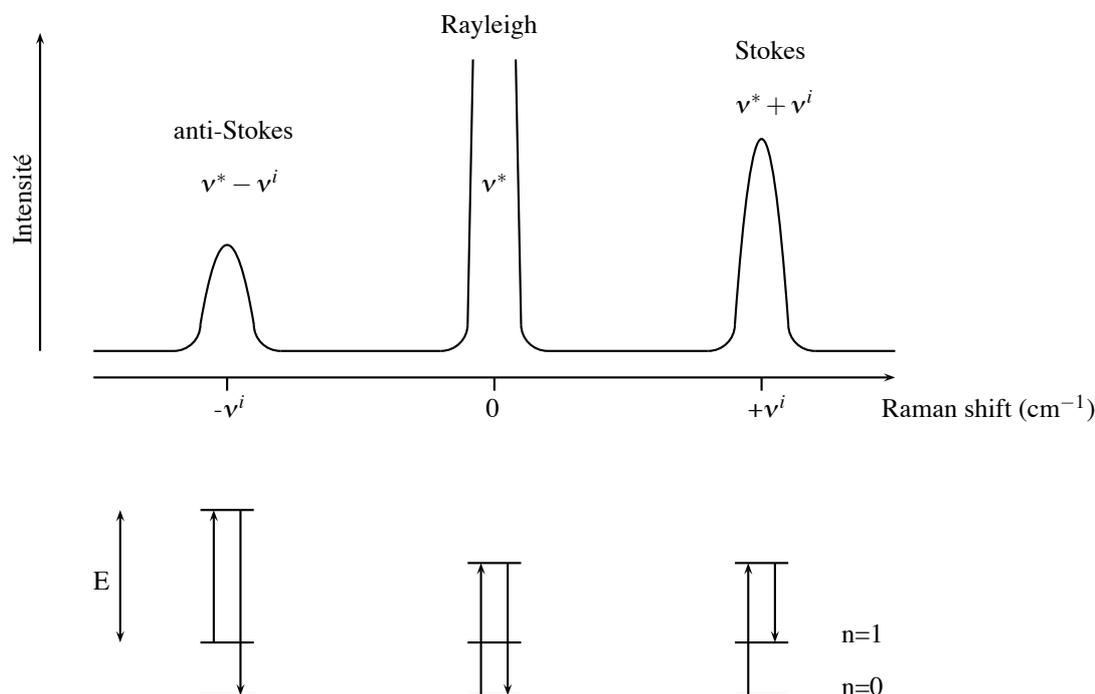


Figure 2.3. Spectre de diffusion Raman (haut) et son interprétation en terme de transitions vibrationnelles (bas) pour deux niveaux d'énergie, ν_0 et ν_1 séparés d'une énergie $e = h\nu$ où ν est la fréquence de vibration. Le photon incident d'énergie E et de fréquence ν^* excite la molécule. En fonction de son état initial, en se désexcitant la molécule libère un photon d'énergie $E-e$ (Stokes), $E+e$ (anti-Stokes) ou E (diffusion Rayleigh).

la concentration en modificateurs de réseau (Chrissanthopoulos et al., 2008; McMillan and Wolf, 1995). La première bande relève de deux contributions : l'une provient de la déformation de la liaison Si-O-Si impliquant un déplacement perpendiculaire de l'oxygène par rapport à la ligne Si..Si dans le plan Si-O-Si, et la seconde de la déformation la liaison O-Si-O. Ces contributions sont toutes deux caractérisées par une faible participation de l'atome de silicium dans la vibration. La seconde bande correspond aux élongations de la liaison Si-O dont le déplacement du silicium possède la plus grande contribution. Et enfin, la troisième bande est attribuée aux élongations anti-symétriques du groupe Si-O-Si dans la direction Si-Si (McMillan and Wolf, 1995).

Les études par Résonance Magnétique Nucléaire des amorphes ont mis en évidence que le squelette de silice qui compose les silicates est constitué d'entités SiO_4^{4-} plus ou moins reliées entre elles par des oxygènes pontants en fonction de la teneur en éléments modificateurs de réseaux. Ces entités sont dénommées « espèces Q^n », n variant de 1 à 4 suivant le nombre d'oxygènes pontants, et apportent une information sur le degré de polymérisation de l'amorphe.

Historiquement la spectroscopie Raman est la méthode analytique qui fut la plus utilisée en géophysique et les études attributives des espèces Q furent intensément menées sur ces spectres. Malheureusement, McMillan and Wolf (1995) ont souligné les difficultés inhérentes à toute approche quantitative de

ces espèces Q, et ont insisté d'autant plus sur cet aspect concernant la spectroscopie infrarouge que les mécanismes vibratoires sont différents et que l'attribution et le décalage des fréquences sont assez mal contraints.

Toutefois, sans pour autant s'avancer sur des considérations d'intensité, mêmes relatives, Chrissanthopoulos et al. (2008) ont, grâce à des études couplées en spectroscopies Raman et infrarouge en transmission sur des verres et des amorphes obtenus par synthèse sol-gel dans le ternaire MgO-CaO-SiO₂, proposé une attribution qualitative de ces espèces Qⁿ. Cette attribution est utile pour relever les différences structurales entre les verres et les autres amorphes. Elle est également intéressante pour étudier les incidences sur ces structures des impuretés comme l'eau et les espèces carbonées, courantes dans les synthèses sol-gel et visibles en infrarouge.

2.2.3 Instruments et préparations

Spectroscopie infrarouge

Les études spectroscopiques en infrarouge furent menées en transmission à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université Lille 1. L'instrument utilisé pour l'acquisition des spectres est un spectroscope Perkin-Elmer sytem 2000 infrarouge à transformée de Fourier muni d'un interféromètre de Mickelson, d'une source et d'un détecteur TGS, sulfate de triglycine, opérant dans la gamme de fréquence 7800-370 cm⁻¹. La région spectrale observée fut cependant fixée à 4000-400 cm⁻¹ pour tous les échantillons. En dehors de cette région, leurs spectres ont exhibé un rapport signal sur bruit peu satisfaisant.

Les échantillons ont été broyés et dilués dans du bromure de potassium (KBr) entre 1 et 5 % et pastillés. Avant chaque série d'acquisition, une « référence KBr » a été enregistrée ainsi qu'un « blanc KBr » afin de s'assurer de la linéarité de la ligne de base. Pour l'indexation, les spectres acquis sur les silicates ont été comparés avec les spectres de référence de la base de données RRUFFTM.

Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été acquis au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université Lille 1 sur spectromètre LabRam HR Visible de la société Horiba Jobin Yvon équipé d'un microscope confocal, d'un spectrographe de 800 mm de focale et d'un détecteur CCD. Il est couplé à trois lasers (633, 532 et 473 nm) et est équipé d'une platine motorisée XY qui permet de réaliser des cartographies Raman suivant ces 2 axes avec une résolution de 0,1 μm. Pour l'indexation, les spectres acquis sur les silicates ont également été comparés avec les spectres de référence de la base de données RRUFFTM.

2.3 Diffraction des rayons X

2.3.1 Principes

Lorsqu'ils sont soumis à une radiation électromagnétique incidente de longueur d'onde du même ordre que les distances interatomiques, les cristaux se comportent comme une grille tridimensionnelle donnant lieu à la diffraction du rayonnement. La fréquence du rayonnement nécessaire pour une telle interaction est de l'ordre 10¹⁸ Hz et correspond à la gamme des rayons X.

Le phénomène de diffraction correspond à des interférences réciproques entre les rayons X dispersés par la matière qui restreignent cette dispersion selon des directions dépendantes de la nature des atomes et de leur organisation spatiale. Si le matériau est amorphe, l'absence d'ordre conduit à l'étalement du rayonnement diffracté dans toutes les directions de l'espace. S'il est ordonné, celle-ci est restreinte à des directions caractéristiques.

Pour que la diffraction ait lieu, il faut que tous les rayons dispersés par le réseau de points d'un plan (hkl) et des plans (hkl) successifs soient en phases. Pour une différence de marche nulle, les lois de la réflexion simple sont suffisantes, en revanche, pour des réflexions successives, la différence de marche doit être un nombre entier de la longueur d'onde (fig. 2.4). La condition de diffraction maximale est alors donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

où d est la distance interréticulaire, θ l'angle d'incidence du rayon, n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayon incident.

Dans cette étude, la diffraction sur poudre est la technique utilisée pour identifier les phases cristallines. Elle consiste en l'émission d'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ , avec un angle d'incidence fixe, sur une poudre du composé à étudier. Parce que les plans (hkl) y sont orientés aléatoirement, l'utilisation d'une poudre permet d'augmenter la probabilité d'avoir un grand nombre de plans en condition de diffraction et donc d'augmenter l'intensité des rayons diffractés et sonder l'ensemble des angles en une seule fois. La collecte du rayonnement diffracté est réalisée soit par un film photographique souvent enroulé autour de l'échantillon, soit par un jeu de détecteurs se déplaçant circulairement autour de lui. Cette technique nécessite peu de préparation et l'acquisition est rapide.

Deux types de suivi de la cristallisation des silicates amorphes ont été utilisés : une diffraction ex-situ qui est une identification post-mortem après recuits des matériaux, et une diffraction in-situ, par un montage Guinier-Lenné, permettant un suivi des phases cristallines au fur et à mesure de leur germination et croissance lors d'une montée en température ou d'un isotherme.

2.3.2 Instruments et méthodes

Diffraction des rayons X sur poudre ex-situ

Diffraction sur poudre Les identifications post-mortem par diffraction des rayons ont été effectuées en réflexion à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université Lille 1. Les poudres furent placées sur une grille d'or ou de platine ou encore sur un disque de silice soumis à un faisceau monochromatique incident d'une longueur d'onde de $\lambda = 0,1540600$ Å (transition $K\alpha_1$ du cuivre) avec un pas de 0,02 et un temps d'acquisition d'environ 1,3 s entre 15 et 80° en 2θ . Les photons diffractés ont été acquis sur un photodétecteur Brunker. Les diffractogrammes ont été indexés à l'aide de la base de données cristallographiques WWW-Mincryst de l'Institut de Minéralogie Expérimentale de l'Académie des Sciences de Russie.

Limite de détection Il est délicat et difficile de donner une valeur à la quantité minimale d'une phase cristalline que doit contenir un mélange de poudres pour que sa diffraction soit suffisamment intense pour être observée. Celle-ci dépend d'un certain nombre de facteurs relevant de l'échantillon et de l'appareillage : facteurs de structure de la phase cristalline considérée, absorption du rayonnement par l'environnement, orientations préférentielles, erreurs de l'instrument de mesure,...

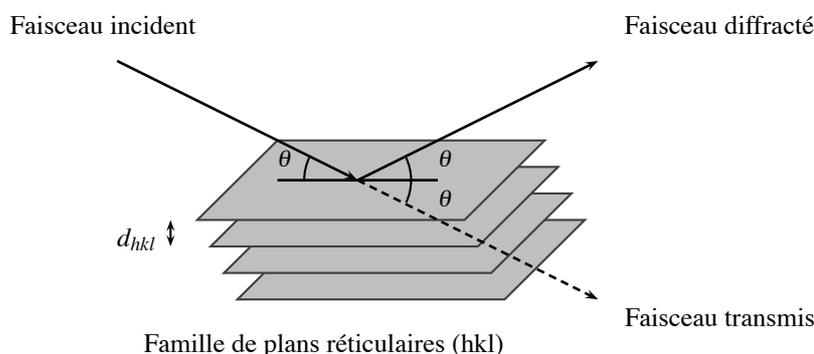


Figure 2.4. Transmission et diffraction d'un faisceau d'ondes électromagnétiques (rayons X, ondes électroniques) sur une famille de plans réticulaires en condition de Bragg. Selon la loi de Bragg, pour que le faisceau soit diffracté, il faut que la différence de marche, $\delta = d_{hkl}\sin(\theta)$, entre les rayons réfléchis sur les plans successifs soit un nombre entier, n , de fois la longueur d'onde, λ , du faisceau incident.

Les matériaux analysés dans cette étude sont des silicates amorphes re-cristallisés. Si leur cristallisation n'est pas totale, ils sont constitués d'un mélange de matériaux amorphes et de différentes phases cristallines. Pour obtenir une valeur précise de la limite de détection de ces phases, il est nécessaire de réaliser un étalonnage en diluant à des concentrations connues chacune des phases étudiées dans une matrice de silicates vitreux. Ce travail fastidieux n'a pas été réalisé car l'étude de la cristallisation des amorphes réalisée dans cette thèse ne se focalise pas sur la détermination de faibles concentrations. Toujours est-il qu'en l'absence de telles données, une limite de détection de l'ordre de 2 à 5 % en masse est généralement admise.

Méthode de semi-quantification RIR La méthode de semi-quantification RIR, pour Reference Intensity Ratio, permettant de quantifier les différentes phases cristallines contenues dans la poudre repose sur l'utilisation du rapport d'intensité du pic de diffraction le plus intense de la phase considérée sur celui d'une phase standard, généralement le corindon.

Le rapport $RIR_{\alpha c}$ est défini par le rapport I/I_c où I est l'intensité du pic le plus intense d'une phase α et I_c , l'intensité du pic le plus intense du corindon. La quantification d'une phase cristalline inconnue est donc fournie par la relation, d'après (Madsen and Scarlett, 2008) :

$$W_{\alpha} = \frac{I_{i\alpha}}{I_{jc}} \frac{W_c}{RIR_{\alpha c}} \quad (2.2)$$

où W_{α} est la fraction massique de la phase considérée, $I_{i\alpha}$ et I_{jc} respectivement l'intensité mesurée du pic majeur de la phase considérée et du corindon.

Cette relation peut ensuite être transformée pour affiner les mesures en considérant les influences d'autres phases cristallines incluses dans le mélange et les effets d'absorption du mélange. L'incertitude sur les valeurs calculées est de l'ordre de 5%. Le lecteur intéressé peut s'orienter vers l'ouvrage de Madsen and Scarlett (2008).

La semi-quantification à partir des diffractogrammes des amorphes re-cristallisé a été réalisée à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de l'Université Lille1.

Diffraction des rayons X in-situ par Guinier-Lenné

Les suivis in-situ en diffraction des rayons X ont également été effectués au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide. Un dispositif expérimental de type Guinier-Lenné muni d'un four (fig. 2.5) a été utilisé. La poudre est placée verticalement dans un four cylindrique sur une grille de platine à l'aide d'une tige porte échantillon. Un faisceau monochromatique incident de longueur d'onde 1,540600 Å est amené sur l'échantillon à l'aide d'un collimateur de manière à assurer la convergence du rayon transmis sur la paroi interne d'un cylindre sur laquelle est placé un film photographique mobile. Les faisceaux diffractés par l'échantillon convergent également sur le même cylindre permettant une acquisition simultanée des rayons diffractés sur tous les angles. Le défilement vertical du film le long de la paroi permet un suivi de l'évolution du diffractogramme en fonction du temps.

Ce montage possède deux avantages : une acquisition simultanée des faisceaux diffractés entre 0° et 85° en 2θ qui permet de suivre les évolutions de toutes les raies simultanément au contraire des acquisitions séquentielles, et une sensibilité accrue due à l'utilisation de plaques photographiques et à des temps d'exposition longs. En revanche, il souffre de deux inconvénients majeurs. La température réelle du four à un instant donné et la position du diffractogramme sur le film ne correspondent pas de manière absolue en raison du découplage physique entre la vitesse de chauffe du four et la vitesse de défilement du film. Des conversions sont nécessaires et l'imprécision sur la température a été évaluée empiriquement à 5°C. Le second désavantage est la non linéarité de l'intensité enregistrée sur le film avec la concentration du composé diffractant, qui rend délicate toute quantification.

Les montées en température ont été réalisées entre 700°C et 1000°C à une vitesse de 7°C/h après une chauffe rapide de l'ambiante à 700°C. Des essais préliminaires ont permis d'assurer qu'aucune transformation n'avait lieu avant cette température. La longueur du film étant limitée, une vitesse de défilement de 2 mm/h a été fixée afin d'assurer un suivi complet du traitement thermique. Une fois l'acquisition terminée, le film révélé a été numérisé puis découpé en bandes de 2 mm de hauteur, dans lesquelles les niveaux de gris ont été sommés pour produire une série de diffractogrammes séparés d'un intervalle de temps d'une heure, donc d'un intervalle de 7°C en température entre 700°C et 1000°C. Les traitements numériques ont été réalisés à l'aide des logiciels ImageJ et Igor Pro. Une fois obtenus, les diffractogrammes ont été indexés à l'aide de la base de données cristallographiques WWW-Mincryst de l'Institut de Minéralogie Expérimentale de l'Académie des Sciences de Russie.

2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'observation et la caractérisation des matériaux par imagerie avec une résolution de l'ordre de l'angström, par diffraction électronique et microanalyse chimique quantitative. Elle consiste en l'illumination par un faisceau statique d'électrons accélérés d'un échantillon mince, transparent aux électrons, inséré dans une lentille objectif (fig. 2.6). Les électrons transmis et dispersés par l'échantillon sont recombinaés par cette lentille objectif pour former

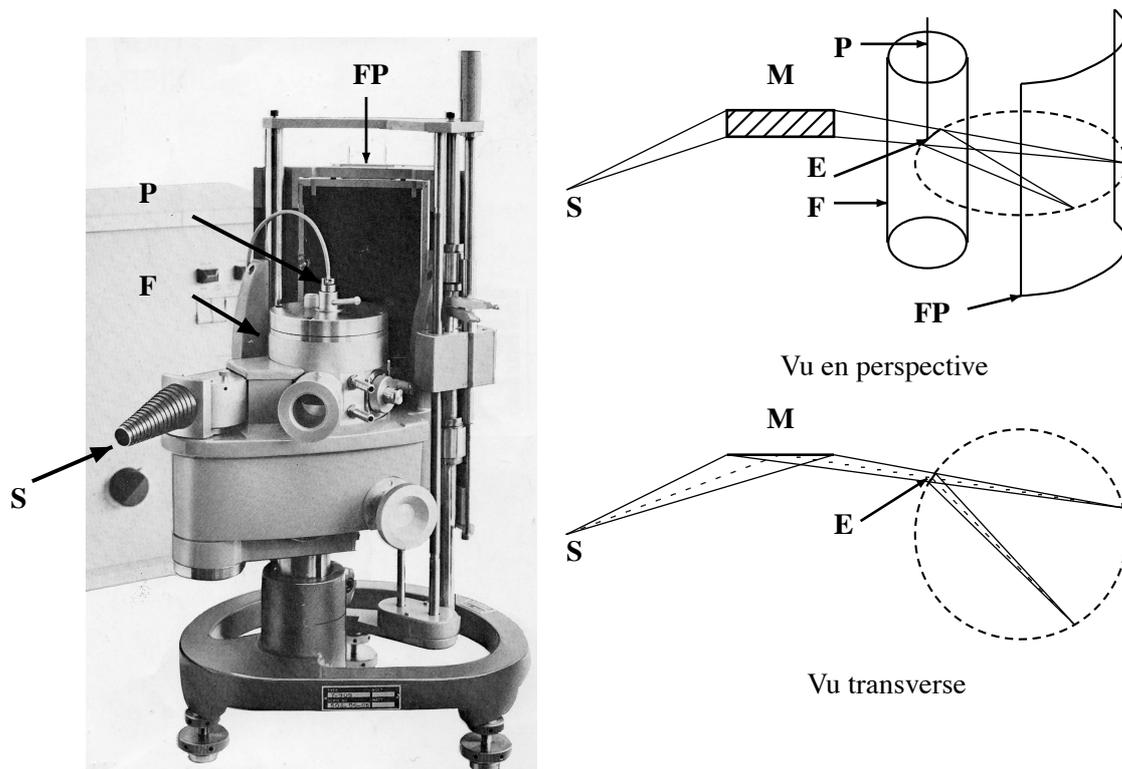


Figure 2.5. Dispositif de diffraction in-situ des rayons X sur poudre selon un montage Guinier-Lenné. S : source - M : monochromateur - F : four - P : porte-échantillon - E : échantillon - FP : film photographique à déplacement vertical. Le trajet des rayons X est en traits pleins. Les cercles en tirets sont des guides pour les yeux. D'après Guinier (Séance du 12 avril 1937)

un cliché de diffraction dans le plan focal et une image grossie dans le plan image. Grâce à des lentilles intermédiaires il est possible de projeter aussi bien l'image que la figure de diffraction sur l'écran fluorescent d'observation, sur une plaque photographique ou sur une caméra CCD.

Le microscope utilisé dans cette étude est le microscope FEI Tecnai G2-20 twin du Centre Commun de Microscopie de Lille. Il est doté d'un filament LaB₆ fonctionnant sous une tension de 200 kV. Il est également équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) avec détecteur silicium dopé de type EDAX et d'une caméra CCD Orius pour les acquisitions numériques.

2.4.1 Diffraction et imagerie conventionnelle

Diffraction électronique

L'accélération d'un faisceau d'électrons entre 100 et 1000 kV donne lieu à une onde électronique de longueurs d'onde, λ , comprises entre 4 et 10^{-3} nm. Tout comme les rayons X, cette onde peut être diffractée par les réseaux cristallins et cette diffraction vérifie aussi la loi de Bragg (fig.2.4). Si l'objet est cristallin, le faisceau incident est diffracté par une famille de plan (hkl) sous la forme d'un ou plusieurs faisceaux qui s'écartent de l'axe du faisceau transmis et qui convergent suivant un angle 2θ dans le plan focal image de l'objectif au point g_{hkl} à une distance r_{hkl} du centre o (fig. 2.6). Avec l'approximation aux petits angles, f la distance focale de l'objectif et d_{hkl} la distance réticulaire des plans diffractant, r est exprimé par :

$$r_{hkl} = 2\theta_{hkl}f = f \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (2.3)$$

Grâce aux lentilles de projection, une image du diagramme de diffraction peut être projetée sur l'écran d'observation avec O l'image du centre o et G_{hkl} celle du point g_{hkl} . La relation qui lie la distance R_{hkl} observée sur l'écran et la distance réticulaire d_{hkl} est :

$$d_{hkl}R = L\lambda \quad (2.4)$$

L est la longueur de caméra. La constante $C = L\lambda$ dépend des caractéristiques optiques du microscope et est mesurée en utilisant des objets étalons. La constante C , mesurée expérimentalement, du Tecnai est de 37,65 Å.mm pour une longueur de caméra de 1,50 m.

En réalité, la faible épaisseur des échantillons utilisés en MET produit un relâchement des conditions de Bragg. Les noeuds du réseau réciproque de l'échantillon ne sont alors pas ponctuels mais allongés. La sphère d'Ewald, construction géométrique de la loi de Bragg, qui est considérablement plus large que les distances interréticulaires de l'échantillon intercepte plusieurs noeuds d'un même plan du réseau réciproque. Dans le plan focal, le diagramme de diffraction est alors constitué d'un réseau de points où chaque point correspond à une famille de plans (hkl) partageant une valeur commune de l'un des indices de Miller. Ils obéissent également tous aux mêmes relations décrites précédemment.

Diffraction en aire sélectionnée Par l'intermédiaire d'un diaphragme de sélection placé sous la lentille objectif, il est possible de sélectionner une aire de diffraction de l'objet. Ce diaphragme possède une ouverture circulaire mobile qui arrête les rayons transmis et diffractés à l'extérieur de cette ouverture. Ainsi ils ne participent plus à la formation du diagramme de diffraction, et seule la partie de l'objet sélectionnée est observée sur l'écran.

Imagerie conventionnelle

Toujours en utilisant les lentilles de projection de manière adéquate, une image de l'objet peut être projetée sur l'écran. Elle est formée soit avec le faisceau transmis (image en champ clair) soit avec un faisceau diffracté (image en champ sombre) en fonction de l'inclinaison du faisceau incident et de la position du diaphragme d'ouverture situé dans le plan focal image. Le contraste de l'image dépend de plusieurs paramètres : nature des atomes, épaisseur et orientation du cristal. En champ clair, les parties qui diffusent peu (trous, zones riches en éléments légers, zones cristallines éloignées des conditions de Bragg) produisent une image claire. En champ sombre, les parties qui diffusent beaucoup (zones cristallines en position de Bragg suivant la taille du faisceau) forment une image claire, le reste étant sombre. Le contraste de l'image a deux contributions : un contraste de facteur de diffusion atomique dû à des variations chimiques et d'épaisseur (qui se produisent aussi bien dans un cristal que dans un amorphe) et un contraste de diffraction propre aux cristaux.

Le mode STEM

Le STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy, consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau électronique focalisé. Une partie des électrons transmis ou diffractés est récupérée par un détecteur d'électrons placé sous l'échantillon qui fournit un signal proportionnel à l'intensité détectée. Grâce à ce signal, une image point par point en champ sombre ou en champ clair est affiché sur un écran cathodique ou un écran d'ordinateur. Le MET Tecnai, utilisable en mode STEM, du Centre Commun de Microscopie de Lille est équipé d'un détecteur STEM annulaire GATAN. Le mode STEM a l'avantage de fournir une sonde très intense et localisée (nanoprobe) sur l'échantillon, d'une taille typiquement comprise entre 5 et 10 nm. Cette sonde localisée est aussi utilisée en microanalyse X.

2.4.2 La spectrométrie à dispersion d'énergie (microanalyse X)

La microanalyse X

Les électrons diffractés ne sont pas les seuls signaux intéressants issus de l'interaction électron-matière. Sous l'effet des chocs avec les électrons incidents, les atomes du volume de matière illuminée peuvent être ionisés. En se désexcitant chaque atome émet un photon X dont l'énergie est caractéristique de sa nature. Le nombre total de photons X d'un élément émis par unité de temps est proportionnel à la concentration moyenne de cet élément dans le volume bombardé. La collecte, la discrimination en énergie et le comptage des photons X permettent, via un certain nombre de corrections, de déterminer puis de quantifier les éléments constitutifs de l'échantillon. Cette méthode d'analyse, souvent réalisée en mode STEM, est dite par « dispersion d'énergie ». Elle est utilisable uniquement avec des éléments dont le numéro atomique supérieur à 10 (ce qui est le cas pour l'oxygène, le silicium, le magnésium et le calcium utilisés dans cette étude).

La collecte et le dénombrement sont réalisés à l'aide d'un photodétecteur dans lequel chaque photon X qui pénètre dans la diode génère un nombre de paires électrons-trous proportionnel à son énergie. Sous l'application d'une différence de potentiel, ces paires induisent un courant électrique d'intensité proportionnelle au nombre de paires électrons-trous qui est ensuite classé par un analyseur multicanal. Les photons sont alors comptabilisés et classés en énergie pour former un spectre d'intensité. Ce spectre est constitué d'un fond continu et des raies caractéristiques de chaque élément constituant l'échantillon.

L'analyse qualitative des spectres consiste en l'identification des raies en comparant les raies expérimentales avec celles issues de l'analyse d'échantillons de référence. L'analyse quantitative repose sur

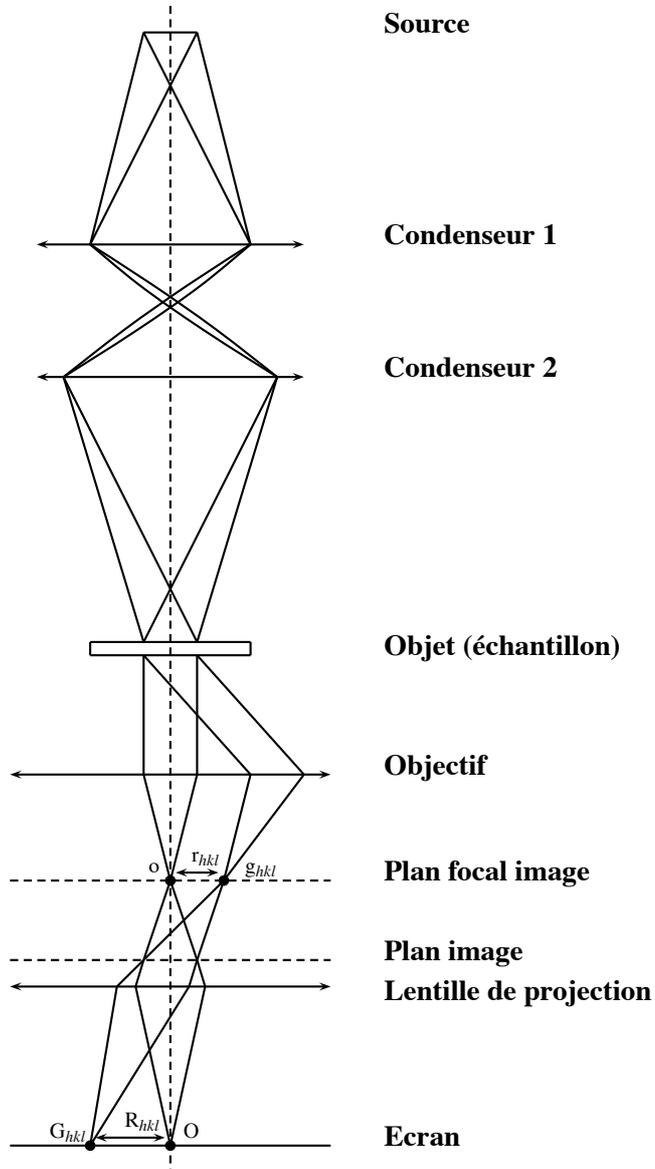


Figure 2.6. Trajet schématique des rayons électroniques dans un microscope électronique en transmission en mode diffraction. La lentille de projection est excitée de façon à projeter sur l'écran le diagramme de diffraction qui se forme dans le plan focal objet. Pour obtenir l'image de l'échantillon, il suffit d'y faire varier les courants de manière à projeter le plan image. Inspiré de Gandais (1987)

la détermination des concentrations relatives entre deux éléments selon une relation de proportionnalité entre le rapport de ces concentrations et le rapport de leurs intensités enregistrées expérimentalement (eq.).

Ce coefficient de proportionnalité possède deux contributions : le facteur d'absorption qui correspond à la réabsorption par l'échantillon des photons X émis par les éléments, et le facteur de sensibilité, appelé k-facteur, qui tient compte de la différence d'émissivité des atomes et de la sensibilité du détecteur. Le premier dépend de l'épaisseur et de la densité de l'échantillon ainsi que du coefficient d'absorption de chaque élément. Le second est déterminé par calibration en analysant des échantillons standards de composition connue et homogène (par exemple SiO₂ pour déterminer la sensibilité de O par rapport à Si).

$$\frac{C_A}{C_B} = k_A k_{absorption} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.5)$$

La détermination des k-facteurs du Tecnai est réalisée suivant la méthode de Van Cappellen (1990). Les corrections d'absorption sont fondées sur des critères d'électro-neutralité selon la méthode de Van Cappellen and Doukhan (1994). Les concentrations alors obtenues sont relatives et normalisées à 100%.

2.4.3 Méthodes de préparation, d'observation et d'analyse par MET des silicates amorphes poreux

Préparation des échantillons La texture très poreuse des matériaux étudiés est une source de complications pour leur préparation en vue de leur caractérisation par MET. L'enrobage sous résine est sujet à des problèmes d'imprégnation, le polissage, la coupe des matériaux par ultramicrotomie et l'amincissement ionique sont confrontés à des soucis d'endommagement partiel de l'échantillon. Si ces méthodes classiques restent préconisées par Stroud et al. (2004) dans leur article « *A practical guide to transmission electron microscopy of aerogels* » pour les échantillons qui contiennent des particules et des espèces carbonées sensibles au broyage et aux solvants, une méthode plus simple et plus rapide y est également proposée pour les échantillons plus tolérants. Elle consiste au dépôt d'une suspension de poudre finement broyée dans une solution d'éthanol sur une grille de cuivre munie d'une membrane carbone. Ses principaux inconvénients sont que les particules déposées sont parfois très grosses ou en trop grande quantité et rendent difficiles les observations, et que le broyage fait perdre beaucoup d'informations sur les relations éventuelles existant entre des phases originellement juxtées. Cette dernière méthode est celle choisie pour la caractérisation des échantillons étudiés dans cette thèse.

Conditions d'imagerie Que ce soit pour les amorphes ou les phases cristallines, l'étude de leur microstructures a été majoritairement réalisée en champ clair en utilisant un diaphragme de contraste. Celui-ci empêche une partie des électrons diffusés (et des électrons diffractés dans le cas des cristaux) de participer à la formation de l'image permettant d'obtenir un contraste lié plutôt à la densité et à l'épaisseur du matériau qu'à ses variations chimiques (contraste de facteur de diffusion). En raison de leur préparation par dépôt et de leur texture particulière, l'étude de la morphologie, de la porosité et de la taille (typiquement de l'ordre de 10-20 nm) des domaines des échantillons nécessite des observations légèrement défocalisées pour souligner leurs contours à l'aide des franges de Fresnel (Stroud et al., 2004). Ces franges d'interférence, qui apparaissent claires ou sombres, ne doivent surtout pas être interprétées comme relatives à la présence d'un revêtement à leur surface

Diffraction électronique L'étude par diffraction des phases cristallines obtenues à partir des traitements thermiques réalisés sur les amorphes poreux est également confrontée à quelques difficultés. Les phases cristallisées sont souvent de taille nanométrique et demeurent enfouies dans la matrice amorphe dont la texture ressemble à une « mousse » rendant non seulement difficile leur observation mais également l'acquisition de leur diagramme de diffraction. L'obtention de diagrammes de « poudres » est possible mais l'isolation d'un cristal est délicate. Ils deviennent observables lorsqu'ils sont relativement isolés, incorporés dans de petits agglomérats ou de grosse taille. Lorsqu'ils ont pu être acquis, les diagrammes de diffraction ont été indexés à l'aide du logiciel ElectronDiffraction (Mornioli, 2002) selon la méthode suivante :

- Mesure et calcul des distances réticulaires d_{hkl} et des angles pour trois directions du diagramme.
- La nature des phases cristallines étant plus ou moins connue grâce aux analyses chimiques, les tâches de diffraction sont indexées en utilisant les distances d_{hkl} des tables fournies par le logiciel ElectronDiffraction.
- En tenant compte des permutations, l'indexation réalisée est vérifiée par la cohérence des coordonnées des points, puis par la valeur des angles entre les directions choisies.
- Une fois l'axe de zone déterminé, l'indexation est comparée avec le cliché théorique calculé par le logiciel.

Microanalyse X Les particularités structurales des échantillons amorphes et poreux ont nécessité certaines précautions dans l'analyse quantitative de leur composition par microanalyse X. En effet, la concentration du faisceau induit une perforation du matériau ainsi qu'une diminution rapide au cours du temps de l'intensité des rayons X lorsque l'exposition est prolongée. Sans précaution, cette perte progressive lors de l'analyse peut introduire un biais consistant, au terme d'une acquisition longue, en une sous-évaluation de la teneur en certains éléments dans l'échantillon. Les compositions déterminées correspondent alors à des compositions de matériaux irradiés et non originaux. Afin de minimiser ce biais, les temps d'acquisition utilisés dans la microanalyse ont été adaptés en fonction de la résistance et de l'évolution des spectres EDS. Cette méthode a néanmoins certains inconvénients. Les temps d'acquisition sont souvent très courts, les tailles de fenêtre STEM relativement grandes (100x100 nm) et le nombre de coups très faibles (inférieur à 1000 coups au-dessus du fond continu), ce qui réduit la fiabilité des mesures en y introduisant des erreurs importantes sur leur valeur.

Le calcul des concentrations à partir des spectres repose sur la connaissance des épaisseurs et des densités des matériaux. Or ceux-ci sont faibles ou inconnus introduisant une difficulté supplémentaire. Pour y remédier, la méthode de l'électro-neutralité de Van Cappellen and Doukhan (1994) a été utilisée. Les valeurs de l'épaisseur et de la densité ont été ajustées afin que la somme des charges portées par les éléments constituant le matériau soit nulle. Le calcul des concentrations et de leurs incertitudes a été effectué avec le logiciel ESVision de la société GATAN.

Chapitre 3

Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Introduction | 53 |
| 3.2 | Synthèse Sol-Gel : principes réactionnels et traitements physiques | 55 |
| 3.2.1 | Réactions d'hydrolyse et de condensation | 55 |
| 3.2.2 | Traitements secondaires | 56 |
| 3.3 | Discussion : modes, paramètres et réactifs | 57 |
| 3.3.1 | Voie de synthèse | 57 |
| 3.3.2 | Nature des réactifs : solvants, catalyseurs, sels | 60 |
| 3.4 | Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques | 60 |
| 3.4.1 | Synthèse sol-gel | 62 |
| 3.4.2 | Traitements thermiques d'épuration | 62 |
| 3.5 | Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés | 64 |
| 3.5.1 | Les silicates vitreux : des matériaux de comparaison | 64 |
| 3.5.2 | Vérification des compositions globales des amorphes synthétisés | 66 |
| 3.5.3 | Investigations et discussions sur l'amorphisme et la structure des matériaux synthétisés | 66 |
| 3.5.4 | Morphologie et homogénéité chimique | 74 |
| 3.6 | Synthèse partielle | 79 |

3.1 Introduction

La première synthèse sol-gel fut réalisée par Ebelmen (1846) au milieu du XIX^{ième} à partir de SiCl_4 et d'alcool. Il obtint ce qu'il appelle l'éther :

« [...] mais si on laisse simplement l'éther en contact prolongé avec une atmosphère humide, on le voit, au bout d'un certain temps, variable pour chaque espèce d'éther silicique, se solidifier en une masse transparente. Celle-ci est très tendre et très fragile dans les premiers temps qui suivent la solidification mais non à l'état gélatineux. Sous les doigts, elle

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.1 Introduction

s'écrase facilement, en donnant une poussière blanche. Elle se contracte de plus en plus sous l'influence de l'air humide, et finit par donner, au bout de deux à trois mois, un produit transparent, sans traces de cristallisation mais ayant l'éclat et la cassure vitreuse du quartz hyalin ; en même temps, cette substance devient dure et susceptible de rayer le verre, bien qu'avec difficulté : sa densité est de 1,77. »

La structure de ces matériaux fut mise en évidence par Hurd (1938) à partir des travaux de Graham (1864) : ils sont constitués d'un squelette silicique emprisonnant une phase liquide continue. En 1932, Kistler (1932) la mit parfaitement en évidence en mettant au point la méthode de séchage supercritique pour produire des *aérogels*, une silice poreuse à plus de 99 %.

Ces matériaux, jusqu'alors encore essentiellement composés de SiO₂, devinrent multicomposants avec le brevet de Levene and Thomas (1972) et les travaux de Dislich (1971) en couplant différents pré-curseurs (alkoxydes, sels,...) et charges (sels, composés organiques, métaux,...). Actuellement, le champ d'application de la synthèse sol-gel est très vaste. Par sa capacité à concilier organiques et minéraux, à générer des surfaces spécifiques importantes et la possibilité de personnaliser les structures et les compositions, elle intervient par exemple dans l'aéronautique, l'aérospatiale, le nucléaire, l'optique laser et la catalyse.

Dans les années 1970-80 apparut une autre synthèse très proche du sol-gel et introduite par Davidovits (1982) : les *géopolymères*. Elle concerne surtout les silicates alumineux. Son avantage est de combler certaines lacunes de la synthèse sol-gel en proposant des matériaux plus denses, thermiquement plus stables et aux surfaces plus lisses et résistantes pour la fabrication d'outils ou le moulage de céramiques. Avec la synthèse sol-gel, elle intervient abondamment dans la fabrication de zéolites et de membranes moléculaires.

La synthèse sol-gel est fondée sur les propriétés d'une transition entre deux états particuliers d'une solution : le *sol* et le *gel*. Les mécanismes de cette transition sont conditionnés par les caractéristiques chimiques et/ou structurales de chacun de ces deux états.

Le sol : il est défini comme une suspension colloïdale de particules solides dans un milieu liquide. Un *colloïde* est une suspension dans laquelle la taille des particules dispersées est faible (1-1000nm). Les forces gravitationnelles y sont négligeables et les interactions sont dominées par des forces à courtes distances telles les attractions de van der Waals et les charges de surface. En raison de leur faible inertie, le mouvement de ces particules suit une *diffusion brownienne*. Le précurseur utilisé dans la préparation d'un *sol* sont des métalorganiques, alkoxydes, ou des sels. Le TetraEthylOrthoSilicate (TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$, et le TetraMethylOrthoSilicate (TMOS), $Si(OCH_3)_4$ sont les précurseurs les plus courants dans la synthèse de silicates.

La transition sol - gel : elle correspond à la croissance, à partir du *sol*, d'une macromolécule atteignant des dimensions macroscopiques et pouvant s'étendre dans toute la solution. Le *point de gel* est défini comme le moment où la dernière liaison complétant la molécule géante est formée. La transition sol-gel n'est pas un phénomène thermodynamique mais un phénomène cinétique n'impliquant que des énergies de réaction. A l'approche du point de gel, la viscosité de la solution augmente abruptement. Il n'y a pas de valeur définie de viscosité ni d'incidents thermodynamiques caractéristiques pour déterminer ce point singulier.

Le gel : il mêle à la fois une phase solide et une phase liquide (ou gazeuse). Brinker and Sherer (1990) ont proposé la définition suivante :

« Un gel consiste en un mélange de phases continues solide et fluide de dimensions colloïdales. La continuité signifie que le solide peut être traversé de part en part par la phase solide sans passer par la phase liquide, le même trajet pouvant être réalisé dans la phase liquide sans traverser la phase solide. Les deux phases étant colloïdales, un segment sortant perpendiculairement de la surface d'un pore (rempli de liquide ou de gaz) vers la surface solide la plus proche doit émerger dans un autre pore à moins d'un micromètre, et vice-versa. »

Le gel peut avoir différentes formes ou structures suivant les paramètres de synthèse et les traitements post-synthèse (séchage, recuit,...) : xérogels, aérogels, poudres sphériques, films, revêtements, monolithes, amorphes, cristaux,...

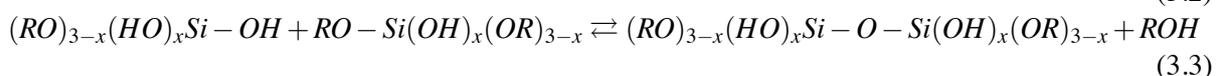
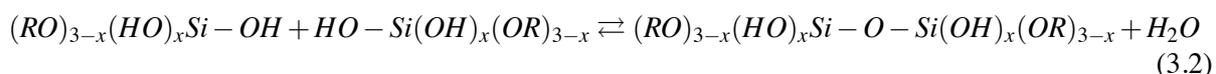
3.2 Synthèse Sol-Gel : principes réactionnels et traitements physiques

La synthèse sol-gel peut être divisée en deux étapes : la synthèse chimique et les traitements secondaires. Cette section les traite de manière succincte en se focalisant uniquement sur les points nécessaires à une bonne compréhension du chapitre. Les lecteurs intéressés s'orienteront vers les ouvrages de Brinker and Sherer (1990) et Iler (1979) pour plus de détails.

3.2.1 Réactions d'hydrolyse et de condensation

La majorité des gels de silicates est synthétisée à l'aide d'un alkoxyde tétrafonctionnel. Cette classe est celle choisie pour la mise au point du protocole de synthèse abordée dans la prochaine section. Les principes réactionnels seront donc illustrés avec celle-ci.

La transition d'un sol vers un gel est fondée sur un jeu de trois réactions : l'hydrolyse (Eq. 3.1) et la condensation aqueuse et alcoolique (Eq. 3.2 et 3.3).



L'hydrolyse du précurseur, Eq. 3.1, est initiée par une attaque nucléophile de l'oxygène de l'eau sur l'atome de silicium pour former un groupement -OH à la place d'un groupement -OR. La polymérisation est réalisée par polycondensation d'un groupement -OH et -OR, condensation alcoolique (Eq. 3.3), ou de deux groupements -OH, condensation aqueuse (Eq. 3.2), pour former des liaisons siloxane Si-O-Si. Le point gel est atteint lorsque la dernière condensation possible est réalisée.

Entre autres, trois paramètres principaux permettent d'influer l'avancement et la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, et de contrôler la structure finale du gel : le catalyseur (pH), le rapport H₂O/Si et le solvant. Le catalyseur (pH) et le rapport H₂O/Si sont les paramètres les plus influents, dont les incidences sur la structure et le morphologie du gel sont schématiquement illustrées dans le tableau 3.1. Ils sont interdépendants.

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.2 Synthèse Sol-Gel : principes réactionnels et traitements physiques

| pH | $H_2O : TEOS$ | Mécanisme de croissance | Structure - Morphologie |
|--------------------|---------------|---|---|
| $pH \leq 2$ | ≥ 4 | cluster-cluster ^a | faiblement branchée, masse fractale, hors-équilibre |
| | ≤ 4 | cluster-cluster | très faiblement branchée, fractale, hors-équilibre |
| $pH \geq 7$ | ≥ 4 | monomère-cluster ^b | compacte, non fractale, proche de l'équilibre |
| | ≤ 4 | monomère-cluster | masse ou surface fractale, uniformément poreux |
| $2 \leq pH \leq 8$ | | type de croissance et structures intermédiaires | |

a. Mécanisme de croissance impliquant un "océan" de monomères dans lequel ils possèdent des mouvements aléatoires. Ils forment alors des groupes qui croissent par condensation aléatoire avec d'autres groupes ou avec les monomères restants. Cette croissance peut être contrôlée par la diffusion des espèces ou par les réactions de condensation. Les structures obtenues sont alors des fractales très ouvertes

b. Mécanisme de croissance impliquant une source continue de monomères qui condensent préférentiellement, pour des raisons chimiques ou physiques, avec des particules plutôt que les uns avec les autres. Les structures obtenues sont alors des structures denses.

Table 3.1. Incidences du pH et du rapport $H_2O/TEOS$ sur la structure du gel.

En pH acide, les gels sont faiblement réticulés et forment des fractales. A l'inverse, en pH basique, ils sont composés d'amas très réticulés s'agglomérant pour former des structures uniformément poreuses. Le rapport H_2O/Si apporte un contrôle plus précis des taux d'hydrolyse et de condensation dans cette dichotomie. Naturellement le jeu de ces paramètres offre la possibilité d'accéder à un panel de structures intermédiaires.

3.2.2 Traitements secondaires

Les traitements post-synthèse chimique peuvent être utilisés pour modifier ou consolider la composition, la morphologie et la structure du gel. Il y en a trois principaux : séchage, mûrissement et densification.

Mûrissement : à l'issue du point de gel, les réactions de polymérisation continuent. Celles-ci provoquent le renforcement, l'épaississement et/ou la contraction du réseau (*synérèse*). Des phénomènes de dissolution-précipitation peuvent modifier la porosité. Des séparations de phases peuvent avoir lieu. Les processus les plus importants sont l'augmentation de la connectivité du réseau, et donc de sa rigidité, et la contraction du réseau solide qui expulse le liquide de ses pores.

Séchage : il consiste en l'évaporation du liquide emprisonné dans les pores du gel. Il se déroule en trois phases : une première où le corps se contracte d'un volume égale à celui du liquide évaporé ; une seconde où, devenu trop rigide pour se contracter, l'évaporation du liquide laisse des pores vacants en surface ; une troisième où la vapeur diffuse vers l'extérieur du corps. Lors de l'évaporation, les contraintes capillaires sont fortes et peuvent provoquer une fissuration du corps. Pour prévenir cette fissuration, le séchage doit

être sévèrement contrôlé. Un séchage autour du point critique du solvant (séchage supercritique) forme des matériaux de type aérogel. Génériquement un gel séché est appelé *xérogel*.

Densification : c'est un procédé par lequel la porosité du matériau est éliminée par écoulement ou diffusion. En raison de l'importante interface solide-gaz des xérogels, la force motrice est suffisante pour qu'elle puisse s'effectuer à l'aide de traitements thermiques basse température. Des phénomènes concomitants, tels que la déhydroxylation ou la relaxation, peuvent y participer, d'autres comme les transformations de phases en compliquer le déroulement.

3.3 Discussion : modes, paramètres et réactifs

A travers l'utilisation de la synthèse sol-gel, l'objectif visé est la fabrication, en grande quantité, de silicates magnésiens et magnésio-calciques amorphes et poreux. Les seules contraintes sont l'homogénéité chimique et structurale, la pureté et un fort rapport surface-volume. Comme il s'agit d'obtenir un matériau représentatif d'objets naturels dont les caractéristiques physico-chimiques sont relativement variables et imprécis, les valeurs de l'aire spécifique, du taux de porosité et de la taille des pores n'ont de contrainte que celle d'être proche de ces objets. Aucune valeur fixe n'est exigée. La finalité est d'explorer et d'étudier le champ, encore relativement peu ou mal documenté, de la cristallisation de matériaux fortement désordonnés.

L'absence d'impératifs extrêmement précis semble simplifier la mise au point du protocole. Ce n'est qu'apparent. En outre, parce qu'il ne s'agit pas de faire un travail approfondi sur les influences de tous les paramètres ajustables sur le matériau final (il demanderait à être l'objet d'une thèse !), le protocole doit répondre à trois exigences : rapidité, simplicité et flexibilité.

La littérature est abondante concernant les méthodes de synthèse sol-gel de silicates magnésiens et magnésio-calciques : presque autant qu'il y a d'auteurs. Il ne s'agit pas d'en ajouter une n-ième mais de parvenir à synthétiser des matériaux amorphes, qui, pour la très grande majorité d'entre elles, n'en est pas l'objectif. En effet, elles sont focalisées sur la production de matériaux cristallins pour les applications céramiques ; l'amorphe, s'il existe, ne sert que d'intermédiaire. Son homogénéité et sa pureté sont des problèmes secondaires car les traitements utilisés pour former les matériaux visés les font souvent disparaître. C'est au but plutôt qu'aux chemins qu'elles s'intéressent. Toute la difficulté est donc d'extraire de ces études les informations utiles pour répondre aux besoins du présent travail.

3.3.1 Voie de synthèse

La majorité des méthodes utilise un alkoxyde pour apporter le silicium. En revanche, trois types de réactifs sont indiqués pour les dopants magnésium et calcium : les sels métalliques, le métal pur, auxquels est associée une voie commune de synthèse, la *voie des sels*, et les alkoxydes correspondant à la *voie du « tout alkoxydes »*. A des fins de comparaison, les *géopolymères* et les méthodes assimilées seront brièvement traités. Une fois que chacune de ces voies sera exposée, leurs avantages et inconvénients seront discutés pour relever la plus pertinente.

La voie du « tout alkoxydes »

Elle utilise uniquement des organométalliques (alkoxydes). Les conditions de synthèse sont fixées de manière à favoriser une copolymérisation entre les alkoxydes. Par exemple, dans le cas d'un silicate

magnésien, la condensation des groupements silanols avec les groupements alkyles d'un alkoxyde de magnésium forme des liaisons -Si-O-Mg-O-Si- (Ban et al., 1999; Tsai, 2002a).

Burlitch et al. (1991) (également Jones et al. (1999)) ont produit des olivines cristallines par coprécipitation d'alkoxydes de silicium et de magnésium, sous catalyse H_2O_2 , avec un carbonyle de fer. Mitchell et al. (1998b,a) ont employé uniquement les alkoxydes pour former de la forstérite en recristallisant xérogels et aérogels. Dans ces méthodes, des amorphes intermédiaires sont obtenus. Hélas, les premières ne mentionnent aucune de leurs caractéristiques, et les secondes indiquent la présence de poches MgO.

En revanche, Ban et al. (1999) ont d'abord synthétisé des poudres amorphes avant d'en cristalliser de la forstérite et de l'enstatite pures. Ils ont substitué l'alkoxyde de magnésium par du magnésium métallique et utilisé une solution acide de méthanol sous atmosphère inerte. Cette méthode est en fait très similaire aux deux précédentes car le magnésium métallique se dissout dans le méthanol pour former du méthoxyde de magnésium.

Tsai (2002a) (également Tsai (2002b,d, 2003) a, quant à lui, utilisé une synthèse à froid impliquant du méthoxyde de magnésium et de l'acide acétique pour élaborer différentes tailles de fibres et de xérogels de forstérite amorphe et cristalline. Il parvint également à produire des fibres de cordiérite en ajoutant un alkoxyde d'aluminium (Tsai, 2002c).

La voie des sels d'acalino-terreux

Dans cette voie, hormis pour le silicium, tous les alkoxydes sont remplacés par des sels organiques ou inorganiques. Un gel de silice est alors polymérisé dans une solution de sels dissouts. Les cations sont incorporés soit lors de la synthèse (Bansal, 1988) soit lors des traitements thermiques secondaires (Mitchell et al., 1999; Saravanapavan and Hench, 2003b). L'inconvénient majeur de cette voie est que, souvent, le groupement anionique des sels est un polluant dont il faut épurer le gel.

1. Pour les silicates magnésiens :

- Bansal (1988) a synthétisé avec succès des silicates amorphes peu riches en magnésium (2 à 20 % en masse) en combinant nitrates de magnésium et alkoxyde de silicium dans une solution d'eau et d'éthanol. Les analyses ATD/ATG et spectroscopiques dans l'infrarouge ont montré que les groupements nitrates, l'eau et les composés organiques sont oxydés à une température inférieure à 400°C sans qu'aucune cristallisation ne s'amorce.
- Douy (2002) est parvenu au même résultat en pulvérisant et coprécipitant des poudres amorphes de forstérite et enstatite depuis un milieu uniquement aqueux et dont le pH est ajusté à 1-3 par de l'acide nitrique. L'avantage est ici que la quantité de polluants est moindre.
- Mitchell et al. (1999) ont remplacé le TEOS par du $SiCl_4$ dans un milieu acide pour former de l'enstatite et de la forstérite. Les gels pulvérisés, constitués d'un mélange de particules de SiO_2 amorphes et de sels cristallins, ont été recuits pour produire des amorphes. Hélas ces gels contenaient des sels résiduels et du MgO qui n'a disparu que par réaction avec le SiO_2 à très haute température.
- Murata et al. (2007), également Murata et al. (2009b), se sont servis indirectement des nitrates en dissolvant un mélange de métaux dans de l'acide nitrique. Ils ont précipité et pulvérisé un amorphe de composition enstatite et un amorphe multicomposant constitué de magnésium, de calcium, d'aluminium, de fer, et de nickel,... Encore une fois, la précipitation et la pulvérisation ont induit une cristallisation précoce ainsi que des hétérogénéités locales sous formes de cristallisations partielles (MgO, magnétite, ferrihydrite,...).

2. Pour les silicates magnésio-calciques :

- Catauro et al. (1997), Laudisio et al. (1998), Saravanapavan and Hench (2003b) et Meiszterics and Sinko (2008) ont élaboré des poudres et des monolythes amorphes suivant des méthodes très similaires aux précédentes en combinant nitrates de calcium et nitrates de magnésium. Les principales différences ont consisté en la nature des catalyseurs (ammoniacque, acide nitrique ou acétique) sans que cela ait influé sur les résultats ; seuls la porosité et le taux de réticulation du gel sont affectés. Les analyses ATG/ATD ont révélé que tous ces sels étaient facilement oxydés sous 500°C.
- Iwata et al. (2004) a produit, malheureusement sans amorphe intermédiaire, une poudre cristalline de diopside en combinant chlorures de magnésium, nitrates de calcium, eau et TEOS.
- Maliavski et al. (1997) avait formé également du diopside en utilisant des acétates de calcium et magnésium et de l'aminopropyltriéthoxysilane (APSTOL) en remplacement du TEOS.
- Suda et al. (1999), également Suda (2003), ont développé des protocoles hybrides sol-gel et transfert ionique. A partir d'un mélange de poudres d'amorphes sphériques de MgO-SiO₂ et de CaO-SiO₂ et d'une solution de sels et de poudre de Na₂O-SiO₂, ils ont précipité des silicates magnésiens et calciques.

La voie des géopolymères

A partir d'une solution de métasilicate de sodium, de nitrates de magnésium et de soude caustique, Vallepu et al. (2005) ont synthétisé une poudre de silicate amorphe de composition Mg₂SiO₄. Les phases cristallines obtenues à partir de ce matériau sont essentiellement de la forsterite, de l'enstatite et parfois du périclase, MgO. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs : une stœchiométrie très dépendante des conditions de synthèse et une teneur résiduelle en sodium importante (0.5 à 3.25 % en masse de Na₂O). De manière similaire, Van Long (2008) a produit une poudre d'enstatite amorphe mais toujours avec les mêmes inconvénients.

Choix de la voie de synthèse

Parmi toutes ces voies, un choix est nécessaire. Le but n'est pas la synthèse en elle-même mais le silicate amorphe poreux. Il est donc inutile de s'encombrer de protocoles, même si extrêmement efficaces, qui demanderaient une étude des paramètres d'influence pour chaque composition à synthétiser. En outre, une rigueur absolue n'est pas requise pour les valeurs des taux de porosité, de taille de pores et d'aire spécifique. Rappel des mots d'ordre : simplicité, efficacité et flexibilité.

1. La voie du « tout alkoxydes »
 - **Avantages** : efficacité à produire des amorphes ; pureté des gels ; stœchiométrie des matériaux.
 - **Inconvénients** : protocole lourd (reflux, préhydrolyse, ...); en cas de gels multicomposants, complications probables sur la valeur des paramètres pour assurer une copolymérisation homogène de tous les alkoxydes ; écarts à la stœchiométrie en cas de précipitation.
2. La voie des sels d'acalino-terreux
 - **Avantages** : efficacité à produire des amorphes ; protocole simple et rapide ; facilité à produire des gels multicomposants.
 - **Inconvénients** : présence de polluants (nitrates, sodium) ; mises en forme du gel ; cristallisation partielle ; écarts à la stœchiométrie en cas de précipitation.
3. La voie des géopolymères
 - **Avantage** : efficacité à produire des amorphes.

- **Inconvénients** : polluants (sodium), stœchiométrie dépendantes des conditions de synthèse ; pas d'information sur les gels multicomposants.

Toutes ces voies peuvent produire des silicates amorphes. La première est idéale pour sa pureté. Malheureusement la lourdeur de ses protocoles et les complications liées à la synthèse de gels multicomposants risquent de diriger, à priori, vers des études longues et fastidieuses pour la détermination des conditions de synthèse les plus adéquates. Ce manque de simplicité et de souplesse oriente donc vers la seconde voie. Toutefois, celle-ci présente beaucoup d'inconvénients. Les groupes anioniques des sels constituent des polluants conséquents en cas de forte concentration. Le cas échéant, les traitements thermiques nécessaires pour les évacuer compliquent la mise en forme des gels et peut induire des cristallisations partielles. Des précautions doivent être également prises concernant la stœchiométrie. Enfin, la dernière méthode n'est pas conseillée car l'utilisation de réactifs sodiques induit une grave pollution. Le sodium a une incidence drastique sur les propriétés de l'amorphe (Richet et al., 2006), pouvant constituer un biais d'interprétation pour la suite de l'étude.

La voie des sels est la méthode retenue ici. La mise en forme du gel n'est en effet pas une priorité. Pour les compositions d'intérêt, la pollution engendrée par les sels peut être apparemment évacuée par de simples recuits sans qu'une cristallisation partielle ne s'amorce (Bansal, 1988; Saravanapavan and Hench, 2003b). La simplicité et la flexibilité de la méthode permettent aussi de produire rapidement et en grande quantité des silicates amorphes de différentes compositions.

3.3.2 Nature des réactifs : solvants, catalyseurs, sels

La voie des sels d'alcalino-terreux est fondée sur le piégeage des cations dopants dans le réseau de silice. Un réseau très expansé permettrait donc d'optimiser cette incorporation. Une structure fractale peu réticulée est obtenue sous catalyse acide et avec un fort rapport eau-alkoxyde (tab. 3.1).

Tout d'abord, la nature de l'acide est étroitement liée à celle du sel. Pour éviter une pollution trop importante il faut que leurs groupements anioniques respectifs soient identiques. Deux types de sels sont souvent utilisés dans la littérature : les nitrates et les chlorures. Pour les deux l'évacuation est réalisée par combustion : entre 360°C et 400°C pour les nitrates de magnésium (Bansal, 1988) et aux alentours de 500°C pour les nitrates de calcium (Saravanapavan and Hench, 2003b). Les chlorures ont une température de combustion plus élevée qui approche dangereusement l'intervalle de température où l'amorphe peut cristalliser. Le choix se porte donc sur les nitrates. L'acide correspondant est l'acide nitrique.

Les solvants utilisés sont l'eau et l'éthanol. L'eau et le TEOS sont peu miscibles. L'éthanol permet d'améliorer l'interfaçage. Il est aussi un composé produit par la condensation du TEOS hydrolysé (eq. 3.3), ce qui minimise son impact polluant. L'eau et l'éthanol seront utilisés en grande quantité pour assurer la dissolution des grandes concentrations de sels nécessaires à la synthèse. L'évacuation de la majeure partie de ces solvants sera réalisée par un séchage simple à 100°C. En effet, la conservation de la forme du gel n'est pas indispensable. La fissuration du gel provoquée par l'évaporation n'est donc pas un souci. Le produit obtenu est alors une poudre.

3.4 Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques

Le protocole de synthèse proposé est inspiré des travaux de Bansal (1988), Douy (2002) et (Saravanapavan and Hench, 2003b). Il est présenté sur la figure 3.1. Il est constitué de deux grandes étapes : la

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.4 Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques

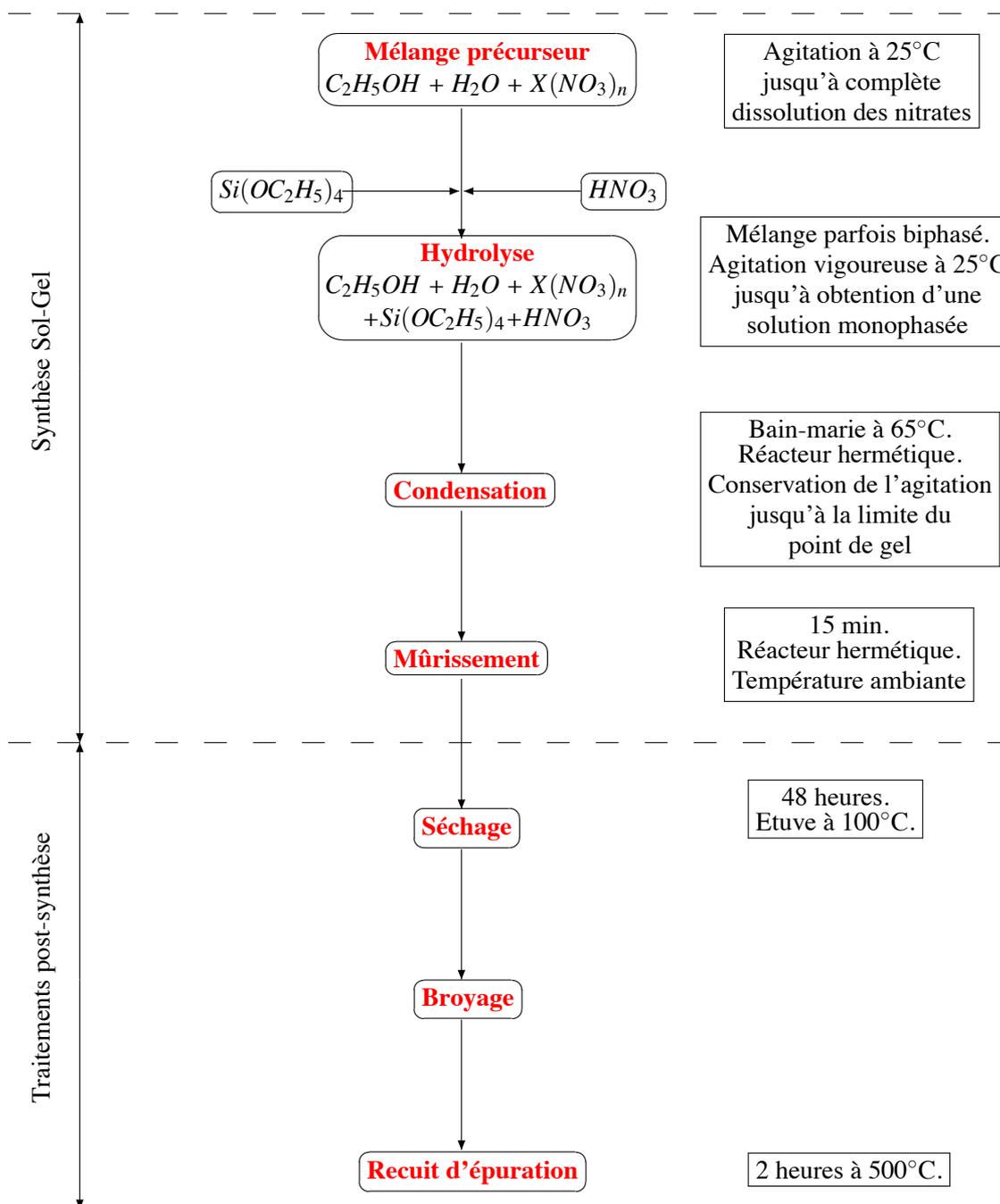


Figure 3.1. Protocole de synthèse sol-gel de silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques. Pour les quantités de réactif et la valeur du pH se reporter au texte.

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.4 Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques

| Composition | Rapports molaires | | | | | Hydrolyse | | Condensation | |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|----------|----------------------|------|-----------|---------|--------------|---------|
| | Mg(NO ₃) ₂ :Si | Ca(NO ₃) ₂ :Si | EtOH :Si | H ₂ O :Si | pH | T (°C) | t (min) | T (°C) | t (min) |
| Mg ₂ SiO ₄ | 2 | 0 | 7.9 | 12 | 2.00 | ~20 | 45 | ~65 | 46 |
| MgSiO ₃ | 1 | 0 | 7.9 | 12 | 2.00 | ~20 | 4 | ~65 | 164 |
| CaMg ₂ Si ₃ O ₉ | 0.67 | 0.33 | 7.9 | 12 | 2.02 | ~21 | 5 | ~65 | 162 |
| CaMgSi ₂ O ₆ | 0.5 | 0.5 | 7.9 | 12 | 2.02 | ~20 | 3 | ~65 | 230 |
| Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | 0.5 | 1 | 7.9 | 12 | 2.00 | ~18 | 9 | ~65 | 80 |

Table 3.2. Conditions de synthèse et mesures cinétiques. *T* : température ; *t* : temps.

synthèse sol-gel et les traitements post-synthèses.

3.4.1 Synthèse sol-gel

Les compositions synthétisées sont rassemblées dans le tableau 3.2 ainsi que les quantités molaires, normalisés sur le TEOS, des réactifs utilisés. Pour comparaison les rapports de l'eau et de l'alcool ainsi que le pH sont identiques pour chaque composition.

Dissolution des nitrates : Les nitrates hydratés de magnésium et de calcium, Mg(NO₃)₂.6H₂O et Ca(NO₃)₂.4H₂O sont dissous dans un mélange d'eau distillée et d'éthanol à température ambiante suivant les proportions indiquées dans le tableau 3.2.

Hydrolyse du TEOS : Une fois la solution devenue limpide, le TEOS est lentement ajouté sous une agitation vigoureuse. Le pH est ensuite ajusté à 2 par ajout d'acide nitrique. L'eau et le TEOS sont quasi-immiscibles, la solution formée est alors une émulsion. Lorsque le TEOS est suffisamment hydrolysé, la solution retrouve sa transparence et son homogénéité. Cette transition est due à la fois à la formation de groupements hydroxyles qui augmentent la miscibilité du TEOS et de l'eau, ainsi qu'à la diminution en concentration du TEOS non hydrolysé.

Condensation et gélification : Le mélange est placé dans un réacteur hermétique et chauffé au bain-marie à 65°C sous agitation. Après quelques heures, en fonction de la composition du gel, la viscosité de la solution augmente rapidement. Le *point de gel* est considéré atteint lorsque le réacteur peut être renversé sans provoquer d'écoulement de la solution. Un gel clair et transparent est alors obtenu. Les temps caractéristiques d'hydrolyse et de condensation sont indiqués dans le tableau 3.2.

Mûrissement et séchage : Après la gélification, le gel est mûri pendant 15 min à température ambiante, puis séché à l'étuve à 100°C pendant 48 heures. Lors du séchage le gel s'effondre considérablement.

3.4.2 Traitements thermiques d'épuration

Les grandes quantités d'eau, d'alcool et de nitrates contenues dans les xérogels les rendent impropres à une utilisation directe. Ces produits doivent donc être évacués. Les figures 3.3 et 3.2 regroupent les analyses thermo-gravimétriques et thermiques différentielles effectuées sous air ambiant sur les poudres de xérogels. La figure 3.2 illustre également les analyses des gaz de combustion par spectrométrie de masse

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.4 Protocole de synthèse sol-gel des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques

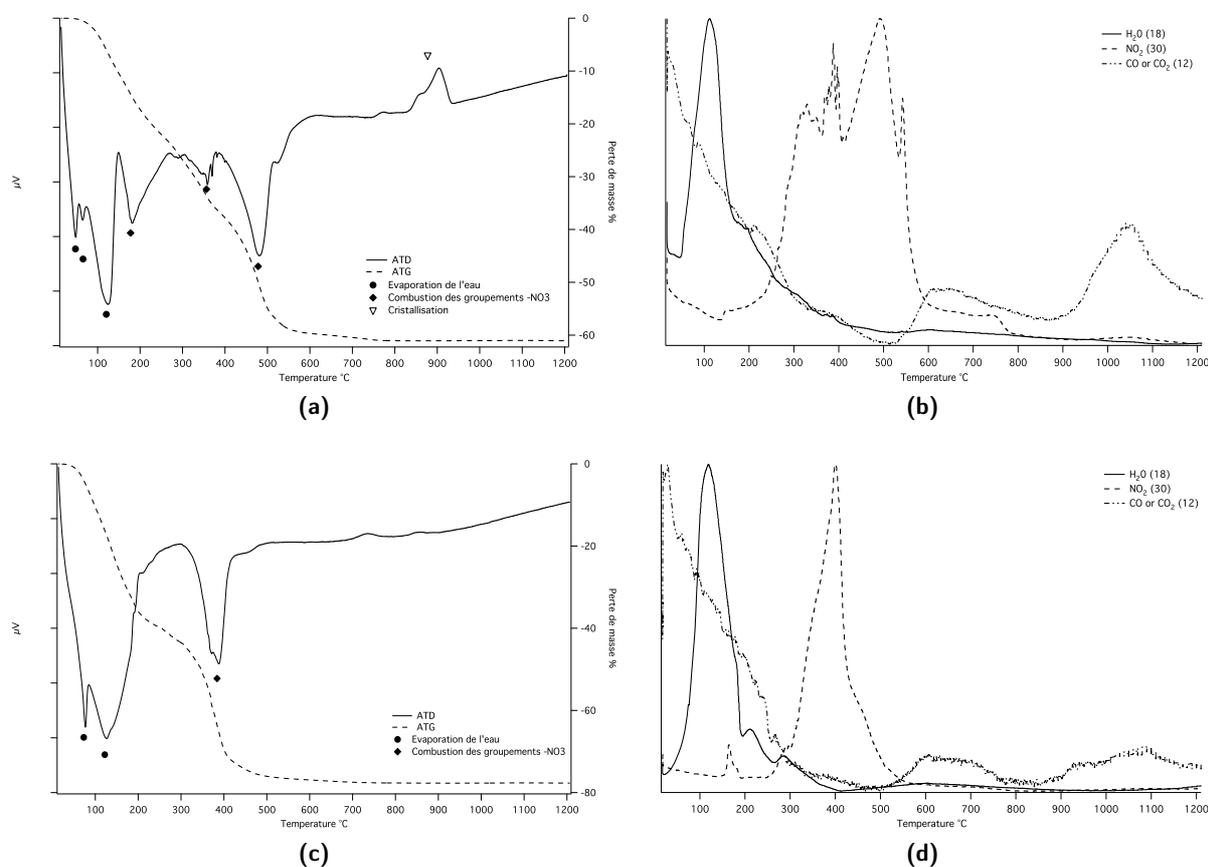


Figure 3.2. Analyses thermo-gravimétriques et thermiques différentielles (a,c) associées à la spectrométrie de masse des gaz de combustion (b,d) pour les xérogels de compositions $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (a,b) et Mg_2SiO_4 (c,d) respectivement.

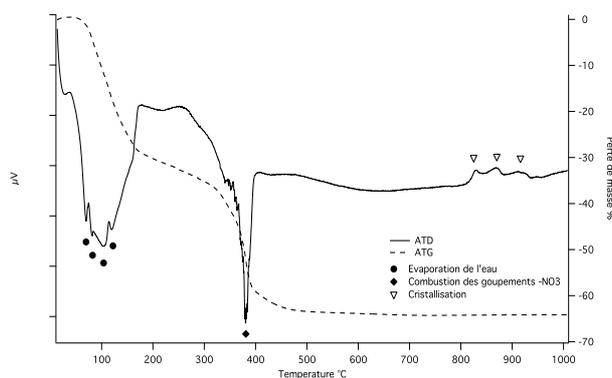


Figure 3.3. Analyse thermo-gravimétrique et thermique différentielle des xérogels de composition MgSiO_3 .

pour deux compositions modèles, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et Mg_2SiO_4 . Elles permettent d'associer les événements thermiques et gravimétriques aux gaz évacués. Ces analyses révèlent trois événements.

Les pics endothermiques successifs situés dans la région $50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ relèvent, en se fondant sur la spectrométrie de masse, figure 3.2, de l'évaporation de l'eau. La spectrométrie de masse enregistre de larges pics tandis que l'ATD révèle une succession de pics fins. Cette succession doit être rapprochée d'une évaporation successive des différents types d'eau contenus dans le gel (eau libre, eau moléculaire liée au squelette de silice, groupements -OH) non parfaitement discriminée par la spectrométrie de masse. Les petits épaulements vers 200°C suggèrent néanmoins que les courbes spectrométriques constituent des enveloppes de contributions plus fines. A ce premier événement s'associe une perte masse variant de 20% pour $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ à 40% pour Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 (fig. 3.3). Les sels de magnésium sont plus hydratés que les sels de calcium.

Le second événement thermique est attribué à la combustion des groupements nitrates provenant des sels d'alcalino-terreux. Elle ne se déroule pas à la même température suivant la nature du sel. Les figures 3.2c et d, concernant la composition Mg_2SiO_4 , rapportent qu'un seul pic endothermique centré à 370°C qui correspond exactement à la libération de NO_2 . Ce même pic se retrouve sur la courbe d'analyse thermique différentielle de la composition MgSiO_3 (fig. 3.3). Les nitrates de calcium complexifient les signaux comme en témoignent les figures 3.2a et b pour la composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. La signature spectrométrique de NO_2 est plus complexe. La courbe d'analyse thermique différentielle présente deux contributions dans ce même intervalle de température. Le pic associé aux nitrates de magnésium, centré sur 370°C , précède un second pic situé à $480^\circ\text{C} - 490^\circ\text{C}$ attribuable à la combustion des groupements nitrates des sels calciques. La perte de masse associée varie de 30 à 40 % suivant la teneur en nitrates.

Le dernier événement est exothermique. Il correspond à la cristallisation des échantillons. Suivant la composition du xérogel, le signal est plus ou moins irrégulier. La figure 3.2c correspondant à la composition Mg_2SiO_4 présente deux faibles et larges pics à 750°C et 850°C tandis que les deux autres compositions, MgSiO_3 et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, montrent trois à cinq pics successifs dans l'intervalle $750^\circ\text{C} - 950^\circ\text{C}$. Ces comportements peuvent avoir deux origines : des germinations successives d'une même phase cristalline ou la germination de phases cristallines différentes. La cristallisation est étudiée dans le chapitre suivant.

Les xérogels peuvent donc être épurés par un recuit autour de 500°C . Elle est suffisamment proche de la zone de combustion des nitrates (490°C) et suffisamment éloignée de la zone de cristallisation (750°C) pour obtenir un matériau amorphe « propre ». Néanmoins, la combustion des nitrates ou la cristallisation ne sont pas des phénomènes instantanés. Le recuit à 500°C a donc été réalisé pendant deux heures afin d'assurer une épuration assez complète des xérogels tout en minimisant les risques de cristallisation partielle. Ce traitement a été reporté sur le protocole, figure 3.1.

3.5 Structure, amorphisme¹ et chimie des silicates synthétisés

3.5.1 Les silicates vitreux : des matériaux de comparaison

Déjà partiellement abordés dans le chapitre II « Instruments et méthodes », les silicates vitreux du ternaire MgO-CaO-SiO_2 sont utilisés comme matériaux de comparaison avec les amorphes produits par sol-gel dans les prochaines sections et chapitres. Ce sont, en effet, les amorphes qui ont fait l'objet des

1. Le sens d'amorphisme suit la définition fournie par le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales : état d'une substance dans laquelle l'arrangement des molécules physiques ne montre pas de structure cristalline. (Grand. 1962). <http://www.cnrtl.fr/definition/amorphisme>, consulté le 26 avril 2010.

études les plus approfondies et sur lesquels une abondante documentation est disponible, contrairement aux seconds. Aussi leurs propriétés physico-chimiques constituent-elles des supports de comparaison des plus adaptés pour mettre en lumière les particularités des amorphes produits par sol-gel. Par conséquent, une brève exposition de leurs caractéristiques générales et fondamentales est ici proposée comme socle pour les discussions ultérieures.

Les silicates vitreux sont formés par refroidissement rapide d'un liquide (trempe). Si aucune cristallisation n'a lieu au cours de ce refroidissement, la viscosité du liquide devient si élevée, et inversement la mobilité atomique devient si faible, que son écoulement n'est plus observable dans le temps de l'expérience : le liquide se transforme en verre, un « solide » avec un arrangement atomique désordonné (Mysen and Richet (2005), chap. II). Cette transition vitreuse est une transition thermodynamique hors-équilibre donc dépendante des vitesses de refroidissement. Elle se traduit par des incidents sur l'évolution des grandeurs thermodynamiques du liquide avec la température.

La figure 3.4a présente l'évolution et les relations entre deux grandeurs thermodynamiques d'un silicate liquide, vitreux et cristallin ; l'une est du premier ordre, l'enthalpie, et l'autre est du second ordre, la capacité calorifique. Sur les courbes enthalpiques la transition vitreuse est marquée par une transition continue entre le verre et le liquide. En revanche, sur les courbes de capacités calorifiques, elle est marquée par une discontinuité abrupte. L'hystérésis dans les valeurs révèle aussi que c'est un phénomène irréversible. D'un point de vue microscopique, la transition vitreuse est interprétée de la manière suivante. Dans un liquide, les particules se déplacent continuellement en explorant toutes les configurations dont elles sont capables de franchir les barrières énergétiques. Lorsque la température décroît, à partir d'une certaine valeur, elles ne peuvent plus atteindre, dans le temps de l'expérience, les configurations habituellement explorées à l'équilibre thermodynamique. La structure du liquide à la température de transition vitreuse est figée. Les grandeurs thermodynamiques du second ordre diminuent car les contributions de configuration auxquelles elles sont associées disparaissent. Il reste la contribution due aux vibrations des particules (Richet and Bottinga, 1986). Au réchauffage, lorsque l'énergie thermique est suffisante pour franchir à nouveau les barrières énergétiques entre les configurations, la mobilité des particules s'accroît de manière abrupte et signale la relaxation structurale vers l'état d'équilibre du liquide (Mysen and Richet (2005), chap. II).

Les silicates amorphes produits par sol-gel, en raison de leur mode de synthèse, ne sont pas caractérisés par une transition vitreuse. Ils ne sont pas formés par trempe d'un liquide porté au-dessus de leur température de fusion. La transition du sol au gel, qui correspond à l'état le plus proche d'un matériau amorphe, n'est pas une transition thermodynamique. En revanche, leurs grandeurs thermodynamiques peuvent être mesurées par calorimétrie (Maniar and Navrotsky, 1990; Maniar et al., 1990). La figure 3.4b est une comparaison schématique des énergies libres d'un liquide surfondu, d'un verre et de deux types d'amorphes produits par sol-gel. Ces derniers possèdent des énergies libres plus élevées que les verres. Ces surplus sont en relation avec leur porosité (Maniar and Navrotsky, 1990; Maniar et al., 1990) et leur plus faible réticulation (Brinker and Scherer, 1985).

D'un point de vue structural, les verres ne présentent pas d'ordre à longue distance, seulement des ordres locaux de courte distance (quelques angströms). Ils sont constitués d'un réseau de tétraèdres SiO_4^{4-} . Le cation Si^{4+} est appelé formateur de réseau et peut être partiellement remplacé par d'autres cations de rayon ionique similaire et de charge électrique proche de quatre (par exemple Al^{3+}). Ces unités structurales sont reliées entre elles par des liaisons pontantes -Si-O-Si-. La réticulation du verre est donc globalement caractérisée par la valeur du nombre d'oxygènes pontants par tétraèdres (NBO/T - NBO pour Non-Bridging Oxygen et T pour tetraedre) qui varie entre 1 et 4. Une manière plus précise de la représenter est l'utilisation de la notion d'espèce Q empruntée à la Résonance Magnétique Nucléaire.

Ces espèces correspondent à des familles de tétraèdres SiO_4^{4-} partageant un même nombre d'oxygènes pontants. Elles sont notées Q^n , où n varie de 1 à 4 suivant le nombre de ces oxygènes. La réticulation du réseau dépend de la concentration en modificateur de réseau dans le verre. Ce sont des cations alcalins ou alcalino-terreux. Ils s'insèrent dans le réseau de tétraèdre en formant des liaisons non-pontantes et donc influent sur la valeur de NBO/T et sur les quantités d'espèces Q .

Pour l'identification des espèces Q par des méthodes spectroscopiques se reporter au chapitre II et pour davantage d'informations à la revue de McMillan and Wolf (1995). Les propriétés et structures des verres sont discutées de manière approfondie dans l'ouvrage de Mysen and Richet (2005).

3.5.2 Vérification des compositions globales des amorphes synthétisés

Avant de discuter en détail de la structure, de la morphologie et de l'homogénéité chimique des matériaux synthétisés, il est essentiel de s'assurer que leurs compositions globales, à l'échelle du gramme ou du millimètre, soient celles attendues. La détection d'éventuels écarts à la stœchiométrie est fondamentale pour éclaircir des analyses approfondies et éviter les biais d'interprétation.

Le tableau 3.3 regroupe les analyses par ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) et pertes au feu effectuées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux de Nancy. L'écart à la stœchiométrie varie, suivant la composition, de 0 à 8.6 %. Mais, en moyenne, il est inférieur à 5 %. La cause principale est probablement la forte hygroscopicité des sels utilisés pendant la synthèse. En effet, ceux-ci, suite à une exposition atmosphérique, peuvent contenir beaucoup plus d'eau que prévue. Lors de la pesée des réactifs, un biais peut être introduit par le fait que c'est l'eau plutôt que le réactif qui est pesée.

Une forte quantité d'eau, entre 5 et 9 % en masse, est également présente dans les échantillons. Les compositions riches en magnésium sont plus riches en eau. Les échantillons pour lesquels le dosage fut possible, un dégazage de 2 à 7 % de CO_2 en masse indique une présence non négligeable d'espèces carbonées. Celles-ci peuvent être des carbonates, ou d'autres éléments organiques issus de la synthèse demeurés piégés dans le matériaux. Ces résultats semblent en contradiction avec les analyses thermiques différentielles et thermo-gravimétriques (fig. 3.2 et 3.3) qui n'indiquent plus aucun départ de matière organique, donc a priori leur disparition, au-dessus de 500°C . Ils seront discutés dans une prochaine sous-section.

3.5.3 Investigations et discussions sur l'amorphisme et la structure des matériaux synthétisés

Etude des synthèses par diffraction des rayons X

La figure 3.5 représente les diffractogrammes des quatre compositions clés Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$. Une première remarque peut être faite sur l'efficacité du recuit des xérogels à 500°C pendant deux heures : aucune raie de diffraction trahissant la présence de sels nitrates cristallins résiduels n'est observée.

Le diffractogramme de la composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (fig. 3.5) est constitué d'une bosse de diffusion surmontée de pics larges et de faibles intensités entre 30 et 40° . La position de ces derniers sont proches des pics de diffraction majeurs de la magnésite et de la dolomite. Ces carbonates sont cohérents avec la détection de CO_2 lors des analyses en pertes au feu (tab. 3.3). Ils présentent néanmoins un certain décalage avec les carbonates de référence disponibles dans les bases de données. Cela peut être dû à une

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés

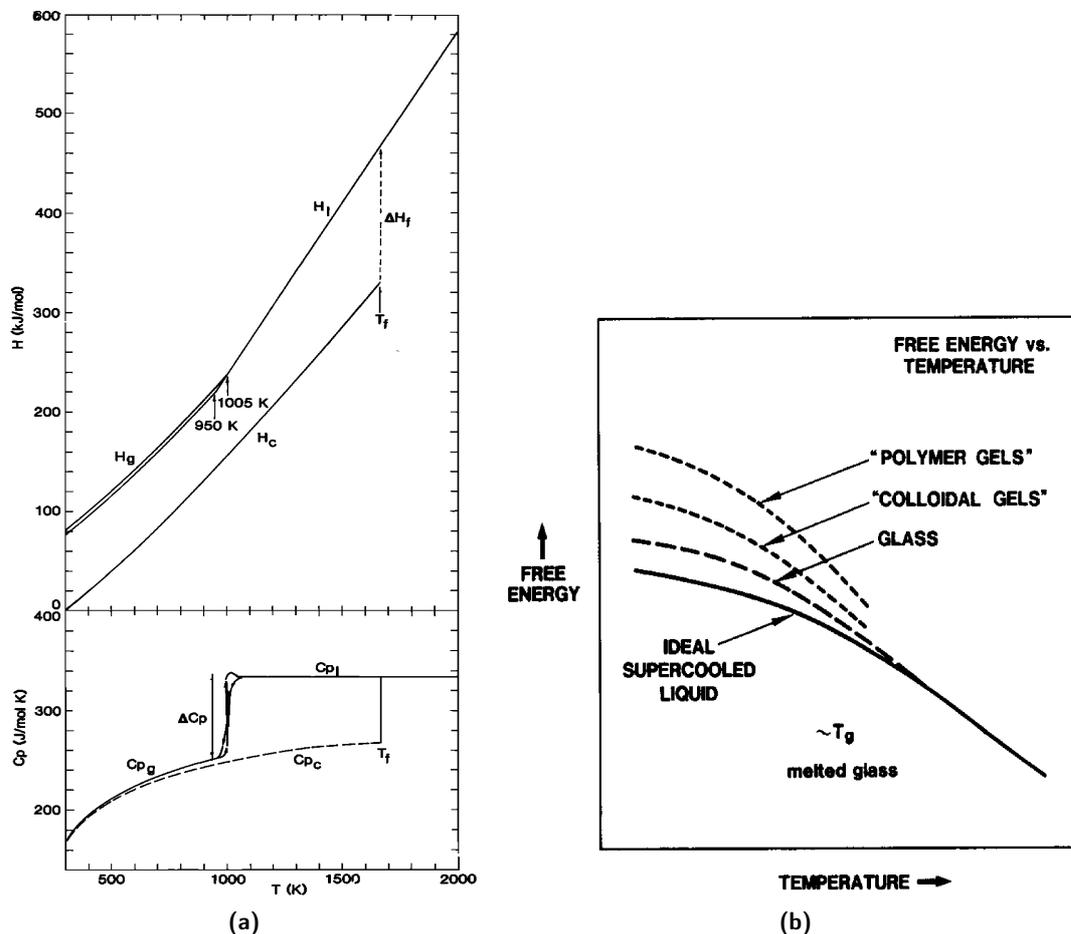


Figure 3.4. (a) Partie supérieure : enthalpie du liquide (H_l), de la phase cristalline (H_c) et du verre (H_g) de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. T_f et ΔH_f sont respectivement la température et l'enthalpie de fusion du cristal. La transition vitreuse correspond au changement de pente entre les courbes H_l et H_g . Les températures de transition vitreuse, 950 K et 1005 K , correspondent à deux vitesses de refroidissement différentes. La continuité des propriétés thermodynamiques de premier ordre est conservée pour la transition vitreuse. Partie inférieure : capacité calorifique du liquide (C_{p_l}), de la phase cristalline (C_{p_c}) et du verre (C_{p_g}) de même composition. Les propriétés thermodynamiques du deuxième ordre présentent une discontinuité, ΔC_p , lors de la transition. L'hystérésis dans les valeurs de C_p mesurées au chauffage et au refroidissement indique que la transition est un phénomène irréversible. D'après Richet and Bottinga (1986). (b) Représentation de l'évolution des énergies libres entre un liquide surfondu, un verre et les deux types d'amorphes produits par sol-gel. D'après Brinker and Scherer (1985).

| Composition | Mg :Si | Ca :Si | H ₂ O wt% | CO ₂ wt% |
|--|--------|--------|----------------------|---------------------|
| Mg ₂ SiO ₄ | 2.05 | 0.00 | 8.94% | - |
| MgSiO ₃ | 0.95 | 0.00 | 7.48% | - |
| CaMg ₂ Si ₃ O ₉ | 0.67 | 0.33 | 7.48% | 2.57% |
| CaMgSi ₂ O ₆ | 0.49 | 0.45 | 5.56% | 2.19% |
| Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | 0.49 | 0.86 | 6.19% | 6.53% |

Table 3.3. Table des résultats d'analyses chimiques par ICPMS et pertes au feu. Les tirets indiquent une absence de mesure suite à une quantité insuffisante de matière.

variation de leur teneur en calcium et en magnésium. La bosse de diffusion correspond plus ou moins à l'enveloppe des pics de diffraction majeurs des silicates cristallins magnésio-calciques.

De même, l'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉ présente sur son diffractogramme une large bosse de diffusion ainsi que des pics de diffraction dont l'un d'entre eux à 29,3° présente une forte intensité. Ces pics indiquent une présence importante de calcite, cohérente avec les analyses en pertes au feu du tableau 3.3.

La composition MgSiO₃ (fig. 3.5) est caractérisée par une absence totale de pic de diffraction. Une unique bosse de diffusion est observée. Elle correspond à l'enveloppe des pics de diffraction majeurs de l'enstatite. Aucun carbonate n'est visible.

Enfin, le diffractogramme de la composition Mg₂SiO₄ (fig. 3.5) indique clairement une cristallisation partielle de l'échantillon. Les pics de diffraction larges et intenses correspondant à ceux de la forsterite. Leurs formes sont révélatrices soit d'importantes régions mal cristallisées ou soit de la cristallisation d'un grand nombre de petits germes. L'unique pic fin à environ 42,5° correspond probablement au majeur du périclase (MgO). Celui-ci est sûrement issu de la combustion de nitrates de magnésium (Alvarado et al., 2000) qui se seraient mal solubulés ou qui auraient précipité lors de la synthèse.

L'eau et les carbonates en spectroscopie infrarouge et Raman

La figure 3.6 présente les spectres infrarouges en transmission des amorphes synthétisés par sol-gel et des verres de composition CaMgSi₂O₆, MgSiO₃ et Mg₂SiO₃. La discussion sur ces spectres est ici scindée en deux parties : l'une concerne la région 400-1300 cm⁻¹ et est abordée ultérieurement, l'autre concerne la région 1320-4000 cm⁻¹ correspondant au domaine de vibration des liaisons organiques et aqueuses. C'est sur cette dernière que se focalisera le présent développement.

Les carbonates. Tout d'abord, l'attention doit être portée sur la bande fine à 1380 cm⁻¹ et la bosse située entre 1300 et 1500 cm⁻¹. Ces deux caractéristiques sont très intenses pour les amorphes issus du sol-gel de compositions CaMgSi₂O₆ (fig. 3.6a) et Mg₂SiO₃ (fig. 3.6b), moins pour la composition MgSiO₃ (fig. 3.6a), et seule la bande à 1380 cm⁻¹ est présente très timidement pour les verres CaMgSi₂O₆ et MgSiO₃ (fig. 3.6a).

Deux espèces susceptibles d'être présentes dans les amorphes sol-gel ont leurs modes de vibration les plus intenses dans cette région : les nitrates² (Miller and Wilkins, 1952), et les carbonates (Hunt et al., 1950; Caleyshaw et al., 2003).

2. Les spectres des nitrates utilisés dans la synthèse sol-gel ont été acquis en laboratoire, puis comparés aux spectres de la figure 3.6.

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés

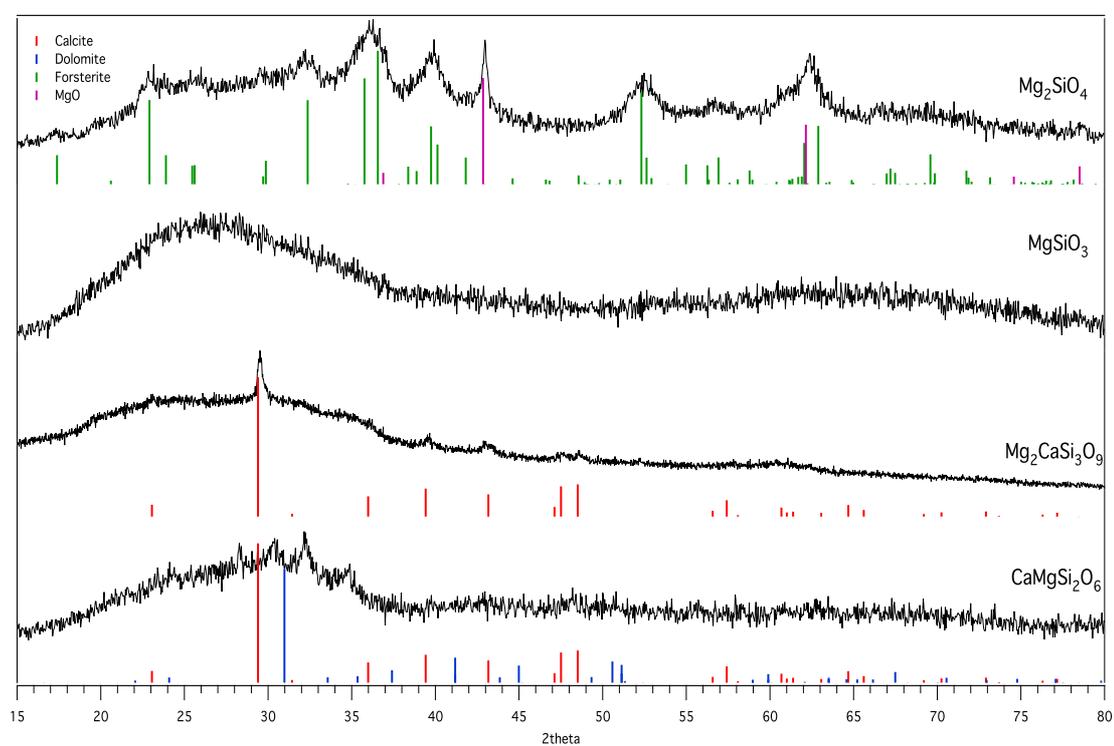


Figure 3.5. Diffraction des rayons X sur les xérogels recuits à $500^\circ C$ pendant 2 heures de composition Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_6$.

Deux raisons permettent d'exclure la présence de nitrates. La première est que la bande fine à 1380 cm^{-1} , qui est la bande la plus représentative de ces espèces, est également présente, quoique timide, dans les verres. Or ces derniers, par leur mode de fabrication, ne contiennent aucun nitrates. Cela ne peut pas non plus être la conséquence d'une pollution car les échantillons ont été dilués dans la même préparation de KBr. Si pollution il y avait, l'évolution en intensité entre les compositions ne serait pas aussi marquée. La seconde raison est que cette bande et la bosse entre 1300 et 1500 cm^{-1} sont très similaires, aussi bien en fréquence qu'en intensité, à celles des groupements CO_3^{2-} de carbonates magnésiens très hydratés comme la landsfordite, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Caleyshaw et al., 2003). La bande à 1380 cm^{-1} peut aussi correspondre aux mêmes groupements dans une calcite hydratée incorporant 10 à 20 % de magnésium et la bosse large autour de 1450 cm^{-1} au domaine spectral d'un carbonate de calcium amorphe (Loste et al., 2003).

Cette attribution est cohérente avec les résultats de la diffraction des rayons X sur l'amorphe issu du sol-gel de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (fig. 3.5), qui montrent clairement la présence de carbonates. La spectrométrie Raman (fig. 3.7) confirme également, pour la même composition, cette présence sans qu'il soit possible d'en dire plus sur leur nature. Pour la composition MgSiO_3 , en revanche, le diffractogramme reste muet sur ce point. Néanmoins, étant donné la faible intensité de ces deux bandes dans son spectre infrarouge, il est probable que la concentration en carbonates ne soit pas suffisante pour donner lieu à une diffraction, ou encore sont-ils peut-être amorphes. Pour Mg_2SiO_4 , il est possible qu'ils soient absents ou présents en faibles quantités ou que sa forte cristallinité les masque sur son diffractogramme. Enfin, les analyses chimiques par pertes au feu (tab. 3.3) supportent également cette attribution en raison de la forte quantité de CO_2 dégagé (2 à 6 wt%), qui pourrait provenir de leur combustion.

La question s'impose maintenant. D'où proviennent les carbonates observés ? Se sont-ils formés lors de la synthèse, plus précisément, lors du recuit d'épuration, ou sont-ils apparus après sous l'effet d'interactions silicate-atmosphère ? Pour l'instant, aucune réponse franche ne peut être fournie. Ces interrogations seront néanmoins reprises dans le prochain chapitre.

L'eau. Quoique présentes dans les verres, les bandes de l'eau, 1600 - 1700 cm^{-1} et 3000 et 3700 cm^{-1} , sont beaucoup plus intenses dans les amorphes issus du sol-gel. Elles sont des témoins de la présence d'eau sous forme moléculaire et de groupements -OH. Cette forte intensité est cohérente avec les importantes quantités d'eau mesurée, 5 à 7 wt% par ICPMS (tab. 3.3). Malheureusement le dosage de l'eau à partir des spectres est très délicat car les constantes nécessaires pour appliquer la loi de Beer-Lambert sont peu connues pour les amorphes issus du sol-gel, surtout pour ces compositions. En outre, il faut, pour réaliser des mesures propres, distinguer l'eau piégée dans les pores par des effets de capillarité (phénomènes d'éponge), de l'eau réellement liée structurellement au silicate sous forme moléculaire ou de groupements -OH.

Néanmoins, quelques remarques peuvent être formulées sans trop d'ambiguïté. De l'eau est contenue dans les poudres de verres. Les grains étant denses, la majeure partie est probablement localisée à leurs surfaces ou dans la porosité intergranulaire. Ce qui est valable pour des grains denses l'est aussi pour des grains poreux. Or la quantité d'eau dans les amorphes issus du sol-gel est plus du double de celle des verres. Ce surplus d'eau peut avoir deux origines : une forte quantité de groupements -OH et/ou une présence d'eau moléculaire dans la porosité intragranulaire. Les deux sont possibles mais la première doit être la contribution majeure car les réactions d'hydrolyse de la synthèse sol-gel favorisent la formation des groupements -OH.

Études des synthèses par spectroscopie infrarouge

La discussion se porte maintenant vers la seconde région spectrale 400-1220 cm^{-1} de la figure 3.6. L'attribution des modes de vibration suit les indications de Chrissanthopoulos et al. (2008).

Dans cette région spectrale, pour les compositions $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 (fig. 3.6a), les différences majeures entre les spectres des verres et des amorphes issus du sol-gel sont la forme des deux bosses centrées à 500 et 1000 cm^{-1} , l'épaule correspondant au mode LO_3 et les inversions des allures à 700-750 cm^{-1} .

Les amorphes issus du sol-gel contiennent davantage d'espèces Q^3 que les verres. L'intensité relative des bandes caractéristiques de leurs espèces Q^2 et Q^1 diminue progressivement, tandis qu'elles dominent pour les verres. Malheureusement ces différences sont trop légères pour en discuter pertinemment les conséquences. La spectrométrie Raman apportera dans la suite de meilleures informations.

L'épaule du mode TO_3 à 1220 cm^{-1} , corrélé au mode de vibration LO_3 , est plus prononcé pour les amorphes issus du sol-gel que pour les verres. D'après Chrissanthopoulos et al. (2008), ce caractère est en lien avec une diffusion accrue de la radiation infrarouge par de la porosité. Les amorphes issus de la synthèse sol-gel présenteraient donc une très forte porosité. Bien que timide, cette bande est également présente dans les verres. Or ces derniers ne sont en général pas poreux. Ils se présentent néanmoins sous forme de poudre. Elle peut donc être issue de la porosité intergranulaire. Les amorphes quant à eux devraient présenter une porosité intragranulaire plus importante en sus de leur porosité intergranulaire.

Le spectre de la composition Mg_2SiO_4 (fig. 3.6b) est radicalement différent. Il se présente clairement comme la convolution de spectres d'amorphe et de forsterite. Les modes de vibration du cristal sont indiscutablement présents. La région spectral à 1000 cm^{-1} est scindée en deux contributions marquées. La bande à 1010 cm^{-1} est attribuable aux espèces Q^3 . La bande à 890 cm^{-1} constitue l'enveloppe des modes de vibration du cristal Elle peut correspondre à la gamme spectral des modes de vibrations des espèces Q^1 et Q^0 . Son intensité et sa forme assez étroite suggèrent une forte abondance de ces deux espèces. Ce sont également celles observées majoritairement en RMN par Sen and Tangeman (2008) dans des verres de Mg_2SiO_4 partiellement cristallisés.

Études des synthèses par spectroscopie Raman

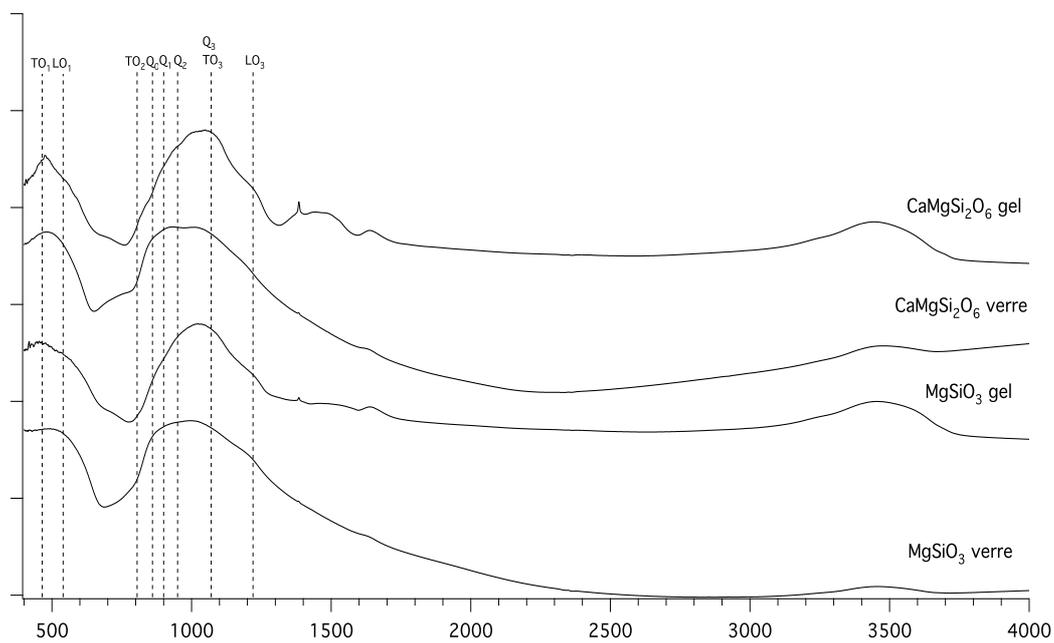
La figure 3.7 compare les spectres Raman des verres et des amorphes synthétisés par sol-gel pour les compositions $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou MgSiO_3 ainsi que les spectres Raman de l'amorphe Mg_2SiO_4 acquis sur le même échantillon à deux endroits différents. L'attribution des modes de vibrations repose essentiellement sur les travaux de Chrissanthopoulos et al. (2008), de Mysen et al. (1980), de McMillan (1984) et sur l'importante revue de McMillan and Wolf (1995).

Deux premières remarques : les spectres Raman entre les verres et les amorphes issus du sol-gel sont radicalement différents, notamment au niveau des intensités des espèces Q ; et les abondances de ces espèces Q sont cohérentes avec les attributions et les considérations faites en spectroscopie infrarouge. Ainsi la spectrométrie Raman, en accord avec la spectroscopie infrarouge, apporte-t-elle beaucoup plus d'informations.

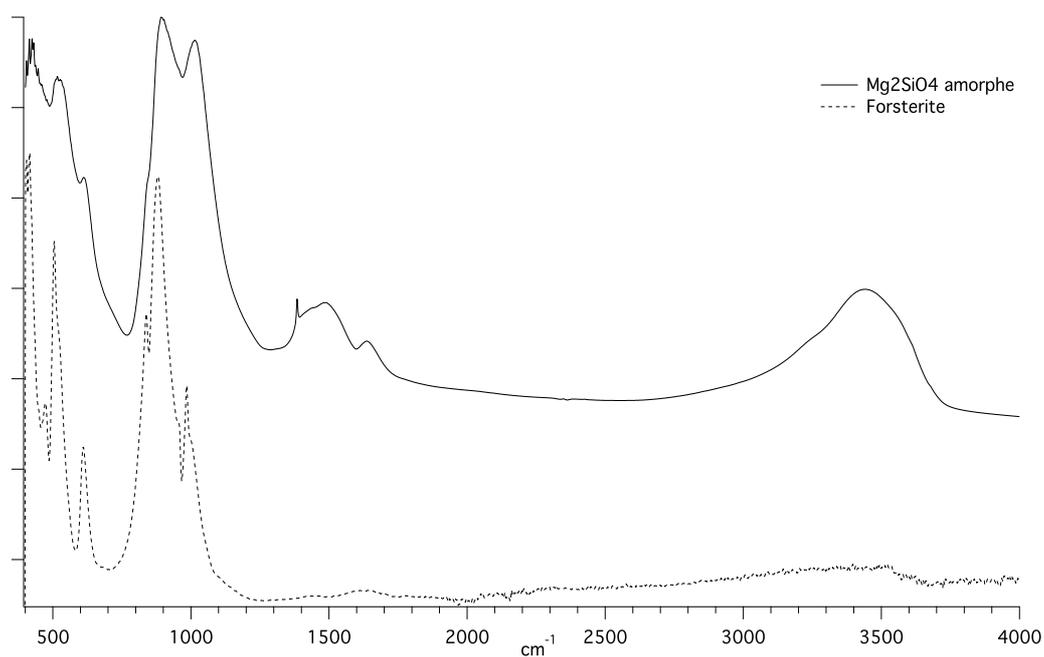
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 . Les amorphes synthétisés de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 (fig. 3.7a) sont dominés par les espèces Q^3 et possèdent très peu de Q^1 . En revanche, les verres ont une majorité d'espèce Q^2 , et moins de Q^1 , Q^3 . Une autre différence est la position et l'intensité de la bande entre 500 et 800 cm^{-1} . Intense et située autour de 650 cm^{-1} pour les verres, elle est très faible et décalée vers 700

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés



(a)



(b)

Figure 3.6. Spectroscopie infrarouge en transmission. (a) Comparaison spectral des verres et des amorphes sol-gel pour les compositions $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 . (b) Comparaison spectral entre l'amorphe sol-gel de composition Mg_2SiO_4 et la forsterite (données de RRUFF)

cm^{-1} pour les amorphes issus du sol-gel. Les deux classes de matériaux, verres et amorphes issus du sol-gel, sont donc structurellement très différents.

La première différence, c'est-à-dire la surabondance d'espèce Q^3 , doit probablement être reliée aux mécanismes de synthèse. Elle est, en effet, cohérente avec les résultats obtenus en RMN (Brinker and Sherer, 1990, p. 169) et en spectroscopie infrarouge (Martinez et al., 1998) sur un gel de silice pur (plus de 50% d'espèces Q^3) produit en milieu très acide selon un ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ supérieur à 2. Malgré la présence de sels, ces conditions sont très proches de celles utilisées dans le protocole établi dans la section précédente.

Elle soulève néanmoins une difficulté importante. Dans les silicates amorphes³ de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 , pour avoir une structure homogène, il faut que chaque atome de silicium soit relié en majorité, via des oxygènes non pontants, à deux cations alcalino-terreux, c'est-à-dire qu'il faut un rapport $\text{NBO}/\text{T} = 2$ (NBO pour Non-Bridging Oxygène, T pour tétraèdre SiO_4^{4-}), soit une majorité d'espèces Q^2 . C'est bien le cas des verres. Or les amorphes issus du sol-gel sont principalement constitués d'espèce Q^3 , soit un rapport $\text{NBO}/\text{T} = 1$. Comment peuvent-ils être homogènes structurellement s'il manque la moitié des liaisons non pontantes ? Deux réponses possibles : soit les matériaux ne sont pas stœchiométriques, ce qui n'est pas le cas, cf. tab. 3.3, soit les cations alcalino-terreux sont ailleurs.

Pour $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, les carbonates sont peut-être une solution : probablement qu'une partie du magnésium et du calcium a été piégée par les carbonates. Une seconde explication possible est que les alcalino-terreux soient liés à la fois à une espèce Q^3 et un groupement $-\text{OH}$. La quantité d'eau mesurée dans les échantillons est également très importante, cf. tab 3.3. Une troisième solution peut être aussi la présence d'espèces hydratées qui piègeraient les alcalino-terreux. Pour MgSiO_3 , il n'est pas possible de se prononcer formellement sur les carbonates (pas de détection en diffraction et signal faible en infrarouge). Les deux autres solutions sont toutefois possibles.

La seconde différence, c'est-à-dire le décalage de la bande à 650 cm^{-1} vers 700 cm^{-1} et la diminution de son intensité, apporte une contradiction.

Les études verrières dans le ternaire $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ et les binaires $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ et $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ont montré que cette bande s'élargit et se décale progressivement vers les plus grandes fréquences, jusque $700-720 \text{ cm}^{-1}$, lorsque la teneur en alcalino-terreux augmente. Son intensité augmente d'abord avec la concentration puis diminue lorsque le rapport M/Si devient supérieur à 1 (Mysen et al., 1980; McMillan, 1984). Cet effet est plus marqué pour le magnésium que pour le calcium.

La position et l'intensité de cette bande dans les amorphes issus du sol-gel correspondraient pour des verres au cas d'un fort enrichissement en alcalino-terreux. Or les teneurs en magnésium et en calcium des deux classes de matériaux étudiés ici sont similaires. Les comportements sont donc contradictoires, et cette contradiction souffre d'une explication.

Enfin, certaines mesures Raman sur les amorphes issus du sol-gel de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ révèlent parfois la présence de forstérite en surface. Mais celles-ci sont relativement rares.

Mg_2SiO_4 Le spectre Raman de l'amorphe issu de sol-gel de composition Mg_2SiO_4 (fig. 3.7b) exhibent deux contributions : une contribution amorphe et une contribution cristalline. Les spectres présentés correspondent à deux endroits du même échantillon.

Dans le spectre inférieur la forstérite est majoritairement présente ($800 - 900 \text{ cm}^{-1}$) avec vraisemblablement une partie amorphe résiduelle (1000 et 1150 cm^{-1}). Le spectre supérieur est accidenté et correspond plus à celui d'un amorphe. Le pic relatif aux espèces Q^3 est comparable aux deux composi-

3. Le terme est ici pris dans son acceptation la plus large.

tions précédentes. En revanche, celui associé aux espèces Q^1 et Q^0 est beaucoup plus intense. Enfin, le même décalage est observé pour la bande de la région $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

La surabondance d'espèces Q^3 a probablement la même origine et les mêmes conséquences que dans le cas des deux compositions précédentes. La plus grande proportion d'espèces Q^1 et Q^0 pourrait provenir de l'augmentation de la teneur en alcalino-terreux (magnésium). Une telle concentration doit forcer la dépolymérisation du réseau de silice, et favoriser la production d'espèces Q moins pontantes (Q^1 et Q^0). Il est intéressant de noter que les effets sur la bande située entre 600 et 700 cm^{-1} est cohérente avec les études verrières (M/Si est ici supérieur à 1).

3.5.4 Morphologie et homogénéité chimique

Porosité et aire spécifique

Le tableau 3.4 regroupe les résultats des mesures d'aire spécifique et de porosité obtenues par adsorption gazeuse sur les amorphes sol-gel $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 . Quelque soient les grandeurs mesurées - aire, volume ou taille de pores - les valeurs sont sensibles à la méthode utilisée pour exploiter et interpréter les courbes d'adsorption-désorption. L'idéal étant qu'elles fournissent toutes une même valeur pour chacune des grandeurs, cette disparité exige donc certaines précautions d'utilisation.

Pour les aires spécifiques, les mesures BET sont probablement les plus fiables pour deux raisons. La première : la forme des courbes d'adsorption-désorption est de type composite I+IV (cf. Chap. II), forme pour laquelle les équations BET sont toujours applicables. La seconde : les tests de validité préconisés par Rouquerol et al. (2003) sont vérifiés.

Les mesures Simple Point (SP) sont, quoique légèrement plus faibles - environ 5% d'écart, également recevables car leur détermination repose sur les équations BET. Les grandeurs Langmuir sont, en revanche, plus élevées. Cette méthode est fondée sur des hypothèses plus simples que celles de la méthode BET. Il est fort probable que cette simplicité appliquée à des matériaux complexes rende moins fiables ses résultats.

Pour la méthode BJH, les valeurs sont très incertaines. Elles ne satisfont pas aux critères spécifiés par Rouquerol et al. (2003), c'est-à-dire que la valeur de l'aire dérivée est plus importante que l'aire BET.

En conséquence, si la méthode BJH est peu valable pour les aires spécifiques, elle doit l'être encore moins pour le volume et le rayon des pores. Toutefois, les valeurs restent du même ordre de grandeur.

Les valeurs approximatives à conserver pour ces trois grandeurs sont fixées par les méthodes BET et SP :

Pour $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$:

- aire spécifique : $81,29 \text{ m}^2/\text{g}$,
- volume spécifique : $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- rayon des pores : $8,5 \text{ nm}$.

Pour MgSiO_3 :

- aire spécifique : $129,45 \text{ m}^2/\text{g}$,
- volume spécifique : $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- rayon des pores : $4,6 \text{ nm}$.

Pour un même rapport M/Si et des volumes très proches, l'aire spécifique de MgSiO_3 est environ 60% plus élevée que celle de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. En revanche, les tailles de pores sont un peu moins de deux fois plus petites. Ces résultats sont donc cohérents avec le fait que, pour un même volume, une faible taille de pores fournit davantage de surface.

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés

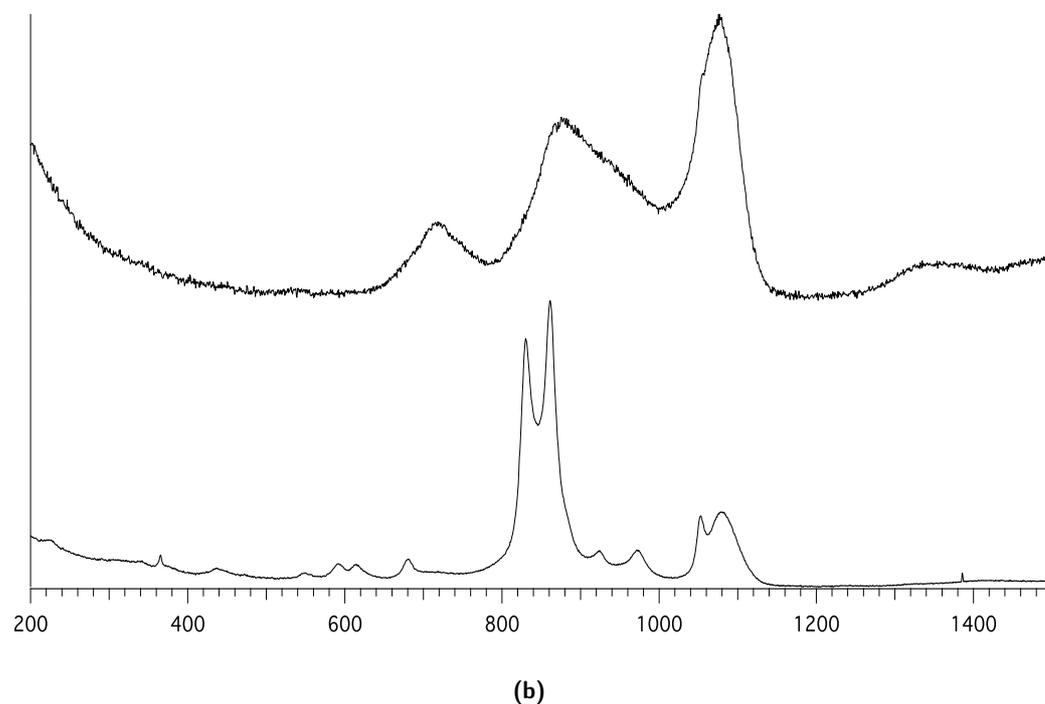
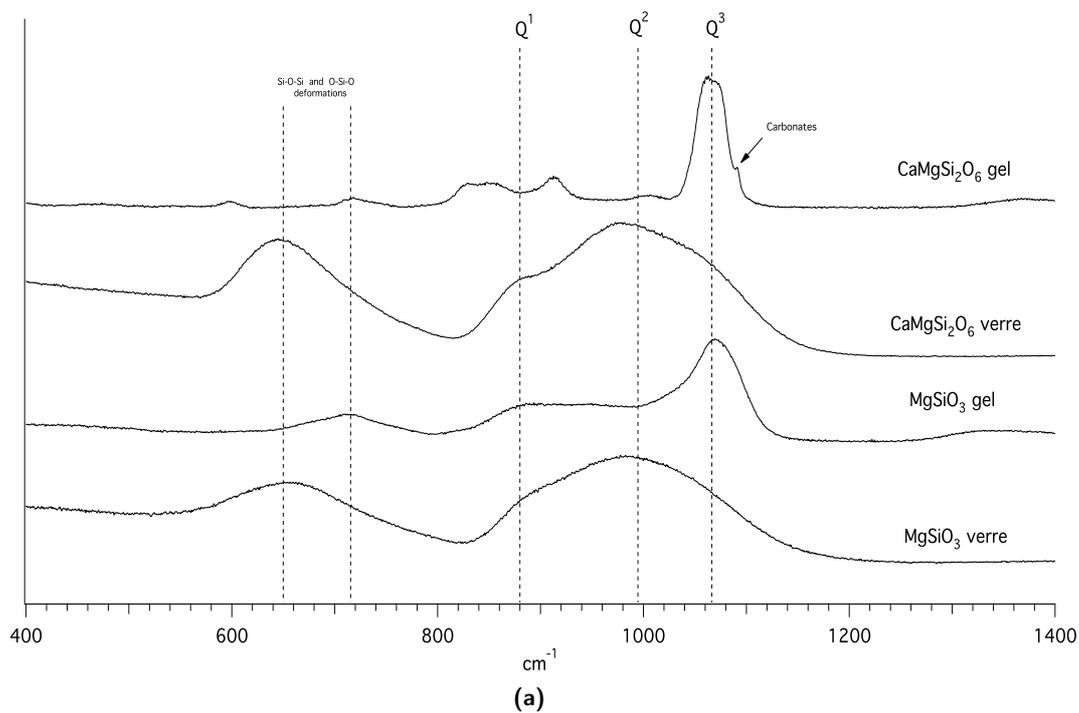


Figure 3.7. Microspectrométrie Raman. (a) Comparaison des verres et des amorphes sol-gel pour les compositions. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ou MgSiO_3 . (b) Spectres Raman de l'amorphe sol-gel Mg_2SiO_4 obtenus à deux endroits du même échantillon. (Aucune correction en température n'a été apportée sur les spectres des verres.)

| Composition | Aire m ² /g | | | | Volume cm ³ /g | | Rayon des pores Å | |
|------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|---------------------------|------|-------------------|--------|
| | SP | BET | Lang. | BJH | SP | BJH | BET | BJH |
| CaMgSi ₂ O ₆ | 79,65 | 82,93 | 114,69 | 99,29 | 0,35 | 0,52 | 84,77 | 104,41 |
| MgSiO ₃ | 126,39 | 132,50 | 184,03 | 174,41 | 0,31 | 0,32 | 46,41 | 36,51 |

Table 3.4. Table récapitulative des mesures d'aires et de volumes de la porosité par adsorption gazeuse sur les amorphes issus du sol-gel de compositions CaMgSi₂O₆ et MgSiO₃. Les sigles correspondent aux méthodes utilisées pour exploiter les courbes d'adsorption-désorption - SP : Simple Point - BET : Brunauer, Emmett et Teller - Lang. : Langmuir - BJH : Barrett, Joyner et Halenda. Cf. Chap. II. Se reporter au texte pour une critique des mesures.

Pour MgSiO₃, l'aire spécifique mesurée est très proche de la valeur obtenue par Jones et al. (1999) avec des xérogels synthétisé par sol-gel en utilisant uniquement des alkoxydes de silicium et de magnésium. Dans la synthèse sol-gel de silicates amorphes calciques par la voie des nitrates, Saravanapavan and Hench (2003a) obtiennent aussi des valeurs du même ordre. En outre, ils mesurent une aire de 61,20 m²/g pour un rapport Ca/Si = 1. Pour la composition CaMgSi₂O₆ synthétisée dans cette étude, cette aire est 81,29 m²/g. Or, pour la même rapport M/Si, la composition MgSiO₃ affiche 129,45 m²/g. Il peut donc être avancé que, pour un rapport M/Si constant, l'utilisation du calcium diminue l'aire spécifique de l'amorphe synthétisé. La présence du calcium doit augmenter la taille des pores.

Morphologies et homogénéité chimique

Microstructures. Les figures 3.8 et 3.9 présentent respectivement les microstructures des amorphes produits par sol-gel de composition MgSiO₃ et CaMgSi₂O₆ observés en microscopie électronique en transmission. Les clichés de diffraction ont confirmé leur état amorphe par l'observation d'anneaux diffus caractéristiques des matériaux amorphes.

La composition MgSiO₃ est caractérisée par trois morphologies : une structure « mousse » (fig. 3.8a et b) avec une porosité très fine, une structure compacte constituée de domaines d'environ 50 nm (fig. 3.8c et d), et une structure intermédiaire sous forme d'un agrégat de grains poreux de 50-100 nm (fig. 3.8e et f). La première structure est la morphologie dominante. Le diamètre de ses pores, moins de 10 nm, est cohérent avec les mesures Simple Point du tableau 3.4. Les deux autres structures sont plus rares.

En revanche, la morphologie des amorphes de composition CaMgSi₂O₆ (fig. 3.9) est beaucoup plus homogène. Elle est caractérisée par une structure constituée d'entités poreuses d'une taille d'environ 50 nm. Le diamètre des pores est de l'ordre de 10-20 nm, valeur également cohérente avec les mesures du tableau 3.4.

Homogénéité chimique à l'échelle du nanomètre. L'évolution du rapport Mg/Si de l'amorphe MgSiO₃ en fonction de la taille de fenêtre d'analyse, 20x20, 50x50 et 100x100nm, est illustrée sur la figure 3.10a. L'échelle des abscisses est arbitraire et permet juste de répartir les points d'analyse de manière lisible. Ce diagramme montre une forte dispersion du rapport Mg/Si indiquant clairement l'existence d'importantes hétérogénéités chimiques. En outre, ce rapport varie en fonction de la taille de la fenêtre d'analyse : plus cette dernière est faible, plus il est faible en moyenne.

La diminution de la taille de fenêtre correspond sur l'échantillon à une augmentation des densités de courant. Cet apport d'énergie doit probablement provoquer, en raison de l'instabilité inhérente du

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel
3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés

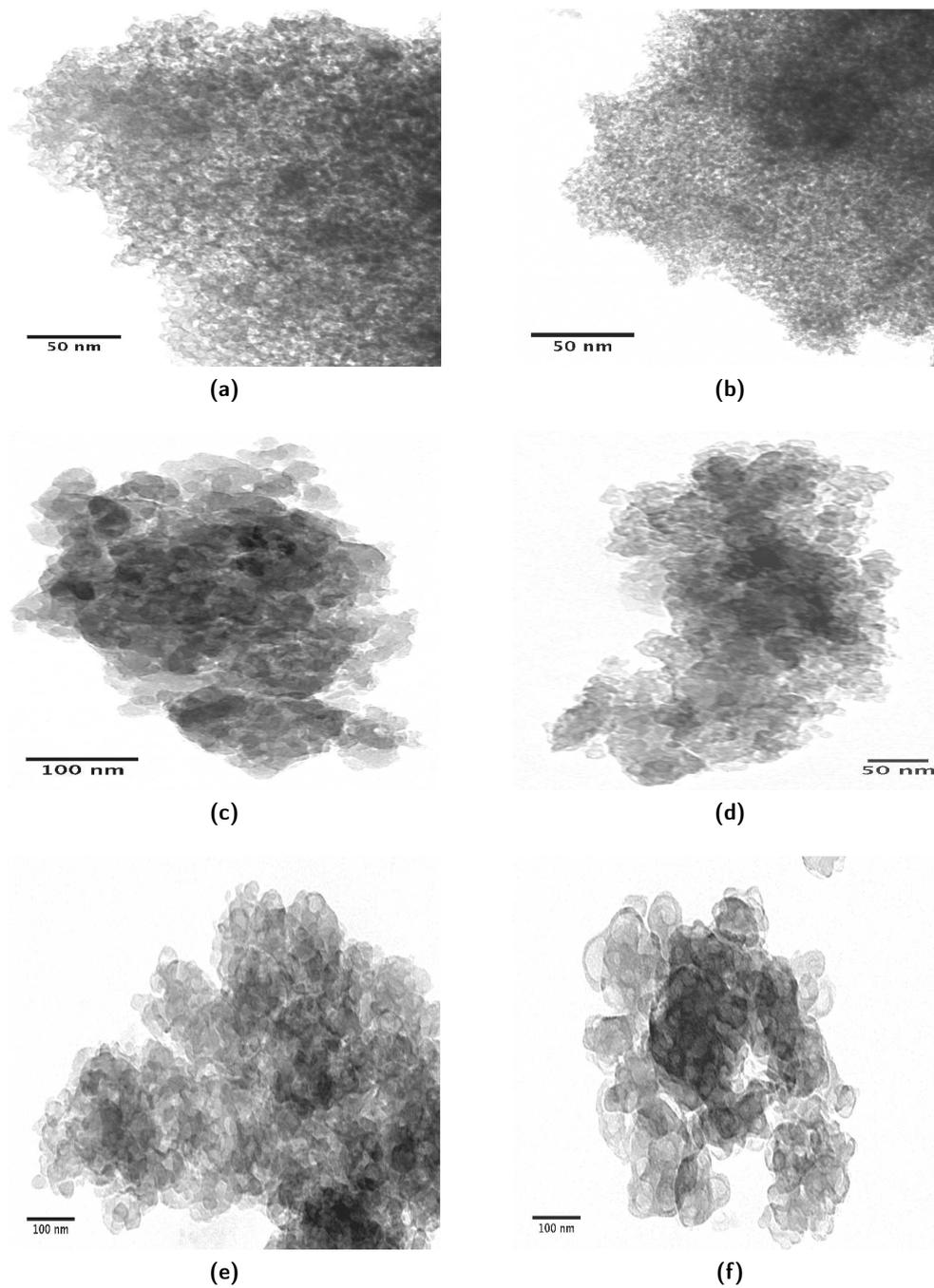


Figure 3.8. Amorphes de composition $MgSiO_3$ en microscopie électronique en transmission. Trois types de microstructures sont observés : une structure « mousse » (a et b), une structure compacte avec des domaines d'environ 50nm (c et d) et une structure intermédiaire sous d'un agrégat des grains poreux de 50-100nm (e et f).

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel
3.5 Structure, amorphisme et chimie des silicates synthétisés

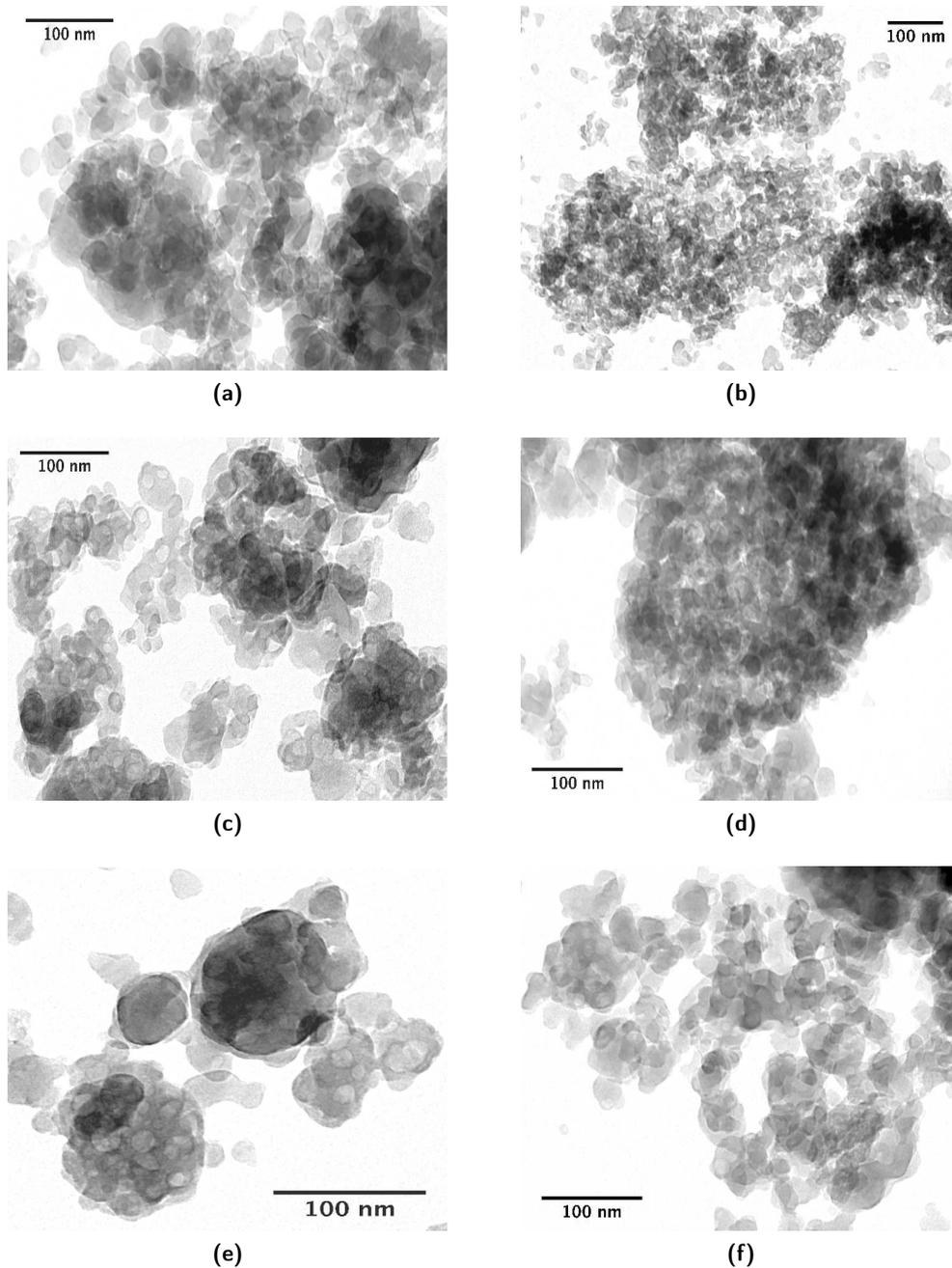


Figure 3.9. Amorphes de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ en microscopie électronique en transmission. Les structures observées sont homogènes. Elles sont constituées d'entités poreuses d'environ 20nm avec des diamètres de pores de 10-20nm.

matériau, une fuite par diffusion du magnésium en-dehors des régions illuminées. Cette fuite doit être d'autant plus importante que l'apport est fort.

La figure 3.10b est un diagramme représentant l'évolution du rapport Ca/Si en fonction du rapport Mg/Si pour la composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ lors des analyses EDX avec différentes tailles de fenêtre, 20x20, 50x50 et 100x100nm. Pour comparaison, les valeurs de ces rapports obtenus par ICPMS (tab. 3.3) y sont également reportées. Les barres d'erreur sont importantes. Elles relèvent des incertitudes relatives aux temps d'acquisition assez courts (quelques dizaine de secondes) exigés par l'instabilité du matériaux sous irradiation.

La dispersion des valeurs et les barres d'incertitude sont clairement synonymes de non-homogénéité chimique à l'échelle du nanomètre. Malgré les fortes incertitudes, les valeurs moyennes du rapport Ca/Mg et celle de la mesure par ICPMS semblent s'aligner sur une droite dont le coefficient directeur est égal à 1, mais décalée vers la droite par rapport à la droite de référence Ca/Mg=1. Ce décalage montre, comme l'ont confirmé les mesures ICPMS, qu'il manque du calcium dans l'amorphe. L'alignement des mesures indiquent que la teneur en calcium et en magnésium diminue de la même manière avec la taille de sonde, et donc avec l'irradiation. Cette similarité des comportement du magnésium et du calcium peut être reliée aux potentiels de sites des cations dans les minéraux. Cette énergie est de 33-50 eV pour Ca-O, et de 47-77 eV pour Mg-O, et de 145-207 eV pour Si-O (Mysen and Richet (2005), p.103 tab 4.1). Les intervalles d'énergie pour Ca-O et Mg-O se chevauchent et sont beaucoup plus bas que celui de Si-O. Etant donné la forte énergie apportée par le faisceau électronique, constitué d'électrons accélérés à 200kV, par rapport à ces valeurs, il n'est pas étonnant que les liaisons Ca-O et Mg-O se rompent de façon similaire.

3.6 Synthèse partielle

Un protocole de synthèse sol-gel permettant de produire des silicates amorphes poreux magnésiens et magnésio-calciques a pu être développé à partir de certains travaux relatifs à la synthèse de silicates cristallins.

1. Sa méthode est fondée sur :

- l'utilisation couplée d'alkoxyde de silicium et de nitrates de calcium et magnésium ;
- deux étapes de synthèse en milieu hermétique hydroalcoolique et très acide : une hydrolyse à température ambiante et une gélification à 65°C ;
- un mûrissement de 15 min et un séchage de 48 heures à 100°C ;
- un recuit d'épuration basse température (500°C) des sous-produits polluants de réaction (nitrates, eau, groupements carbonés).

2. Ses avantages :

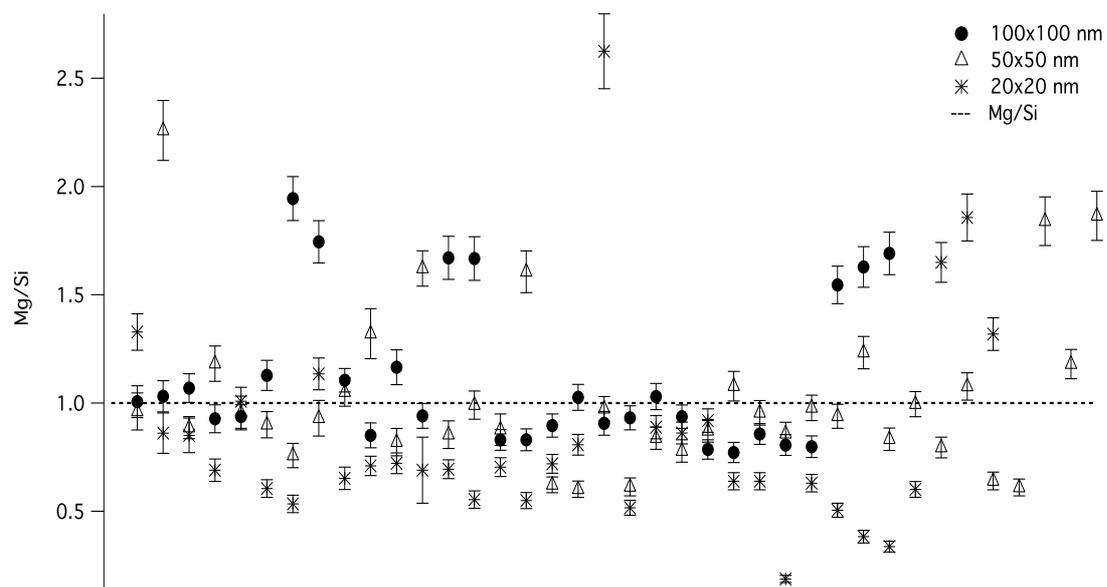
- fiabilité : respect des stœchiométries et de l'amorphisme avec certaines précautions et exceptions (se référer à la section concernée) ;
- simplicité : protocole simple et peu de matériel ;
- rapidité : production en 4 jours - synthèse : 1 jour, séchage et recuits : 3 jours ;
- flexibilité : un seul protocole pour toutes les compositions ;
- quantité : plusieurs grammes de matériaux sous forme de poudre.

3. Ses inconvénients, ses échecs :

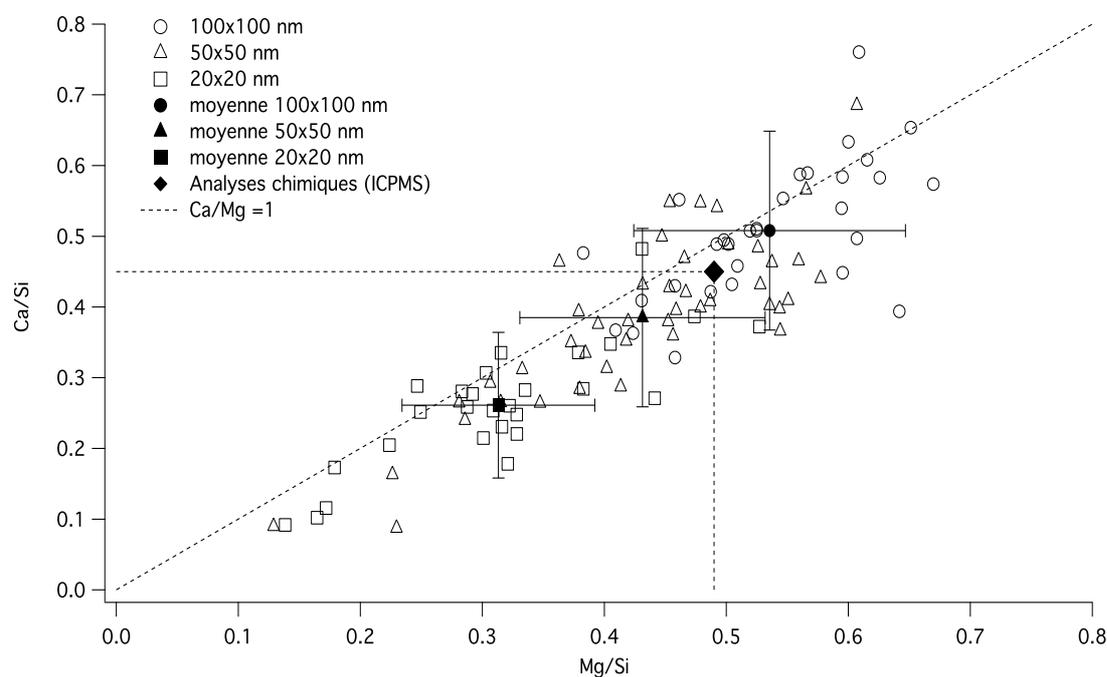
- échec à la synthèse de matériaux très riches en magnésium : Mg_2SiO_4 ;

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.6 Synthèse partielle



(a)



(b)

Figure 3.10. Analyse par spectroscopie de dispersion en énergies en mode balayage en microscopie en transmission des amorphes sol-gel de compositions $MgSiO_3$ (a) $CaMgSi_2O_6$ (b) pour différentes tailles de fenêtre. Concernant l'amorphe de composition $CaMgSi_2O_6$, pour des raisons de lisibilité, les barres d'erreur sont uniquement indiquées sur les valeurs moyennes.

3 Synthèse de silicates magnésiens amorphes poreux par voie Sol-Gel

3.6 Synthèse partielle

- présence de carbonates de magnésium et de calcium pour certaines compositions. Ces carbonates sont parfois cristallins : $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
- présence d'importante quantité d'eau résiduelle sous forme moléculaire ou de groupements -OH ;
- ne permet pas d'obtenir des matériaux autrement que sous forme de poudres.

La caractérisation des matériaux produits ont révélé quelques propriétés :

- **amorphisme** sauf pour Mg_2SiO_4 ;
- présence de **carbonates** et d'**eau** ;
- **forte aire spécifique** : entre 80 - 130 m^2/g pour MgSiO_3 et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
- un diamètre de pores entre 8 et 20 nm pour MgSiO_3 et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
- une microstructure sous forme de « **mousse** » ou d'**assemblage d'entités poreuses** de 50 nm ;
- une **homogénéité chimique à l'échelle de 100 nm** ;
- une **sensibilité à l'irradiation** avec une **mobilité identique** du calcium et du magnésium.
- une **structure dominée par des tétraèdres SiO_4^{4-} à 3 oxygène pontants**. Cela implique qu'une **majeure partie des alcalino-terreux, Mg^{2+} et Ca^{2+} , ont une liaison avec ces tétraèdres et une autre avec un groupement -OH**. Une autre partie doit également être contenue ou en relation avec les carbonates.

Chapitre 4

Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Introduction | 83 |
| 4.1.1 | Rappel des objectifs principaux | 83 |
| 4.1.2 | Nature et objectif des traitements thermiques | 85 |
| 4.1.3 | Traitements des échantillons et caractérisation | 87 |
| 4.1.4 | Espèces cristallines observées | 88 |
| 4.2 | Cristallisation séquencée des amorphes magnésiens | 88 |
| 4.2.1 | Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température | 88 |
| 4.2.2 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C | 90 |
| 4.2.3 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700 et 760°C | 93 |
| 4.2.4 | Récapitulatif | 96 |
| 4.3 | Cristallisation séquencée des amorphes magnésio-calciques | 100 |
| 4.3.1 | Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température | 100 |
| 4.3.2 | Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C | 102 |
| 4.3.3 | Microstructures et compositions des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700, 740 et 760°C | 105 |
| 4.3.4 | Récapitulatif | 116 |
| 4.4 | Résumé des observations | 123 |

4.1 Introduction

4.1.1 Rappel des objectifs principaux

L'étude de la cristallisation des silicates amorphes est cruciale pour préciser les caractéristiques de la transition amorphe-cristal observée dans les jeunes disques d'accrétion. Comme développé dans l'introduction générale, les matériaux synthétisés dans le chapitre précédent sont utilisés comme analogues aux silicates cosmiques pour documenter la piste de la cristallisation à l'état solide.

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques des amorphes synthétisés par voie sol-gel sont :

- une importante surface spécifique,
- une forte porosité,
- une organisation particulière du réseau de silice,
- une présence de carbonates dans certains amorphes,
- une teneur en eau moléculaire et groupements -OH importante.

La question est donc maintenant de déterminer si ces caractéristiques ont un fort impact sur leur comportement en température dans l'intervalle 500-1000°C, notamment lors de simples traitements thermiques simulant une élévation de température dans les disques. Quelles sont les phases cristallines formées ? De quelle manière se forment-elles ? Quelles sont leurs caractéristiques physico-chimiques ?

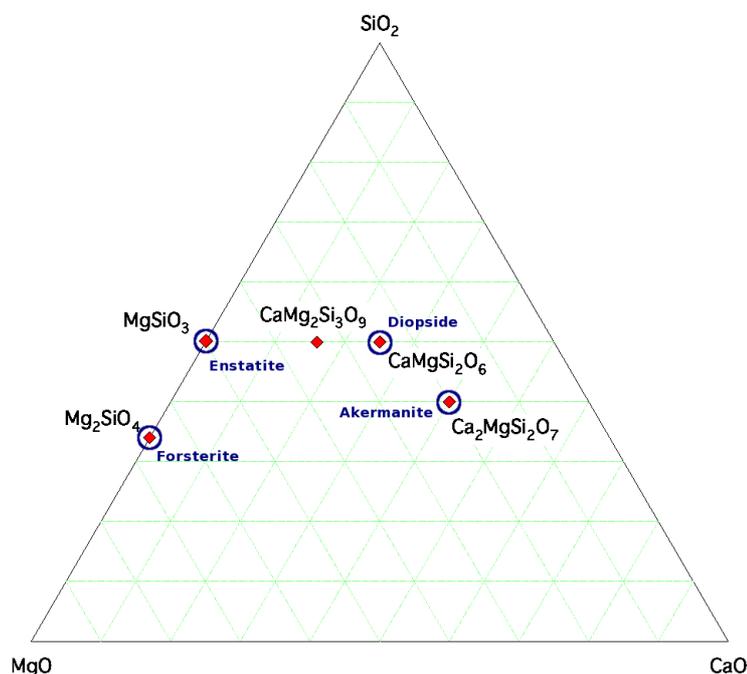


Figure 4.1. Ternaire regroupant les compositions des amorphes synthétisés par voie sol-gel - losanges rouges - ainsi que les espèces cristallines correspondantes - cercles bleus - lorsqu'elles existent. Seul l'amorphe de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ n'a aucune correspondance avec une phase cristalline.

Les amorphes synthétisés précédemment et étudiés par traitements thermiques dans le présent chapitre sont regroupés sur le ternaire de la figure 4.1.

Les compositions les plus pertinentes dans le cadre astrominéralogique sont Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$ et $Mg_2CaSi_3O_9$. Elles sont détectées dans le milieu interstellaire (Kemper et al., 2004; Min et al., 2005b, 2007; Demyk et al., 2004), autour de jeunes étoiles (Demyk et al., 1999) ou observées dans les objets naturels (comètes, météorites, IDPs). Une composition supplémentaire a également été étudiée dans un intérêt purement matériau : $Ca_2MgSi_2O_7$. Elle contient une grande quantité de calcium. Son étude permet d'approfondir l'influence du calcium sur la cristallisation

Mis à part $Mg_2CaSi_3O_9$, tous les amorphes possèdent une composition correspondant à une espèce cristalline stable à pression et température ambiante. Ils sont donc dans un état dit « hors-équilibre »

puisque'ils n'ont pas la structure du cristal. Pour qu'ils retrouvent leur état d'équilibre, il faudrait a priori qu'ils forment simplement l'espèce cristalline correspondante. Ces amorphes ont-ils vraiment un comportement aussi simple ?

4.1.2 Nature et objectif des traitements thermiques

Cinq traitements thermiques ont été réalisés sur les amorphes (tab. 4.1). Les méthodes et les appareils utilisés pour réaliser ces traitements sont détaillés dans le chapitre II.

Deux d'entre eux, GL et RGL, sont des recuits dits « dynamiques » avec une montée continue en température. Le premier a été réalisé avec le dispositif Guinier-Lennée de suivi in-situ par diffraction des rayons X (cf. chap. II). Malheureusement l'acquisition est faite sur film et ne permet pas une exploitation quantitative. En outre, l'échantillon n'est pas récupérable pour analyse post-mortem. Le second traitement, RGL, reprend donc les mêmes conditions mais est réalisé dans un four classique pour permettre une analyse qualitative et quantitative par diffraction des rayons X, microscopie ou spectroscopie infrarouge.

Les trois autres traitements sont des recuits isothermes. RIR1000 et RII1000, sont des traitements haute température à 1000°C. RIR1000, est un recuit long pendant 20 h mais avec une montée en température beaucoup plus rapide que précédemment. RII1000, est un recuit plus court, 2h, avec une montée en température quasi-instantanée. Enfin, le dernier traitement, RIBT, est un recuit isotherme entre 700 et 760°C pendant plusieurs jours (10-15 j).

Chacun de ses traitements ont des objectifs différents.

Traitements GL et RGL. Le but de ces traitements est de suivre la cristallisation des amorphes lorsqu'ils sont chauffés progressivement afin de déterminer quelles phases cristallines germent les premières. Le traitement RGL complète le suivi en Guinier-Lennée (GL) pour permettre une quantification des proportions des différentes phases à la fin du traitement. L'objectif de ce traitement est d'essayer d'étudier les premières étapes de la cristallisation (germination) et son évolution dans des disques jeunes subissant des événements thermiques progressifs, événements qui correspondent au mieux à l'histoire des disques.

Traitements RIR1000. Le recuit isotherme à 1000°C pendant 20 heures a pour objectif principal de vérifier si le comportement à la cristallisation de l'amorphe diffère par rapport au traitement précédent. La montée est plus rapide pour limiter l'effet d'une cristallisation en cours de chauffe. Ce traitement vise à étudier les cas où, dans les jeunes disques, les amorphes peuvent être portés rapidement à des températures élevées pendant des temps longs.

Traitements RII1000 Ils servent à déterminer quelles sont les toutes premières phases qui germent lorsque les amorphes sont brusquement portés à 1000°C. La montée en température est extrêmement rapide, 100-200°C/s, pour éliminer complètement les risques d'une cristallisation lors de la chauffe. Ces traitements servent à étudier la cristallisation des amorphes lorsqu'ils sont transportés très rapidement des régions froides vers des régions chaudes, ou lorsque que des ondes de choc les portent brusquement à haute température.

Traitements RIBT Ce sont des recuits isothermes basses températures entre 700-760°C pendant plusieurs jours (10-15 j) qui visent à étudier les toutes premières étapes de la cristallisation. Ils correspondent à des séjours prolongés dans des régions du disque relativement plus froides où les températures ne sont

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.1 Introduction

| Nom | Description |
|---------|--|
| GL | <ul style="list-style-type: none">- Tamb -> 700°C : 40°C/h- 700 -> 1000°C : 7°C/h- Refroidissement rapide- Suivi in-situ par diffraction des rayons X (cf. chap. II) |
| RGL | <ul style="list-style-type: none">- Tamb -> 700°C : 40°C/h- 700 -> 1000°C : 7°C/h- Refroidissement dans le four |
| RIR1000 | <ul style="list-style-type: none">- Tamb -> 1000°C : ~325°C/h- 1000°C : 20 h- Refroidissement dans le four |
| RII1000 | <ul style="list-style-type: none">- Tamb -> 1000°C : 100-200°C/s- 1000°C : 2h- Refroidissement : quasi instantané |
| RIBT | <ul style="list-style-type: none">- Tamb -> 700-780°C : ~245°C/h- 700-780°C : 10-15 j- Refroidissement dans le four- Températures et durées indiquées dans le tableau 4.2. |

Table 4.1. Description des cinq types traitements thermiques effectués sur les amorphes.

pas suffisantes pour provoquer la cristallisation totale des amorphes. Les températures et les durées choisies sont indiquées dans le tableau 4.2.

Un autre objectif des traitements RIBT est de déterminer si des phénomènes similaires à ceux observés dans les silicates vitreux ont aussi lieu dans les amorphes issus du sol-gel. Aussi le choix de l'intervalle de température et de la durée des recuits s'appuie-t-il en partie sur les observations faites lors de la cristallisation des silicates vitreux. Les silicates vitreux sont caractérisés par une température de transition vitreuse, au-dessous de laquelle les éléments au sein du verre sont peu mobiles et des phénomènes de découplage de diffusion ont lieu entre les cations. Ce découplage introduit une compétition entre phénomènes cinétiques et phénomènes thermodynamiques. Lors d'une cristallisation réalisée autour de cette température, il conduit à la formation de phases cristallines non prévues par la thermodynamique et dont les compositions peuvent être très éloignées de la matrice vitreuse d'où elles sont nées.

La synthèse sol-gel, en raison de l'absence de passage par un état fondu, n'autorise pas la transposition de la notion de température de transition vitreuse aux amorphes qu'elle produit. En conséquence, aucune prévision ne peut être faite a priori sur leur comportement à la cristallisation, d'autant plus que les mécanismes de diffusion risquent d'y être fortement altérés par leur fort rapport surface-volume. La littérature fournit néanmoins quelques études, bien que disparates, qui donnent certaines indications. Elles seront confrontées et discutées ultérieurement.

Malgré ces réserves, les verres et les matériaux synthétisés ont pour propriété commune d'être des amorphes. Aussi, malgré des différences chimiques et structurales fondamentales, il est raisonnable, en première approximation, d'émettre l'hypothèse que des phénomènes cinétiques et thermodynamiques assez similaires gouvernent leur comportement. Pour la vérifier, les amorphes synthétisés de composition CaMgSi₂O₆ ont été recuits à une température proche de la température de transition vitreuse du verre correspondant, environ 730°C (série de traitements RIBT).

4.1.3 Traitements des échantillons et caractérisation

Tous les amorphes n'ont pu faire l'objet des traitements thermiques du tableau 4.1 pour deux raisons.

La première concerne l'amorphe de composition Mg₂SiO₄. Ce matériau est dès le départ partiellement cristallisé (fig. 3.5). L'étude par Guinier-Lenné (GL) a révélé que la forstérite demeurait la seule phase cristalline formée, il est donc apparu inutile de poursuivre les traitements thermiques de haute température. Néanmoins, un recuit autour de 700°C pendant 15 jours a été réalisé pour vérifier son comportement dans l'intervalle de température où les effets cinétiques sont prépondérants sur la cristallisation.

La seconde raison est relative à l'amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇. Cette composition ne présente pas d'intérêt astrominéralogique. En revanche, d'un point de vue matériau, sa forte teneur en calcium permet d'approfondir l'étude des comportements différents des alcalino-terreux, magnésium et calcium, lors de la cristallisation des amorphes. Aussi les traitements les plus pertinents sont-ils les recuits basses températures de la série RIBT. Certains traitements n'ont donc pas été effectués, notamment le suivi lors d'une chauffe lente entre 700 et 1000°C à 7°C/h.

Le récapitulatif des traitements thermiques effectués sur les échantillons et le détail des températures et des durées des recuits RIBT sont indiqués dans le tableau 4.2. Sauf pour GL, après chaque traitement thermique, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X et/ou microscopie électronique en transmission.

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

| Amorphe | GL | RGL | RIR1000 | RII1000 | RIBT |
|--|----|-----|---------|---------|-----------------------------|
| Mg ₂ SiO ₄ | * | - | - | - | 700°C (15 j) - 760°C (12 j) |
| MgSiO ₃ | * | * | * | * | 700°C (15 j) |
| Mg ₂ CaSi ₃ O ₉ | * | * | * | * | 760°C (12 j) |
| CaMgSi ₂ O ₆ | * | * | * | * | 700°C (15 j) - 740°C (10 j) |
| Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | - | * | * | - | 740°C (10 j) |

Table 4.2. Table récapitulative des traitements thermiques (tab. 4.1) réalisés sur les différents amorphes. Le symbole * indique que le traitement a été effectué ; Le symbole - indique l'absence du traitement.

| Phase cristalline | Formule | Famille | Groupe Spatial | a | b | c | α | β | γ |
|-------------------|--|---------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|----------|---------|----------|
| Cristobalite | SiO ₂ | Tectosilicate | P 4 ₁ 2 ₁ 2 | 4,9787 | 4,9787 | 6,9502 | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| Forstérite | Mg ₂ SiO ₄ | Olivine | P bnm | 4,753 | 10,19 | 5,978 | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| Orthoenstatite | MgSiO ₃ | Orthopyroxène | P bca | 18,21 | 8,812 | 5,178 | 90,00 | 90 | 90 |
| Clinoenstatite | MgSiO ₃ | Clinopyroxène | C 2/c | 9,201 | 8,621 | 4,908 | 90,00 | 101,5 | 90 |
| Diopside | MgCaSi ₂ O ₆ | Clinopyroxène | C 2/c | 9,5848 | 8,6365 | 5,1355 | 90,00 | 103,98 | 90,00 |
| Akermanite | Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ | Melilite | P 4 ₋ 2 ₁ m | 7,835 | 7,835 | 5,01 | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| Merwinite | Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ | Nésosilicate | P 2 ₁ /a | 13,354 | 5,293 | 9,328 | 90,00 | 91,9 | 90,00 |
| Larnite | Ca ₂ SiO ₄ | Olivine | P 2 ₁ /n | 5,48 | 6,76 | 9,28 | 90,00 | 94,51 | 90,00 |
| Wollastonite | CaSiO ₃ | Pyroxénoïde | P 1 ₋ | 7,94 | 7,32 | 7,07 | 90,3 | 95,37 | 103,43 |
| Monticellite | CaMgSiO ₄ | Olivine | P bnm | 4,822 | 11,108 | 6,382 | 90,00 | 90,00 | 90,00 |

Table 4.3. Formules chimiques, familles et paramètres cristallographiques des phases cristallines identifiées lors de la cristallisation des silicates amorphes.

4.1.4 Espèces cristallines observées

Au cours de l'étude de la cristallisation des silicates amorphes issus du sol-gel, un nombre important de phases cristallines a été observé. Afin de faciliter la lecture, elles sont répertoriées dans le tableau 4.3 avec leurs noms, formules chimiques, familles, groupes spatiaux et paramètres de maille.

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

Les deux premiers amorphes étudiés sont MgSiO₃ et Mg₂SiO₄ qui correspondent aux compositions magnésiennes du ternaire MgO-CaO-SiO₂ (fig. 4.1). L'étude de l'amorphe de composition Mg₂SiO₄ dans la chapitre III a révélé qu'il était partiellement cristallisé en forstérite, phase cristalline de composition correspondante. L'étude de sa cristallisation a été néanmoins partiellement menée sur le dispositif de suivi in-situ par diffraction des rayons X Guinier-Lenné et par recuits isothermes.

4.2.1 Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température

Lors des recuits type RGL (tab. 4.1), le comportement de l'amorphe de composition MgSiO₃ n'est pas celui qui peut être attendu par des considérations d'équilibre thermodynamique. La diffraction des

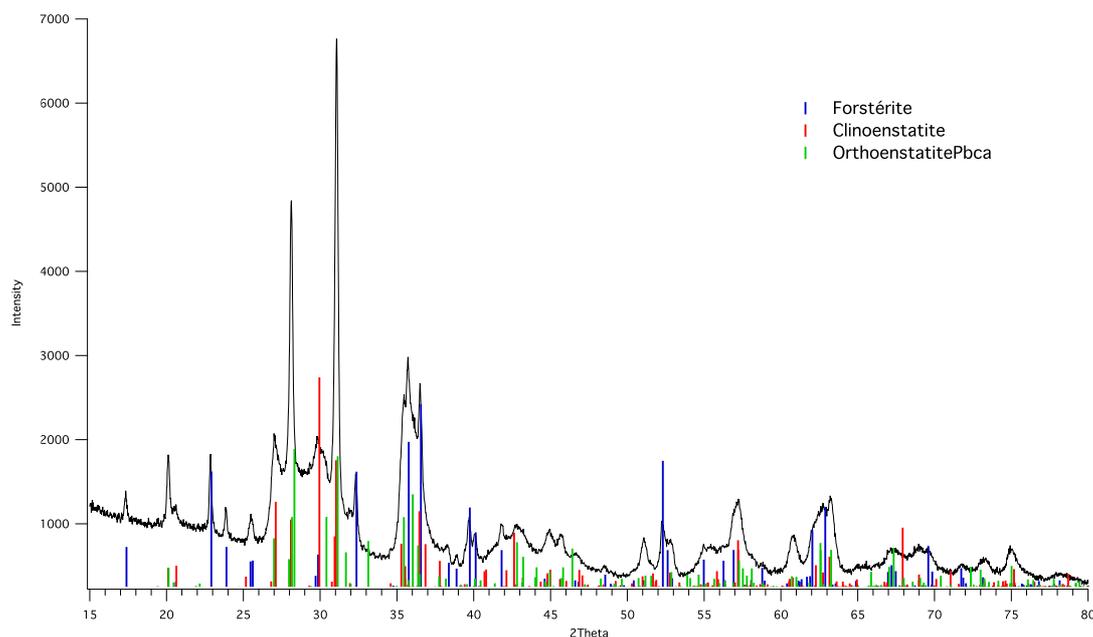


Figure 4.2. *Différentogramme sur poudre obtenu sur l'amorphe MgSiO₃ après un recuit de type RGL. Les phases présentes sont la forstérite et deux polymorphes de l'enstatite, la clinoenstatite et l'orthoénstatite.*

rayons X a révélé la présence de forstérite, de clinoenstatite et d'orthoénstatite (fig. 4.2). Les proportions relatives des phases cristallines, obtenues par la méthode semi-quantitative RIR, sont indiquées dans le tableau 4.4. Les pyroxènes sont majoritaires mais une part non négligeable des phases cristallines, 25%, est constituée de forstérite.

La forstérite est une phase cristalline qui contient deux fois plus de magnésium que l'amorphe de départ. Car aucune phase cristalline siliceuse n'est détectée, sa germination implique donc qu'il demeure des domaines amorphes très enrichis en SiO₂ au sein du matériau. La clino- et l'ortho-enstatite sont deux polymorphes de l'enstatite, phase cristalline dont la composition correspond à celle de l'amorphe de départ.

Une première explication à ce comportement serait la présence de fortes hétérogénéités chimiques au sein de l'amorphe. Il y existeraient des régions enrichies en magnésium et d'autres très appauvries. Les analyses par ICPMS effectuées sur l'amorphe ont démontré que le rapport Mg/Si est de 0,95, très proche de la composition théorique. En revanche, les analyses EDX ont révélé qu'à l'échelle de la centaine de nanomètres des enrichissements et des appauvrissements locaux existaient. Un raisonnement hâtif conclurait donc à une corrélation entre ces hétérogénéités et la cristallisation de phase enrichies en magnésium. Or certains verres de composition MgSiO₃ cristallisent les mêmes phases lors de recuits à basses températures. Les verres sont chimiquement très homogènes en raison de leur synthèse depuis l'état liquide. Même si leurs contributions ne peuvent être totalement exclues, l'explication de la cristallisation des phases riches en magnésium par l'existence d'hétérogénéités chimiques dans l'amorphe produit par sol-gel n'est pas satisfaisante. Un autre mécanisme doit en être à l'origine.

Le diffractogramme de la figure 4.2 n'indique pas si toutes ces phases apparaissent successivement ou simultanément. Pour cette raison, un suivi in-situ par diffraction des rayons X a été effectué sur un

dispositif Guinier-Lenné (GL) entre 700 et 1000°C avec une vitesse de 7°C/h. Il indique que la cristallisation de l'amorphe est séquentielle (fig. 4.3). Au départ aucun pic de diffraction trahissant la présence d'espèces cristallines n'est visible. Jusqu'aux environs de 700°C, aucune transformation n'est enregistrée. Le premier événement a lieu à environ 720°C avec l'apparition des pics majeurs de la forstérite. Tandis que leurs intensités augmentent, la clinoenstatite cristallise très timidement à 790°C, suivie de très près par une explosion d'orthoénstatite à 810°C. Enfin, à 995°C, un dernier pic large émerge doucement, le domaine qu'il couvre correspond à celui du pic majeur de la cristobalite. Son apparition est cohérente avec les domaines amorphes appauvris en magnésium apparus suite à la germination de la forstérite. A haute température ces derniers ont pu cristalliser pour former la cristobalite. La raison pour laquelle cette phase est visible uniquement sur la seconde expérience est peut-être à relier avec la méthode d'acquisition du dispositif Guinier-Lenné. En effet, elle est réalisée sur un film photographique se déplaçant à une vitesse de 2mm/h. Cette exposition est plus longue que dans le cas d'une acquisition sur photodétecteur. En outre, l'intensité du pic liée à la cristobalite est relativement faible. Elle peut donc être présente après un recuit RGL mais dans une trop faible quantité pour être correctement détectée.

Concernant l'amorphe de composition Mg₂SiO₄, seul le suivi in-situ par le dispositif Guinier-Lenné a été réalisé. Le diffractogramme a néanmoins confirmé que les deux seules phases qui continuaient à se former lors de la montée en température sont celles observées dans l'amorphe de départ (cf. chap. III), c'est-à-dire la forstérite (majoritairement) et le périclase MgO. Si la seconde implique uniquement du magnésium et est relative à la méthode de synthèse, la composition de la première correspond à celle de l'amorphe de départ. Il est alors raisonnable de considérer qu'aucune autre phase cristalline se formera quelque soit le traitement thermique effectué. La suite de cette section se focalisera donc uniquement sur l'amorphe de composition MgSiO₃.

4.2.2 Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C

Étude par diffraction des rayons X

L'amorphe de composition MgSiO₃ recuit pendant vingt heures à 1000°C avec une chauffe en trois heures ou recuit pendant deux heures à la même température mais avec une vitesse de chauffe de 200°C/s cristallise les mêmes phases que précédemment : la forstérite et les deux polymorphes de l'enstatite, la clinoenstatite et l'orthoénstatite. Les diffractogrammes de la figure 4.4 sont quasiment identiques. Dans l'incertitude de ±5%, les analyses semi-quantitatives RIR confirment cette similitude (tab. 4.4) avec, toutefois, une légère prépondérance de pyroxènes dans le traitement RII1000. Ils sont également assez similaires au diffractogramme du recuit type RGL (fig. 4.2). Les abondances relatives des différentes phases cristallines sont du même ordre pour chacun des trois traitements thermiques. Toujours à la différence du traitement GL (fig. 4.3), la cristobalite est chaque fois absente.

Ces similitudes ont une conséquence importante. Quelle que soit la vitesse et la durée auxquelles ces traitements à 1000°C sont effectués, le comportement à la cristallisation de l'amorphe reste assez constant.

Étude par microscopie électronique à transmission de la composition MgSiO₃

Les microstructures des phases obtenues dans l'amorphe de composition MgSiO₃ recuit pendant vingt heures à 1000°C avec une chauffe en trois heures sont présentées sur la figure 4.5. Tout comme l'ont déjà indiqué les diffractogrammes précédents, l'enstatite et la forstérite sont observées (fig. 4.5a, b

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

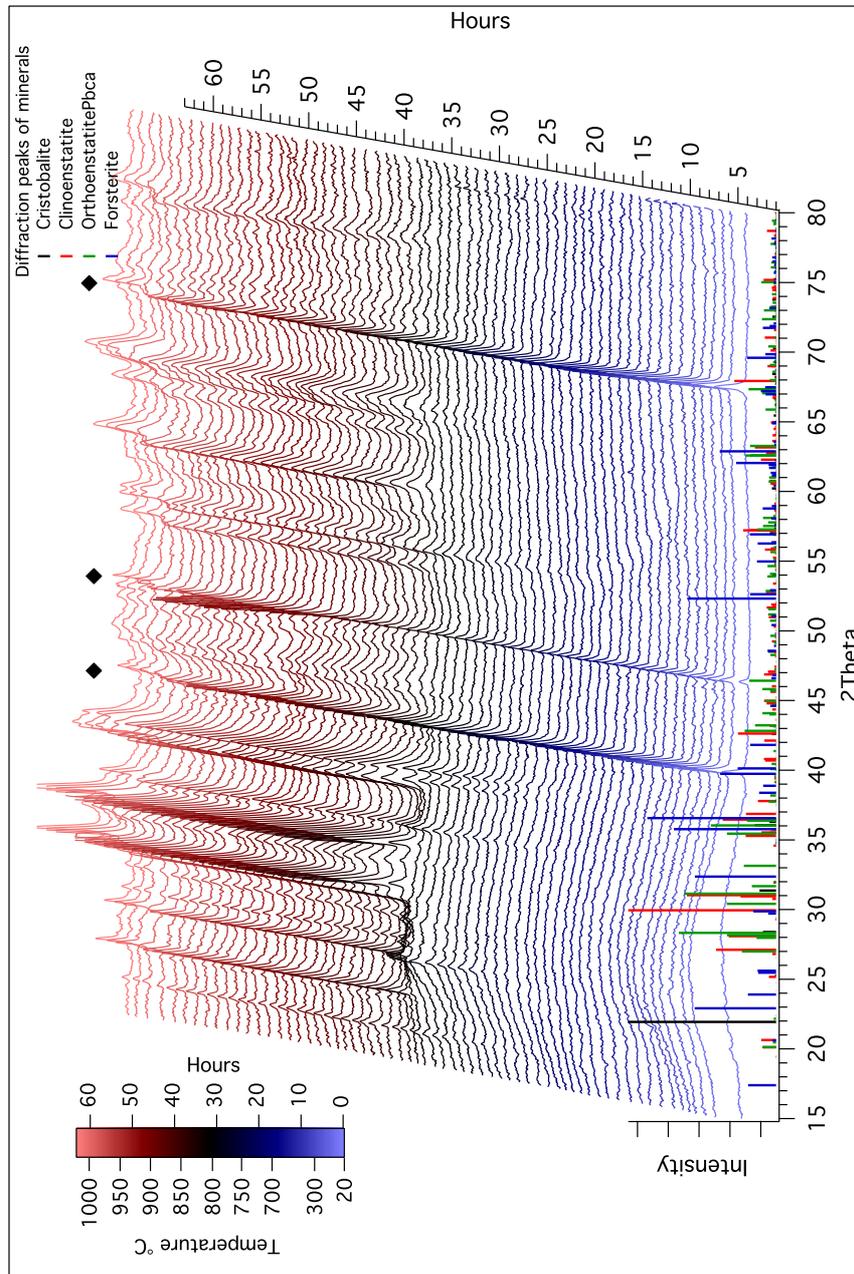


Figure 4.3. Évolution en fonction du temps et de la température du diffractogramme de l'amorphe de composition $MgSiO_3$ lors d'une montée entre $25^\circ C$ et $1000^\circ C$. La vitesse de chauffe est de $7^\circ C/h$ entre $700^\circ C$ et $1000^\circ C$. Les losanges noirs indiquent les pics liés au porte-échantillon. Les décalages dus à la température ne sont pas corrigés. Les pics de diffraction des phases minérales sont indiqués en abscisse. A la 20^{ème} heure ($720^\circ C$) apparaît la forstérite, puis à la 30^{ème} ($790^\circ C$) la clinoenstatite suivie de très près par l'orthoénstatite (33^{ème} heure - $810^\circ C$). La cristobalite se forme timidement à la 61^{ème} heure ($995^\circ C$).

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

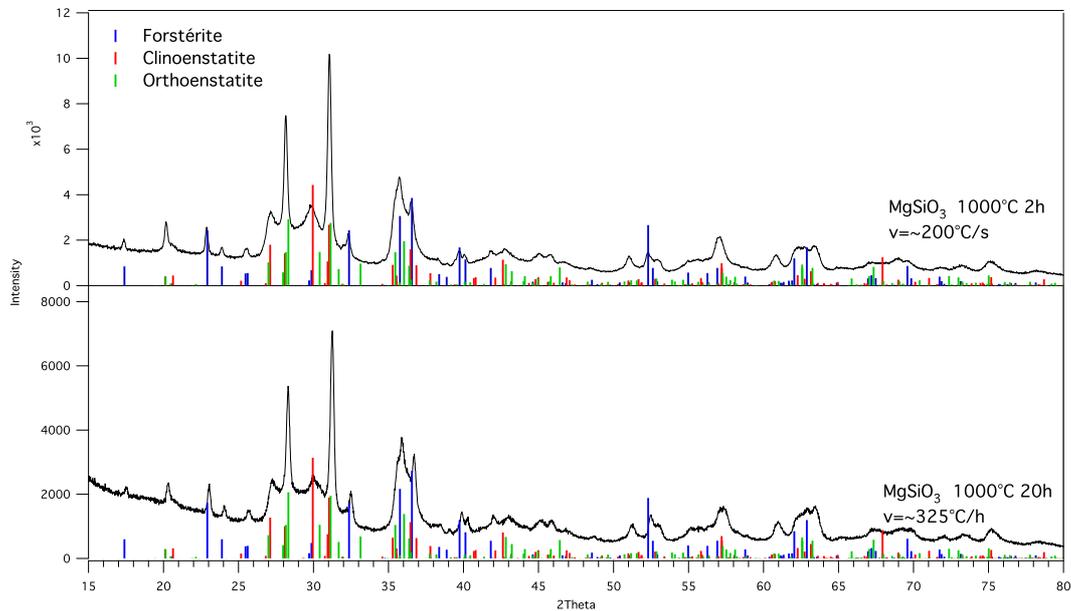


Figure 4.4. Comparaison des diffractogrammes sur poudre de l'amorphe $MgSiO_3$ après recuit à $1000^\circ C$ pendant 2h avec une montée d'environ $200^\circ C/s$ (RII1000) et pendant 20h avec une montée d'environ $325^\circ C/h$ (RIR1000). Dans les deux cas, les phases cristallines identifiées sont la forstérite et les deux polymorphes de l'enstatite, la clinoenstatite et l'orthoénstatite. Les diffractogrammes sont très similaires indiquant des proportions relatives du même ordre (tab. 4.4). Le recuit RII1000 fournit un peu plus de clinoenstatite et un peu moins de forstérite.

| Phases cristallines | RGL | RIR1000 | RII1000 | RIBT | |
|---------------------|-----|---------|---------|---------------|---------------|
| | | | | 760°C 12j. | 700°C 15j. |
| Forstérite | 25% | 25% | 18% | 19% | 100% |
| Orthoenstatite | 48% | 58% | 63% | 35% | 0% |
| Clinoensatite | 27% | 17% | 19% | 46% | 0% |

Table 4.4. Comparaison des proportions relatives des phases cristallines observées dans l'amorphe de composition $MgSiO_3$ après les différents traitements thermiques du tableau 4.2. Les proportions ont été déterminées par analyse semi-quantitative RIR des diffractogrammes. L'incertitude est de l'ordre de $\pm 5\%$.

et c). Ces deux phases cristallines présentent des microstructures différentes. Les cristaux de forstérite sont petits, 50 à 100 nm de diamètre, et présentent une porosité intragranulaire (fig. 4.5a et b). Cette porosité est très fine avec des tailles de pores de quelques nanomètres. À l'inverse, l'enstatite se présente sous forme de plus gros cristaux de plusieurs centaines de nanomètres dépourvus de porosité ou en contenant très peu.

Contrairement au diffractogramme de la figure 4.4, du SiO₂ cristallin est observé (fig. 4.5c et d). Les cristaux ne sont pas poreux et possèdent des tailles de plus de 100 nm. La présence de ces cristaux confirme bien les résultats des suivis in-situ par diffraction des rayons X sur le dispositif Guinier-Lennée (fig. 4.3) indiquant la formation de SiO₂ cristallin, en l'occurrence de la cristobalite, à des températures à l'approche de 1000°C. Sa non-détection par diffraction des rayons X, figure 4.4, peut être due à une faible concentration.

La différence des taux de porosité entre ces trois phases est à relier avec leurs températures d'apparition obtenues par suivi in-situ (fig. 4.3). La forstérite est la première à se former dès 720°C tandis que l'enstatite apparaît à l'approche des 800°C et la cristobalite vers les 1000°C. Pour la forstérite, à des températures aussi basses la porosité est difficilement évacuée. En revanche, pour les deux autres phases, les températures plus élevées permettent une meilleure diffusion et donc une densification plus importante.

4.2.3 Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700 et 760°C

Étude par diffraction des rayons X

Le suivi in-situ sur le dispositif Guinier-Lennée de la cristallisation de l'amorphe MgSiO₃ a révélé que cette cristallisation se déroulait de manière séquencée en température. Les recuits isothermes basse température à 700°C et 760°C pendant respectivement 15 et 12 jours indiquent que la cristallisation de ce même amorphe est également séquencée dans le temps.

Une comparaison des diffractogrammes de l'amorphe MgSiO₃ obtenus après ces deux recuits et de l'amorphe Mg₂SiO₄ recuit à 700°C pendant 15 jours est illustrée sur la figure 4.6. Comme attendu, l'amorphe de composition Mg₂SiO₄ ne forme que de la forstérite et du MgO. En revanche, l'amorphe de composition MgSiO₃ exhibe un comportement singulier.

À 700°C, la forstérite semble être l'unique phase cristalline formée, bien qu'un pic de diffraction autour de 29,90° en 2θ soit proche du majeur de la clinoenstatite. À 760°C, forstérite, clinoenstatite et orthoenstatite sont toutes trois présentes. Les proportions relatives des phases sont indiquées dans le tableau 4.4. Les pyroxènes sont nettement majoritaires dans le second recuit. Rapportée aux températures de formation obtenues lors du suivi in-situ précédent, la température du premier recuit se situe sous celle de formation de la forstérite tandis que celle du second est sous celles des polymorphes de l'enstatite.

Ces deux constats mettent clairement en évidence l'existence d'un processus cinétique de cristallisation. Sous 700°C, la forstérite ne devrait pas apparaître, du moins pas avec une telle intensité. Sa germination a donc été rendue possible grâce au maintien du recuit sur plusieurs jours. Cet influence du temps indique sans aucun doute que la cristallisation est dépendante de mécanismes cinétiques thermiquement activés.

Le recuit à 760°C confirme cette interprétation. En effet, à cette température la forstérite se forme. Le ou les processus cinétiques liés à la germination de la forstérite sont donc favorisés. En revanche, cette température n'est à priori pas suffisante, d'après la figure 4.3, pour former les deux polymorphes

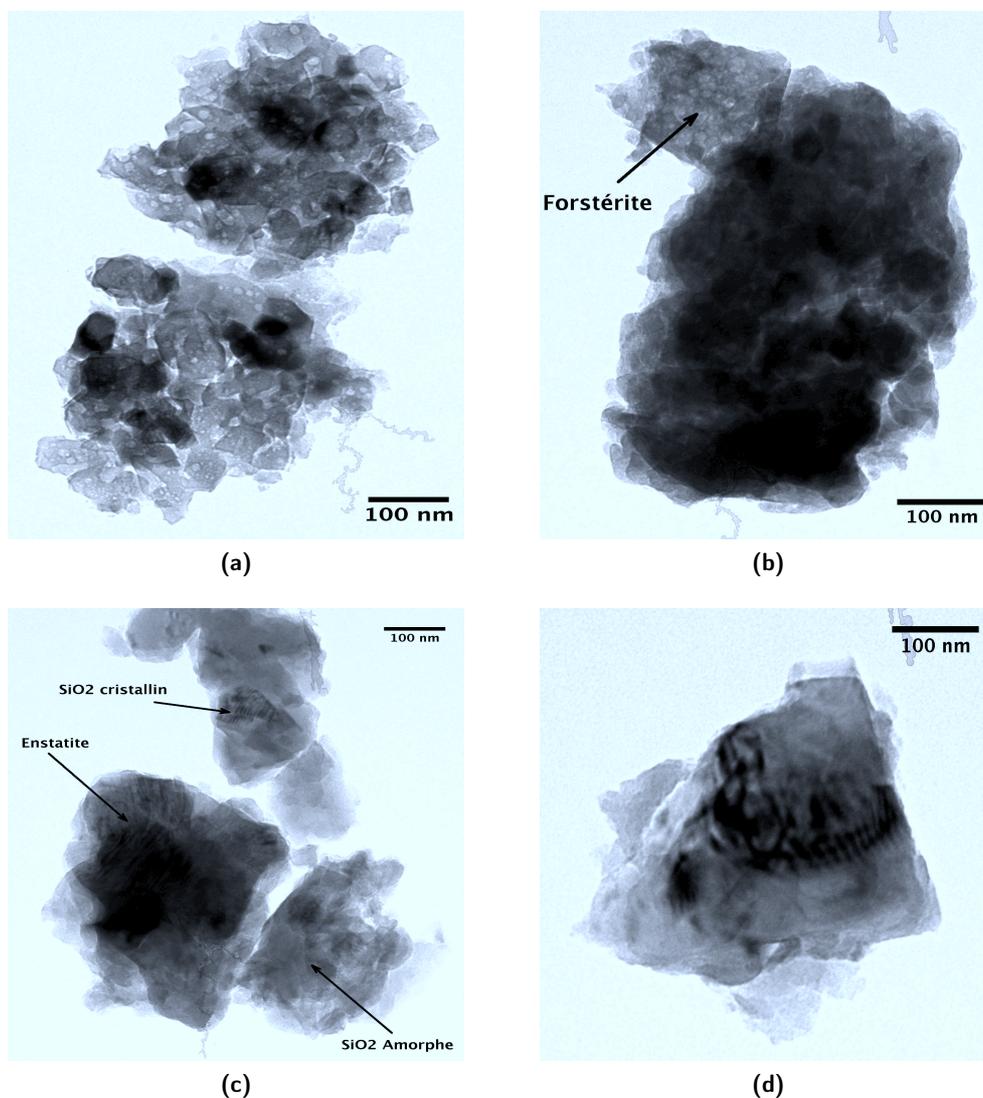


Figure 4.5. Cristaux et amorphes observés en MET dans l'amorphe MgSiO₃ après recuit isotherme à 1000°C pendant 20 heures (RIR1000). (a) Agrégat de cristaux de forstérite poreux d'une taille d'environ 50 nm. (b) Cristal peu poreux d'enstatite accolé à un cristal poreux de forstérite. (c) Cristal non poreux d'enstatite de plusieurs centaines de nanomètres entouré de SiO₂ cristallin et amorphe. (d) Cristal non poreux de SiO₂ de 400-500nm.

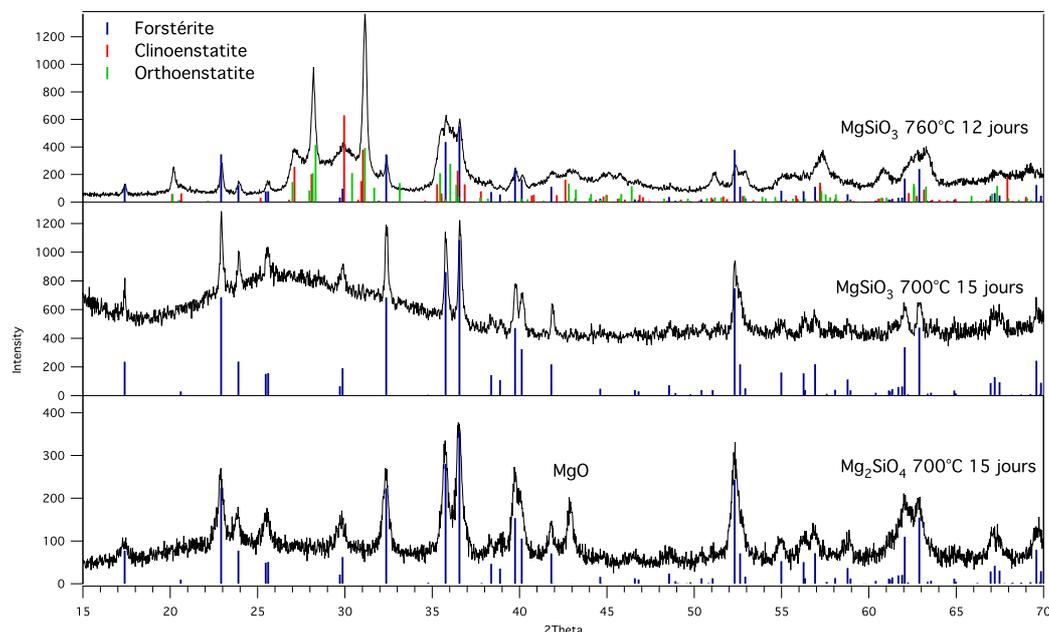


Figure 4.6. Comparaison des diffractogrammes sur poudre des amorphes Mg_2SiO_4 recuit à $700^\circ C$ et $MgSiO_3$ à $700^\circ C$ et à $760^\circ C$. L'amorphe de composition Mg_2SiO_4 cristallise uniquement de la forstérite et du MgO. En revanche, à $700^\circ C$, l'amorphe de composition $MgSiO_3$ forme uniquement de la forstérite. A $760^\circ C$, la forstérite est toujours présente mais n'est pas la phase cristalline dominante. En proportions presque égales, la clino- et l'ortho-enstatite sont majoritaires (tab. 4.4).

de l'enstatite. Grâce au maintien du recuit sur plusieurs jours, elles peuvent néanmoins apparaître, cela indique que leur cristallisation est aussi liée à des phénomènes cinétiques.

La seconde conséquence est que cette cinétique implique que la cristallisation soit séquentielle dans le temps. A $700^\circ C$, s'il faut déjà un certain temps pour que la forstérite puisse se former, il en faut davantage pour que les phénomènes cinétiques responsables de la cristallisation des polymorphes de l'enstatite puissent être efficaces. En revanche, à $760^\circ C$, l'augmentation de la température active ces processus et l'enstatite peut germer.

Étude par microscopie électronique à transmission

L'observation par microscopie électronique à transmission des deux amorphes après recuits à $700^\circ C$ fournit des informations sur la morphologie des phases cristallines germées. Tout comme l'avait déjà indiqué la diffraction des rayons X, seule la forstérite, la phase la plus riche en magnésium a été détectée dans l'amorphe de composition $MgSiO_3$ après recuit à $700^\circ C$ (fig. 4.7). Les interfaces entre les différents cristaux sont très mal définies, et donnent l'impression d'une même entité ayant des domaines cristallins orientés différemment sans limite franche entre eux (fig. 4.7a et c). La taille de ces entités est de l'ordre de 100 nm. Le cliché de diffraction de la forstérite, figure 4.7b, présente plusieurs séries de tâches de diffraction qui indiquent la présence de domaines légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Ces cristaux de forstérite sont aussi souvent mêlés ou à proximité de larges domaines amorphes présentant une très forte porosité (fig. 4.7d).

Par rapport aux microstructures obtenus après recuits à $1000^\circ C$ pendant 20 heures (fig. 4.5), les cris-

taux de forstérite ont des tailles comparables. En revanche, à 1000°C, les cristaux sont mieux organisés et les pores sont beaucoup mieux définis dans les cristaux formés. Les températures élevées permettent aux cristaux d'accéder, grâce à la diffusion, à des formes plus régulières et d'évacuer la porosité qu'ils peuvent hériter de l'amorphe de départ.

L'« amorphe » de composition Mg₂SiO₄ recuit à 700°C, dont il faut rappeler la cristallisation partielle en forstérite, cristallise uniquement de la forstérite (fig. 4.8). La microstructure obtenue est celle d'un mélange de cristaux de forstérite d'environ 20-50 nm, et rarement de plus de 200 nm, enchevêtrés dans de l'amorphe de même composition. En revanche, malgré les indications des diffractogrammes de rayons X, aucun périclase, MgO, n'a été observé. Cette absence peut être mise sur le compte d'un biais d'échantillonnage ou sur l'entremêlement des cristaux avec l'amorphe résiduel. Les gros cristaux de forstérite peuvent être issus de la croissance des cristaux présents initialement dans le matériau avant recuit.

4.2.4 Récapitulatif

Un récapitulatif des séquences de cristallisation discutées précédemment est illustré par les ternaires de la figure 4.9. Pour tous les traitements thermiques réalisés, les résultats permettent de proposer un schéma de cristallisation.

Tout d'abord, l'amorphe de composition Mg₂SiO₄, déjà partiellement cristallin avant recuit, cristallise essentiellement de la forstérite quel que soit le traitement thermique effectué. Après un recuit à 700°C, l'observation en microscopie a révélé une forte germination de petits grains d'une taille moyenne de l'ordre de 20-50nm.

A l'inverse, l'amorphe de composition MgSiO₃ exhibe une cristallisation séquentielle démarrant par la forstérite, la phase la plus riche en magnésium, puis par les deux polymorphes de l'enstatite, la clino- et l'ortho-enstatite, et enfin par la cristobalite. Cette séquence se manifeste aussi bien en montée en température que sous recuits isothermes.

La température du recuit isotherme influe sur le temps nécessaire à l'apparition de chacune de ces phases cristallines. Plus elle est basse, plus le temps nécessaire à la formation des phases les moins riches en alcalino-terreux est long. A 700°C, une température inférieure à celle permettant sa cristallisation spontanée, la forstérite se forme au bout de plusieurs jours sans qu'un des deux polymorphes de l'enstatite n'apparaisse. A 760°C, une température cette fois inférieure à celle permettant la cristallisation spontanée de l'enstatite, ces deux polymorphes se forment conjointement à la forstérite après plusieurs jours de recuits.

Ce comportement montre que la cristallisation de ces amorphes est, tout comme dans les verres, gouvernée par des processus cinétiques faisant intervenir la diffusion du magnésium et la capacité de l'amorphe à se réorganiser rapidement sous une forme cristalline. L'évolution de la microstructures de la forstérite entre les recuits isothermes à 700 et 1000°C montre bien que les cristaux se réorganisent progressivement pour accéder à des morphologies plus régulières tout en évacuant la porosité. Enfin, la formation privilégiée de la forstérite indique clairement que la diffusion du magnésium est le processus qui gouverne la cristallisation.

Les trois traitements thermiques, RGL, RIR1000 et RII1000, effectués sur l'amorphe de composition MgSiO₃ ont abouti à des résultats très similaires tant au niveau de la nature des phases cristallines qu'à celui de leurs abondances relatives (en tenant compte de l'incertitude). Le comportement à la cristallisation de l'amorphe est donc peu sensible à la vitesse et à la durée des traitements à 1000°C.

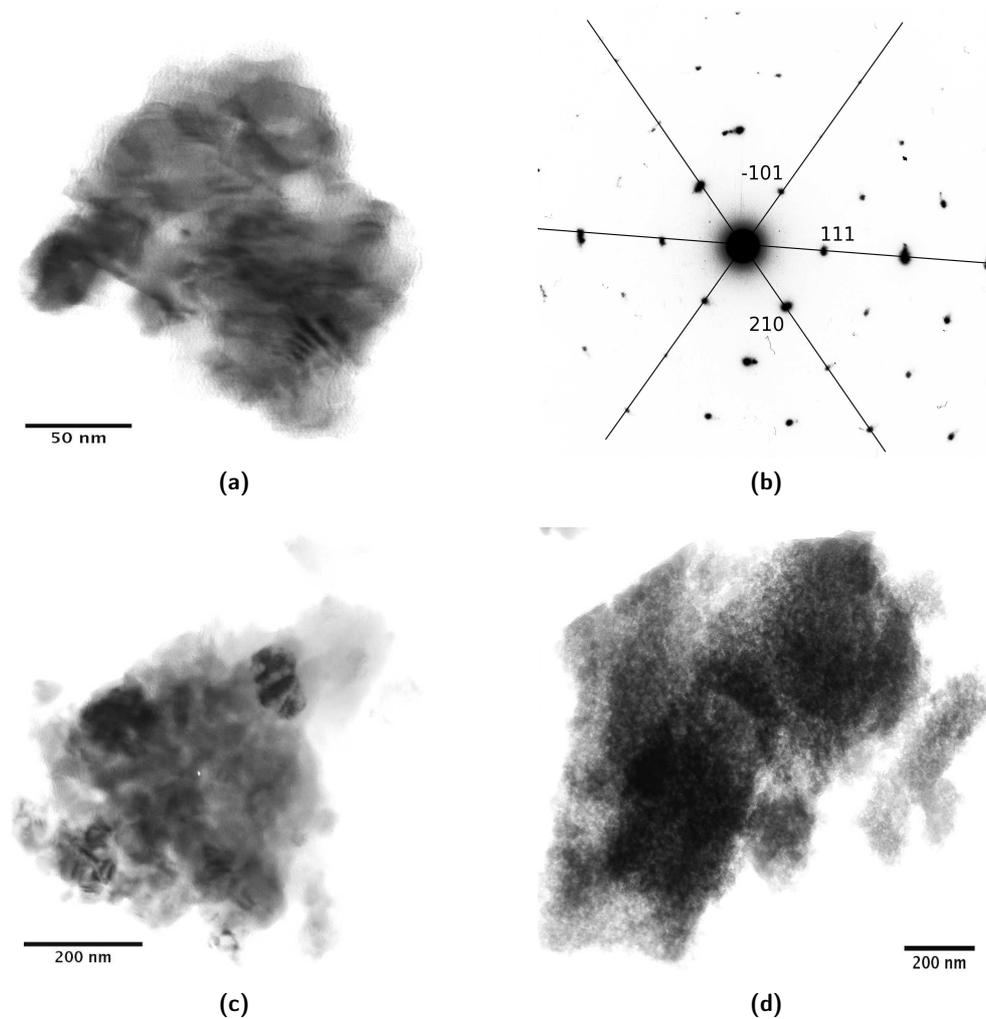


Figure 4.7. Cristaux et amorphes observés en MET dans l'amorphe MgSiO₃ après recuit isotherme à 700°C pendant 15 jours. (a) Monocristal de forstérite présentant une petite région désorientée comme l'indique en (b) le cliché de diffraction qui s'indexe en forstérite avec un axe de zone $[\bar{1}2\bar{1}]$. (c) Cristaux de forstérite accolés suivant des orientations différentes. La taille de grain est d'environ 50nm. (d) Amorphe poreux de composition MgSiO₃ présentant une structure très aérée, sous forme de « mousse ».

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

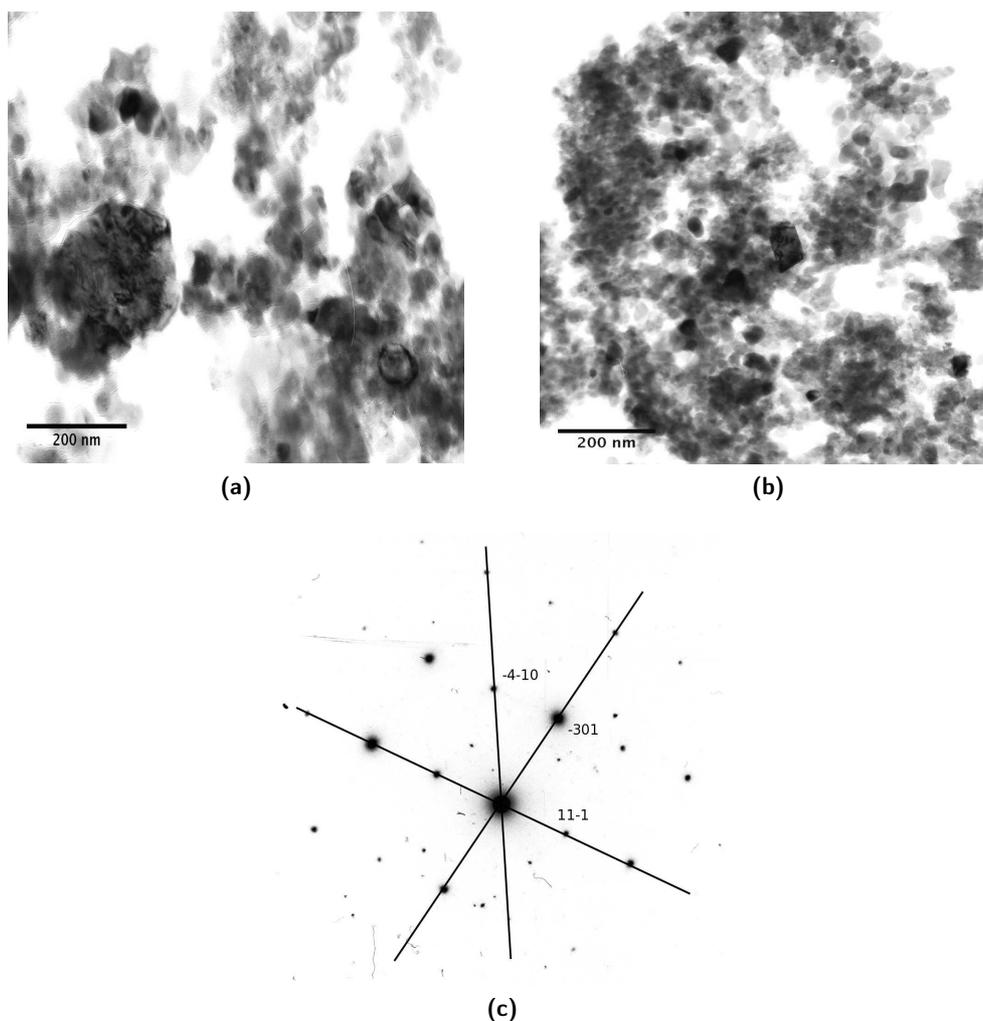


Figure 4.8. Cristaux et amorphes observés en MET dans l'amorphe Mg_2SiO_4 après recuit isotherme à $700^\circ C$ pendant 15 jours. (a) et (b) Agglomérats de cristaux de forstérite et d'amorphe. (c) Cliché de diffraction du gros cristal de forstérite de la photo (a), indexation : forstérite en axe de zone $[\bar{1}43]$.

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.2 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens

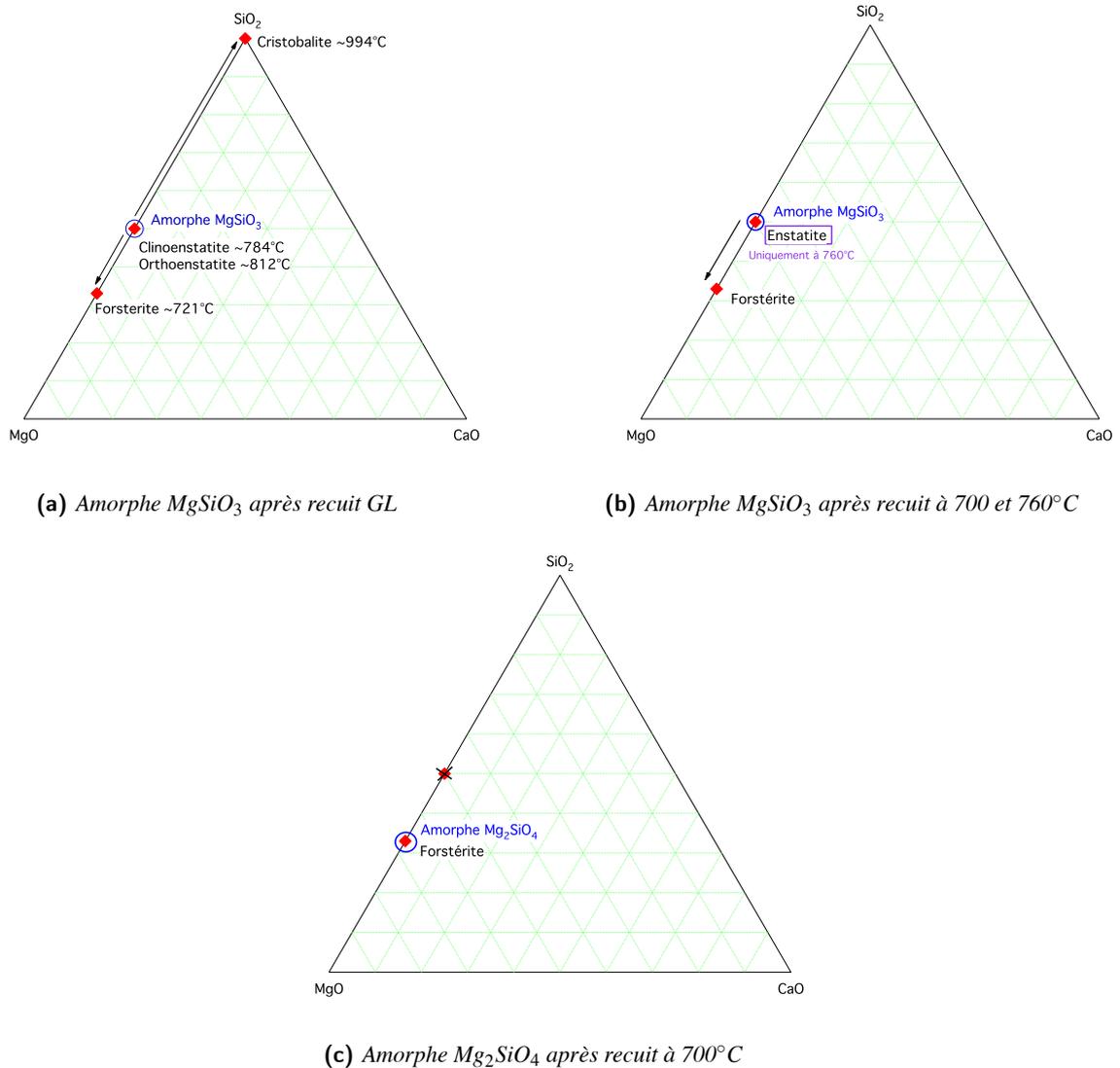


Figure 4.9. Ternaires récapitulatifs des séquences de cristallisation des amorphes de composition $MgSiO_3$ après recuit GL (a) et après recuit RIBT à 700 et 760°C (b), d'une part, et Mg_2SiO_4 après recuit RIBT à 700°C (c), d'autre part. Quelque soit le traitement thermique effectué, la phase la plus riche en magnésium, la forstérite, apparaît systématiquement pour l'amorphe de composition $MgSiO_3$. A 700°C, seule la forstérite se forme pour l'amorphe de composition Mg_2SiO_4 .

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

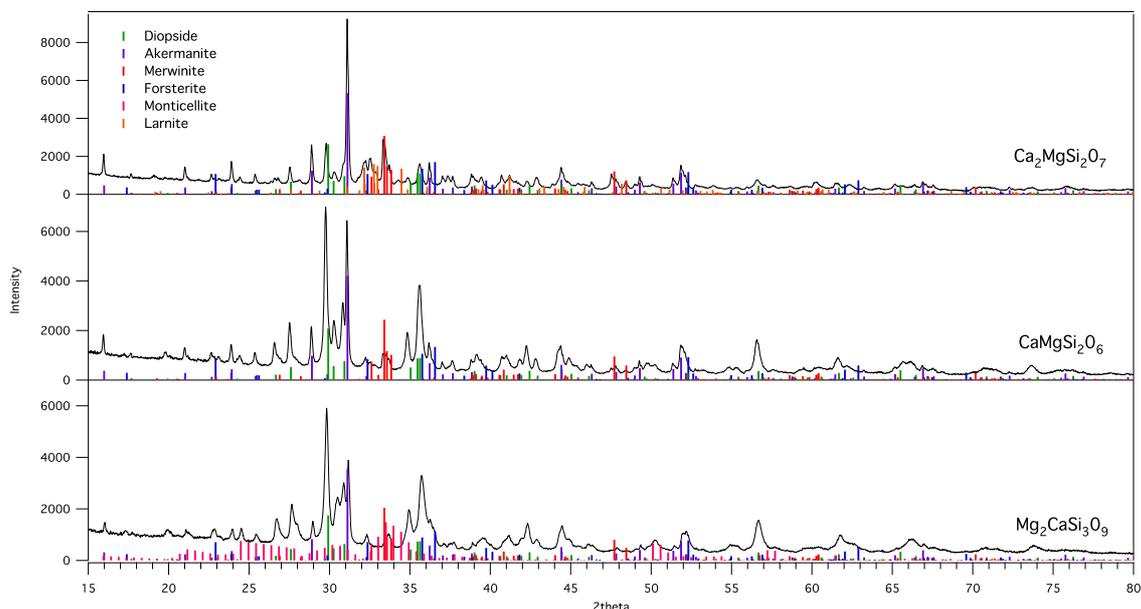


Figure 4.10. *Diffraction patterns of amorphous silicates of composition $Mg_2CaSi_3O_9$, $CaMgSi_2O_6$ and $Ca_2MgSi_2O_7$ after a RGL type anneal. Forsterite, merwinite, akermanite and merwinite are present in the three compositions. Larnite is present in $Ca_2MgSi_2O_7$ and wollastonite in $Mg_2CaSi_3O_9$. The relative proportions of these different crystalline phases are indicated in table 4.5. The polymorphs of enstatite are completely absent.*

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

4.3.1 Minéralogie des phases cristallisées lors des montées lentes en température

Les amorphes de composition $Mg_2CaSi_3O_9$, $CaMgSi_2O_6$ et $Ca_2MgSi_2O_7$ ont tous trois été étudiés par diffraction des rayons X après une montée lente en température à 7°C/h entre 700 et 1000°C (recuit RGL). La figure 4.10 compare les diffractogrammes acquis sur chaque matériau.

Les phases cristallines sont nombreuses : merwinite, akermanite, diopside, forstérite, larnite et monticellite. Les quatre premières apparaissent dans les trois matériaux. Dans les incertitudes (5%) leurs proportions sont relativement similaires, 7-6%, 23-30 %, 55-58%, 4-6 % respectivement, pour les compositions $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_6$ (tab. 4.5). La monticellite, 11%, n'est présente que dans $Mg_2CaSi_3O_9$ et 9% de larnite est détectée dans $Ca_2MgSi_2O_7$. Les compositions nominales de ces phases sont indiquées dans le tableau 4.3.

Malgré des différences de proportions peu marquées, la merwinite et l'akermanite sont légèrement plus abondantes quand la teneur en calcium des amorphes augmente, dans l'ordre $Mg_2CaSi_3O_9$, $CaMgSi_2O_6$ et $Ca_2MgSi_2O_7$. A l'inverse, la forstérite, bien que peu intense sur les trois diffractogrammes, est légèrement plus abondante dans la composition riche en magnésium, $Mg_2CaSi_3O_9$. Les pics de diffraction liés au diopside sont très intenses pour les deux compositions les plus riches en magnésium $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_6$, tandis qu'ils le sont beaucoup moins pour la composition la plus pauvre $Ca_2MgSi_2O_7$.

L'apparition de toutes ses phases cristallines indiquent clairement que les amorphes magnésio-calciques cristallisent de manière séquentielle. Encore une fois l'origine de ce comportement ne peut relever exclu-

sivement de l'existence d'hétérogénéités chimiques au sein de l'amorphe. Les hétérogénéités mesurées à une échelle de 100 nm dans l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ (fig. 3.10), même si elles montrent des régions de fort enrichissement en calcium et magnésium, conservent un rapport Ca/Mg proche de 1 et ne peuvent rendre compte de l'apparition de phases très riches en calcium telles que la merwinite (Ca/Si=1,5 et Ca/Mg=3) et l'akermanite (Ca/Si=1 et Ca/Mg=2).

Cette cristallisation séquencée a donc une autre origine. Par analogie avec l'étude de l'amorphe MgSiO₃, celle-ci devrait aussi relever de la diffusion des alcalino-terreux avec une influence plus importante du calcium que du magnésium. Pour vérifier cette hypothèse, un suivi in-situ par diffraction des rayons X sur un dispositif Guinier-Lenné a été effectué sur les amorphes de compositions Mg₂CaSi₃O₉ et CaMgSi₂O₆.

L'évolution du diffractogramme de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ est illustrée par la figure 4.11. Au départ, comme déjà constaté dans le chapitre III (figure 3.5), apparaissent uniquement les pics de diffraction des carbonates. La première phase cristalline formée est la merwinite, aux environs de 705°C, et dont l'apparition des pics de diffraction coïncident avec la disparition de ceux des carbonates. Elle est suivie successivement par deux autres phases riches en calcium : le diopside à 790°C et l'akermanite à 805°C. La forstérite cristallise très timidement vers 845°C et, tout comme les observations précédentes les intensités de ses pics restent très faibles. Elle est l'unique phase magnésienne, l'enstatite étant complètement absente. Un pic de diffraction relativement fin et intense apparaît enfin vers 22° autour de 950°C. Il peut correspondre au pic majeur de la cristobalite.

Tout d'abord, ces résultats confirment le fait que cette cristallisation séquencée ne peut être expliquée uniquement par l'existence d'hétérogénéités chimiques dans l'amorphe de départ. En effet, l'étude de l'amorphe de composition MgSiO₃ a révélé que la forstérite peut se former à partir de 721°C. Or, dans le cas de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆, elle n'apparaît que très faiblement vers 845°C. Si cette cristallisation séquencée était due aux hétérogénéités chimiques, elle aurait dû cristalliser à une température très voisine de la précédente.

D'autre part ce suivi in-situ de la cristallisation de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ révèle que la première phase cristalline formée est la phase la plus riche en calcium, la merwinite, sur la ligne diopside-CaO du ternaire CaO-MgO-SiO₂. Son apparition concomitante avec la disparition des carbonates peut indiquer qu'il existe une relation entre ces deux espèces. Toujours est-il que, comme dans le cas de l'amorphe de composition MgSiO₃, c'est la phase la plus riche en alcalino-terreux qui apparaît en première. En revanche, à rapport Mg/Ca = 1, l'influence du calcium prévaut sur celle du magnésium par la prépondérance des phases riches en calcium. A plus haute température, apparaissent le diopside et l'akermanite, la première possède la composition de l'amorphe de départ, la seconde a une teneur en calcium intermédiaire entre diopside et merwinite.

Si l'émergence des phases les plus calciques est favorisée, au fur et à mesure qu'elles se forment la teneur en calcium dans le matériau résiduel diminue, d'où l'apparition de l'akermanite plus riche en magnésium. Le diopside provient, quant à lui, probablement directement de la cristallisation de l'amorphe de départ depuis des régions non affectées par une cristallisation adjacente de merwinite et d'akermanite. Ensuite, l'épuisement des réserves en calcium du matériau avec la germination de ces phases provoque la formation tardive de forstérite en raison de la concentration du magnésium dans le matériau résiduel. Sur les diffractogrammes sa présence est très timide. Toutefois l'intensité de ses pics de diffraction sont naturellement plus faibles que celles des phases magnésio-calciques. Son signal peut donc être écrasé sans pour autant signifier qu'elle est peu abondante. Enfin, l'épuisement progressif en calcium puis en magnésium du matériau concorde bien avec la cristallisation de la cristobalite en fin d'expérience. Si le magnésium et le calcium ont été surconsommés, le matériau amorphe résiduel est devenu très riche en

SiO₂.

L'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉ se comporte différemment probablement en raison de sa plus forte teneur en magnésium. L'évolution de son diffractogramme (fig. 4.12) indique, aux alentours de 790°C, une cristallisation simultanée de toutes les phases cristallines magnésiennes et magnésio-calciques rencontrées précédemment : merwinite, akermanite, diopside, forstérite. La cristallisation reste multiphasée mais n'est pas étalée en température comme pour l'amorphe CaMgSi₂O₆. La cristobalite n'apparaît qu'à partir de 910°C.

Ce comportement met en lumière une compétition entre cristallisation favorisée des phases calciques et quantité de calcium disponible. Par analogie avec l'amorphe précédent, les phases cristallines riches en calcium devraient être les premières produites. Or elles apparaissent toutes simultanément avec la forstérite. Une explication est que la faible teneur en calcium nécessite une diffusion importante pour réunir des quantités suffisantes permettant la cristallisation des phases riches en calcium. Etant un processus thermiquement activé, plus la température augmente, plus la diffusion est rapide. Lorsqu'elle devient suffisamment efficace ou que les quantités de calcium sont suffisantes, ces phases peuvent se former. L'apparition simultanée de la forstérite indique qu'une fois cette consommation en calcium initiée, l'enrichissement en magnésium et sa diffusion sont assez rapide pour la former. Enfin, cette consommation différentielle du magnésium et du calcium est cohérente avec la germination de cristobalite à haute température.

4.3.2 Minéralogie et microstructures des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 1000°C

Étude par diffraction des rayons X

Les recuits pendant 20 heures à 1000°C avec une montée en température en trois heures pour les amorphes de composition Mg₂CaSi₃O₉, CaMgSi₂O₆ et Ca₂MgSi₂O₇ ont abouti à des résultats assez similaires aux recuits RGL. Merwinite, akermanite, diopside et forstérite sont aussi observés dans les trois matériaux. (fig. 4.13). La cristobalite est totalement absente. Akermanite et diopside constituent les phases majoritaires (tab. 4.5). La merwinite est plus abondante pour Ca₂MgSi₂O₇. La seule différence est l'observation d'environ 5% de monticellite dans l'amorphe CaMgSi₂O₆. La proportion de larnite diminue légèrement, 6%, pour Ca₂MgSi₂O₇ tandis que celle de la merwinite augmente nettement, de 6% à 17%. La forstérite est plus abondante pour Mg₂CaSi₃O₉, 12 % au lieu de 4% pour un traitement RGL.

Les recuits à 1000°C pendant 2 heures avec une vitesse de montée en température d'environ 200°C/s (traitement RII1000) fournissent des diffractogrammes quasiment identiques à ceux des recuits RIR1000 précédents. Les figures 4.14 et 4.15 comparent les diffractogrammes pour les traitements RII1000 et RIR1000 pour les amorphes de composition Mg₂CaSi₃O₉ et CaMgSi₂O₆ respectivement. Les mêmes phases cristallines dans des proportions quasiment identiques (tab. 4.5) sont observées. La seule différence notable est la disparition de la larnite et la diminution de la proportion de merwinite pour CaMgSi₂O₆ après le traitement RII1000.

En considérant l'incertitude 5% liée aux proportions relatives des phases cristallines, il apparaît donc que la vitesse de chauffe et la durée du recuit n'induisent pas de différences de comportement très marquées, justes de faibles variations de ces proportions.

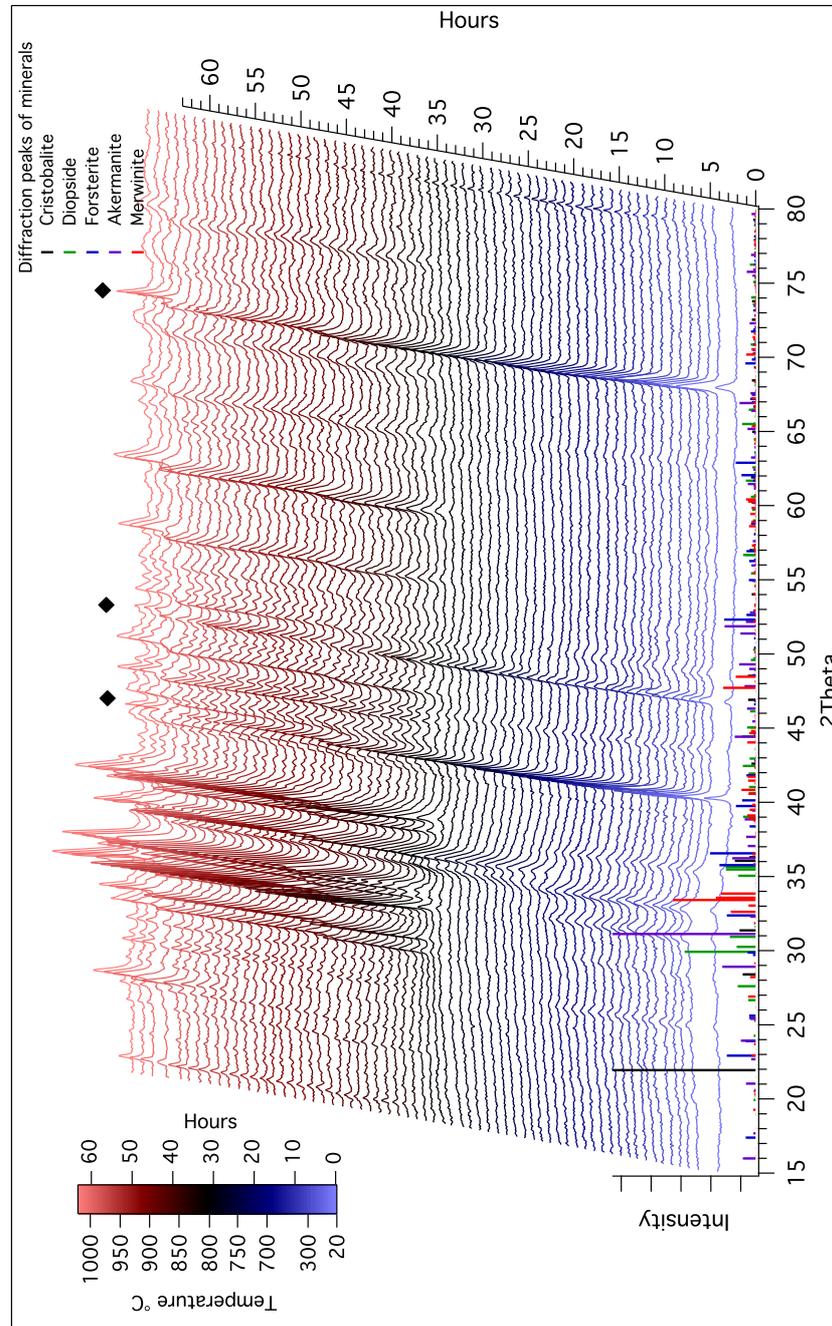


Figure 4.11. Évolution en fonction du temps et de la température du diffractogramme de l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ lors d'une montée entre 25°C et 1000°C . La vitesse de chauffe est de $7^\circ\text{C}/\text{h}$ entre 700°C et 1000°C . Les losanges noirs indiquent les pics liés au porte-échantillon. Les décalages dus à la température ne sont pas corrigés. A la 18^{ième} heure (705°C) apparaît la merwinite, puis à la 30^{ième} (790°C) puis à la 32^{ième} (805°C) le diopside et l'akermanite respectivement. La forstérite cristallise à la 35^{ième} (825°C) et, enfin, la cristobalite émerge à la 54^{ième} (950°C).

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

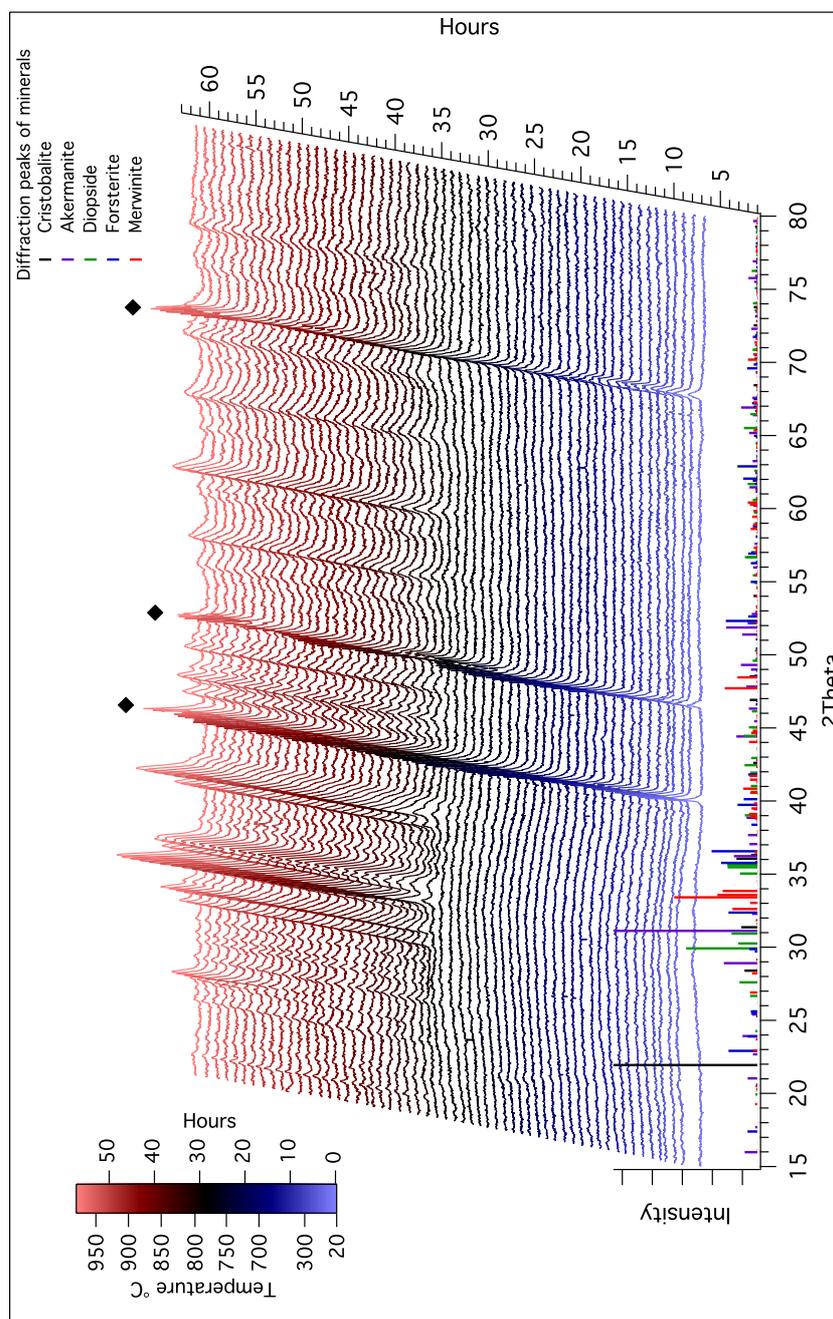


Figure 4.12. Évolution en fonction du temps et de la température du diffractogramme de l'amorphe de composition $Mg_2CaMgSi_3O_9$ lors d'une montée entre 25°C et 1000°C. La vitesse de chauffe est de 7°C/h entre 700°C et 1000°C. Les losanges noirs indiquent les pics liés au porte-échantillon. Les décalages dus à la température ne sont pas corrigés. Toutes les phases magnésio-calciques et magnésienne - merwinite, akermanite, diopside et forstérite - apparaissent simultanément à la 30^{ème} heure (790 °C). La cristobalite se forme à partir de la 47^{ème} heure (995°C).

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

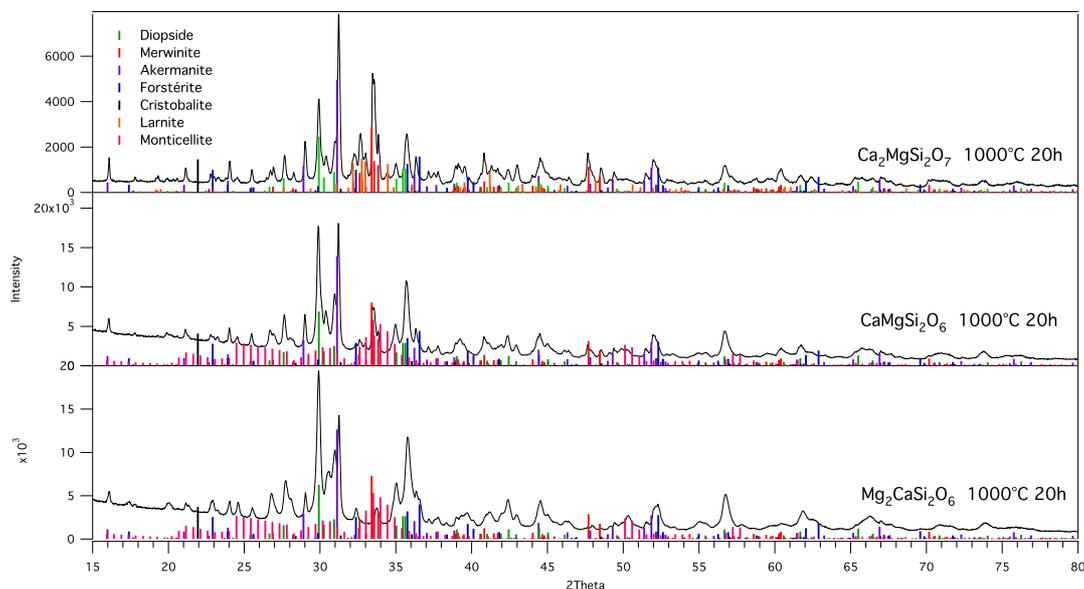


Figure 4.13. Diffractogrammes sur poudre des amorphes de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_6$ après recuit à $1000^\circ C$ pendant 20 heures (RIR1000). Forstérite, merwinite, akermanite et diopside sont présentes dans les trois compositions. La monticellite est présente dans les deux premières et la larnite uniquement dans la dernière. Les proportions relatives des phases cristallines sont indiquées dans le tableau 4.5. Les polymorphes de l'enstatite sont totalement absents.

Étude par microscopie électronique à transmission de la composition $CaMgSi_2O_6$

Les microstructures des phases obtenues dans l'amorphe de composition $CaMgSi_2O_6$ recuit pendant vingt heures à $1000^\circ C$ avec une chauffe en trois heures sont illustrées sur la figure 4.16. Le diopside, l'akermanite, la merwinite et la monticellite sont les seules phases qui ont été observées. Contrairement au diffractogramme de la figure 4.15, la forstérite n'est pas détectée. Sa très faible quantité, autour de 3% (tab. 4.5), en est sûrement la raison. Le SiO_2 cristallin n'a également pas été observé.

A part pour la monticellite, la plupart des cristaux ont des tailles de plusieurs centaines de nanomètres. Les cristaux de diopside peuvent atteindre plus du micromètre. La monticellite a une taille de 100 à 200 nm (fig. 4.16d). En revanche, toutes ces phases cristallines sont totalement dépourvues de porosité intragranulaire. Malgré la cristallisation séquentielle, révélée avec le suivi in-situ par diffraction des rayons X (fig. 4.11), qui montre la formation de ces phases à des températures différentes, tous les cristaux ont des morphologies relativement régulières. Même la merwinite qui se forme vers $705^\circ C$, et contrairement à la forstérite dans le cas de la composition $MgSiO_3$, est dénuée de porosité et présente des contours bien définis (fig. 4.16a).

4.3.3 Microstructures et compositions des phases cristallisées lors des recuits isothermes à 700 , 740 et $760^\circ C$

Étude par diffraction des rayons X

L'ensemble des traitements thermiques effectués précédemment sur les trois amorphes magnésio-calciques ont, tout comme pour l'amorphe de composition $MgSiO_3$, révélé une cristallisation séquentielle

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

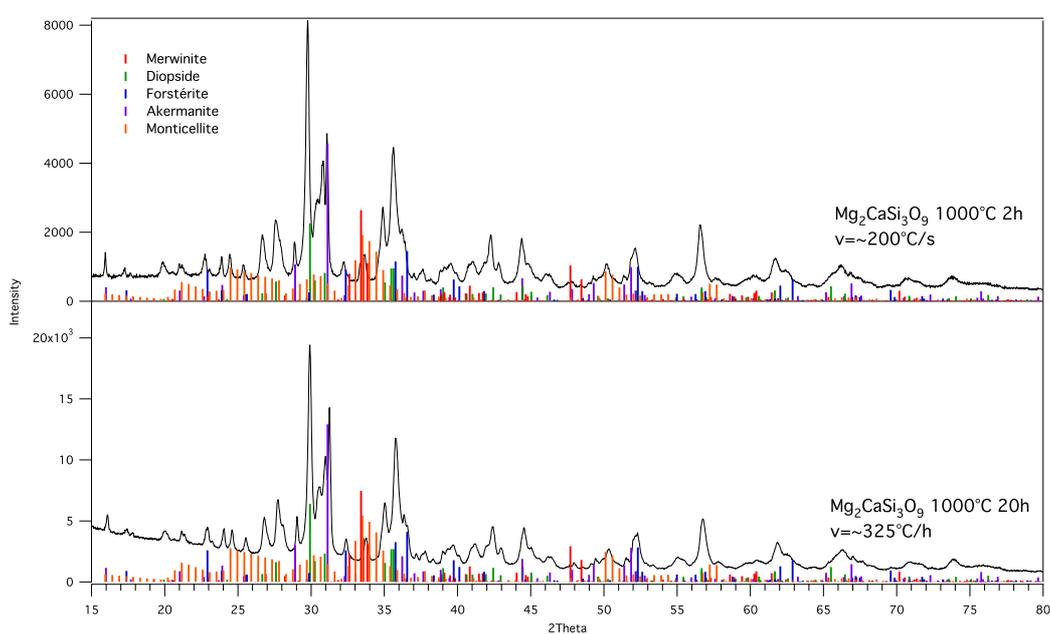


Figure 4.14. Comparaison des diffractogrammes sur poudres de l'amorphe de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ après recuit à 1000°C pendant 20 h avec une chauffe à 325°C/h (RIR1000) et un recuit à 1000°C pendant 2h avec une chauffe rapide à environ 200°C/s (RII1000). Que ce soit pour la nature des phases ou l'intensité de leurs pics de diffraction, les diffractogrammes sont similaires, tout comme le confirment les proportions relatives des phases cristallines du tableau 4.5.

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

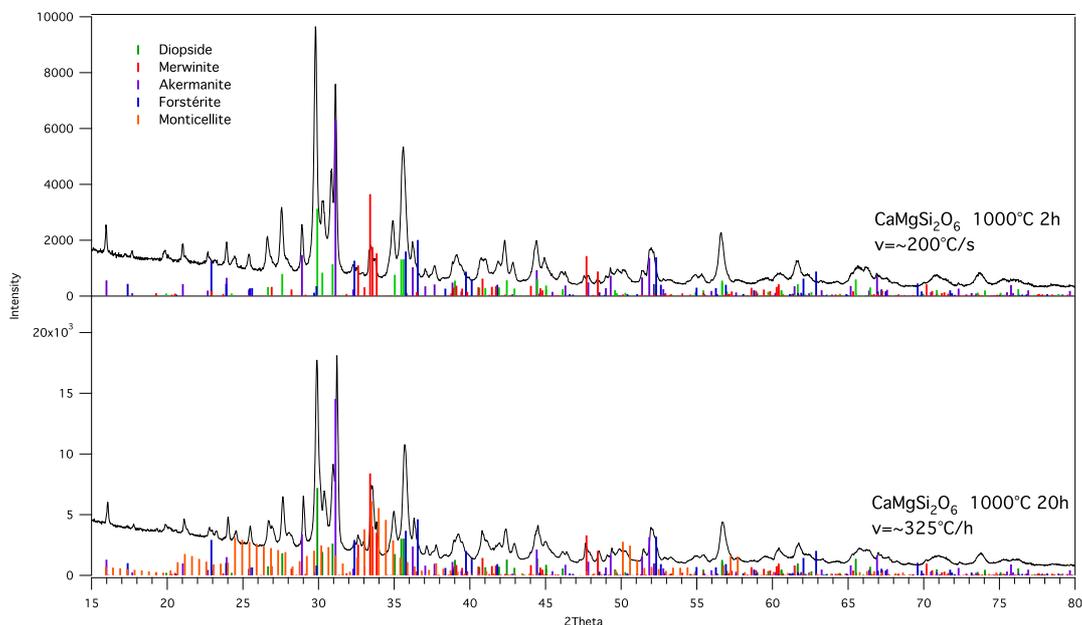


Figure 4.15. Comparaison des diffractogrammes sur poudre de l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ après recuit à 1000°C pendant 20h avec une chauffe à 325°C/h (RIR1000) et un recuit à 1000°C pendant 2h avec une chauffe rapide à environ 200°C/s (RIR1000). Les différences majeures sont la présence de larnite et une plus forte abondance de merwinite pour RIR1000 (tab. 4.5)

| Phases | Amorphe $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$ | | | | Amorphe $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | | | | Amorphe $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ | | | |
|--------------|--|---------|---------|------|-------------------------------------|---------|---------|------|--|---------|---------|------|
| | RGL | RIR1000 | RIR1000 | RIBT | RGL | RIR1000 | RIR1000 | RIBT | RGL | RIR1000 | RIR1000 | RIBT |
| Forstérite | 4% | 12% | 3% | 16% | 6% | 8% | 0% | 0% | 3% | 0% | - | 0% |
| Diopside | 55% | 53% | 66% | 60% | 58% | 45% | 61% | 47% | 20% | 25% | - | 21% |
| Akermanite | 23% | 19% | 18% | 16% | 30% | 25% | 32% | 11% | 46% | 28% | - | 7% |
| Merwinite | 7% | 7% | 5% | 8% | 6% | 17% | 7% | 42% | 22% | 41% | - | 42% |
| Monticellite | 11% | 9% | 8% | 0% | 0% | 5% | 0% | 0% | 0% | 0% | - | 0% |
| Larnite | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 0% | 9% | 6% | - | 30% |

Table 4.5. Comparaison des proportions relatives des phases cristallines observées dans les amorphes de composition $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ après les différents traitements thermiques du tableau 4.2. Les proportions ont été déterminées par analyse semi-quantitative RIR sur chaque diffractogramme. L'incertitude est de l'ordre de $\pm 5\%$.

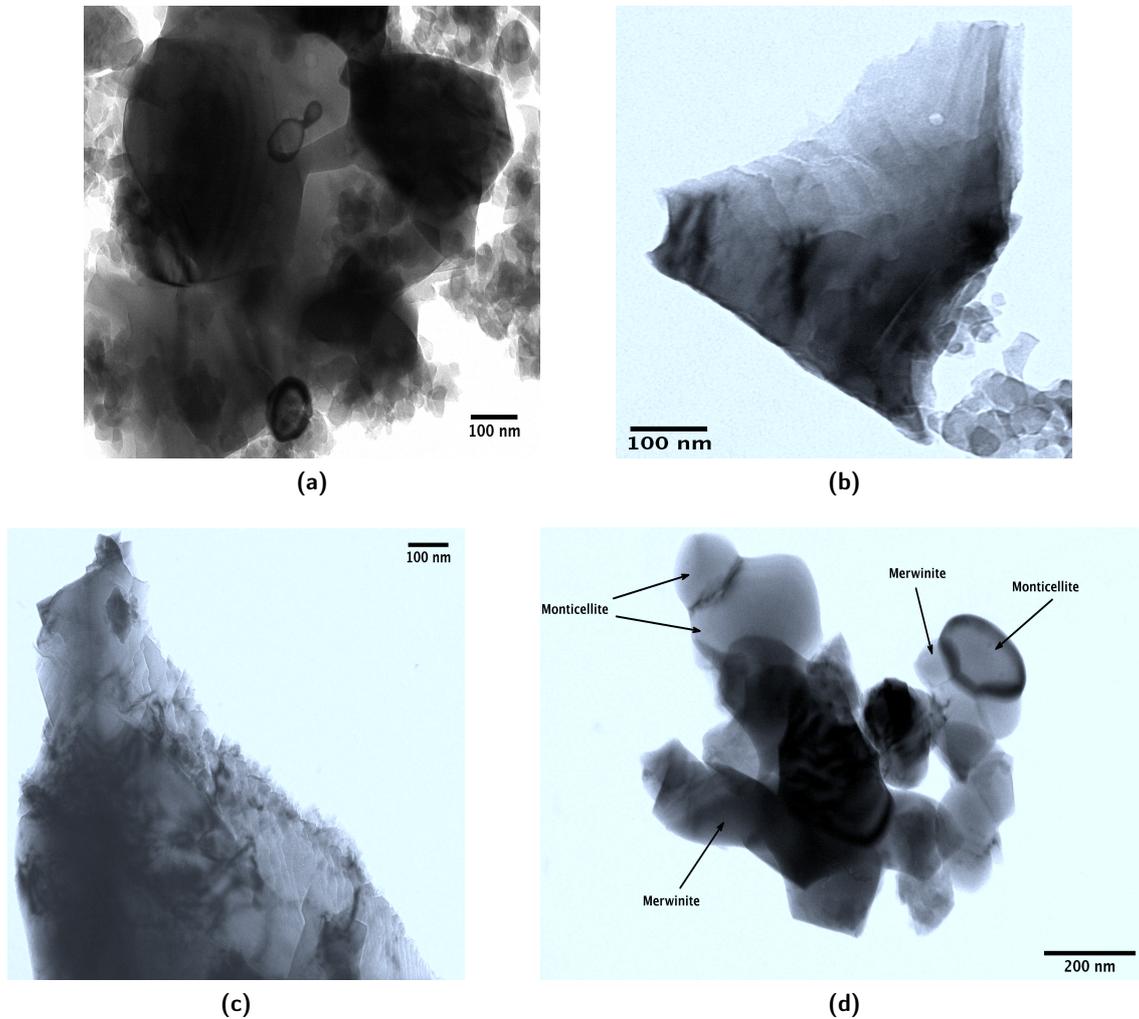


Figure 4.16. Cristaux et amorphes observés en MET dans l'amorphe $\text{CaMgSi}_2\text{O}_3$ après recuit isotherme à 1000°C pendant 20 heures (R111000). (a) Cristaux non poreux de merwinite accolés et présentant des tailles de 500nm à près de $1\mu\text{m}$. (b) Monocristal non poreux d'akermanite de 400-500nm. (c) Monocristal non poreux de diopside de plusieurs micromètres. (d) Amas de cristaux non poreux de monticellite et de merwinite. Pour la merwinite, la taille des cristaux, beaucoup plus petite, est typiquement entre 100 et 200 nm.

pour chaque composition. Les suivis in-situ par le dispositif Guinier-Lenné ont indiqué, en fonction de la teneur initiale en calcium et magnésium, que celle-ci était plus ou moins séquentielle en température pour les amorphes de composition Mg₂CaSi₃O₉ et CaMgSi₂O₆. Ils ont également mis en évidence que l'influence du calcium était plus importante dans la germination des phases cristallines. Les phases riches en calcium cristallisent plus favorablement que les phases magnésiennes.

Les recuits isothermes basses températures à 740°C et 760°C pendant 12 jours et à 700°C pendant 15 jours ne permettent pas de déterminer si cette cristallisation est séquentielle dans le temps comme dans le cas de l'amorphe de composition MgSiO₃ ou si toutes les phases apparaissent dans des temps très proches. Ils confirment néanmoins que le calcium gouverne encore fortement la cristallisation en raison de la formation de phases calciques les plus riches en calcium. Par analogie avec l'étude de l'amorphe de composition MgSiO₃, cet effet de la diffusion du calcium suggère que la cristallisation doit être étalée dans le temps.

Les diffractogrammes des amorphes de composition Mg₂CaSi₃O₉ et Ca₂MgSi₂O₇ après recuits, respectivement, à 740°C et 760°C pendant 12 jours et de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ après recuit à 700°C pendant 15 jours sont comparés sur la figure 4.17. Merwinite, akermanite et diopside sont toujours présentes pour les trois compositions. Pour les amorphes de composition Ca₂MgSi₂O₇, la merwinite est nettement plus abondante, 42% (tab. 4.5). La forstérite est totalement absente. L'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉ ne présente pas de différences très marquées avec les autres traitements thermiques, RGL, RIR1000 et RII1000. Seule la forstérite est légèrement plus abondante. La larnite est la phase cristalline qui présente l'évolution la plus forte pour l'amorphe Ca₂MgSi₂O₇. Son abondance est multipliée par trois tandis que l'akermanite est 4 à 5 fois moins abondante (tab. 4.5).

Par leurs différences avec ceux du recuit RGL, ces résultats ont une conséquence importante. Pour la fraction cristalline obtenue, ils indiquent que les phases les plus riches en calcium sont effectivement les phases cristallines les plus favorablement formées dans les premiers temps de la cristallisation. En outre, plus la température de recuit est basse, plus cette cristallisation semble gouvernée par le calcium comme l'indique la stabilisation ou l'augmentation des abondances des phases cristallines les plus riches en calcium, notamment larnite et merwinite. A l'inverse lorsque la température augmente, ces tendances s'estompent légèrement. Ce comportement indique clairement que la diffusion du calcium, et dans un moindre mesure celle du magnésium, gouvernent la construction des assemblages cristallins. Le calcium permet une réorganisation plus efficace de l'amorphe que le magnésium d'où la diversité des phases observées.

Étude par microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission fournit des informations microstructurales inaccessibles par les autres méthodes d'analyse. Les microstructures des trois amorphes magnésio-calciques après les recuits isothermes basse température (RIBT) et celle de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ après recuit à 1000°C pendant 20 heures (RIR1000) ont donc été étudiées pour éclairer les mécanismes de leur cristallisation. Afin de faciliter la lecture, elle traite chaque amorphe de manière séparée en commençant par le plus pauvre en calcium et en finissant par le plus riche.

Amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉ recuit à 760°C pendant 12 jours. L'observation par microscopie électronique de la microstructure de l'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉ recuit à 760°C pendant 12 jours a révélé des morphologies et textures de phases cristallines inattendues. L'obtention de clichés de diffraction électronique s'est avérée extrêmement difficile. L'état cristallin a d'ailleurs été

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

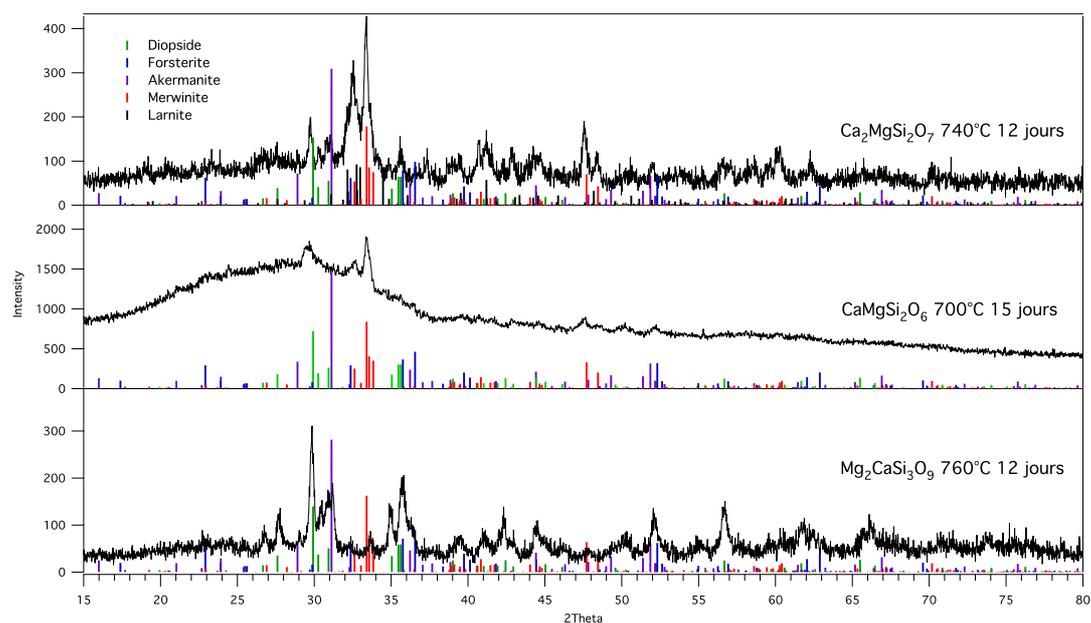


Figure 4.17. *Diffractogrammes sur poudre des amorphes de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ et $Ca_2MgSi_2O_7$ après, respectivement, recuits à 760°C et 740°C pendant 12 jours et de l'amorphe de composition $CaMgSi_2O_6$ après recuit à 700°C pendant 15 jours (série RIBT). Merwinite, akermanite et diopside sont présents dans chaque composition. La forstérite est observée pour la composition $Mg_2CaSi_3O_9$, la larnite est présente pour la composition $Ca_2MgSi_2O_7$. Les proportions relatives des phases sont indiquées dans le tableau 4.5. Pour $CaMgSi_2O_6$ et $Ca_2MgSi_2O_7$, les phases les plus riches en calcium sont nettement plus abondantes par rapport aux autres traitements.*

le plus souvent vérifié en utilisant du diaphragme de contraste du microscope et en faisant varier le contraste avec l'angle de tilt de l'échantillon. En l'absence d'informations cristallographiques claires, l'identification des phases cristallines a été réalisée en mesurant leur composition chimique par EDX.

Les phases cristallines observées sont celles déjà identifiées par diffraction des rayons X, figure 4.17. Les microstructures des quatre phases cristallines, merwinite, akermanite, diopside et forstérite sont illustrées par la figure 4.18. Les phases les plus riches en calcium, merwinite et akermanite, présentent une très forte porosité intragranulaire constituée par des pores sphériques d'un diamètre de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres et d'abondants défauts cristallins. Elles sont souvent constituées de monocristaux de taille micrométrique (fig. 4.18a et b). Les cristaux de diopside ont des tailles comparables. En revanche, la porosité est plus fine avec des diamètres de pore de 25 à 50 nm (fig. 4.18c).

En accord avec l'intensité des pics de diffraction sur la figure 4.17, peu de cristaux de forstérite ont été observés. Ils sont petits, de formes très irrégulières et présentent un taux de porosité très faible. Les pores sont en outre beaucoup plus petits que pour les phases précédentes (fig. 4.18d).

Sporadiquement des cristaux de wollastonite sont observés (fig. 4.19), bien que non détectés par diffraction des rayons X. La figure 4.19 montre également un amas de gros cristaux poreux de diopside et de merwinite et de domaines amorphes résiduels. Ces deux dernières phases sont moins poreuses que celles des figures 4.18a et c. Les domaines amorphes présentent une structure très aérée. Les analyses chimiques ont révélé qu'ils sont appauvris en magnésium avec un rapport Mg/Si=0,5 (la composition initiale a un rapport Mg/Si=0,66). Ils sont aussi totalement dépourvus de calcium.

En raison de la méthode de préparation des échantillons (chap. II), la conservation de l'organisation spatiale des phases cristallines et amorphes afin de déterminer les éventuelles relations qui existent entre elles est très difficile. L'observation par microscopie souffre de ces difficultés et peu d'associations de phases ont été observées.

La présence de porosité intragranulaire dans les phases cristallines magnésio-calciques, merwinite, akermanite et diopside, démontre clairement que leur germination et croissance ont été considérablement affectées par la porosité de l'amorphe de départ. Les cristaux se sont accommodés des espaces vides en les incorporant dans leur structure. Cela suggère que la formation des cristaux s'est effectuée en réordonnant la matière le long des pores.

Comparées à la forstérite, ces phases incorporent également beaucoup plus de porosité et de défauts, ce qui suggère un effet de la teneur initiale en calcium dans le matériau de départ. Le fait que la forstérite ait une forme plus régulière et soit moins poreuse est probablement due à la teneur en magnésium plus élevée dans l'amorphe de départ. Sa forte concentration peut permettre une évacuation de la porosité plus rapide grâce à un flux de diffusion plus important. En revanche le calcium, moins disponible, doit diffuser sur des distances plus longues pour construire les phases magnésio-calciques, la porosité est évacuée moins efficacement.

Amorphe de composition CaMgSi₂O₆ recuit à 740°C pendant 12 jours. L'observation de l'échantillon CaMgSi₂O₆ après recuit à 740°C pendant 12 jours a révélé une population diversifiée de morphologies et de microstructures tant pour les phases cristallines que pour l'amorphe résiduel. Les phases cristallines observées sont la merwinite, l'akermanite, le diopside et la forstérite.

Pour les phases cristallines, leurs morphologies varient suivant leur composition et leur taille. Les microstructures caractéristiques pour chacune des phases, merwinite, akermanite, diopside, forstérite, sont illustrées sur la figure 4.20.

Tout d'abord, l'unique phase magnésienne, la forstérite, se présente régulièrement sous la forme de gros monocristaux présentant une forte porosité intragranulaire (fig. 4.20 a et c). Le caractère mono-

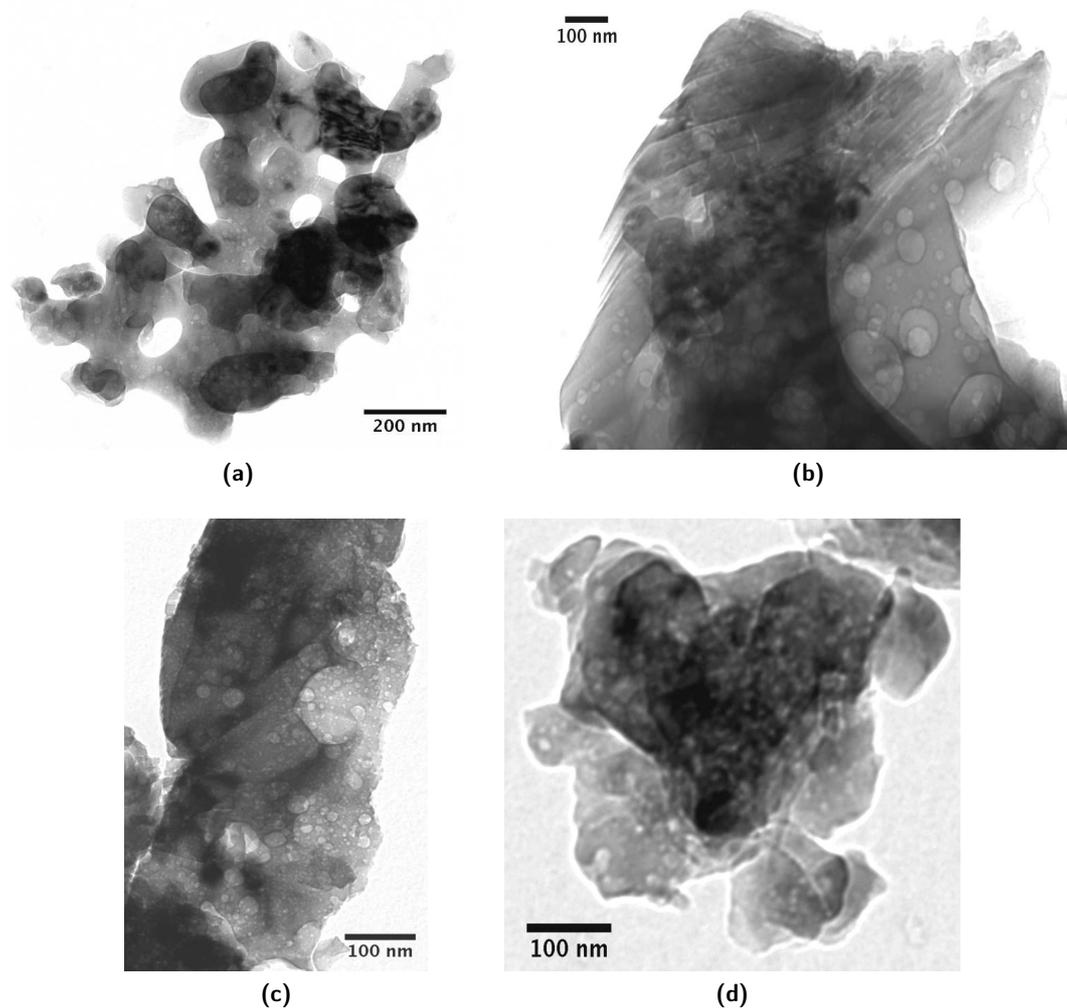


Figure 4.18. Phases cristallines observées en MET dans l'amorphe $Mg_2CaSi_3O_9$ après recuit isotherme à $760^\circ C$ pendant 12 jours. Grâce au diaphragme de contraste le caractère cristallin de ces phases est vérifié. Les zones sombres sont des zones en situation de diffraction. (a) Agrégat de monocristaux poreux de merwinite. Les apparentes liaisons entre les grains ne sont pas amorphes mais cristallines. (b) Monocristal d'akermanite poreux présentant d'importants défauts plans. Les pores sont circulaires et d'un diamètre dépassant la centaine de nanomètre pour certains d'entre eux. Il est étonnant qu'un monocristal puisse présenter une microstructure présentant autant de défauts cristallins et une telle porosité. (c) Cristal de diopside poreux aux parois irrégulières. La porosité est plus fine que pour l'akermanite mais les contours du cristal sont très irréguliers. (d) Cristaux poreux de forstérite. La porosité est très fine et les contours du cristal sont plus réguliers comparés aux précédentes phases.

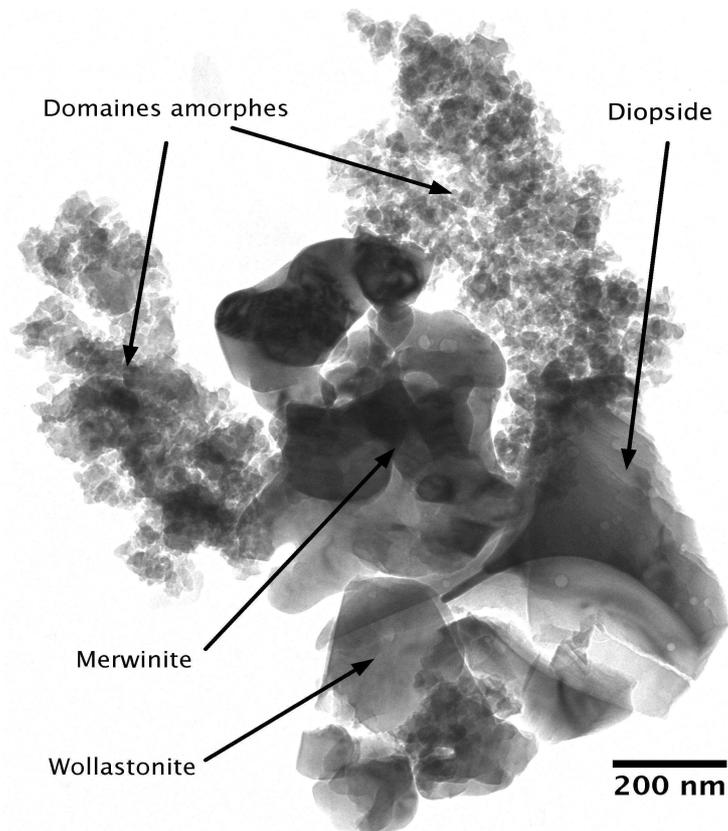


Figure 4.19. Assemblage de phases cristallines et amorphes dans l'amorphe de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ après recuit isotherme à 760°C pendant 12 jours. Cet assemblage indique la manière dont le calcium et le magnésium se sont répartis durant la cristallisation. Les phases enrichies en calcium, merwinite, diopside et wollastonite ont consommé tout le calcium laissant des domaines amorphes complètement dépourvus en cet élément. Pour ces domaines, les analyses EDX ont indiqué un rapport $Ca/Si=0$ et $Mg/Si=0,5$. Malgré la faible teneur en calcium de l'amorphe de départ, la cristallisation des phases riches en calcium demeure favorisée. La forstérite est très peu observée en accord avec les résultats du diffractogramme de la figure 4.19. Cette faible présence montre que, malgré la plus forte concentration en magnésium dans l'amorphe départ, la cristallisation des phases riches en calcium est favorisée.

cristallin est confirmé par la diffraction électronique (fig. 4.20b correspondant à la 4.20a). Leur taille est supérieure à 400 nm. Le diamètre des pores varie de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres. Ces monocristaux, dont les diffractions s'indexent parfaitement en forstérite, présentent de forts enrichissements en calcium jusqu'à un peu de moins de 5% (tab. 4.6).

Les phases cristallines les plus riches en calcium, merwinite et akermanite, sont dénuées de porosité et beaucoup plus petites. Les cristaux, aux géométries régulières et d'une taille de l'ordre de 100 nm, sont souvent organisés sous forme d'agglomérats (fig. 4.20d). La microstructure du diopside est en revanche très singulière. Il apparaît comme de gros cristaux de 400-500 nm présentant des défauts cristallins extrêmement importants (fig. 4.20e). Bien qu'ils aient cette morphologie particulière, ils restent des monocristaux comme le confirme la diffraction électronique de l'un d'entre eux (fig. 4.20f).

Les domaines amorphes résiduels se présentent sous trois microstructures différentes dont les compositions sont en corrélation avec ces microstructures. Ces dernières sont illustrées par la figure 4.21 et leurs compositions sont indiquées sur le ternaire de la figure 4.23. Ces domaines sont de trois types :

- très denses, dénués de porosité et enrichis en calcium par rapport à la composition initiale (fig. 4.21a - les carrés verts sur la fig. 4.23),
- relativement denses et poreux avec une taille de pore de l'ordre de 50 nm et une composition proche de la composition de l'amorphe de départ (fig. 4.21b - les carrés verts sur la fig. 4.23),
- possédant une structure très aérée dans laquelle sont entremêlés des cristaux de quelques nanomètres de forstérite, merwinite, akermanite et diopside (fig. 4.21c - triangles oranges sur la fig. 4.23). L'amorphe est appauvri à la fois en magnésium et en calcium.

Encore une fois, la méthode de préparation des échantillons utilisée pour les observations au microscope (cf. chap. II) détruit en grande partie les informations relatives à l'organisation spatiale de toutes ces phases cristallines et amorphes les unes par rapport aux autres. Quelques unes semblent néanmoins avoir été conservées. Elles montrent que les phases cristallines ou amorphes les plus riches en l'un des deux alcalino-terreux, en l'occurrence calcium ou magnésium, sont à proximité des phases amorphes ou cristallines les plus enrichies en l'autre élément. Par exemple, la figure 4.22 montre une couronne de merwinite d'environ 100 nm autour d'une forstérite de même taille. Tous ces cristaux sont eux-même à proximité d'un domaine amorphe appauvri en magnésium et calcium. Contrairement aux cristaux de forstérite des figures 4.20a et c, celle-ci est beaucoup plus petite et totalement dépourvue de porosité intragranulaire. Toutefois, une telle morphologie est rarement observée. En revanche, les cristaux de merwinite possèdent des microstructures similaires à celles décrites précédemment.

Enfin, lors des observations, il est apparu qu'un grand nombre de phases cristallines ou amorphes partageaient des microstructures communes. Toutes ces phases ont été analysées chimiquement par EDX et les mesures ont été classées suivant ces groupes microstructuraux. Les résultats sont reportés sur le ternaire de la figure 4.23. Les phases cristallines de référence, merwinite, akermanite, diopside, forstérite et enstatite ont été indiquées pour faciliter la lecture.

En direction du pôle pur MgO, sur la ligne diopside-forstérite, se retrouvent les grands monocristaux poreux précédents des figures 4.20a et c. Bien qu'ils incorporent de grandes quantités de calcium et que leurs compositions s'écartent de la composition nominale, leurs clichés de diffraction peuvent toujours être indexés en forstérite, comme l'a illustré la figure 4.20b. Une partie du magnésium doit être substituée par du calcium mais l'assemblage conserve l'organisation cristallographique du cristal de référence le plus proche. La porosité de ces cristaux est certainement une réminiscence de la structure de l'amorphe de départ. Ils indiquent que leur construction a dû se réaliser par une croissance progressive à travers l'amorphe. Les cations alcalino-terreux sont sûrement venus nourrir l'assemblage cristallin en réorganisant suffisamment la structure de départ de l'amorphe pour assurer une cristallographie viable.

La composition des diopsides est pratiquement celle de la stœchiométrie du cristal de référence. Certains présentent des appauvrissements en magnésium et calcium mais en suivant la ligne diopside-SiO₂. Les phases cristallines les plus riches en calcium, merwinite et akermanite, ont des microstructures communes. Leurs cristaux sont automorphes comme déjà indiqués par la figure 4.20d. Leurs compositions en revanche ne s'accordent pas toutes sur la stœchiométrie de la merwinite ou de l'akermanite. La majorité est dispersée autour de la ligne akermanite-merwinite. Ces phases présentent un appauvrissement général en magnésium tandis que leur teneur en calcium demeure proche des minéraux de référence merwinite et akermanite, quoique quelques faibles enrichissements ou appauvrissements en calcium sont mesurés. Une origine de ces écarts due à des biais analytiques est à écarter car les cristaux analysés étaient suffisamment distincts les uns des autres pour éviter une superposition des spectres EDX.

Pour les domaines amorphes résiduels, les descriptions précédentes sont retrouvées. Les domaines denses, dépourvus ou présentant une faible porosité (fig. 4.21a et b) ont des compositions proches de celle du diopside ou très enrichies en calcium mais toujours sur la ligne diopside-akermanite-merwinite. Les domaines amorphes présentant une structure très aérée et contenant de très petits cristaux non identifiables possèdent des compositions localisées dans la partie riche en SiO₂ du ternaire. Certains sont assez faiblement appauvris en magnésium et calcium et se localisent sur la ligne diopside-SiO₂, d'autres, la majorité, sont extrêmement appauvris en calcium mais conservent une teneur en magnésium comparable à celle du diopside. Ces dernières compositions se situent à proximité de la ligne merwinite-diopside qui coupe le binaire MgO-SiO₂ indiquant peut-être que ces domaines sont des résidus de la cristallisation des phases riches en calcium.

Les observations par microscopie ont donc révélé que les phases cristallines et amorphes présentaient des microstructures très diverses. Les analyses chimiques indiquent également qu'il existe une corrélation forte entre les morphologies et les compositions des phases. Globalement, les phases les plus riches en calcium sont denses, de petites tailles et de formes régulières. Les forstérites sont d'importants monocristaux poreux présentant des enrichissements anormaux en calcium. Les diopsides présentent des microstructures avec de nombreux défauts cristallins. Les domaines amorphes sont soit denses et plutôt enrichis en calcium soit très aérés et très appauvris en ce même élément.

Toutes ces analyses tendent à montrer que le calcium joue un rôle majeur dans la cristallisation des phases cristallines aussi bien magnésio-calciques que magnésiennes. La morphologie des phases indiquent clairement que le calcium gouverne la réorganisation de l'amorphe, et que cette restructuration est d'autant plus forte que sa concentration est élevée.

Enfin, comparativement aux observations après recuit à 1000°C pendant 20 heures (fig. 4.16), les cristaux de merwinite, akermanite et diopside sont légèrement plus petits. Pour les deux traitements, l'akermanite et la merwinite sont dépourvus de porosité intragranulaire. En revanche, le diopside, après recuit à 1000°C, contient beaucoup moins de défauts cristallins et sa morphologie est beaucoup plus régulière. Le traitement à 1000°C permet donc aux cristaux de mieux éliminer les défauts qu'ils héritent de l'amorphe de départ. Il est à noter que c'est la phase magnésio-calcique la plus pauvre en calcium qui se comporte ainsi.

La monticellite, observée après recuit à 1000°C pendant 20h, n'est pas observée après recuit à 740°C. À l'inverse, la forstérite, non observée à 1000°C, est observée à 740°C. Il n'est donc pas possible de discuter de l'influence de la température de recuit sur la microstructure de ces phases. Comme l'attestent les diffractogrammes (fig. 4.15 et tab. 4.5), la forstérite doit être présente dans les échantillons recuits à 1000°C. En revanche, la monticellite ne s'est probablement pas formée à 740°C.

| Elément % | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Si | 13,0 ±0,2 | 13,1 ±0,2 | 13,2 ±0,1 | 12,9 ±0,2 | 14,8 ±0,2 | 15,5 ±0,2 | 14,7 ±0,2 | 14,8 ±0,2 | 16,7 ±0,2 |
| Mg | 28,0 ±0,3 | 27,8 ±0,3 | 30,3 ±0,2 | 28,4 ±0,3 | 24,7 ±0,2 | 22,0 ±0,2 | 25,5 ±0,2 | 22,6 ±0,2 | 23,2 ± 0,2 |
| Ca | 1,0 ±0,1 | 0,6 ±0,1 | 1,0 ±0,1 | 0,8 ±0,1 | 3,1 ±0,1 | 4,9 ±0,2 | 2,3 ±0,1 | 4,5 ±0,1 | 4,3 ±0,1 |
| O | 58,0 ±0,4 | 58,4 ±0,4 | 55,4 ±0,3 | 57,9 ±0,4 | 57,5 ±0,4 | 57,7 ±0,4 | 57,5 ±0,4 | 58,1 ±0,4 | 55,8 ±0,4 |

Table 4.6. Analyses chimiques par EDX des monocristaux de forstérite (fig. 4.20a et c). La taille des fenêtres d'analyse varie de 50x50 nm à 200x200 nm. Ces analyses indiquent clairement que les forstérites présentent de forts enrichissements en calcium. Une partie de magnésium est donc remplacée par du calcium dans l'assemblage cristallin de la forstérite.

Amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇ recuit à 740°C pendant 12 jours. L'observation par microscopie électronique de l'amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇ recuit à 740°C pendant 12 jours a révélé les mêmes phases cristallines que celles identifiées par diffraction des rayons X (fig. 4.17). Celles-ci sont : la larnite, le diopside, l'akermanite et la merwinite. Toujours en accord avec le même diffractogramme, très peu de forstérite a été aperçue et il a été difficile d'en réaliser des acquisitions convenables. Au contraire, des cristaux de wollatonite, CaSiO₃, ont été parfois observés.

Les phases cristallines possèdent des morphologies comparables à l'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉. Leurs tailles sont de quelques centaines de nanomètres, mais leurs taux de porosité sont nettement moins élevés (fig. 4.24). Cette diminution du taux de porosité pour les phases magnésio-calciques est probablement corrélée à la teneur initiale en calcium. En comparant les résultats obtenus pour les deux amorphes, il est notable que plus cette teneur est élevée moins les phases cristallines les plus riches en calcium sont poreuses.

L'influence du calcium sur la réorganisation de l'amorphe est donc particulièrement importante. Cette caractéristique relève probablement de la faiblesse des liaisons Ca-O (chap. III) qui permet un arrangement plus rapide et efficace du squelette de silice en favorisant sa dépolymérisation.

Les compositions des domaines amorphes résiduels, révélées par analyses EDX, varient de Ca₂MgSi₂O₇ au SiO₂ contenant moins de 10 % de calcium et magnésium. Les microstructures de ces domaines semblent être corrélées à leurs compositions (fig. 4.25). Leur structure est très aérée lorsque que leur composition est proche de Ca₂MgSi₂O₇ (fig. 4.25a), elle est beaucoup plus dense lorsqu'ils sont appauvris en calcium et en magnésium (fig. 4.25b et c).

4.3.4 Récapitulatif

Le récapitulatif de l'ensemble des phases cristallines observées dans les amorphes de composition Mg₂SiO₄, CaMgSi₂O₆ et CaMg₂Si₃O₉ après les traitements GL, RGL, RIR1000, RII1000 et RBT est fourni par les ternaires de la figure 4.26. Il met clairement en évidence le comportement des amorphes magnésio-calciques lors de leur cristallisation. Cette cristallisation est séquencée avec une formation favorisée des phases les plus riches en calcium. Quel que soit le traitement thermique et la composition des amorphes magnésio-calciques, les phases cristallines, merwinite, akermanite et diopside apparaissent

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

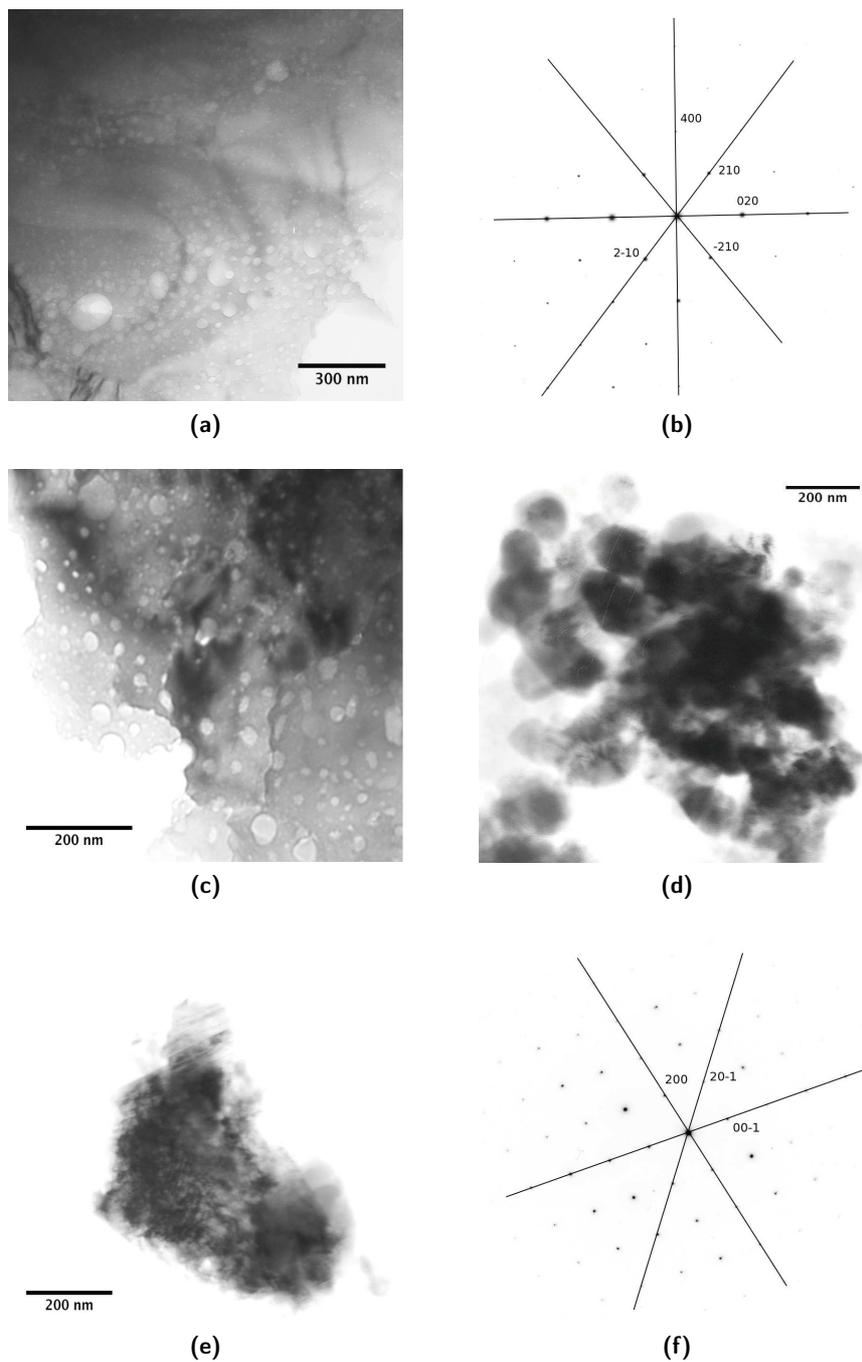


Figure 4.20. Microstructures des phases cristallines dans l'amorphe $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ après recuit isotherme à 740°C pendant 10 jours. (a) et (c) Cristaux poreux de forstérite enrichis en calcium. (b) Cliché de diffraction électronique du cristal de la figure (a), axe de zone $[00\bar{1}]$. Il indique clairement que celui-ci est monocristalline malgré la très grande quantité de pores. (d) Agglomérats de monocristaux d'akermanite et de merwinite d'une taille de 100 à 200 nm. (e) Large cristal de diopside présentant une forte quantité de défauts cristallins. Son cliché de diffraction (f), axe de zone $[0\bar{1}0]$, montre qu'il est monocristallin.

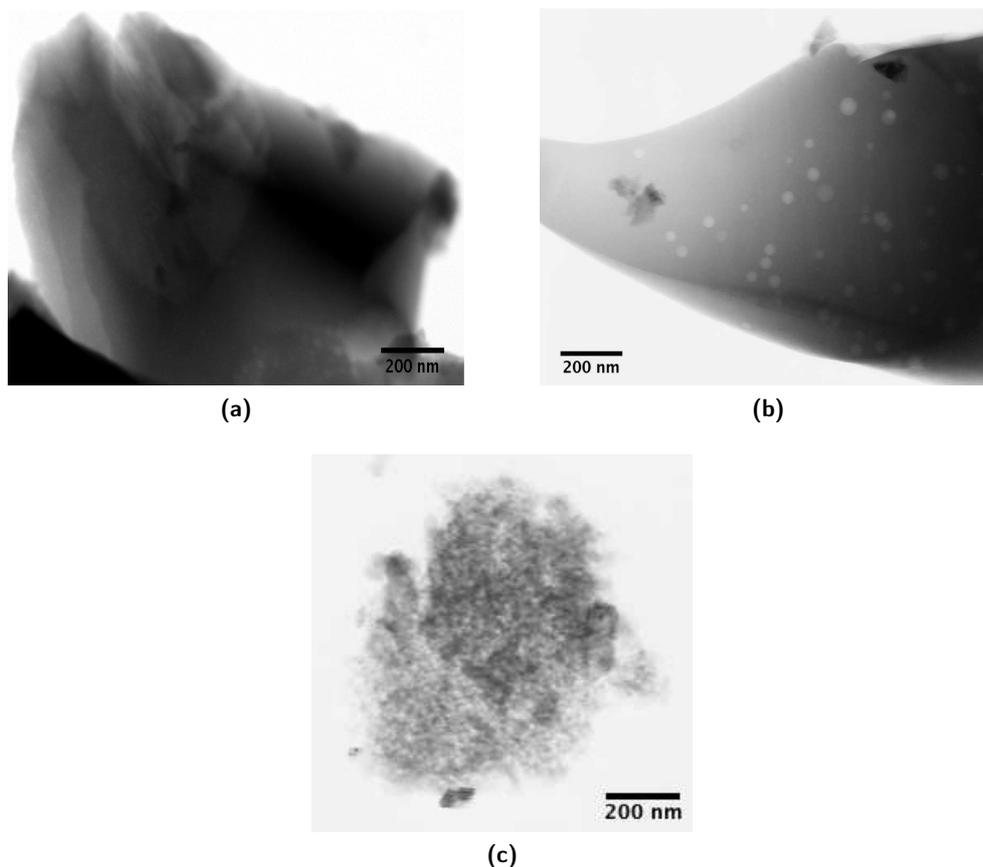


Figure 4.21. *Microstructures des domaines amorphes résiduels dans l'amorphe CaMgSi₂O₆ après recuit isotherme à 740°C pendant 10 jours. (a) Domaine amorphe dense enrichi en calcium (b) Domaine amorphe dense poreux de composition CaMgSi₂O₆. (c) Domaine amorphe présentant une structure très aérée entremêlé à des petits cristaux de moins 100 nm de diopside, de merwinite, d'akermanite et de quelques forstérites.*

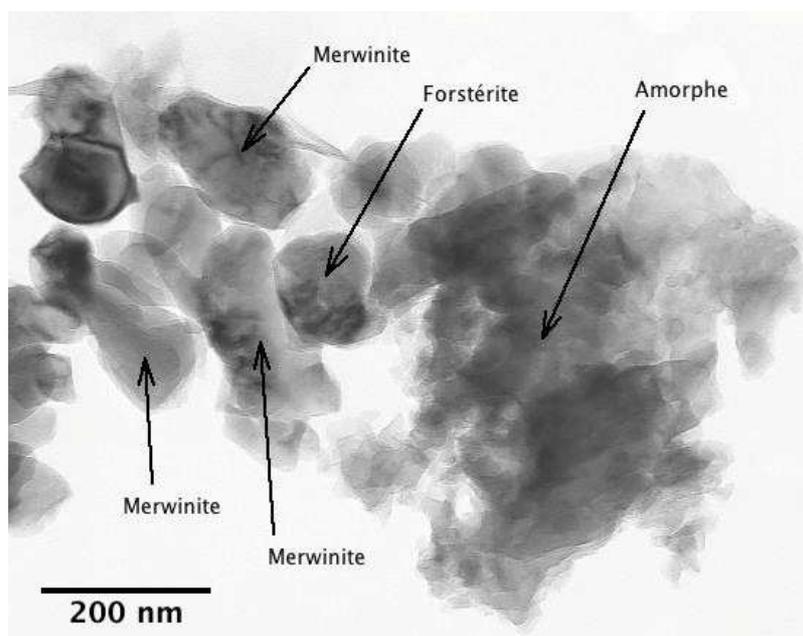


Figure 4.22. Organisation spatiale des monocristaux de merwinite et de forstérite dans l'amorphe $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ après recuit isotherme à 740°C pendant 12 jours. Une couronne de merwinite entoure un unique monocristal de forstérite. Le domaine amorphe est appauvri en magnésium et en calcium. Cette répartition des éléments illustre clairement le fractionnement de la cristallisation.

dans chaque cas.

Les traitements sur le dispositif Guinier-Lennée (GL) des amorphes de composition $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$ et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ont clairement montré que les phases les plus riches en calcium, merwinite et akermanite, sont les premières à cristalliser même pour l'amorphe de composition la plus riche en magnésium, $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$. Les autres traitements RGL, RIR1000 et RII1000 sur les mêmes matériaux n'indiquent pas de différences majeures, mise à part l'observation de monticellite et des proportions relatives de phases différentes mais demeurant dans les mêmes ordres de grandeur. La cristobalite n'est observée que dans le cas des traitements GL (fig. 4.26).

Pour l'amorphe de composition $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, les traitements thermiques ont mis en évidence que l'augmentation de la teneur initiale en calcium dans le matériau de départ provoque la cristallisation de phases davantage enrichies en calcium, telles que la larnite et la wollastonite. La proportion de la merwinite est très nettement plus élevée et la forstérite est quasiment absente (fig. 4.26).

Ces quatre premiers traitements, GL, RGL, RIR1000 et RII1000, montrent la formation de phases cristallines dont les teneurs en calcium et magnésium sont très éloignées de celles de l'amorphe de départ. L'origine de cette cristallisation séquentielle provient de la formation préférentielle des phases cristallines les plus riches en calcium. Celle-ci engendre alors une surconsommation du calcium dont la teneur diminue dans le résidu amorphe. Par la suite des phases de moins en moins riches en calcium se forment. Les ternaires de la figure 4.26 illustrent ce comportement.

Les recuits RBT ont confirmé ce comportement. Ils ont permis l'étude des amorphes lorsque les températures sont suffisamment faibles pour révéler les phénomènes cinétiques. Pour les amorphes de composition $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$ et $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, les phases observées sont dans les deux cas : la forstérite, la

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.3 Cristallisation séquentielle des amorphes magnésio-calciques

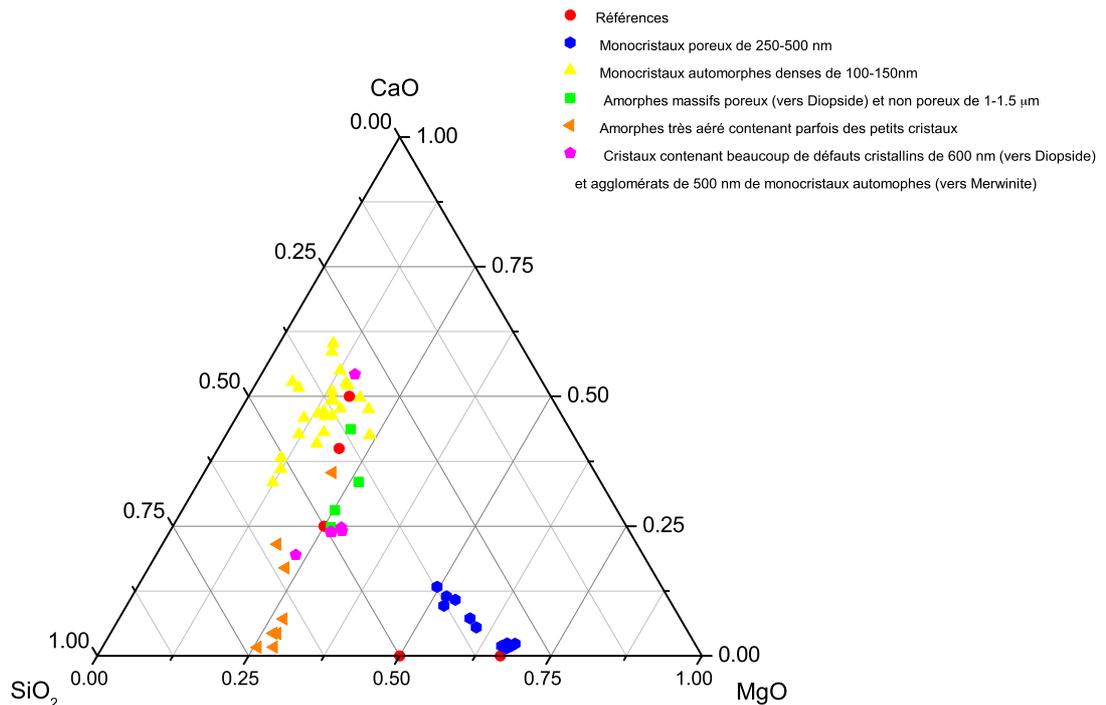


Figure 4.23. Compositions chimiques acquises par EDX des phases cristallines et amorphes en fonction de leurs morphologies. Les pôles de référence, diopside, merwinite, akermanite, enstatite et forstérite, sont indiqués pour faciliter la lecture. Les compositions se distribuent le long des lignes liant le pôle diopside aux pôles CaO, forstérite et SiO₂. Les microstructures des phases cristallines et amorphes sont dépendantes de leurs compositions chimiques. Elles se regroupent en domaines suivant leurs teneurs en magnésium et en calcium. Les phases les plus riches en calcium, merwinite, akermanite ont des formes régulières. Plus elles sont riches en magnésium, plus elles présentent des défauts cristallins ou une forte porosité intragranulaire. Les domaines amorphes se distribuent sur la ligne diopside-CaO et sous la ligne diopside-SiO₂. Plus ils sont riches en calcium, plus ils sont denses.

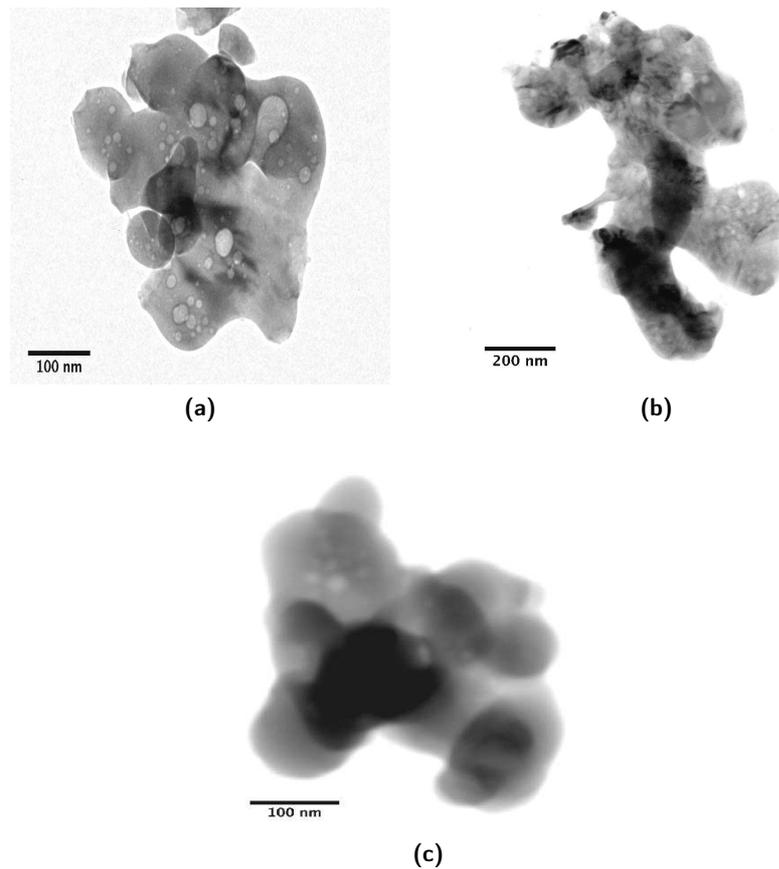


Figure 4.24. Structures des phases cristallines observées en microscopie électronique dans l'amorphe de composition $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ après recuit à 740°C pendant 12 jours. (a) Agrégat de cristaux poreux non automorphes. (b) Agglomérat de cristaux non automorphes de merwinite et de larnite présentant un faible taux de porosité. (c) Agrégat de cristaux de wollastonite et d'akermanite (partie sombre au centre). Toutes ces phases présentent un taux de porosité nettement moins élevé que dans le cas l'amorphe $\text{Mg}_2\text{CaSi}_2\text{O}_7$ (fig. 4.18).

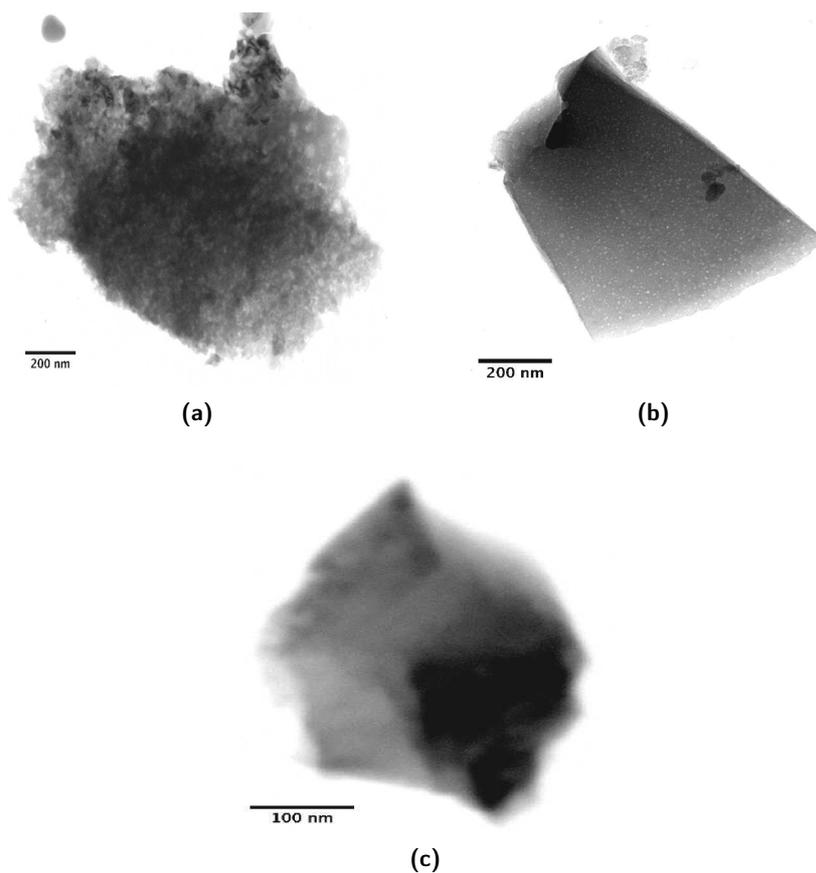


Figure 4.25. Domaines amorphes résiduels observés en microscopie électronique dans l'amorphe de composition $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ après recuit à 740°C pendant 12 jours. (a) Structure aérée d'un amorphe de composition $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ partiellement cristallisé dans sa partie supérieure. (b) et (c) Amorphes denses faiblement poreux appauvris en calcium et magnésium (moins de 10 %).

merwinite, l'akermanite et le diopside (fig. 4.26a et b). Pour la composition Ca₂MgSi₂O₇, la larnite, le diopside, la merwinite, l'akermanite et également la monticellite sont visibles.

Pour l'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉, ces recuits ne forment pas de monticellite, à la différence des autres traitements. La proportion de forstérite est légèrement plus élevée.

L'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ ne cristallise pas de forstérite. La proportion de l'akermanite est divisée par un peu moins de 3 au profit de celle de la merwinite qui est quadruplée. La proportion de diopside reste plutôt stable.

L'amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇ montre une très forte augmentation de larnite (multiplié par trois) tandis que la proportion d'akermanite est divisée par un peu moins de quatre. La proportion de diopside reste constante tandis que la forstérite n'apparaît pas.

Enfin, les observations par microscopie ont montré que les phases cristallines présentant les plus forts enrichissements en magnésium ou calcium par rapport à l'amorphe de départ présentent les structures les plus affectées par la porosité. Ces phases sont affectées par une forte porosité intragranulaire et par d'importants défauts plans. Souvent, elles ne possèdent pas la stœchiométrie du minéral de référence. Les forstérites ont, par exemple, de fortes teneurs en calcium. Ces anomalies structurales et chimiques indiquent que la construction des assemblages cristallins s'effectue le long des pores par une réorganisation progressive de l'amorphe en fonction de l'apport, ou la diffusion, des éléments magnésium et calcium.

L'observation de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ après recuit à 1000°C a montré que l'augmentation de la température de recuit permet aux cristaux, notamment le diopside, de mieux évacuer leurs défauts cristallins et leur porosité intragranulaire. Les cristaux ne sont pas beaucoup plus gros que dans le cas du recuit à 740°C indiquant que la croissance des cristaux est relativement limitée. La morphologie de l'amorphe, notamment la porosité par les espaces vides qu'elle crée, doit en être la principale responsable. Cette croissance limitée explique probablement le fort taux de germination des amorphes. Une fois formés, les cristaux cherchent alors à accéder à des structures plus régulières. La diversité des phases doit en outre limiter tout phénomène de coalescence.

4.4 Résumé des observations

La cristallisation des amorphes du ternaire CaO-MgO-SiO₂ a été étudiée avec cinq traitements thermiques et deux méthodes de caractérisation :

- caractérisation in-situ et post-mortem par diffraction des rayons X lors de montée en température de 700°C à 1000°C à 7°C/h (GL et RGL) ;
- caractérisation post-mortem par diffraction des rayons X après deux recuits à 1000°C pendant 20 heures avec une vitesse de montée en température d'environ 325°C/h et pendant 2 heures avec une vitesse d'environ 200°C/s (RIR1000 et RII1000).
- caractérisation post-mortem par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission après recuits isothermes à 700°C, 740°C et 760°C pendant 10 à 15 jours pour certaines compositions. Ici la microscopie apporte une information microstructurale complémentaire. Elle permet aussi de combler les limites de détection de la diffraction des rayons X lorsque la taille ou la proportion des phases cristallines dans l'amorphe risquent d'être trop faibles pour donner lieu à une diffraction satisfaisante.

Ces études ont mis en évidence un comportement de cristallisation séquencée :

1. En montée lente en température (GL) :

4 Cristallisation des silicates amorphes dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂

4.4 Résumé des observations

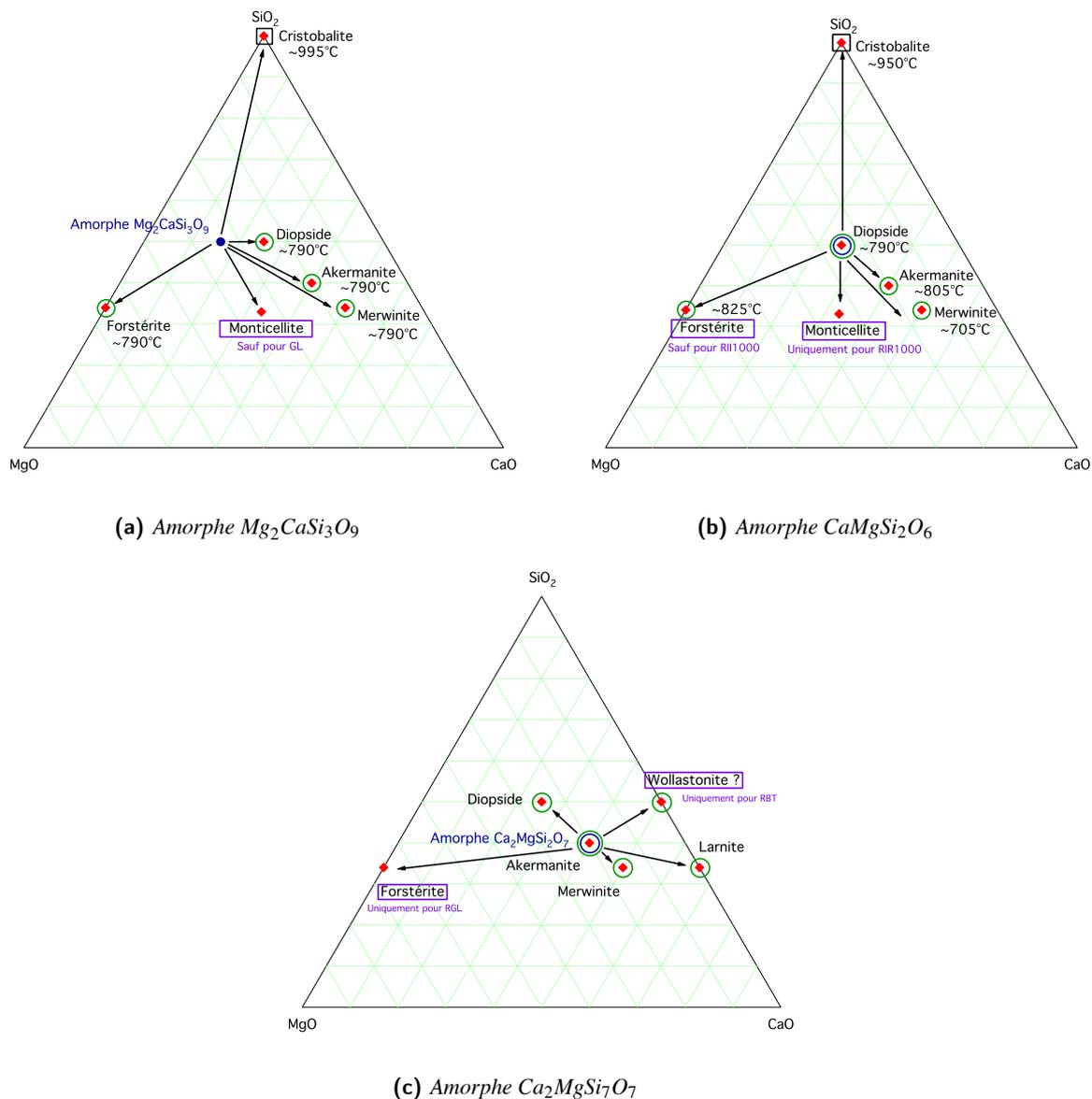


Figure 4.26. Ternaires récapitulatifs des phases cristallines observées après les traitements thermiques du tableau 4.1. (a). Mg₂SiO₄, (b). CaMgSi₂O₆ et (c). CaMg₂Si₃O₉. Les cercles verts indiquent les phases observées durant les recuits RBT. Les carrés noirs indiquent les phases qui sont uniquement observées avec le dispositif Guinier-Lennée. Hormis ces cas et sauf indication explicite en mauve, les ternaires illustrent les phases cristallines obtenues pour tous les traitements thermiques. Les proportions relatives sont indiquées dans le tableau 4.5.

- La cristallisation est plus ou moins séquencée en température en fonction de la teneur initiale en calcium et magnésium de l'amorphe de départ. Les phases les plus riches en alcalino-terreux germent les premières, puis des phases de moins en moins riches.
 - Les amorphes magnésiens Mg₂SiO₄ et MgSiO₃ cristallisent de la forstérite pour le premier et la séquence forstérite-enstatite-cristobalite pour le second.
 - Les amorphes magnésio-calciques Mg₂CaSi₃O₉ et CaMgSi₂O₆ commencent par cristalliser les phases les plus riches en calcium par teneur en calcium décroissante, merwinite, akermanite et diopside, puis une phase riche en magnésium, forstérite, et enfin la cristobalite. L'enstatite est totalement absente.
2. En recuits isothermes à 1000°C (RGL,RIR1000,RII1000) :
- Sauf pour la cristobalite, les phases cristallines précédentes se forment également.
 - Une phase supplémentaire, la monticellite est aussi observée pour les amorphes magnésio-calciques.
 - Des différences existent dans les proportions relatives en fonction des traitements mais elles restent très proches.
 - Pour l'amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇, la monticellite n'est pas observée. En revanche, la larnite est présente en proportion non négligeable.
 - L'observation des cristaux après recuit de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ à 1000°C pendant 20 heures (RIR1000) montre qu'ils ont des tailles de plusieurs centaines de nanomètres et sont dépourvus de défauts cristallins et de porosité intragranulaire.
3. En recuits isothermes à 700°C, 740°C et 760°C :
- Pour les amorphes de composition CaMgSi₂O₆ et Ca₂MgSi₇O₇, les proportions des phases cristallines les plus riches en calcium, merwinite pour le premier et larnite pour le second, sont nettement plus élevées. En revanche, la proportion d'akermanite diminue tandis que celle du diopside demeure constante. Très peu de forstérite est observée. La monticellite est cette fois absente.
 - Pour l'amorphe de composition Mg₂CaSi₃O₉, il y a peu d'évolution par rapport aux traitements précédents. La monticellite est toutefois absente tandis que la forstérite est légèrement plus abondante.
 - Les monocristaux présentent une forte porosité intragranulaire et d'importants défauts cristallins. Plus une phase cristalline est enrichie en calcium ou magnésium par rapport à la composition de l'amorphe de départ, plus cette porosité et ces défauts sont importants. En outre, les compositions des phases cristallines sont assez éloignées des compositions nominales. Les forstérites, par exemple, présentent des teneurs élevées en calcium. Ces caractéristiques indiquent que la construction des assemblages cristallins s'effectue par réorganisation de l'amorphe le long des pores en fonction de la diffusion des éléments, magnésium et calcium, qui viennent se fixer à l'assemblage.
 - Comparées aux observations après recuit à 1000°C, ces microstructures indiquent que la croissance des cristaux est relativement limitée en raison des tailles de grains qui restent très proches. En revanche, l'élimination de la porosité et des défauts est plus efficace à ces températures. Ces caractéristiques suggèrent que la cristallisation de l'échantillon est davantage assurée par un fort taux de germination qu'une forte croissance. La forte porosité de l'amorphe de départ doit en être la principale responsable.
 - Les domaines amorphes résiduels se regroupent selon trois morphologies : une structure aérée comparable à celle de l'amorphe de départ, une structure dense mais poreuse, une structure dense dénuée de toute porosité. Leurs compositions partent d'une composition proche de celle

de l'amorphe de départ vers une composition très enrichie en SiO₂.

Chapitre 5

Discussion et implications astrominéralogiques

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 5.1 Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ? | 128 |
| 5.1.1 Comparaison des propriétés physico-chimiques des silicates synthétisés et observés | 128 |
| 5.1.2 Comparaison des silicates amorphes produits par sol-gel avec les fumées | 130 |
| 5.1.3 Les limites de la spectroscopie infrarouge pour dériver les propriétés des silicates interstellaires et circumstellaires | 132 |
| 5.2 La cristallisation séquencée : approches cinétiques et thermodynamiques | 132 |
| 5.2.1 Proposition d'un schéma de cristallisation | 132 |
| 5.2.2 Approche cinétique, thermodynamique et structurale | 137 |
| 5.3 Cristallisation séquencée et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion | 141 |
| 5.3.1 Les amorphes magnésiens : une étude comparée de la cristallisation | 143 |
| 5.3.2 La cristallisation séquencée et la zonation minéralogique des jeunes disques | 146 |
| 5.3.3 Les agrégats de phases cristallines dans les objets naturels | 149 |

La problématique de cette thèse s'articule autour de la transition minéralogique amorphe-cristal observée dans les jeunes disques d'accrétion. Cette transition est caractérisée par une explosion de la population des silicates magnésiens cristallins alors que la population qui les alimente est presque entièrement constituée de silicates amorphes. Deux mécanismes principaux ont été avancés pour l'expliquer : un processus de sublimation des silicates dans les régions chaudes du disque suivi d'une condensation gaz-solide dans les régions plus froides, et un processus de cristallisation sub-solidus. Ce dernier processus s'est révélé être une piste prometteuse pour rendre compte d'observations difficilement explicables par une évaporation-condensation couplée à un transport radial. Pour en rappeler les principales :

- la présence de phases dites haute température, forstérite et cristobalite, et l'apparente absence de l'enstatite, dans les régions très froides des disques,
- l'observation dans les objets naturels (poussières cométaires, matrice des météorites, IDPs) d'assemblages de phases cristallines de natures différentes, par exemple, phases magnésiennes et magnésio-calciques, que le processus de condensation gaz-solide ne peut rendre compte sans faire appel à des réactions complémentaires sub-solidus,

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.1 Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ?

- l'observation de silicates ferromagnésiens que la condensation ne peut expliquer,
- la présence de grains présolaires démontrant qu'une partie de la matière n'a pas été sublimée.

L'approche expérimentale de la cristallisation sub-solidus des silicates amorphes magnésiens et magnésocalciques a été conduite à travers deux objectifs :

- mettre au point une méthode de synthèse afin de produire des silicates amorphes dont les caractéristiques physico-chimiques sont, autant que possible, les plus proches des silicates interstellaires,
- étudier le comportement à la cristallisation de ces amorphes dans l'intervalle de température 700-1000°C en recuits isothermes et en montée en température.

Aussi, dans ce chapitre, la représentativité des matériaux synthétisés en tant qu'analogues aux silicates amorphes alimentant la jeune proto-étoile est-elle d'abord discutée pour mettre en relief les points de concordance et de discordance sur leurs propriétés physico-chimiques. Une comparaison succincte est également effectuée, à partir des données disponibles dans la littérature, entre ces matériaux et un autre type d'analogues, les fumées, dont le mode de synthèse est très proche des processus réels de formation des poussières. Ensuite, la cristallisation séquencée observée lors des traitements thermiques est discutée sous deux angles. Le premier consiste en son interprétation cinétique et structurale. Le second se concentre sur ses implications astrominéralogiques.

5.1 Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ?

5.1.1 Comparaison des propriétés physico-chimiques des silicates synthétisés et observés

Avant toute discussion sur les implications astrominéralogiques de la cristallisation séquencée des silicates, il est indispensable de s'interroger sur leur degré de représentativité. Le tableau 5.1 compare donc les propriétés physico-chimiques de ces analogues avec celles des silicates interstellaires.

Mise à part la composition Mg_2SiO_4 , le protocole de synthèse sol-gel a permis de produire avec succès toutes les compositions d'intérêt astrominéralogique. La cristallisation partielle de la composition Mg_2SiO_4 est la principale lacune de ce protocole. Ce défaut a néanmoins des implications astrominéralogiques intéressantes. Elles seront discutées dans la suite du propos.

La porosité est un paramètre sur lequel synthèse sol-gel et observations s'accordent également. La valeur obtenue, environ 50%, pour les amorphes synthétisés se situe pratiquement au milieu de l'intervalle de valeurs proposées par les observations et les modèles de silicates interstellaires (Mathis et al., 1995; Mathis, 1998). Une grande cohérence existe aussi entre les morphologies de ces deux matériaux. Ils sont tous deux constitués d'agrégats d'entités de taille inférieure à 100 nm suivant des assemblages plus ou moins cotonneux.

En revanche, la représentativité de deux caractéristiques demeure relativement floue. Les analyses chimiques par ICPMS, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont révélé que les amorphes produits par sol-gel contiennent une grande quantité de carbonates et d'eau soit sous forme moléculaire soit sous forme de groupements -OH. Les modèles et les observations des poussières renseignent peu sur la présence de telles espèces au sein même des silicates interstellaires. Toutefois, certains travaux fournissent quelques indications sur les relations existant entre ces espèces.

Notamment, les poussières interstellaires sont considérées comme constituées d'un cœur de silicates enveloppé de matière carbonée et de glaces (Greenberg and Li, 1997; Greenberg, 2002; Dorschner, 2003). Les réactions de surface associées à la photo-dissociation due aux radiations (Greenberg, 2002) ainsi que les réactions solide-gaz (Fegley, 2000) dans les régions chaudes, ont pu faire interagir ces manteaux de glaces et de matières carbonées avec le cœur de silicates amorphes pour former des espèces hydratées et

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.1 Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ?

| Caractéristique | Observations | Synthétisés |
|--------------------|--|---|
| Composition | majeurs : MgSiO_3 et Mg_2SiO_4 ; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; mélanges $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et MgSiO_3 | MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 ^a ; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; $\text{CaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ |
| Porosité | 25-60 % | 50-54% |
| Morphologie | agrégats de grains de moins 50 nm à 100 nm ; structure cotonneuse | agrégats ou structure « mousse » avec des domaines de 50-100 nm |
| Carbonates | Non Déterminé ^b | dolomite, magnésite, carbonates amorphes |
| Eau | Non Déterminé ^b | eau moléculaire, groupements -OH |

a. Partiellement cristallin

b. Si l'eau et les carbonates sont détectés, aucune information de ne peut être dérivée sur le degré de leur relation avec les silicates, c'est-à-dire de quelle manière et à quelles proportions ils y sont contenus.

Table 5.1. Table comparative des propriétés physico-chimiques des silicates observés dans le milieu interstellaire et des silicates synthétisés par voie sol-gel. Se référer au texte et au chapitre I pour les références bibliographiques.

des carbonates. La détection de carbonates cristallins (calcite) autour de quelques protoétoiles (Ceccarelli et al., 2002) qui se seraient formés par des mécanismes de basses températures (Molster and Waters, 2003) confortent de telles interprétations.

Une autre source possible de carbonates dans la poussière interstellaire et autour des proto-étoiles peut aussi être la survie d'une partie des carbonates (Molster and Waters, 2003) formés autour d'étoiles évoluées (Kemper et al., 2002a) durant leur transit dans le milieu interstellaire. Il a été établi que l'irradiation (Demyk et al., 2001) et les collisions grain-grain ou gaz-grain (Jones et al., 1994) peuvent provoquer une intense destruction et amorphisation de la poussière. Une partie des carbonates formés autour des étoiles évoluées a pu survivre en très faibles quantités sous formes cristallines et une autre sous forme de carbonates amorphes.

Concernant les groupements -OH et l'eau moléculaire, les premiers ont pu se former grâce à des réactions de surface similaires à celles stipulées précédemment, ou grâce à des réactions solide-gaz (Fegley, 2000) via la circulation de la vapeur d'eau dans les disques d'accrétion (Ciesla and Cuzzi, 2005, 2006). En revanche, la présence d'eau moléculaire dans les silicates cosmiques est moins claire. Néanmoins, certaines météorites ont subi des altérations aqueuses dues à la circulation d'eau liquide sur leurs corps parents. Cette observation témoigne d'un stockage et/ou de la formation d'eau moléculaire dans le système solaire. Une origine possible peut être le stockage d'eau moléculaire dans la porosité des silicates. En effet, les morphologies très torturées de ces poussières contiennent énormément de pores et de nano-domaines confinés dans lesquels de forts phénomènes de capillarité peuvent avoir lieu et conserver une partie de l'eau sous forme liquide (Ciccotti et al., 2008; Wondraczek et al., 2006) même à très faibles températures. Des études théoriques menées sur la physisorption de la vapeur d'eau sur des grains de silicates poreux ont démontré que jusqu'à trois fois la quantité d'eau présente sur Terre pouvait être transportée à des températures de l'ordre de 500K (Drake, 2005).

La présence de carbonates et d'eau, même si elle n'est pas établie avec certitude dans les silicates amorphes alimentant la jeune nébuleuse solaire, n'invalide pas la représentativité des matériaux synthétisés. Au contraire, leur pertinence semble plutôt renforcée, cet aspect est abordé dans la conclusion

générale. Les silicates amorphes poreux produits par le protocole du chapitre III apparaissent finalement comme de très bons analogues.

5.1.2 Comparaison des silicates amorphes produits par sol-gel avec les fumées

Diverses méthodes de synthèse ont été utilisées pour produire des analogues aux silicates cosmiques : trempe depuis un liquide, évaporation-condensation, sol-gel et ablation-laser. Dans leurs principes, certaines sont très proches du mode de formation réel de ces silicates, d'autres en sont très éloignées. La synthèse sol-gel fait partie de cette seconde catégorie, l'évaporation-condensation et l'ablation laser de la première.

Les amorphes issus du sol-gel répondent aux caractéristiques physico-chimiques dérivées des observations et des modèles pour qu'ils puissent constituer des analogues. Cependant ces matériaux sont produits dans des conditions très éloignées des réalités astrophysiques. Il est donc intéressant de les comparer à ceux obtenus, lorsque les microstructures ou les analyses spectroscopiques sont disponibles, par les méthodes qui en sont plus proches. La principale composition d'intérêt astrominéralogique étudiée dans la littérature est MgSiO_3 .

La figure 5.1 est une comparaison des microstructures des amorphes obtenus par condensation d'un gaz de composition $\text{Mg} - \text{SiO} - \text{H}_2 - \text{O}_2$ (Rietmeijer et al., 2002), par ablation laser d'une cible MgSiO_3 (Fabian et al., 2000) et par le protocole de synthèse proposé dans cette étude (cf. chapitre III). Que ce soit pour l'ablation laser (fig. 5.1a) ou pour la condensation à partir d'un gaz (fig. 5.1b), les amorphes se présentent sous la forme d'agrégats de particules très sphériques, éventuellement poreuses, d'un diamètre de 10 à 50 nm. Le diamètre des pores est environ 20 nm. La microstructure des amorphes obtenus par sol-gel est assez comparable (fig. 5.1c et d). Néanmoins, elle se présente sous forme de larges blocs de « mousse » avec une porosité très fine (fig. 5.1d) semblable à un « réseau » de canaux inter-connectés et irréguliers à travers la matière. Le diamètre des pores est inférieur à 10 nm. La figure 5.1c illustre une microstructure plus rare observée dans ces mêmes amorphes. Elle se rapproche davantage de celle obtenue par ablation laser, figure 5.1a.

Malgré ces similitudes, des différences structurales existent probablement, tout comme dans le cas des verres (cf. chap III). La première peut se situer au niveau de l'aire spécifique et du volume de pores. Une comparaison des aires spécifiques aurait pu être intéressante. Malheureusement, ces données ne sont pas disponibles. La seconde concerne la structure de l'amorphe en terme d'organisation des tétraèdres SiO_4^{4-} , des cations alcalino-terreux et éventuellement des groupements -OH. Le chapitre III a montré que de profondes différences existent au niveau des espèces Q entre les verres et les amorphes sol-gel. Les verres sont dominés par les espèces Q^2 , les amorphes issus du sol-gel par les espèces Q^3 . Le réseau de silice est plus réticulé pour les seconds. La synthèse par condensation étant ici très différente du sol-gel, il est fort probable que les abondances en espèces Q soient également différentes. Malheureusement, les analyses par spectroscopie Raman ne sont pas disponibles.

Concernant l'homogénéité chimique, aussi bien Fabian et al. (2000) que Rietmeijer et al. (2002) précisent que les teneurs en magnésium, mesurées par EDX, varient suivant la taille des particules. Dans les amorphes issus du sol-gel, les analyses EDX ont montré qu'ils étaient instables sous le faisceau et que plus l'irradiation était importante, plus les teneurs en alcalino-terreux diminuaient (cf. chapitre III). L'homogénéité chimique n'avait été, par conséquent, garantie qu'à l'échelle de 50-100 nm. Il est probable que la petitesse des domaines observés dans les amorphes obtenus par condensation donnent lieu à des phénomènes similaires sous irradiation. En outre, des phénomènes de ségrégation chimique peuvent avoir lieu. La différence d'homogénéité chimique entre ces deux classes de matériaux ne peut

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.1 Les silicates amorphes synthétisés par voie sol-gel : de bons analogues ?

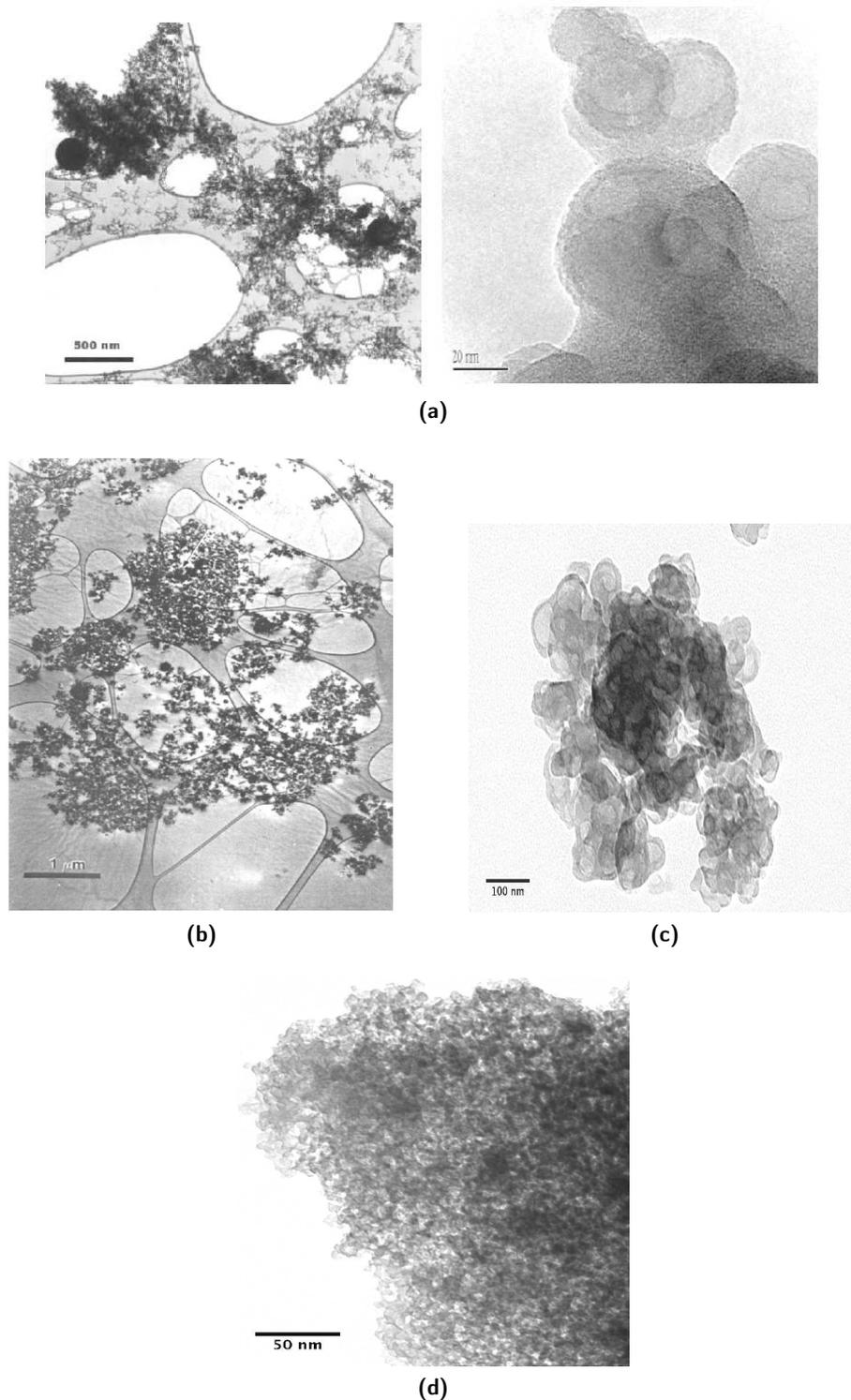


Figure 5.1. Comparaison des microstructures des amorphes $MgSiO_3$ obtenus par sol-gel et évaporation-condensation. (a). Fumées obtenues par ablation laser d'une cible $MgSiO_3$ (Fabian et al., 2000) (b). Fumées condensées d'un gaz de composition $Mg - SiO - H_2 - O_2$ (Rietmeijer et al., 2002). (c) et (d). Amorphes synthétisés dans cette étude (cf. fig. 4.7).

être établie de façon certaine. Néanmoins, vue la diversité des phases observées par Rietmeijer et al. (2002) dans leurs condensats, les amorphes sol-gel apparaissent beaucoup plus homogènes.

5.1.3 Les limites de la spectroscopie infrarouge pour dériver les propriétés des silicates interstellaires et circumstellaires

Les observations spectroscopiques infrarouges et Raman des amorphes synthétisés par voie sol-gel ont montré que les informations dérivées relatives à leur structure et à leur organisation étaient beaucoup plus riches en Raman qu'en infrarouge (fig. 3.7 chap. III). En effet, les comparaisons entre les amorphes produits et les verres ont mis en évidence quelques légères différences dans la forme des bosses à 500 et 1000 cm^{-1} en infrarouge, tandis que les spectres Raman étaient radicalement différents. La prépondérance des espèces Q^3 dans les amorphes issus du sol-gel, flagrante en Raman, était très timide en infrarouge.

Ce mutisme relatif concernant l'organisation intime des silicates amorphes par spectroscopie infrarouge est également valable pour les autres méthodes de production. En effet, les spectres infrarouges restent très similaires. De légères différences existent entre les spectres mais elles sont surtout mises en relation avec la taille des particules, la composition ou les fluctuations de composition au sein d'un même échantillon. Aussi, la spectroscopie infrarouge est-elle limitée pour dériver des caractéristiques physico-chimiques complètes de silicates amorphes. Aucune méthode de synthèse ne peut donc valoir sur une autre en raison de cette lacune. Cela peut aussi expliquer pourquoi, dans la littérature, il est possible d'accorder tous ces amorphes présentant des caractéristiques macroscopiques générales similaires avec les observations spectrales des environnements astrophysiques.

Ce constat renforce les précautions formulées précédemment. Avant d'établir et d'utiliser des comportements de silicates amorphes sous sollicitations (recuits de cristallisation, interactions avec des gaz), il est primordial de réaliser une caractérisation complète des analogues utilisés car les différences structurales jouent un rôle clé dans ces comportements.

5.2 La cristallisation séquencée : approches cinétiques et thermodynamiques

5.2.1 Proposition d'un schéma de cristallisation

Approche macroscopique

Lors des traitements thermiques réalisés au chapitre précédent, il s'est avéré que les silicates amorphes cristallisaient de manière séquencée. Les phases cristallines obtenues possèdent des compositions éloignées de celle de l'amorphe de départ. Pour quatre amorphes, MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, des phases cristallines de mêmes compositions ont été observées, forstérite, enstatite, diopside et akermanite respectivement. Deux chemins de cristallisation peuvent donc être distingués :

- une cristallisation congruente de l'amorphe vers une phase cristalline de composition identique,
- une cristallisation incongruente où les phases cristallines sont nettement enrichies en alcalino-terreux par rapport à l'amorphe de départ.

La figure 5.2 compare les résultats de la cristallisation pour les quatre compositions les plus pertinentes d'un point de vue astrominéralogique. Elle met en évidence l'effet des teneurs en magnésium et en calcium sur la nature et la séquence d'apparition des phases cristallines. Pour les amorphes magnésiens, Mg_2SiO_4 cristallise la phase cristalline de même composition. En revanche l'amorphe MgSiO_3 forme de

la forstérite, les deux polymorphes de l'enstatite et de la cristobalite. Par rapport à l'amorphe précédent, la forstérite apparaît à plus haute température lors du traitement avec une montée lente en température à 7°C/h (G.L.).

La diminution de la teneur en magnésium et l'incorporation du calcium changent considérablement le comportement des amorphes. La composition $Mg_2CaSi_3O_9$ qui ne contient qu'un tiers de calcium par rapport à l'amorphe précédent montre que le calcium a une forte influence avec la formation simultanée du diopside, de l'akermanite, de la merwinite, de la monticellite et de la forstérite (fig. 5.2). Deux phases, la merwinite et l'akermanite possèdent des teneurs en calcium nettement plus élevées que celles de l'amorphe initial.

L'accroissement de la teneur en calcium avec l'amorphe de composition $CaMgSi_2O_6$ accentue l'effet du calcium en favorisant l'apparition de la merwinite, la phase la plus riche en calcium à plus basses températures dans les traitements avec une montée à 7°C/h (G.L.) (fig. 5.2). Cet effet devient encore plus important avec l'amorphe de composition $Ca_2MgSi_2O_7$ où une phase contenant uniquement du calcium avec un rapport $Ca/Si=2$, la larnite, apparaît.

Les recuits isothermes entre 700-760°C et à 1000°C des compositions $MgSiO_3$, $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_6$ fournissent des résultats similaires aux précédents (fig. 5.2). Pour les amorphes enrichis en calcium, la proportion des phases cristallines les plus riches en calcium sont plus élevées pour les recuits à 700-760°C (chap. IV).

Une origine à la formation successive de phases de moins en moins riches en calcium, puis des phases riches en magnésium peut être la suivante. Avant toute transformation, les amorphes possèdent au départ des quantités données de magnésium et de calcium, qui constituent des réservoirs limités en ces éléments. L'apparition de phases cristallines très enrichies en alcalino-terreux par rapport à cette composition de départ engendre nécessairement un amorphe résiduel très appauvri. Par exemple, la formation de la forstérite, $Mg/Si = 2$, dans l'amorphe de composition $MgSiO_3$, $Mg/Si = 1$, crée des domaines résiduels pratiquement démunis en magnésium. Cette production de forstérite n'est, néanmoins, pas suffisamment importante pour consommer tout le magnésium et empêcher l'apparition de l'enstatite à plus haute température (fig. 5.2). Toujours est-il que c'est grâce à la formation de domaines amorphes résiduels très riches en SiO_2 que la cristobalite peut ensuite se former.

Mis à part la composition Mg_2SiO_4 , ce raisonnement est aussi valable pour les autres compositions. Pour l'amorphe de composition $CaMgSi_2O_6$, l'apparition successive de phases de moins en moins riches en calcium depuis la merwinite, $Ca/Si=1,5$, jusqu'à la forstérite, $Ca/Si=0$, et l'apparition de la cristobalite illustre bien l'appauvrissement progressif de l'amorphe résiduel en calcium puis en magnésium.

Un schéma de cristallisation peut être établi. En montée en température, la cristallisation d'un amorphe de composition donnée s'amorce par la formation de la phase la plus riche en alcalino-terreux qui induit un appauvrissement de l'amorphe résiduel en ces éléments. De cet amorphe cristallise alors des phases moins riches ou contenant un élément non encore abondamment consommé jusqu'à épuisement (fig. 5.3). Ce chemin de cristallisation non congruente est plus ou moins rapide et dépend de la teneur initiale en calcium et en magnésium.

D'autre part, comme l'ont montré les résultats du chapitre IV, la quantité des phases les plus riches en alcalino-terreux qui cristallisent ne permet pas de consommer l'ensemble du calcium et du magnésium disponible dans l'amorphe. Il demeure des domaines amorphes qui possèdent toujours une composition proche de celle de départ. De ceux-ci, la phase cristalline de même composition peut germer, c'est la cristallisation congruente.

L'hypothèse selon laquelle la phase cristalline ayant la même composition que l'amorphe de départ pourrait se former par une réaction entre les différentes phases cristallines amorphes enrichies ou appau-

vies déjà formées est à exclure. Dans le cas de la cristallisation de l'amorphe MgSiO_3 , par exemple, étant données les proportions d'enstatite mesurées, une réaction sub-solidus entre la forstérite et le SiO_2 amorphe (Rietmeijer et al., 1986) aurait abouti à une consommation presque totale de la forstérite et à la non-observation de la cristobalite.

Approche microstructurale

L'étude des microstructures après les traitements isothermes entre 700 et 760°C des amorphes (chap. IV) apporte des indications complémentaires sur la manière dont les amorphes cristallisent. Pour l'ensemble des compositions, les cristaux formés ont des tailles (100 à plus de 200 nm) beaucoup plus importantes que les celles des entités (env. 50 nm) constituant les amorphes de départ. Vu la température des traitements et le nombre important de petits cristaux, la germination est favorisée par rapport à la croissance cristalline. La porosité présente dans l'amorphe constitue un obstacle à la croissance des cristaux. Le fait que les cristaux conservent des tailles comparables après recuits isothermes à 1000°C renforce cette idée.

De manière générale, les plus gros cristaux ont des morphologies irrégulières et possèdent une forte porosité intragranulaire. La taille des pores varie en diamètre d'une dizaine à une centaine de nanomètres pour les plus gros, une taille en moyenne plus importante, sinon du même ordre de grandeur, que celle des pores de l'amorphe de départ (entre 8 et 20 nm). Les petits cristaux possèdent quant à eux des formes régulières et sont souvent dénués de porosité mais ils restent toujours plus grands que la taille des entités amorphes. Les tailles plus importantes des pores dans les gros cristaux indiquent que des processus de coalescence de pores et d'évacuation vers la surface ont été initiés. L'étude des microstructures après traitement isotherme à 1000°C conforte cette hypothèse de densification des grains en révélant des cristaux de taille comparable mais présentant moins de porosité intragranulaire.

Ces constats révèlent donc que les cristaux ne proviennent pas juste de la cristallisation de petites entités amorphes délimitées par les pores. Ils ont pu croître sur de grandes distances à travers le matériau. L'accommodation de la structure de l'amorphe s'est réalisée par la création d'une forte porosité intragranulaire, de défauts cristallins et de morphologies très irrégulières. Par la suite, progressivement, les cristaux bloqués dans leur croissance peuvent évacuer leur porosité et leur défauts plans par des processus de coalescence et diffusion, comme en témoignent les cristaux plus réguliers et moins poreux obtenus après recuit à 1000°C.

Les structures irrégulières des assemblages cristallins semblent être corrélées à la teneur en alcalino-terreux de la phase cristalline et à sa température d'apparition déterminée lors des traitements avec une vitesse de chauffe de 7°C/h et un suivi in-situ par diffraction des rayons X (G.L.). Etant donnée la faible vitesse de montée en température (7°C/h) de ces traitements, il n'est pas aberrant d'extrapoler également cette séquence aux recuits isothermes entre 700 et 760°C (RBT). La séquence en température est probablement proche de la séquence temporelle de cristallisation pour ces traitements basses températures. Ainsi, plus l'apparition est tardive, plus la phase cristalline est de forme irrégulière et incorpore une forte porosité intragranulaire et des défauts cristallins.

Par exemple, pour l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, la forstérite et le diopside sont les phases alcalino-terreuses les plus tardives. Or la première est très poreuse et la seconde présente une morphologie très irrégulière. L'absence de porosité pour la merwinite et l'akermanite, phases les plus riches en calcium et apparaissant très tôt pour la merwinite, va dans ce sens. Toutefois, cette absence de porosité dépend aussi de la taille des cristaux formés. Lorsque leur taille est proche de celle des domaines amorphes, la porosité initiale qu'ils incorporent est minime ou inexistante. Pour l'amorphe de composi-

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.2 La cristallisation séquentielle : approches cinétiques et thermodynamiques

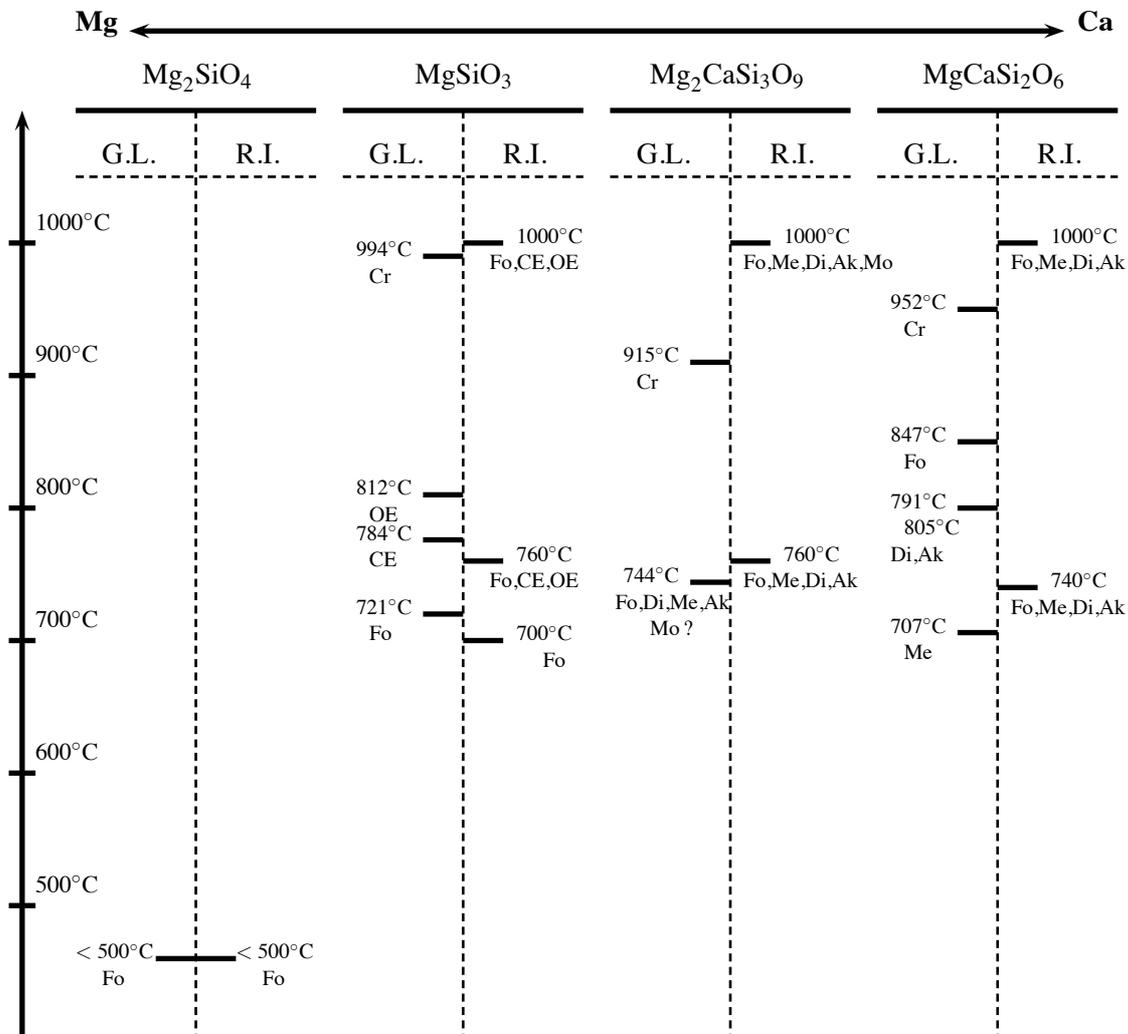


Figure 5.2. Diagramme de cristallisation représentant les températures d'apparition des phases cristallines lors des recuits dynamiques en Guinier-Lennée (G.L.) et recuits isothermes (R.I.) pour les amorphes de compositions Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, $Mg_2CaSi_3O_9$, $MgCaSi_2O_6$. Les compositions ont été classées suivant leur teneur en magnésium et en calcium depuis la plus riche en magnésium vers la plus pauvre. A noter, en recuits dynamiques G.L., l'influence de la teneur en magnésium et en calcium sur la nature et les températures d'apparition des phases cristallines. Signification des abréviations - Fo : Forstérite - CE : ClinoEnstatite - OE : OrthoEnstatite - Di : Diopside - Ak : Akermanite - Me : Merwinite - Mo : Monticellite - Cr : Cristobalite.

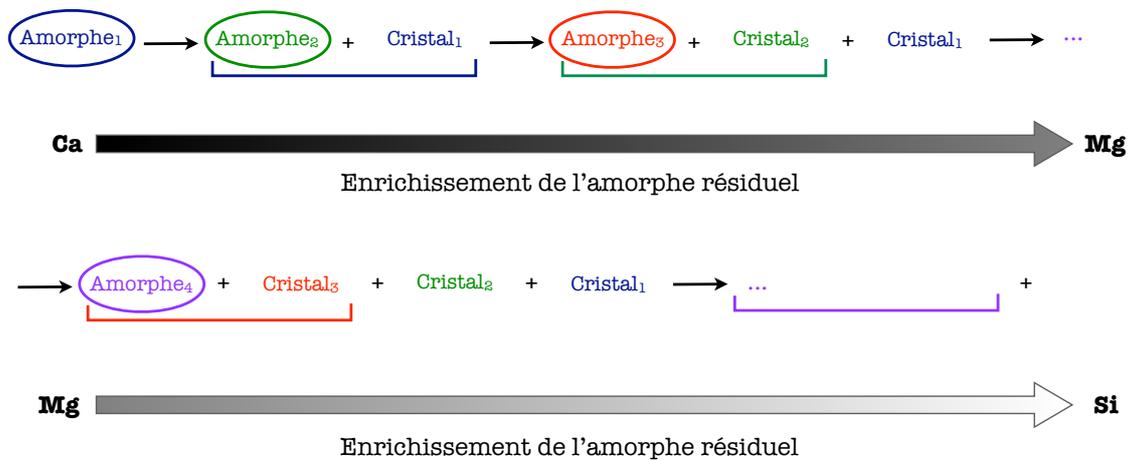


Figure 5.3. Schéma de cristallisation séquentielle des amorphes. Les codes couleurs permettent de suivre la formation d'un cristal et d'un amorphe appauvri en éléments à partir d'un amorphe initial. Ce processus est tributaire de la teneur initiale en magnésium et calcium. Ce schéma explique la diversité des phases cristallines obtenues autres que celle qui correspond à la composition de l'amorphe de départ. La phase cristalline ayant la même composition que l'amorphe de départ se forme toujours (quand la composition initiale le permet) car la consommation des éléments par les phases enrichies n'est pas totale.

tion MgSiO_3 , les cristaux de forstérite sont les premiers formés. Ils sont irréguliers mais présentent très peu de pores. Pour la composition $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$, les phases cristallines, forstérite, diopside, akermanite, merwinite, apparaissent en même temps. Mais les phases les plus riches en calcium se forment plus tardivement que pour la composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (fig. 5.2). Elles ont une taille importante (supérieure à 300 nm) et possèdent toutes une forte porosité intragranulaire.

Il apparaît donc que la construction des assemblages cristallins s'est effectuée par une réorganisation de l'amorphe progressive sous l'influence des apports en alcalino-terreux. La germination est favorisée par rapport à la croissance. Pour croître, les cristaux doivent s'accommoder de la structure initiale de l'amorphe en incorporant sa porosité, en créant des défauts cristallins et en exhibant des morphologies irrégulières. Avec le temps et la température ces défauts sont évacués par diffusion. La structure initiale des cristaux formés dépend du temps ou de la température auxquels ils apparaissent. Plus la température est élevée, moins il y a de défauts. Plus ils apparaissent tardivement, plus il y en a.

Une cristallisation séquentielle due à des hétérogénéités chimiques ?

Avant d'aborder plus en profondeur les processus liés à la cristallisation séquentielle des amorphes magnésiens et magnésio-calciques, il est essentiel de s'interroger si celle-ci peut être due à l'existence de fortes hétérogénéités chimiques au sein des matériaux. Cette interrogation émerge des résultats des traitements thermiques sur l'amorphe de composition MgSiO_3 . La variation des vitesses de montée en température et des temps influe très faiblement sur les proportions relatives des phases cristallines. Le matériau a un comportement identique que la vitesse varie de $7^\circ\text{C}/\text{h}$ à $200^\circ\text{C}/\text{s}$ ou les temps de recuits passent de 2 heures à une dizaine de jours à 1000°C .

Des zones enrichies en magnésium et d'autres enrichies en SiO_2 peuvent coexister, les proportions

initiales de ces zones conditionneraient alors les proportions des phases cristallisées, notamment pour la forstérite. Les analyses EDX des amorphes ont indiqué un rapport moyen Mg/Si proche de l'unité à l'échelle de la centaine de nanomètre malgré quelques rapports plus élevés parfois mesurés (chap. III). Or les tailles des phases cristallines observées dans l'amorphe après les recuits isothermes entre 700 et 760°C (RIBT) sont du même ordre de grandeur. L'influence d'hétérogénéités sur la cristallisation semble donc limitée. En outre les études menées sur les verres de composition $MgSiO_3$ recuits dans des conditions similaires indiquent que ceux-ci forment également de la forstérite (Roskosz et al., 2009). Or les verres, de par leur méthode de synthèse, sont considérés comme plus homogènes que les amorphes issus du sol-gel. Le seul fait des hétérogénéités ne peut pas expliquer à lui seul cette cristallisation séquencée. Un autre mécanisme de cristallisation gouverné par la mobilité du magnésium doit donc aussi exister dans les amorphes produits par sol-gel.

Pour les amorphes magnésio-calciques, les proportions des phases cristallines varient davantage avec le type de traitement thermique réalisé. La tendance générale est que plus les vitesses de montée en température sont lentes ou la température des recuits basse, plus la proportion relative des phases les plus riches en calcium est importante. Certaines phases très enrichies, telle la larnite, n'apparaissent que dans les recuits isothermes entre 700 et 760°C (RIBT). Les analyses EDX des amorphes n'ont révélé qu'une dispersion assez faible du rapport Ca/Mg à l'échelle de la centaine de nanomètre. En outre, la taille des cristaux observés dépasse très largement cette échelle. Ce comportement ne peut donc pas être expliqué seulement par l'existence d'hétérogénéités chimiques, auquel cas les résultats auraient été beaucoup plus éparses. L'effet du calcium dans la cristallisation est irréfutable. Un processus cinétique doit favoriser sa sur-concentration pour faciliter la formation de ces phases.

5.2.2 Approche cinétique, thermodynamique et structurale

Quelles données pour quels amorphes ?

La plupart des données sur lesquelles s'appuie cette section proviennent des études verrières ou de la minéralogie. En effet, les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des silicates amorphes poreux, telles que la structure, l'enthalpie ou la diffusion des éléments, sont peu ou mal documentées, surtout pour les compositions auxquelles cette étude s'intéresse. Il y a une raison simple. Ce type de matériaux ont un intérêt essentiellement astrominéralogique. Or l'astrominéralogie est une discipline jeune (Dorschner, 2003) contrairement à la géochimie ou à la géophysique. En outre, de tels matériaux n'entrent pas dans le champ d'investigation de ces dernières disciplines. Il est donc compréhensible que la documentation sur ces matériaux ne soit pas aussi fournie que pour les verres.

Néanmoins, silicates vitreux et silicates amorphes issus du sol-gel partagent la même propriété d'être des amorphes. Moyennant certaines précautions, il n'est pas complètement aberrant d'utiliser certaines données des premiers pour éclairer les comportements singuliers des seconds. En outre, ces deux matériaux exhibent des comportements assez similaires. Kalinina and Filipovich (1995) ont observé par exemple une germination de merwinite dans un verre de composition akermanite, et une germination d'akermanite dans un verre de composition diopside, lorsqu'ils sont recuits à basses températures ; ils démontrent alors que la phase qui germe la première est systématiquement plus riche en calcium. L'étude intensive des silicates alumineux calciques vitreux menée par Roskosz et al. (2006a) a clairement mis en évidence ce phénomène. Les observations de Biggar and O'Hara (1969) dans leur étude comparative entre amorphes sol-gel (synthèse proche de cette étude) et verres dans le système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-FeO_2-Na_2O$, ou encore Roy et al. (1995) sur les séparations de phases montrent également de telles similitudes.

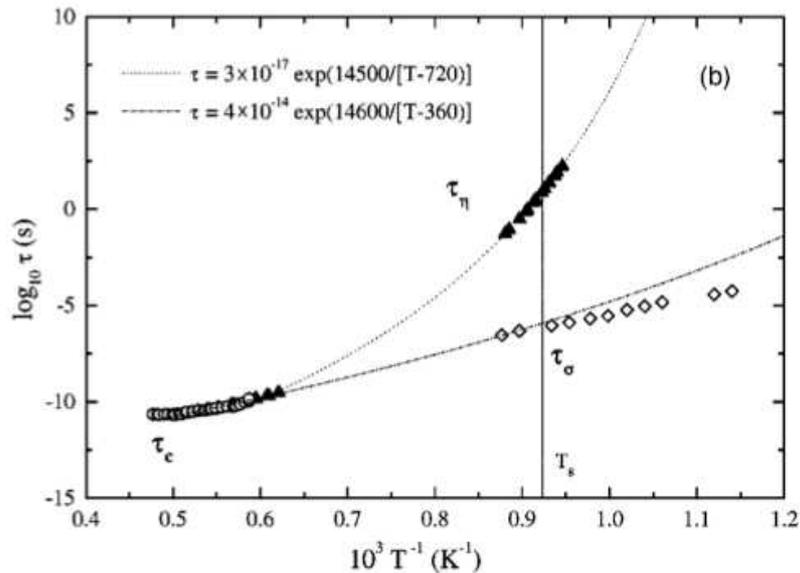


Figure 5.4. Evolution en fonction de la température des temps de relaxation liés à la viscosité (τ_η) et la liaison Ca-O (τ_σ). La ligne verticale indique la température de transition vitreuse. A haute température, les temps de relaxation sont identiques. A l'approche de la température de transition vitreuse le découplage est de plus important (jusqu'à 8 ordres de grandeur). D'après Gruener et al. (2001)

Cependant, cette cristallisation séquencée reste plus marquée dans le cas des amorphes sol-gel que dans les verres. Cet aspect est d'ailleurs confirmé par les résultats de cette étude, par exemple : l'amorphe de composition diopside cristallise de la merwinite alors que le verre de composition diopside de Kalinina and Filipovich (1995) cristallise en premier de l'akermanite. L'enrichissement en calcium est plus important dans le cas des amorphes sol-gel. Les processus cinétiques à l'œuvre dans les verres lors de leur cristallisation à basse température sont donc probablement les mêmes que dans les amorphes sol-gel. La grande différence réside sûrement dans leur structure, notamment l'importance de la surface, qui doit les exacerber en modifiant, par exemple, la valeur des coefficients de diffusion ou les grandeurs thermodynamiques. Les données sur les verres peuvent être utilisées à des fins de comparaison.

Effets cinétiques : découplage de diffusion

Pourquoi les phases les plus enrichies en alcalino-terreux germent-elles systématiquement les premières lors de la cristallisation des silicates amorphes issus du sol-gel ? La raison est d'ordre cinétique et relève de la mobilité des éléments. Pour la développer, il faut se tourner vers les études de la diffusion dans les silicates liquides et vitreux. Pour les silicates liquides, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de transition vitreuse, il existe une corrélation entre processus macroscopiques (viscosité du liquide) et microscopiques (diffusion des éléments) (Liang et al., 1996) et, en simplifiant, le transport de matière peut être traité en terme de la seule viscosité.

En revanche, à l'approche de la température de transition vitreuse, cette corrélation cesse d'exister et un découplage important apparaît entre processus macroscopiques et microscopiques. L'étude des temps de relaxation caractéristiques de ces deux propriétés pour le liquide de composition $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ a montré

que les temps de relaxation du sodium étaient comparables à celui de la viscosité, tandis qu'au tour de la transition vitreuse, ils devenaient 10 ordres de grandeurs plus faibles (Dingwell, 1990).

Dans le ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂, Gruener et al. (2001) ont mesuré la viscosité, les conductivités électriques sur la gamme de température depuis le liquidus jusqu'en dessous de la transition vitreuse, ainsi que la résonance magnétique du noyau ²⁷Al à haute température. Ils ont ensuite calculé les temps caractéristiques de la viscosité, des liaisons Ca-O et des échanges de liaisons Al-O. Ces trois temps sont identiques à haute température, signifiant que les temps de vie moyens des liaisons Al-O et Ca-O sont identiques au temps caractéristiques de l'écoulement visqueux. En revanche, en-dessous de la transition vitreuse, ce couplage cesse et le temps de vie des liaisons Ca-O est jusqu'à 8 ordres de grandeur plus court que celui de l'écoulement visqueux qui relève des liaisons Al-O et Si-O (fig. 5.4). Ainsi la mobilité du calcium est-elle très supérieure à celles des autres cations du verre.

Les études menées par Roskosz et al. (2006a), également Roskosz et al. (2005) et Roskosz et al. (2006b), sur les verres du ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ recuits à une température proche de leur transition vitreuse montrent que cette différence de mobilité entre cations modificateurs et formateurs de réseau a de profondes incidences sur leur cristallisation. En effet, les phases cristallines qui précipitent sont systématiquement enrichies en calcium, c'est-à-dire en l'élément dont la mobilité est la plus importante. En outre, plus l'écart entre la température de recuit et la température de transition vitreuse est important, plus l'éloignement de la composition par rapport à celle de l'équilibre est grand. Ces tendances indiquent donc clairement que la nature des cristaux qui se forment est directement gouvernée par la mobilité des cations modificateurs de réseau. La précipitation des phases cristallines s'effectue alors par une construction progressive des assemblages cristallins à partir des apports en calcium contrôlés par la diffusion.

Pour les amorphes magnésiens et magnésio-calciques synthétisés par voie sol-gel, l'apparition systématique des phases cristallines les plus riches en alcalino-terreux rend un tel mécanisme tout aussi séduisant pour expliquer leur comportement. Une différence de mobilité entre, d'une part, les cations magnésium et calcium, et, d'autre part, le réseau de SiO₂ doit être aussi à l'origine de ces enrichissements. Cependant, les particularités structurales des amorphes issus du sol-gel doivent aussi exacerber cette différence de mobilité ; la porosité favorise la diffusion en surface ; la réticulation plus importante du réseau de silice doit diminuer la mobilité du SiO₂. Malheureusement, peu de données sont disponibles concernant ces caractéristiques.

Cette exacerbation du découplage de diffusion entre les cations alcalino-terreux et les formateurs de réseau peut expliquer les différences de comportement entre les verres et les amorphes synthétisés par sol-gel dans le ternaire CaO-MgO-SiO₂. Kalinina and Filipovich (1995) forment de l'akermanite à partir d'un verre de composition CaMgSi₂O₆, et de la merwinite à partir d'un verre de composition Ca₂MgSi₂O₇. Un amorphe de composition CaMgSi₂O₆ produit par sol-gel cristallise directement de la merwinite, un amorphe de composition Ca₂MgSi₂O₇ forme de la larnite. Les cristaux possèdent donc des compositions beaucoup plus éloignées de l'amorphe de départ dans le cas du sol-gel.

Enfin, pour les compositions magnésio-calciques, il est mis en évidence que, lors des recuits, les phases les plus calciques (merwinite, akermanite) germent avant pour CaMgSi₂O₆, ou en même temps pour Mg₂CaSi₃O₉, que la phase magnésienne (forstérite). Même dans le cas de la seconde composition qui incorpore le plus de magnésium, la formation de forstérite n'est pas favorisée devant celle de la merwinite. Pourtant, que ce soient les forces de liaisons métal-oxygène dans les silicates vitreux (Zarzycki (1982), chap. III p. 44 tab. 3-3 et 3-4) ou les potentiels de sites des cations dans les minéraux (Mysen and Richet (2005), chap. IV p.103 tab. 4.1), les valeurs sont assez comparables. Alors pourquoi les phases les plus riches en calcium se forment-elles les premières ? Tout d'abord, les potentiels de site

des cations dans les minéraux sont légèrement plus faibles pour le calcium, suggérant peut-être que la rupture-formation des liaisons Ca-O est facilitée. En outre, les phases cristallines enrichies en calcium sont beaucoup plus nombreuses dans le ternaire MgO-CaO-SiO₂ ; la formation de ces compositions à partir des fluctuations de composition dans l'amorphe en raison de la forte mobilité des alcalino-terreux est donc plus probable.

Effets structuraux

Lors de la cristallisation des silicates amorphes magnésiens et magnésio-calciques produits par sol-gel, la germination est favorisée par rapport à la croissance cristalline. Pour tous les traitements thermiques, qu'ils soient entre 700 et 760°C ou à 1000°C, la taille moyenne des cristaux ne dépasse guère quelques centaines de nanomètres, bien que parfois de très gros cristaux soient observés.

Dans leur étude de la cristallisation des silicates vitreux sodo-calciques et d'alcalino-terreux, Müller et al. (2000) montrent que les défauts de surface constituent des sites de germination préférentiels provoquant une divergence des valeurs des taux de germination et des vitesses de croissance par rapport aux prédictions de la théorie classique de germination croissance fondée sur la thermodynamique à l'équilibre. Ces divergences relèveraient de la diminution des forces motrices de cristallisation à proximité des surfaces en raison de plus faibles contraintes mécaniques (Schmelzer et al., 1995). Or ces amorphes sont caractérisés par une forte porosité formant une importante quantité de surface accidentée. Celle-ci forme de nombreuses cavités étroites et protubérances aiguës (fig. 3.8 et 3.9 chap. III). La conservation d'un taux élevé de germination même à une température, 1000°C, où la croissance devrait être davantage favorisée, est donc à relier à cette surabondance de défauts de surface dans les amorphes produits par sol-gel. Ces défauts constituent des obstacles à la croissance cristalline. Ces effets de surface sont d'ailleurs visibles au travers des valeurs d'enthalpies libres plus élevées mesurées dans ces matériaux (Trofymluk et al., 2005; Navrotsky et al., 1995; Maniar and Navrotsky, 1990; Maniar et al., 1990). Cette énergie supplémentaire doit permettre de diminuer la force motrice de cristallisation en favorisant la formation de petits cristaux à des températures relativement basses (l'amorphe de composition MgSiO₃ cristallise à partir de 700°C). La présence en forte concentration (tab. 3.3) d'eau et de groupements -OH (fig. 3.6) dans l'amorphe de départ doit également participer à cet abaissement de température, par analogie avec ce qui est constaté dans les silicates vitreux (Mysen and Richet, 2005).

Parallèlement, ces amorphes cristallisent de manière séquencée en formant des agglomérats de phases cristallines diverses apparaissant successivement. Ce comportement est probablement à relier aux similitudes structurales existant entre l'amorphe et les phases cristallines qui s'y forment. Deubener (2005) dans sa revue sur les silicates vitreux allant des magnésio-calciques aux silicates sodiques en passant par les silicates de lithium, de baryum et de plomb, et Takahashi et al. (2009) dans leur étude sur les silicates de baryum, montrent que la cristallisation d'une phase cristalline est favorisée lorsqu'elle possède des similitudes structurales avec le matériau de départ.

Deubener (2005) compare l'organisation structurale des verres et des cristaux isochimiques à différents niveaux d'ordre (unités structurales, groupes d'unités structurales adjacentes, espèces Q,...). Il montre que les deux phases possèdent des similitudes structurales à courte-distance et explique ainsi pourquoi la phase cristalline de même composition que le verre est plus favorablement formée lors d'une cristallisation homogène dans le volume. Car elle est focalisée sur la cristallisation homogène, son étude mentionne peu de cas où la phase cristalline possède une composition éloignée de celle du verre, comme c'est le cas avec les amorphes produits par sol-gel.

A l'inverse, Takahashi et al. (2009) étudient ces cas mais toujours dans le cadre d'une cristallisation

homogène dans le volume. Dans les verres de silicates de baryum, ils constatent la formation de phases cristallines très enrichies en baryum. En se fondant sur des critères de dimension de la phase cristalline - organisation sous formes de feuillets, chaînes,... -, ils montrent que plus la dimension d'une phase cristalline est basse, plus sa formation est favorisée.

En s'inspirant de ces approches, même si l'influence des défauts de surface est mal contrainte, il est possible de relier les phases cristallines observées lors de la cristallisation séquencée avec la structure des amorphes par l'intermédiaire des fonctions de distribution des silicates vitreux. Il faut noter que ces fonctions de distribution ne sont pas connues pour les amorphes produits par sol-gel, et que seules celles des silicates vitreux sont bien documentées.

La figure 5.5 présente les fonctions de distribution, obtenues par dynamique moléculaire (Guillot and Sator, 2007), des distances cation-oxygène pour Ca^{2+} , Mg^{2+} et Si^{4+} dans un verre de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Ces mêmes distances mesurées dans les mailles des phases cristallines observées lors de la cristallisation de l'amorphe de même composition produit par sol-gel y sont également reportées pour comparaison. Ces phases sont la merwinite, l'akermanite, le diopside et la forstérite.

Quelle que soit la nature de la distance cation-oxygène, toutes les distances confondues de toutes ces phases permettent de reproduire l'étendue des fonctions de distribution du verre. Il n'y a, par ailleurs, quasiment aucun chevauchement entre les distances cation-oxygène de ces phases. Elles semblent plutôt se compléter. Cette représentation montre donc que l'amorphe possède déjà toutes les configurations structurales, en terme de distances cation-oxygène, existantes dans les phases cristallines. Aussi, une fois que localement, grâce au découplage de diffusion, la composition de l'amorphe est proche de celle de la phase cristalline, plus celle-ci partage de distances cation-oxygène avec l'amorphe, plus sa cristallisation est favorisée, comme l'illustre la merwinite. Une fois cette phase cristallisée, les fonctions de distribution changent ; les distances cation-oxygène correspondant au cristal sont consommées et ces distributions se « resserrent » sur les distances restantes. A nouveau, la cristallisation des phases partageant le plus de distances cation-oxygène avec ces nouvelles distributions est favorisée. Et le processus recommence jusqu'à épuisement de l'amorphe.

En conclusion, la porosité, en augmentant la surface et en créant des défauts, favorise la germination dans les silicates amorphes produits par sol-gel. Leur cristallisation séquencée relève d'une combinaison entre découplage de diffusion, diffusion de surface et similitudes structurales entre amorphe et cristal. Ces amorphes sont donc proches des silicates vitreux car ils partagent des mécanismes similaires de cristallisation. Ils en sont aussi éloignés car l'importante surface des premiers exacerbe ces mécanismes.

5.3 Cristallisation séquencée et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

Ces discussions sur la cristallisation séquencée permettent d'éclairer les processus de cristallisation proposés pour l'explosion de la population des silicates cristallins dans les disques d'accrétion : cristallisation sub-solidus et évaporation-condensation (chap. I). Toutefois, avant d'approfondir la réflexion, une comparaison des résultats précédents avec les études disponibles dans la littérature est essentielle afin de mettre en évidence les comportements communs et différents avec d'autres analogues (verres, fumées, amorphes sol-gel,...).

Au cours de leur formation, les disques sont alimentés par les silicates magnésiens très majoritairement amorphes (Min et al., 2007) et de compositions proches des pyroxènes type MgSiO_3 (Dorschner et al., 1995, 1988; Demyk et al., 2001). Par conséquent, les études astrominéralogiques se sont essentiel-

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.3 Cristallisation séquentielle et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

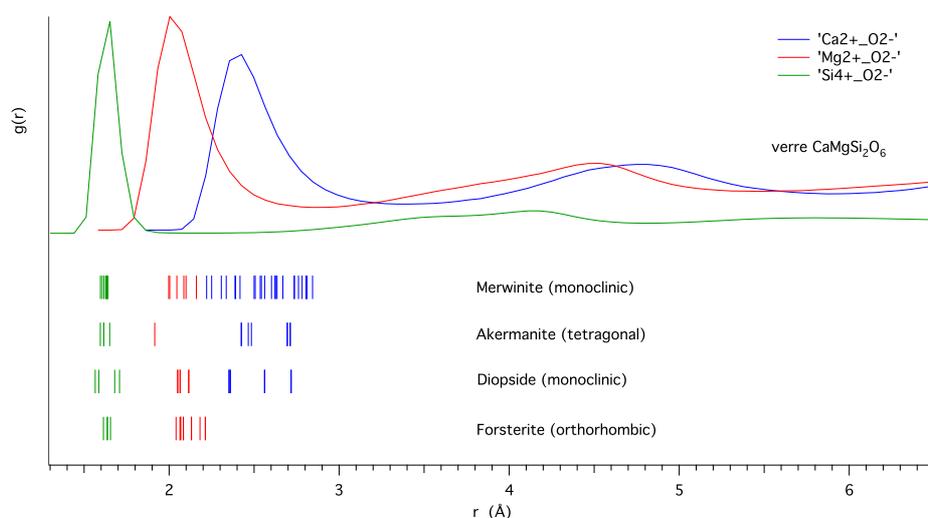


Figure 5.5. Fonctions de distribution $g(r)$ des distances cation-oxygène pour Ca^{2+} , Mg^{2+} et Si^{4+} dans un verre de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Ces distributions ont été calculées par dynamique moléculaire avec la méthode décrite par Guillot and Sator (2007). Sous les courbes sont indiquées la position les distances cation-oxygène dans les mailles des phases cristallines merwinite, akermanite, diopside et forstérite ; les données proviennent de la base de données cristallographiques WWW-Mincryst de l'Institut de Minéralogie Expérimentale de l'Académie des Sciences de Russie. L'ensemble des distances cation-oxygène des phases cristallines permet de reproduire l'étendue, pratiquement sans chevauchement, de la distribution des verres. Toutes ces phases cristallines partagent donc des positions d'atomes communes avec le verre. Les réarrangements structuraux de l'amorphe vers le cristal sont plus favorables pour ces compositions.

lement focalisées sur cette composition. Les amorphes magnésio-calciques présentant un intérêt astrominéralogique potentiel ont été très peu abordés. Les points de comparaison, si ce n'est avec quelques rares études verrières, sont donc très peu nombreux.

5.3.1 Les amorphes magnésiens : une étude comparée de la cristallisation

Il a été établi précédemment que, suite aux limites de la spectroscopie infrarouge, toutes les méthodes de synthèse d'analogues étaient acceptables dans la mesure où elles permettent de reproduire les propriétés physico-chimiques dérivées des observations astrophysiques. L'ensemble des résultats de leur cristallisation ont donc été rassemblés dans le tableau 5.2 pour comparaison. Il reprend en partie le comparatif déjà réalisé par Wooden et al. (2005). Il compare les résultats de la cristallisation d'amorphes synthétisés par voie sol-gel, évaporation-condensation, ablation-laser et trempe d'un liquide. Les traitements thermiques sont des recuits isothermes dont les températures varient entre 450 à 933°C. Les temps de recuit ne sont pas toujours indiqués dans la littérature.

L'amorphe de composition Mg_2SiO_4

Les premières remarques concernent les amorphes de composition Mg_2SiO_4 . Quelle que soit la méthode de synthèse, et pour des traitements thermiques similaires, la forstérite est systématiquement observée (tab. 5.2), tout comme dans la présente étude. Parfois, le périclase, MgO, est également détectée. Son origine est problématique : soit il est formé pendant la synthèse tout comme dans le chapitre III, soit il cristallise pendant les traitements thermiques, les amorphes de départ n'en comportant aucune trace. Dans les travaux spécifiés dans le tableau 5.2, les deux cas sont rencontrés. Toutefois, il n'est pas possible d'établir, dans le cas où il n'apparaît pas pendant la synthèse, si l'amorphe comporte des hétérogénéités de composition, tels que de forts enrichissements locaux en magnésium susceptibles de la produire.

L'amorphe de composition $MgSiO_3$

Pour l'amorphe de composition $MgSiO_3$, toutes méthodes de synthèse et tous traitements thermiques confondus, les phases cristallines observées sont la forstérite, les deux polymorphes de l'enstatite, la clino- et l'ortho-enstatite, et la tridymite, un polymorphe cristallin de SiO_2 . Dans le détail, la présence de ces phases varie fortement avec la méthode de synthèse.

Pour des températures de recuits comparables, 727°C et 765°C, les amorphes obtenus par évaporation-condensation forment de la forstérite dans 100% des cas, de l'enstatite dans 25% et de la trydimite dans 75%. Des assemblages composés exclusivement de trydimite et forstérite sont parfois observés sans traces apparentes d'enstatite, même à 927°C. Aucune tendance de cristallisation avec la température ne peut être déterminée. Toutefois, il faut souligner que les amorphes synthétisés par cette méthode présentent d'importantes hétérogénéités de composition qui peuvent expliquer ce comportement.

En revanche l'étude des verres montre une légère tendance de cristallisation avec la température. Sous la transition vitreuse, 723°C, un mélange de forstérite et de trydimite est obtenu par Fabian et al. (2000). Au-dessus, 757°C et supérieur, il observe uniquement de l'ortho-enstatite. A une température proche, 760°C, Roskosz et al. (2009) constatent un mélange de forstérite, d'ortho- et de clino-enstatite. Même si la forstérite n'est pas observée avec l'enstatite à ces températures par Fabian et al. (2000), ces résultats restent cohérents avec une cristallisation privilégiée de la forstérite sous 730°C. Dans l'étude de Roskosz et al. (2009), celle-ci apparaît bien la première mais persiste avec l'enstatite.

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.3 Cristallisation séquentielle et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

La majeure partie des travaux disponibles sur la cristallisation de l'amorphe de composition $MgSiO_3$ provient des méthodes de synthèse sol-gel (tab. 5.2). Les comportements sont assez disparates. Sur les huit études disponibles, une seule relate la formation unique de forstérite, quatre ne détectent que de l'enstatite et trois indiquent un mélange de forstérite et d'enstatite. Le ou les polymorphes de l'enstatite observés dans chaque cas sont précisés dans le tableau.

Que la température soit sous ou au-dessus de $730^\circ C$, tous les xérogels indiqués dans le tableau forment uniquement de l'enstatite. Or ceux-ci ont été élaborés soit avec des chemins réactionnels différents (précipitation pour Douy (2002), étape acide-basique pour Murata et al. (2009b)) soit avec des réactifs différents (Jäger et al., 2003a; Maliavski et al., 1997) de ceux utilisés dans cette étude (chap. III). Les structures différentes induites (Brinker and Sherer, 1990) sont probablement responsables de la divergence avec les résultats du chapitre IV. En revanche la séquence forstérite - clino/ortho-enstatite, concorde avec les travaux utilisant les méthodes de précipitation (Thompson et al., 2002) ou les géopolymères (Van Long, 2008; Vallepu et al., 2005). Toutefois, Thompson et al. (2002) obtiennent ces phases sous $730^\circ C$ tandis que Van Long (2008) et Vallepu et al. (2005) les observent à des températures très supérieures ($900-1000^\circ C$). Il est donc difficile de voir une tendance de cristallisation avec la température.

Une dernière comparaison concerne les amorphes obtenus par ablation-laser dont le principe de synthèse comporte de nombreuses similitudes avec celui de l'évaporation-condensation. Sur les deux études relevées, l'une indique une cristallisation d'enstatite entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$ (Brucato et al., 1999), tandis que l'autre relève un mélange de forstérite et de trydimite à $727^\circ C$ (Fabian et al., 2000). La température semble donc influencer sur l'enrichissement de la phase cristalline. La tendance de cristallisation est très proche de celle des verres.

Cette comparaison de la nature des phases cristallines formées lors de traitements isothermes effectués sur des amorphes de composition $MgSiO_3$ synthétisés avec différentes méthodes révèle qu'un comportement général et unique à la cristallisation ne peut être pas dérivé. Néanmoins, les études des verres, des amorphes obtenus par ablation-laser, de certains amorphes synthétisés par sol-gel ainsi que l'étude du chapitre IV, indiquent une légère tendance commune de cristallisation avec la température. En dessous d'environ $730^\circ C$ (température proche de la T_g), la forstérite semble dominer, au-dessus l'enstatite se forme seule ou avec la forstérite. Malheureusement, pour toutes les études du tableau 5.2, en l'absence d'étude comparative précise et approfondie entre toutes les structures des amorphes utilisés, il est délicat, même si cela est évident pour quelques études, de discerner si certains résultats sont dus au manque de fiabilité du protocole de synthèse.

| Type | Composition | Cristallisation | Tc | Id. | Références |
|---|----------------------|-----------------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|
| Evaporation Condensation | | | | | |
| Fumée | $MgSiO_3$ | Fo + Silica | $927^\circ C$ | IR | Hallenbeck and Nuth (1998) |
| Grain hétérogène de $2-3\mu m$: | Bulk Mg : Si = 1 : 3 | Fo | $727^\circ C$ | | |
| SiO_2 am ou tryd enveloppé de silicates magnésiens | | Fo+ Silica | $727^\circ C$ | | |
| Fumée ^a | $MgSiO_3$ | Fo + Tr + En | $727^\circ C$ $765^\circ C$ | IR MET | Rietmeijer et al. (2002) |

Suite du tableau sur la prochaine page

a. Matériau composé de grains de $MgSi_2O_3$ poreux ayant une composition globale $Mg_6Si_8O_{22}$ et contenant des inclusions de $MgSi_2O_3$ ayant une composition globale $Mg_3Si_2O_7$. La partie poreuse contient également des inclusions de silice pure (amorphe ou cristalline) des grains de $MgSi_2O_3$ d'environ 10nm et des poches de grains de MgO purs. Les inclusions sont des grains ronds de $MgSi_2O_3$ de composition variable. Matériau utilisé par Hallenbeck and Nuth (1998)

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.3 Cristallisation séquentielle et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

| Trempe | | | | | |
|---|---|----------------------------|----------------------------|-----|-------------------------|
| Verre | MgSiO ₃ | OEn | 848°C, 807°C, 787°C, 757°C | MEB | Fabian et al. (2000) |
| | (poudre 5-10µm) | Fo + Tryd | 723°C | DRX | |
| | MgSiO ₃ | OEn | 892°C, 848°C, 807°C | IR | |
| | (éclats 100-130µm) | | | MET | |
| Verre | MgSiO ₃ | Fo + CEn + OEn | 760°C | MET | Roskosz et al. (2009) |
| | (poudre) | | | DRX | |
| Sol-Gel | | | | | |
| Xérogels | MgSiO ₃ | En | 450 à 600°C | - | Jäger et al. (2003a) |
| | Mg _{1.5} SiO _{3.5} | En + Fo | | | |
| | Mg ₂ SiO ₄ | Fo | | | |
| | Mg _{2.4} SiO _{4.4} | Fo | | | |
| | Mg _{2.6} SiO _{4.6} | Fo+MgO | | | |
| Précipitation | MgSiO ₃ | Fo | 727°C | DRX | Thompson et al. (2002) |
| | | Fo + En ? ^a | 660°C, 697°C et 727°C | IR | |
| Xérogels (TEOS + Nitrates) S.-D. : Spray-Drying Prec. : précipitation S.E. : solution evaporation | Mg ₂ SiO ₄ (S-D) ^b | Fo + MgO ^d | 700°C ^g | DRX | Douy (2002) |
| | Mg ₂ SiO ₄ (sol. ev.) | Fo + MgO ^e | 500°C | DSC | |
| | Mg ₂ SiO ₄ (Prec) | Fo | 650-750°C | | |
| | MgSiO ₃ (S-D) ^c | Fo ^f + CEn + | 836°C | | |
| | MgSiO ₃ (Prec.) | OEn CEn + OEn | 800°C | | |
| Xérogels (Alkoxides) | Mg ₂ SiO ₄ ^h | Fo + MgO | 770°C | DRX | Mitchell et al. (1998b) |
| | | | | ATD | |
| Xérogels Fibres Fibres (Alkoxides) | Mg ₂ SiO ₄ | Fo + MgO + En ⁱ | 750°C | DRX | Tsai (2003) |
| | | Fo + MgO ^j + | 550°C | ATD | |
| | | En ^k Fo | 550°C | | |
| Xérogels (APSTOL + acétates) | MgSiO ₃ | CEn + OEn | 1000°C | DRX | Maliavski et al. (1997) |
| | Mg ₂ SiO ₄ | Fo | | ATD | |
| Géopolymère ^l | MgSiO ₃ | OEn + Fo | 900°C | DRX | Van Long (2008) |
| | | Fo | | ATD | |
| Géopolymère Matériaux imparfaitement soechiométrique | Mg _{0.84} SiO _{2.84} | OEn + Fo | 900°C | DRX | Vallepu et al. (2005) |
| | Mg _{1.41} SiO _{3.41} | Fo | 800°C | ATD | |
| | Mg _{1.87} SiO _{3.87} | Fo | 700°C | | |
| | Mg _{1.98} SiO _{3.98} | Fo | 700°C | | |
| | Mg _{2.12} SiO _{4.12} | Fo | 700°C | | |
| | | Fo + MgO Fo + MgO | 700°C 700°C | | |

Suite du tableau sur la prochaine page

a. Lors des analyses infrarouges Thompson et al. (2002) utilise une bande d'absorption généralement attribuée à la forsterite par Jäger et al. (1998) alors qu'elle est habituellement attribuée à l'enstatite

b. Particules sphériques de 1 à 2 µm

c. Traces de MgO cristallin observées dans l'amorphe

d. L'amorphe recuit à 500°C après spray-drying ne cristallise que Fo à 600°C

e. La protoenstatite apparaît vers 1400°C

f. Traces entre 500-1200°C

g. La cristallisation semble commencer faiblement à 500°C

h. Traces de MgO cristallin dans l'amorphe

i. L'enstatite apparaît à 1300°C

j. MgO apparaît à 1000°C

k. L'enstatite apparaît à 1400°C

l. Contamination par Na (1-2 wt%)

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.3 Cristallisation séquentielle et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

| | | | | | |
|---|--|---|----------------------------|-------------------------|------------------------|
| Xérogels (nitrates+TEOS ; ac-bas) (poudres) | MgSiO ₃ | En ^a | 750°C, 780°C, 790°C, 800°C | DRX IR | Murata et al. (2009b) |
| Xérogels (TEOS + Mg ; H ₂ O ₂) | Mg ₂ SiO ₄ | Fo | 850°C | DRX ATD | Burlitch et al. (1991) |
| Précipitation (TEOS + Mg ; sans H ₂ O ₂) (poudres) | | Fo | 910°C | | |
| Ablation Laser | | | | | |
| Sphérule dense | MgSiO ₃ Grain amorphe dense sphérique de 20-30nm obtenu à partir d'une enstatite naturelle En ₈₄ Fe ₁₂ Wo ₄ | En | 800°C 1000°C | EDX MEB IR | Brucato et al. (1999) |
| Grain aéré (fluffy) Rotundi 2000 | Mg-rich olivine Mg/Si = 1.6 ; Fe/Si = 0.3 Mg _{2.6} Si _{0.6} O ₄ Fe = 0.19% ; Ca = 0.6% | Fo | 700°C, 750°C, 800°C | EDX MEB IR | Brucato et al. (2002) |
| Sphérules Particules sphériques non-stoechiométrique de 10-50nm et 0.1-2µm | MgSiO ₃ Mg ₂ SiO ₄ | Fo + Tr. + Am SiO ₂ Fo + MgO ? + SiO ₂ ? | 727°C 727°C, 933°C | MEB DRX IR MET | Fabian et al. (2000) |

a. La forstérite cristallise plus tard

Table 5.2. Comparaison bibliographique des modes de synthèse des analogues et des phases cristallines formées en recuits isothermes. Quatre méthodes sont comparées : évaporation-condensation, trempe, sol-gel et ablation-laser. Les températures de recuit sont toutes dans l'intervalle 450 à 950°C. Les temps sont variables et ne sont pas toujours indiqués dans les études. Ils ne sont donc pas explicités dans ce tableau. Signification des sigles : DRX : diffraction des rayons X - IR : Spectroscopie infrarouge - MEB : microscopie électronique à balayage - MET : microscopie électronique en transmission - ATD : Analyse thermique différentielle - DSC : analyse enthalpique différentielle - EDX : spectroscopie à dispersion en énergie.

5.3.2 La cristallisation séquentielle et la zonation minéralogique des jeunes disques

Des phases cristallines accessibles à basses températures

Trois mécanismes principaux sont proposés pour expliquer l'explosion de la diversité cristalline : l'évaporation-condensation (Bockelée-Morvan et al., 2002; Van Boekel et al., 2003, 2005), la cristallisation liquide-solide (proposée par Leroux et al. (2008a); Nakamura et al. (2008) à travers l'étude des échantillons cométaires Stardust) et la cristallisation sub-solidus des silicates amorphes (Waelkens et al., 1996; Gail, 2001; Bouwman et al., 2001; Van Boekel et al., 2003) alimentant l'astre en formation. Ils sont tous trois couplés à des phénomènes de transport, comme, par exemple, le mélange radial, la pression radiative ou les vents X.

Que ce soit l'ensemble des résultats discutés dans le chapitre IV ou dans la littérature, le premier constat est que les traitements thermiques basses températures entre 450 et 1000°C des amorphes MgSiO_3 et Mg_2SiO_4 sont suffisants pour produire les deux espèces cristallines majeures, forstérite et enstatite, observées dans les disques et les objets naturels.

Par ailleurs, outre l'observation de l'enstatite et de la forstérite dans les disques d'accrétion (Van Boekel et al., 2004a; Bouwman et al., 2008), du SiO_2 cristallin a également été détecté (Sargent et al., 2009b) sous forme de trydimite et surtout de cristobalite (Sargent et al., 2009a). La première n'a jamais été observée lors de l'étude de la cristallisation des amorphes magnésiens réalisée dans le chapitre IV. La seconde a été observée uniquement lors du traitement GL, une chauffe lente entre 700 et 1000°C à 7°/h, de l'amorphe MgSiO_3 autour de 990°C. Les recuits isothermes à 700 et 760°C pendant 12 à 15 jours n'ont pas donné lieu à sa formation. Le tableau bibliographique 5.2 n'indique pas non plus l'observation de cette phase. En revanche, la tridymite cristallise dans certains amorphes de composition MgSiO_3 (Fabian et al., 2000; Rietmeijer et al., 2002). Cette production de SiO_2 cristallin renforce la pertinence du mécanisme de cristallisation sub-solidus. En effet, les polymorphes cristallins du SiO_2 sont difficilement formés par condensation gazeuse d'un gaz solaire (Grossman and Larimer, 1974).

Enfin, concernant les tailles des phases cristallines observées par microscopie électronique en transmission lors des recuits basses températures entre 700 et 760°C des amorphes MgSiO_3 et Mg_2SiO_4 , celles-ci sont cohérentes avec les tailles de grains dérivées des observations spectroscopiques des disques. La taille de ces grains varie de 0,1 à 2 μm (Bouwman et al., 2001; Van Boekel et al., 2005).

Une origine à la variation du rapport olivine-pyroxène

Comme déjà évoquée dans l'introduction générale, la répartition des silicates cristallins le long des jeunes disques d'accrétion n'est pas homogène. Suivant leur distance à l'étoile certaines zones présentent des enrichissements plus ou moins importants en l'une des phases cristallines forstérite et enstatite. D'après les travaux de Van Boekel et al. (2005); Bouwman et al. (2008); Sargent et al. (2009b); Watson et al. (2009), l'évolution du rapport olivine-pyroxène (forstérite-enstatite) est schématiquement le suivant :

- à moins de 1 UA : le rapport olivine-pyroxène est de l'ordre de 2,
- entre 1 et 2 UA : il est inférieur ou proche de 1,
- au-dessus de 2 UA : il redevient supérieur à 1.

La répartition dans les régions internes (régions chaudes inférieures à 1-2 UA) est très bien expliquée par les modèles d'évaporation-condensation à l'équilibre (Grossman and Larimer, 1974) et d'équilibre solide-gaz (Gail, 2004). Mais ils deviennent de moins en moins compatibles à mesure qu'ils s'écartent de ces régions.

Une réconciliation de ces modèles avec la zonation minéralogique du disque pourrait s'effectuer par l'intermédiaire d'un transport sélectif des zones les plus internes et vers les régions externes, comme, par exemple, les vents X (Shu et al., 1997), la diffusion turbulente (Gail, 2001) ou la pression radiative (Vinkovic, 2009). Ceux-ci transfèreraient alors presque exclusivement de la forstérite vers les régions froides. Deux conditions sont requises : une sélection précise de la zone interne de formation de la forstérite et une production suffisante pour alimenter la grande étendue des régions externes et y permettre sa détection. Il est toutefois difficilement concevable qu'une limite franche existe entre le domaine de la forstérite et celui de l'enstatite dans les régions chaudes.

De tels processus se heurtent aussi à une contradiction majeure. Aussi bien les observations des disques d'accrétion de Van Boekel et al. (2005) que de Bouwman et al. (2008) ont révélé une dichotomie

dans la taille des grains entre la partie interne (à moins de 1 AU) et la partie externe (au-dessus de 2 AU). Les grains possèdent des tailles supérieures à $1\ \mu\text{m}$ dans la première partie et de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$ dans la seconde. A moins qu'un processus supplémentaire de fragmentation ait lieu pendant le transport, il y a une incompatibilité entre les gros grains de forstérite des régions chaudes et les petits grains des régions froides.

Un autre problème affectant un tel modèle est l'observation de polymorphes de la silice, la trydimite et surtout la cristobalite dans les régions froides (Sargent et al., 2009a). Les modèles d'évaporation-condensation à l'équilibre prévoient difficilement leur formation (Grossman and Larimer, 1974) et ceux d'équilibre aboutissent à la formation de quartz (Gail, 2004). De même la cristallisation liquide-solide ne peut les former que depuis un liquide riche en SiO_2 . Une condensation hors-équilibre peut être alors avancée en permettant la formation d'amorphes plus ou moins appauvris en magnésium et dont la cristallisation permettrait de les former (Rietmeijer et al., 2002), cette dernière transformation revient à une cristallisation sub-solidus.

Les silicates amorphes du milieu interstellaire sont dominés par les amorphes de composition type olivine (Kemper et al., 2004) ou sont constitués en proportions presque égales d'amorphes de compositions Mg_2SiO_4 et MgSiO_3 (Min et al., 2007). Il faut noter que les grains ne sont pas divisés physiquement et distinctement entre les compositions olivine et pyroxène. Ils sont plutôt constitués de domaines ayant plus ou moins une de ces deux compositions et dont la composition moyenne correspond à un certain mélange de ces deux compositions.

La cristallisation des amorphes de compositions MgSiO_3 et Mg_2SiO_4 du chapitre précédent permet de résoudre la zonation minéralogique des régions froides des disques sans faire appel à des mécanismes de transport à longue distance ni à des hétérogénéités de composition induites par des transformations hors-équilibres solide-gaz.

Tout d'abord, l'amorphe de composition Mg_2SiO_4 forme uniquement de la forstérite. La cristallisation partielle de l'amorphe après sa synthèse montre qu'elle doit cristalliser à très basse température (moins de 500°C). Également, dans le tableau 5.2, lorsque le matériau de départ est bien amorphe, des températures de 700°C , voir même très inférieures (Jäger et al., 2003a), sont suffisantes pour la former.

A 700°C , l'amorphe de composition MgSiO_3 forme, au bout de plusieurs jours, uniquement de la forstérite. A des températures plus basses, la phase cristalline formée reste la même mais elle requiert des temps plus longs pour se former. Ce comportement peut également participer à l'augmentation de la proportion de forstérite dans les régions froides des disques, la rendant, avant même la cristallisation de l'enstatite, peut-être plus abondante que l'amorphe MgSiO_3 résiduel.

A des températures plus élevées, 760°C en recuits isothermes pendant 12 jours ou vers $780\text{-}820^\circ\text{C}$ en montée lente, les polymorphes de l'enstatite cristallisent après la forstérite. Au sein du matériau, le rapport olivine-pyroxène est alors très inférieur à l'unité, entre 0,2 et 0,4 d'après les résultats du chapitre IV. Toutefois, étant donné que la population des silicates amorphes issus du milieu interstellaire est relativement dominée par la composition olivine, la forstérite produite par l'amorphe de composition Mg_2SiO_4 accroît ce rapport qui devient assez supérieur à 1 dans les régions situées à 2 U.A. La cristallisation sub-solidus peut donc participer à la production d'enstatite, mais elle n'est pas suffisante. Le rapport olivine-pyroxène proche de l'unité dans ces régions doit donc être les effets cumulés de l'évaporation-condensation et de la cristallisation sub-solidus.

5.3.3 Les agrégats de phases cristallines dans les objets naturels

Les amorphes magnésiens

Des discussions précédentes, il apparaît que la cristallisation des amorphes magnésiens MgSiO_3 et Mg_2SiO_3 peut expliquer simplement l'évolution du rapport olivine-pyroxène constatée dans les disques d'accrétion. Afin d'affirmer la pertinence de ce mécanisme, les objets naturels peuvent être utilisés comme supports de comparaison minéralogique pour vérifier si certains de leurs constituants peuvent en porter les signatures.

Ces objets contiennent un grand nombre de reliquats formés à diverses époques dans diverses régions du disque. Ceux portant les matériaux les plus primitifs, donc les plus à même d'être comparés aux résultats de cette étude, sont les comètes, les CP IDPs et les matrices des chondrites carbonées non altérées de type 3 (Wooden et al., 2000, 2005). Ils sont majoritairement constitués de pyroxènes et d'olivines riches en magnésium (enstatite et forstérite). Les comètes contiennent d'importantes quantités de silicates amorphes ferromagnésiens (Wooden et al., 2000; Hanner, 2003) comme les CP IDPs et les matrices de météorites mais en quantités moindres (Wooden et al., 2005). Les silicates amorphes riches en magnésium constituent surtout, comme indiqué précédemment, la matrice des GEMS des CP IDPs (Rietmeijer, 1998).

Wooden et al. (2005) estiment qu'il est fort probable que les silicates cristallins riches en magnésium contenus dans ces objets soient formés par évaporation-condensation. Pour cela, ils s'appuient sur le fait que la plupart des GEMS présents dans les CP IDPs ne proviennent pas du milieu interstellaire (Messenger et al., 2003a), que ces GEMS, lorsqu'ils sont chauffés, forment des olivines et des pyroxènes (Brownlee et al., 2005) et que les comètes et les matrices de météorite de type 3.0 contiennent peu de silicates amorphes très riches en magnésium (Wooden et al., 2000; Bockelée-Morvan et al., 2002).

Toutefois, l'observation de grains d'origine présolaire dans des agrégats de phases cristallines (Messenger et al., 2003b; Lodders and Amari, 2005; Brownlee et al., 2003) indique clairement qu'une partie de la matière contenue dans le disque a été cristallisée sans évaporation. Ensuite, Keller and Messenger (2009) montrent que les phases cristallines, notamment enstatite et forstérite, observées dans les CP IDPs « équilibrés » proviennent de la cristallisation d'un précurseur amorphe, probablement les GEMS.

Les GEMS (Glass with Embedded Metals and Sulfides) sont des objets sphériques de 0,1 à 0,5 μm contenant des billes de métal et des grains de sulfures de fer emprisonnés dans une matrice de silicates à grains fins riches en magnésium (Rietmeijer, 1998). La matrice poreuse possède un rapport Mg/Si variant de 0,25 à 2 et les GEMS présentent de fortes similitudes spectrales avec les grains interstellaires (Bradley et al., 1999; Keller et al., 2005), bien que certains soient probablement formés depuis une condensation hors-équilibre dans la nébuleuse solaire (Keller et al., 2005). Par conséquent, même si les études les utilisant se focalisent davantage sur le précurseur interstellaire, les silicates amorphes produits par sol-gel sont pertinents pour comprendre les mécanismes de cristallisation de ces GEMS.

Les silicates amorphes magnésiens des GEMS ont un rapport Mg/Si inférieur à 1 (Keller et al., 2005). Enstatite et forstérite peuvent être produites par leur cristallisation (Keller and Messenger, 2009), olivine et pyroxène peuvent cristalliser dès 700°C sous une atmosphère neutre (Brownlee et al., 2005) et également sous atmosphère réductrice (Davosne et al., 2006). Le comportement à la cristallisation de l'amorphe MgSiO_3 étudié dans le chapitre IV soutient cette interprétation. En outre les grains de forstérite et d'enstatite observés ont une taille moyenne de 100 nm (Keller and Messenger, 2009). Or les forstérites observées dans le chapitre IV ont des tailles de l'ordre de 50 à 150 nm et peuvent former des agglomérats entremêlés d'amorphe de plusieurs centaines de nanomètres. Les domaines amorphes possèdent des tailles comparables. La porosité des précurseurs induit, à la cristallisation, une forte germination et limite

la croissance en raison des espaces vides. Une fois formées, la taille des phases cristallines évolue donc très peu. Ceci est compatible avec les tailles de grains observées dans les IDPs, même si les durées des recuits sont certainement beaucoup plus importantes que celles des expériences de laboratoire.

Enfin, les CP IDPs ont également des propriétés très similaires aux grains cométaires suggérant que les premiers constituent des débris des seconds ou possèdent une histoire commune (Ishii et al., 2008; Wooden et al., 2000). Les fractions cristallines des silicates des comètes aussi bien du nuage d'Oort (Hale-Bopp, Halley) que de la ceinture Kuiper (81P/Wild2) sont dominées par des pyroxènes relativement riches en magnésium (Wooden et al., 2000; Hanner, 2003; Zolensky et al., 2008; Stodolna et al., 2010). Or, dans les régions froides du disque où elles se forment et où la cristallisation sub-solidus rend compte des observations, la forstérite est la phase dominante.

Actuellement, quatre hypothèses pourraient expliquer cette incohérence : soit les comètes se sont formées à une époque plus tardive où les processus de transport ont pu ensemercer en enstatite les régions froides, soit ces régions ont subi des conditions très réductrices qui auraient transformé une partie de la forstérite en enstatite, soit les comètes se sont formées dans des régions plus chaudes et ont migré vers l'extérieur du disque (Levison and Morbidelli, 2003), soit des phénomènes locaux de cristallisation sub-solidus d'amorphes de composition $MgSiO_3$ en enstatite ont eu lieu lorsque leurs constituants se sont agglomérés. Malheureusement, ces questions demeurent encore sans réponses car, actuellement, les modèles de nébuleuse sont déjà confrontés à des difficultés relatives aux rapports d'abondances cristal-amorphe, même à la lumière des résultats de Stardust (Ogliore et al., 2010).

Les amorphes magnésio-calciques

D'après la plupart des observations spectroscopiques, les silicates du milieu interstellaire semblent contenir très peu de calcium (Kemper et al., 2004; Min et al., 2005b, 2007). Or il est difficile de contraindre, par spectroscopie infrarouge, la présence et la teneur en calcium dans les silicates amorphes (Molster and Waters (2003) et fig. 3.6 chap. III). En outre, autour des étoiles en fin de vie, parmi les phases minérales qui alimentent le milieu interstellaire, du diopside est détecté en faibles quantités et constitue entre 0,5 et 10 % des phases cristallines (Demyk et al., 2000; Molster et al., 2001a; Kemper et al., 2002b). Des phases cristallines contenant du calcium ont donc transitées dans le milieu interstellaire où les processus d'irradiation et de collision grain-grain ont provoqué de profondes modifications de leurs propriétés physico-chimiques avec notamment leur amorphisation. Demyk et al. (2004) a d'ailleurs reproduit les spectres du milieu interstellaire GC-IRS3 en utilisant le spectre du diopside irradié.

La teneur en calcium des silicates du milieu interstellaire doit probablement être telle que leur rapport Ca/Mg soit inférieur, sinon proche, de l'unité. Par conséquent les silicates amorphes de compositions intermédiaires entre $MgSiO_3$ et $CaMgSi_2O_4$ peuvent être potentiellement impliqués, lors de leur cristallisation, dans l'origine des silicates cristallins riches en calcium observés dans les objets naturels tels ceux dans la matrice des météorites carbonées, les poussières interplanétaires (Rietmeijer, 1998, 1999) ou les comètes (Zolensky et al., 2006).

Les résultats du chapitre IV montrent qu'il est possible d'engendrer une grande diversité de phases cristallines à partir de la cristallisation de ces amorphes magnésio-calciques. Les phases riches en calcium sont mêlées à des phases cristallines magnésiennes (forstérite) et à de l'amorphe appauvri en calcium et en magnésium. Il est à noter que les polymorphes de l'enstatite sont systématiquement absents. L'observation en microscopie des matériaux recuits à basses températures ont montré que les cristaux ont des tailles supérieures à 100 nm avec une forte porosité intragranulaire héritée de l'amorphe de départ. En outre, ces cristaux forment des agrégats dans lesquels des phases riches en calcium et de la forstérite sont

contiguës. Des domaines amorphes appauvris en calcium et en magnésium y sont également entremêlés.

Tout d'abord, concernant les comètes, la spectroscopie infrarouge renseigne peu sur la présence de silicates cristallins magnésio-calciques. Ce sont la forstérite et l'enstatite qui sont majoritairement détectées. En revanche, l'observation directe en microscopie électronique des échantillons cométaires de la sonde Stardust apporte clairement des preuves de la présence de pyroxènes riches en calcium en faibles proportions dans les comètes (Zolensky et al., 2006). Zolensky et al. (2006) indiquent également que le diopside constitue la composition la plus riche en calcium observée dans les échantillons. Il est associé à des pyroxènes très pauvres en calcium dont les compositions sont plus proches de l'enstatite et incorporent éventuellement du fer. Ces premiers constats écartent déjà la piste d'une origine de ces phases due à la cristallisation sub-solidus car la merwinite, l'akermanite ou la monticellite sont totalement absentes. En outre un certain nombre de ces pyroxènes ont des signatures ignées (Nakamura et al., 2008; Leroux et al., 2008a). Toutefois, le problème majeur avec ces échantillons cométaires provient des effets de collecte qui ont provoqué la fusion des plus petits grains lors de l'impact avec l'aérogel des collecteurs. La plupart des grains cristallins observés possèdent des tailles supérieures à environ 500 nm, les autres ont fondu et se sont mélangés à l'aérogel (Zolensky et al., 2006). Des études de ces grains fondus indiquent très rarement des vestiges de phases cristallines avec des rapports Ca/Mg supérieurs à l'unité, mais ils contiennent aussi de l'aluminium (Leroux et al., 2008b), ce qui ne permet pas non plus de les relier à une éventuelle cristallisation sub-solidus.

Les poussières interplanétaires (IPDs) sont susceptibles de contenir des traces d'un processus de cristallisation sub-solidus d'amorphes magnésio-calciques. Bien qu'un nombre important d'éléments (Mg, Fe, Ca, Al, Mn) rentre dans la composition des phases observées et que les amorphes magnésio-calciques utilisés ne les incorporent pas tous, du diopside, de la melilite (famille de l'akermanite) et de la forstérite contenant des traces de calcium y sont présents (Rietmeijer, 1998). Les amorphes de composition $Mg_2CaSi_3O_9$ et $CaMgSi_2O_4$ cristallisent l'ensemble de ces phases avec de la merwinite et de la monticellite. Les forstérites incorporent également du calcium. Les tailles des cristaux des IDPs et de ceux observés lors des recuits entre 700 et 760°C sont comparables.

Contrairement aux amorphes magnésiens et mise à part, peut-être, la formation d'une fraction des phases de certaines IDPs, peu d'indices permettent d'envisager la cristallisation sub-solidus comme un mécanisme responsable de la production des pyroxènes riches en calcium dans les objets naturels.

5 Discussion et implications astrominéralogiques

5.3 Cristallisation séquencée et évolution minérale : implications pour les disques d'accrétion

Chapitre 6

Conclusion générale

Les minéraux évoluent. Leurs compositions, leurs structures, leurs morphologies et leurs relations mutuelles se complexifient lorsque des processus physico-chimiques, biochimiques et biophysiques les affectent. Remonter cette évolution vers les plus vieux et lointains ancêtres, c'est remonter le temps vers l'époque où le système solaire n'était encore qu'une nébuleuse alimentée en gaz et en poussière par le milieu interstellaire. Mais c'est aussi, grâce aux traceurs que sont les silicates, accéder aux processus physico-chimiques s'y déroulant. Comprendre ces processus est l'objectif majeur de l'astrominéralogie. Apporter des informations sur la transition minéralogique amorphe-cristal entre le milieu interstellaire et le disque d'accrétion est celui de cette thèse.

Dans ce travail, une démarche expérimentale en laboratoire a été choisie. Dans un premier temps, parce que les matériaux naturels sont inaccessibles, un protocole de synthèse sol-gel a été mis en place pour produire des analogues aux silicates amorphes poreux magnésiens du milieu interstellaire. Les compositions synthétisées sont MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_2\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Dans un second temps, une étude approfondie de leur cristallisation par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission a été menée. Comparé aux travaux déjà effectués, le comportement à la cristallisation de ces analogues a mis en évidence des problèmes liés à une telle démarche expérimentale et à rendre compte de la zonation minéralogique observée dans les disques d'accrétion.

6.1 Synthèse et représentativité des analogues

6.1.1 Protocole et propriétés physico-chimiques des matériaux produits

Le mode de synthèse sol-gel choisi pour produire les analogues combine un alkoxyde de silicium (TEOS) et des sels d'acalino-terreux (nitrates de magnésium et de calcium). Le premier réactif assure par des réactions d'hydrolyse et de condensation la formation d'un réseau de silice expansé dans lequel sont emprisonnés les sels dissous dans un solvant.

Le protocole est simple, rapide, fiable et flexible. Il permet de produire toutes les compositions moyennant quelques précautions. Il utilise peu de matériel et consiste en deux étapes dans un milieu hermétique hydroalcoolique. Après mûrissement et séchage, un recuit d'épuration basse température à 500°C finalise le matériau en évacuant les polluants tels que les groupements nitrates et carbonés et l'eau. Ce protocole permet de produire plusieurs grammes de matériaux sous forme de poudres.

Son principal échec concerne la composition Mg_2SiO_4 dont l'amorphe est partiellement cristallisé en forstérite. En revanche, pour les autres compositions, aucune phase cristalline constituée de silicate

n'est observée par diffraction des rayons X dans les amorphes. Toutefois, les compositions incorporant du calcium présentent des carbonates cristallins telles que la magnésite, la calcite et la dolomite. La spectroscopie infrarouge a indiqué la présence de carbonates pour toutes les compositions ainsi qu'une forte concentration d'eau. Les mesures par ICPMS ont confirmé ces résultats.

Mis à part l'eau et les carbonates, les silicates sont amorphes et relativement propres. Ils possèdent une forte porosité avec des aires spécifiques entre 80 et 130 cm²/g et des diamètres de pores entre 8 et 20 nm. L'observation par microscopie électronique en transmission a révélé une microstructure sous forme de « mousse » constituée d'un assemblage d'entités poreuses de 50 nm. Enfin, la spectroscopie Raman a montré que l'organisation de leur squelette de silice est très différente de celle de leur homologue vitreux. Elle dominée par les espèces Q³ (3 oxygènes pontants) impliquant qu'une grande partie des cations Mg²⁺ et Ca²⁺ partagent une liaison avec un groupement -OH. Enfin, les analyses EDX ont montré qu'ils étaient chimiquement homogènes à une échelle de 50-100 nm malgré les fortes incertitudes sur les mesures.

6.1.2 Les analogues sont-ils représentatifs des silicates interstellaires ?

Les comparaisons entre les propriétés physico-chimiques des silicates dérivées des observations astrophysiques et celles des amorphes obtenus à l'aide du protocole précédent indiquent que ces derniers constituent de bons analogues en terme de compositions, de porosité et de morphologie. Les carbonates et l'eau qui y sont contenus demeurent, cependant, les points sur lesquels il n'est pas possible d'établir une représentativité certaine.

D'autre part, les comparaisons microstructurales avec d'autres analogues produits par des méthodes de synthèse plus proches du mode de formation dans les enveloppes circumstellaires, en l'occurrence évaporation-condensation (Rietmeijer and Nuth, 2007) et ablation laser (Fabian et al., 2000), ont révélé des structures relativement similaires. Deux différences sont néanmoins notables. L'une est relative à l'organisation de l'amorphe. Pour la composition MgSiO₃, les condensats sont des agglomérats de nano-domaines tandis que les amorphes sol-gel donnent davantage l'impression d'une « mousse ». La seconde concerne l'homogénéité chimique. Les amorphes sol-gel semblent chimiquement plus homogènes. Un autre analogue auquel les amorphes issus du sol-gel ont été comparés sont les poudres de verres. Ces poudres constituent également en terme de tailles de grains et d'homogénéité chimique de très bons analogues aux silicates amorphes du milieu interstellaire. Toujours est-il que la spectroscopie Raman a révélé des différences structurales fondamentales.

La spectroscopie infrarouge fournit des spectres relativement similaires indiquant que ces différences structurales sont peu visibles par cette technique d'observation. Qui plus est, des spectres relativement comparables sont également obtenus pour des amorphes issus d'autres modes de synthèses. Or une telle information sur la structure des silicates cosmiques pourrait être discriminatoire sur la représentativité d'un analogue par rapport à un autre, d'autant plus que le comportement de ces matériaux risquent d'être très différent en sollicitations. Cette lacune de la spectroscopie infrarouge doit donc inciter à prendre des précautions sur l'utilisation des analogues.

6.2 La cristallisation séquencée des amorphes

6.2.1 Germination favorisée des phases cristallines enrichies en alcalino-terreux

Cinq traitements thermiques et deux méthodes de caractérisation, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission, ont été utilisés pour étudier le comportement à la cristallisation

des amorphes du ternaire CaO-MgO-SiO₂. Les apports majeurs de cette étude sont :

- une cristallisation séquencée quel que soit le traitement, dans laquelle, à partir d'une composition donnée, les phases les plus riches en alcalino-terreux se forment les premières,
- un fort taux de germination dû à une porosité constituant des obstacles à la croissance cristalline et obligeant son incorporation dans le cristal.

Elle a également relevé que les proportions des phases dans la fraction cristalline sont peu influencées par la vitesse et la durée des traitements thermiques atteignant 1000°C. En revanche, les recuits basses températures entre 700 et 760°C (proches de la transition du verre CaMgSi₂O₆) sur plusieurs jours favorisent l'émergence des phases cristallines les plus enrichies en alcalino-terreux et la formation de cristaux affectés d'une quantité importante de défauts cristallins (porosité intragranulaire, contours irréguliers).

Pour les silicates amorphes magnésiens, la séquence de cristallisation de MgSiO₃ est la forstérite, les deux polymorphes de l'enstatite, la clino- et l'ortho-enstatite, et la cristobalite ; Mg₂SiO₄, malgré une cristallisation partielle lors de la synthèse, forme de la forstérite. Pour les silicates magnésio-calciques, CaMgSi₂O₆ fournit la séquence merwinite, diopside-akermanite, forstérite et cristobalite ; Mg₂CaSi₃O₉ produit simultanément les quatre premières phases précédentes et la monticellite, la cristobalite apparaît plus tard.

Les séquences de cristallisation des amorphes magnésio-calciques démontrent que le calcium joue un rôle prépondérant sur la réorganisation de l'amorphe. Les phases cristallines les plus riches en calcium sont systématiquement favorisées par rapport aux phases cristallines magnésiennes. Même lorsque le rapport magnésium - calcium est de deux pour un, la forstérite n'est pas la première phase formée mais apparaît simultanément avec la merwinite. Le calcium gouverne donc davantage la réorganisation de l'amorphe que le magnésium.

6.2.2 Découplage de diffusion - similitudes structurales amorphe-cristal

En raison du manque de données thermodynamiques et physico-chimiques sur les amorphes issus du sol-gel, il est nécessaire de faire appel aux nombreux travaux réalisés sur les verres pour tenter d'inférer les origines de la cristallisation séquencée, d'autant plus que des comportements similaires y ont été observés (Biggar and O'Hara, 1969; Kalinina and Filipovich, 1995; Roskosz et al., 2009). Ainsi la formation privilégiée des phases cristallines les plus enrichies en alcalino-terreux dans les amorphes peut trouver son origine dans les découplages de mobilité existant entre les cations d'alcalino-terreux Mg²⁺ et Ca²⁺ et le réseau de silice (Dingwell, 1990; Shimizu and Kushiro, 1991; Gruener et al., 2001).

Cependant, il est possible d'utiliser une autre approche fondée sur des similarités structurales entre l'amorphe et le cristal. Celles-ci commencent à être constatées dans les travaux portant sur la cristallisation homogène à l'équilibre des silicates vitreux (Deubener, 2005; Takahashi et al., 2009). Pour la cristallisation séquencée, la comparaison entre les fonctions de distribution des distances métal - oxygène d'un verre de composition CaMgSi₂O₆ et ces mêmes distances dans les mailles de la merwinite, l'akermanite, le diopside et la forstérite, a démontré que les phases cristallines les plus riches en calcium sont celles qui partagent le plus de similitudes avec le verre. A partir de là, dans des conditions de fort déséquilibre thermodynamique ou lorsque la mobilité du réseau de silice est très réduite, comme c'est le cas dans les amorphes issus du sol-gel, la probabilité de les former est plus grande.

Les silicates amorphes magnésio-calciques produits par sol-gel présentent donc des comportements très semblables à ceux des silicates vitreux. Néanmoins, leur structure particulière (porosité, espèces Q, groupements -OH) exacerbe ces comportements. Parce qu'ils sont peu documentés, les interprétations proposées dans ce travail reposent sur les travaux verriers et demeurent relativement approximatives.

Des mesures calorimétriques, des mesures de conductivité et de coefficients de diffusion ainsi que la détermination des fonctions de distribution par diffusion des rayons X sont autant d'informations qui permettraient de les affiner.

6.3 La cristallisation séquencée en astrominéralogie : la zonation minéralogique des disques

L'étude de la cristallisation des silicates amorphes poreux entreprise dans cette thèse a des conséquences fortes sur les origines de la zonation minéralogique constatée dans les disques des jeunes étoiles. Tout d'abord, elle montre que des traitements thermiques basses températures entre 700 et 1000°C des amorphes MgSiO_3 et Mg_2SiO_4 sont suffisants pour former toutes les phases cristallines majeures observées, à savoir, la forstérite, les deux polymorphes de l'enstatite, la clino- et l'ortho- enstatite, et la cristobalite. Tout comme l'avaient déjà indiqué de précédents travaux sur la cristallisation, la condensation de phases cristallines à partir d'un gaz n'est pas le seul mécanisme responsable de la formation de ces phases, d'autant plus qu'elle explique mal la présence de SiO_2 cristallin. En outre, la pertinence de la cristallisation sub-solidus est renforcée par le fait que la porosité des amorphes est responsable d'un fort taux de germination engendrant des tailles de cristaux et de domaines amorphes comparables aux observations.

D'autre part, la cristallisation séquencée permet d'expliquer le rapport olivine-pyroxène (forstérite-enstatite) élevé dans les régions froides (>10 U.A.) (Sargent et al., 2009b; Watson et al., 2009). Si l'amorphe de composition Mg_2SiO_4 cristallise essentiellement de la forstérite, en revanche, la cristallisation de l'amorphe MgSiO_3 est séquencée selon la succession forstérite - clino-/ortho- enstatite - cristobalite. Ainsi, à partir d'un mélange de ces deux amorphes avec une limite basse de 50% de Mg_2SiO_4 , à basses températures, la cristallisation de forstérite est majoritaire par rapport à l'enstatite, ce qui est cohérent avec les observations. En outre, la déplétion en magnésium engendrée par la formation de la forstérite dans l'amorphe de composition MgSiO_3 permet, à plus haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$), la cristallisation de la cristobalite, également détectée dans les régions froides (Sargent et al., 2009a).

Toujours avec la cristallisation séquencée de l'amorphe de composition MgSiO_3 , le fait que l'enstatite se forme à plus haute température, c'est-à-dire dans des régions plus chaudes, rend complémentaire les deux mécanismes de cristallisation sub-solidus et par évaporation-condensation. En effet, les régions de formation de l'enstatite par chacun de ces deux mécanismes se chevauchent. A distances décroissantes de l'étoile, la condensation rend compte dans les régions chaudes de la succession d'abondance de la forstérite puis de l'enstatite ; puis, dans les régions froides, la cristallisation sub-solidus explique la transition d'abondance enstatite-forstérite et la présence de SiO_2 cristallin. Toutefois, ces résultats n'impliquent pas que les processus de transport dans le disque soient inutiles car ils demeurent essentiels pour expliquer la présence de SiO_2 dans tout le disque et des cristaux ayant des signatures haute température dans les régions très froides de formation des comètes (Nakamura et al., 2008; Leroux et al., 2008a; Zolensky et al., 2006).

Enfin, une perspective intéressante qui permettrait de renforcer la pertinence de la cristallisation sub-solidus dans les disques serait de confronter les spectres infrarouges des cristaux formés dans cette thèse avec les spectres des disques d'accrétion. En effet, certains défauts structuraux observés lors de la cristallisation d'amorphes ont des incidences sur leurs spectres infrarouges (Murata et al., 2009a). La porosité, qui est une propriété prise en compte dans l'observation des silicates du milieu interstellaire, doit avoir également une incidence sur les spectres infrarouges des cristaux. Si les spectres des jeunes

disques sont suffisamment fiables pour obtenir de telles informations, alors une comparaison entre les spectres permettrait de confirmer ou d'infirmer la validité la cristallisation sub-solidus des analogues.

6.4 Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens

Les grandes quantités d'eau et de carbonates mesurées dans les analogues synthétisés offrent des perspectives d'étude intéressantes concernant les interactions silicate-gaz pouvant avoir lieu dans les disques. Quelques études exploratoires ont été effectuées durant cette thèse. Celles-ci sont sommairement présentées afin d'ouvrir quelques pistes pour des recherches ultérieures.

6.4.1 Le transport de l'eau dans les disques d'accrétion : les interactions silicate-H₂O

Les grains « humides » : supports de l'eau dans le système solaire ?

La distribution et le transport de l'eau dans les disques sont des facteurs importants d'évolution (Ciesla and Cuzzi, 2006; Morbidelli et al., 2000). Suivant sa concentration, la vapeur d'eau peut constituer une atmosphère oxydante lors de la formation des phases minérales dans les régions chaudes. La glace d'eau est un condensat majeur dans les régions froides et peut représenter jusqu'à 50% de la masse de certains corps. L'eau liquide est essentielle à l'émergence de la vie ; comprendre son transport dans les régions habitables des systèmes stellaires est essentiel pour étudier ses origines (Ciesla and Cuzzi, 2005; Zolensky, 2005).

Concernant ce dernier aspect, l'eau sur les planètes telluriques peut provenir de plusieurs sources : les comètes, les astéroïdes, les phyllosilicates provenant de la ceinture d'astéroïdes et les poussières hydratées formées dans les parties internes des disques. Pour ces dernières, Drake (2005) indique que les études théoriques de physisorption de l'eau réalisées par Stimpfl et al. (2004) (également Stimpfl et al. (2006)) permettent d'estimer qu'une à trois fois la quantité d'eau contenue dans les océans terrestres pouvait être transportée par les poussières de silicates s'étant accrétées pour former la terre. Dans un gaz composé d'hydrogène et d'eau ($H_2O/H_2=5,5.10^{-4}$), sur des grains fractales de 0,1 μm , à 1000K, un quart de la quantité d'eau contenue dans les océans y est adsorbé, à 700K, la totalité, et à 500K, trois fois plus.

Si, par des approches théoriques, les grains de silicates peuvent constituer un vecteur de l'eau dans la nébuleuse solaire, peu d'études expérimentales sont disponibles sur les possibilités d'une telle incorporation de l'eau dans les grains. Quelques études existent sur les interactions de l'eau avec la surface de plusieurs matériaux inorganiques pour des applications totalement différentes (Evans and Whateley (1967); Ma et al. (2005); Ciccotti et al. (2008) pour en citer quelques unes) mais ces matériaux et les conditions examinées sont souvent assez éloignés des domaines d'intérêt de l'astrominéralogie. Pourtant, quelques travaux astrominéralogiques, tels ceux de Richard et al. (2006) sur le suivi par spectroscopie infrarouge de l'adsorption et la condensation de l'eau dans la silice poreuse, montrent que le transport de l'eau par des silicates poreux est tout à fait réaliste, mais ce champ de recherche reste encore peu approfondi.

Grâce à leur structure en forme de « mousse », qui les rend semblables à des « éponges », les silicates amorphes magnésio-calciques produits par sol-gel semblent offrir des perspectives intéressantes sur ces problématiques, d'autant plus que leurs compositions sont plus proches de celles des silicates cosmiques. Quelques unes de ces potentialités sont ici examinées.

L'eau dans les amorphes issus du sol-gel

La caractérisation des amorphes synthétisés dans cette thèse a montré qu'ils pouvaient contenir d'importantes quantités d'eau. Les mesures ICPMS révèlent des concentrations de 6 à 8 % en masse. En se fondant sur les données de Drake (2005), la Terre contient environ 1,4 % d'eau en masse, ce qui rend le transport de l'eau par les grains tout à fait pertinent, bien que les pressions auxquelles s'est déroulée la physisorption dans la nébuleuse solaire soient très différentes. Naturellement, cela n'en fait pas des sources exclusives de l'eau sur la Terre. Les comètes et les astéroïdes furent probablement aussi des acteurs.

Pour les amorphes poreux issus du sol-gel, il est essentiel de s'interroger sur la provenance de l'eau qu'ils contiennent et la manière dont ils l'ont acquise. Tout d'abord, en fin de synthèse, ils sortent d'un traitement thermique de deux heures à 500°C où toute l'eau qui aurait pu être héritée de la synthèse sol-gel devrait être complètement évacuée, puis sont stockés dans des piluliers non hermétiques. L'eau contenue provient probablement d'une interaction avec la vapeur d'eau de l'atmosphère qui en contient entre 0 à 4 %. L'absorption doit également être rapide car seulement quelques semaines se sont écoulées entre la synthèse et les analyses par pertes au feu.

Pour cette raison, un essai de captation d'eau par analyse thermo-gravimétrique sous atmosphère humide sous un isotherme de 51°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) et un taux d'humidité relative de 47% a été effectué afin d'examiner le comportement de l'amorphe. La composition étudiée est $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Avant l'essai, l'échantillon a été porté à 500°C sous flux d'air sec pour assurer un matériau sec lorsque la vapeur d'eau est injectée. La perte de masse enregistrée est alors de l'ordre de 12 %. En se fondant sur les mesures ICPMS, la somme des quantités d'eau et de carbonates contenues dans un échantillon de même composition est de 7,75 %. La différence d'environ 4% peut provenir d'une teneur plus élevée en eau et en carbonates dans l'échantillon soumis à l'essai de captation d'eau.

La figure 6.1 représente la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps lors de la captation d'eau. La courbe présente deux régimes quasi linéaires. Le premier est caractérisé par une augmentation de masse très rapide, 1,3% en 3636 s, soit $\sim 1\text{h}$. Le second est plus lent avec une prise de masse de 0,86 % en un peu plus de 39000s, soit $\sim 11\text{h}$. L'augmentation de masse totale est 2,16% en 12 heures. Par rapport aux mesures ICPMS réalisées sur un amorphe de même composition mais n'ayant pas subi ce type de traitement, cette valeur représente un peu moins de 50% de la quantité d'eau qu'il contient. Pour atteindre la même teneur en eau à une température de 50°C, une exposition est requise pendant un minimum de 54 heures.

A priori, ces deux régimes peuvent correspondre à deux mécanismes différents de recouvrement de la surface par la molécule d'eau. Le premier serait la création d'une couche monomoléculaire (couche ayant une épaisseur d'une molécule), le second correspondrait à un recouvrement multimoléculaire une fois cette couche formée. Néanmoins, cette interprétation ne tient pas face au calcul approximatif suivant. Pour une surface spécifique de 81,29 m^2/g , (cf. chap. III), sachant qu'une molécule d'eau a une surface de 10 \AA^2 (de Leeuw et al., 2000), la teneur massique en eau nécessaire pour former une couche moléculaire est de 2,43 %, ce qui est du même ordre que la teneur totale absorbée lors de l'expérience de la figure 6.1. Cette rupture de régime a donc une autre origine.

Dans son étude théorique sur l'adsorption de l'eau à la surface de la forstérite, Stimpfl et al. (2006) indiquent que les surfaces sont plutôt hydrophobiques avec des taux de recouvrement très inférieurs à 50%. En outre, les sites où le magnésium est prépondérant sont les sites d'adsorption les plus favorables. Bien que l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ soit non cristallin, de type pyroxène et que la teneur en magnésium y est quatre fois moins élevée, un phénomène similaire peut probablement expliquer cette rupture de régime à 1,3%, presque la moitié de la teneur maximale d'une couche moléculaire. Les sites

6 Conclusion générale

6.4 Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens

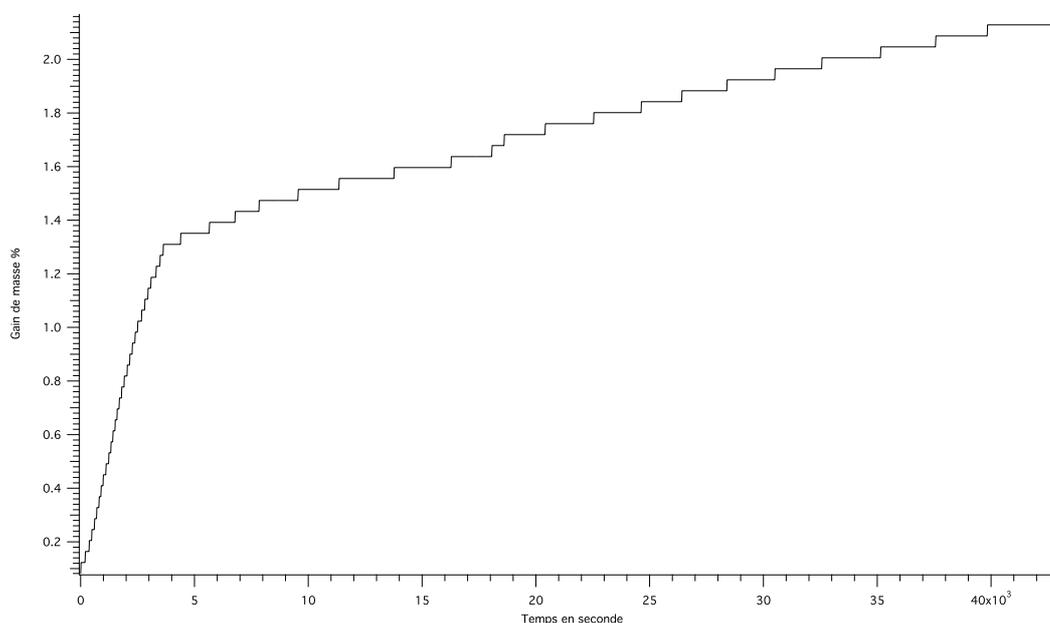


Figure 6.1. Evolution de la masse de l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ en fonction du temps lors d'un isotherme à 51°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) sous une humidité relative de 47%. Le mélange gazeux est composé d'air sec et de vapeur d'eau. Deux régimes de captation : 1,3% en 3636s ($\sim 1\text{h}$) et 0,86% en 39000s ($\sim 11\text{h}$).

magnésiens constitueraient les sites les plus faciles à occuper par les molécules d'eau ; le calcium joue éventuellement un rôle comparable expliquant peut-être pourquoi le recouvrement reste élevé. Une fois ces sites occupés, l'adsorption devient plus difficile et est donc plus lente. Cette interprétation demeure néanmoins très spéculative. Une étude théorique sur une surface amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ permettrait d'éclaircir cette rupture de régime d'absorption.

Parallèlement, cette analyse thermo-gravimétrique a été couplée d'une analyse thermique différentielle pour déterminer d'éventuelles énergies de réaction. La courbe du flux de chaleur, non présentée, n'a exhibé aucun événement mesurable. Les énergies mises en jeu dans la captation sont donc extrêmement faibles.

Cette captation de l'eau par les silicates amorphes poreux montre qu'ils peuvent constituer un support expérimental pertinent concernant les problématiques exprimées par Drake (2005) et Stimpfl et al. (2004) sur le transport de l'eau par les grains dans la nébuleuse. Sous une humidité relative de 50% et aux environs de 325K, en quelques dizaines d'heures, ils peuvent absorber jusqu'à 4 à 5 fois l'eau présente sur la Terre. Toutefois, la pression totale à laquelle se déroule cette expérience est la pression atmosphérique et la pression partielle de l'eau est de 31,7 mbar, 10^6 fois plus élevée que dans la nébuleuse, soit une fraction molaire de $3,13 \cdot 10^{-2}$, donc 100 fois plus élevée. Il est indiscutable que les conditions sont différentes et que l'efficacité de l'absorption doit être moindre dans la nébuleuse. Néanmoins, dans son approche théorique, Stimpfl et al. (2004) utilisent une physisorption fondée sur une fixation moléculaire conditionnée par une énergie de collision sur la surface des silicates. La pression accroît le nombre de collisions et l'énergie cinétique des particules. Par conséquent, les informations de la figure 6.1, peuvent servir de support de réflexion mais en gardant à l'esprit que les temps nécessaires à une telle absorption sont beaucoup plus longs. En outre, les proportions obtenues semblent cohérentes avec la tendance théo-

rique décrite par Drake (2005), selon laquelle plus la température est basse, plus ce rapport augmente. Ce résultat démontre qu'expérimentalement la captation est un processus réaliste.

Des perspectives peuvent donc s'ouvrir en multipliant les essais et en étudiant les mécanismes de cette absorption par des suivis in-situ en spectroscopie infrarouge à la manière de Richard et al. (2006). Des tentatives ont été réalisées en utilisant un appareil de réflexion diffuse sur une cellule environnementale. Elles se sont révélées peu concluantes en raison d'une perte d'énergie trop importante du faisceau infrarouge par les différents accessoires situés sur le trajet optique d'un spectroscope classique. L'utilisation d'un rayonnement plus puissant, tel le faisceau synchrotron, permettrait d'améliorer significativement le rapport signal/bruit et peut-être d'identifier si cette captation s'effectue par chimisorption et/ou physisorption. En outre, ces spectres infrarouges peuvent constituer des supports intéressants pour les études astrophysiques.

6.4.2 La formation des carbonates dans les enveloppes circumstellaires : les interactions silicate-CO₂

Les carbonates ont été observés autour des étoiles évoluées (Kemper et al., 2002a) et des proto-étoiles (Ceccarelli et al., 2002). Il s'agit essentiellement de calcite et dolomite. Plusieurs origines sont possibles. Une première hypothèse est une altération aqueuse par une solution contenant des ions carbonates sur des corps parents. Certaines météorites contiennent des indices d'un tel processus. En revanche, il n'est pas établi que les carbonates observés dans les IDPs et dans ces enveloppes circumstellaires où les conditions sont trop primitives pour l'existence de gros corps parents aient la même origine. Kemper et al. (2002a) et Ceccarelli et al. (2002) proposent alors d'autres hypothèses telles que des réactions à la surface de grains composés de silicates et de glaces. Ceccarelli et al. (2002) suggèrent que l'eau et le dioxyde de carbone emprisonnés dans les glaces à la surface des silicates peuvent réagir avec le calcium contenu dans ces derniers pour former des carbonates. Les réactions de photo-dissociation dues aux radiations proposées par Greenberg (2002) renforcent une telle interprétation.

Une seconde hypothèse avancée est la condensation à partir du gaz (Kemper et al., 2002a). Ceccarelli et al. (2002) la rejette en indiquant qu'il est peu probable que le CO₂ gazeux chaud soit abondant autour des proto-étoiles. Théoriquement, Ferrarotti and Gail (2005) indiquent l'impossibilité de former des carbonates par condensation si la majorité du calcium est contenu dans les silicates, réfutant même l'observation de la calcite. Expérimentalement, Toppani et al. (2005) sont parvenus à condenser hors-équilibre simultanément de la calcite et des silicates amorphes à partir d'un gaz enrichi en CO₂ et H₂O. Néanmoins, il est difficilement possible de savoir si ces carbonates se sont formés directement à partir du gaz ou suite à une réaction rapide entre le silicate amorphe et le CO₂ atmosphérique.

Il est aussi possible d'envisager la formation des carbonates par des interactions gaz-grains avec le CO₂ dans une atmosphère sèche ou humide à la manière des travaux de Fegley (2000). Notamment, la formation de la calcite a été observée sur une poudre de silicates amorphes obtenue par broyage du diopside sous conditions atmosphériques ambiantes (Kalinkina et al., 2001; Kalinkin et al., 2002, 2006). Si la réaction avec le CO₂ atmosphérique est évidente, le rôle de la vapeur d'eau comme « catalyseur » reste à déterminer. En effet, certaines études d'interaction avec un mélange gazeux de CO₂ et H₂O réalisées en spectroscopie infrarouge sur du CaO, du MgO et des silicates vitreux sodocalciques montrent que la vapeur d'eau a une influence sur la manière dont le CO₂ est chimisorbée (Ziemath, 1998; Yanagisawa et al., 1995; Fukuda and Tanabe, 1973; Evans and Whateley, 1967). Cette influence s'illustre par la forme et le nombre de bandes d'absorption infrarouge dans la région spectrale des vibrations des liaisons C-O dans les carbonates (1300-1500cm⁻¹).

Enfin, la physisorption de la vapeur d'eau dans les silicates poreux amène également à envisager la formation des carbonates à l'aide d'un mécanisme similaire à celui utilisant l'eau liquide comme médiateur, telle que l'altération aqueuse pour les carbonates des météorites (Kemper et al., 2002a). En effet, vues les quantités d'eau que ces matériaux sont capables d'absorber (Drake, 2005), la vapeur d'eau physisorbée constitue probablement une couche plus ou moins épaisse d'eau moléculaire à la surface des pores. En se fondant sur les travaux sur la condensation de l'eau dans les verres fissurés de Ciccotti et al. (2008) ou sur les silicates poreux de Richard et al. (2006), les propriétés de cette couche peuvent être similaires à celles d'un film d'eau liquide. Ce dernier peut alors avoir un rôle sur la carbonatation.

Dans le chapitre III sur l'étude des amorphes, les silicates amorphes magnésio-calciques ont exhibé une présence forte de carbonates (calcite, dolomite) et d'eau, révélée par pertes au feu, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge et Raman. A priori les interactions qu'ils entretiennent avec le CO₂ et l'eau indiquent que leurs études offrent des perspectives intéressantes sur ces différentes problématiques.

Les carbonates dans les silicates amorphes poreux produits par sol-gel

Dés leur synthèse, les silicates amorphes produits par sol-gel dans le chapitre III exhibent une certaine tendance à former des carbonates. Déjà, le dégazage de 2 à 7% en masse de CO₂ par pertes au feu des silicates indiquait une quantité non négligeable d'espèces carbonées formées, alors que les analyses thermo-gravimétriques et thermiques différentielles avaient établi que la température choisie du recuit d'épuration était suffisante pour les évacuer. La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge ont toutes deux confirmé la présence de carbonates cristallins, notamment calcite et dolomite, et amorphes.

Toutefois, les conditions de leur formation souffrent d'une importante ambiguïté. Ces carbonates sont-ils formés pendant la synthèse, ou après, par interaction avec l'atmosphère ? Des éléments de réponse sont apportés par les études exploratoires de murissement en condition ambiante. La figure 6.2 présente le diffractogramme d'un amorphe de composition Mg₂CaSi₂O₉ juste après synthèse et exposé pendant 18 mois à l'atmosphère ambiante. Initialement, aucun pic de diffraction trahissant la présence de carbonates cristallins n'est visible. Un an et demi plus tard, la calcite apparaît indubitablement de manière intense. A des températures de l'ordre de 25°C, des taux d'humidité relative de l'ordre de 50% et une concentration en CO₂ de 390ppm, il faut donc très peu de temps, par rapport aux échelles de temps astrophysiques, pour former des carbonates. Plus rapide encore, la figure 6.3 représentant l'évolution des spectres infrarouges de l'amorphe de composition CaMgSi₂O₆ exposé à l'atmosphère ambiante après 7 et 26 jours, montre que quelques jours suffisent pour que la bande d'absorption majeure des carbonates à 1384cm⁻¹ croisse. Il n'est pas possible, toutefois, de déterminer si les carbonates formés sont amorphes et/ou cristallins. La diffraction des rayons X sur l'amorphe indique qu'ils peuvent être de la calcite ou de la dolomite.

Habituellement, la plupart des travaux sur l'interaction du CO₂ avec les silicates vitreux indiquent que la présence des carbonates est révélée par spectroscopie infrarouge par l'observation d'un doublet fin et résolu centré autour de 1500 cm⁻¹ (Brooker et al., 2001; Kalinkina et al., 2001; Kalinkin et al., 2002, 2006). Cependant les spectres infrarouges de la figure 6.3 ne possèdent pas ce doublet et ne comportent qu'une seule bande fine à 1384cm⁻¹ similaire à celle observée par Ziemath (1998) sur des verres sodocalciques exposés à l'atmosphère ambiante pendant deux mois et ayant formé de la calcite. Cette différence serait à priori à relier à l'influence de la vapeur d'eau.

Dans les années soixantes, bien que ce ne soit pas un silicate, Evans and Whateley (1967) avait établi que l'interaction du CO₂ puis de la vapeur d'eau à 25°C sur du MgO élargissait et décalait ce doublet en deux contributions à 1390 et 1515 cm⁻¹ correspondants respectivement aux elongations symétrique et

6 Conclusion générale

6.4 Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens

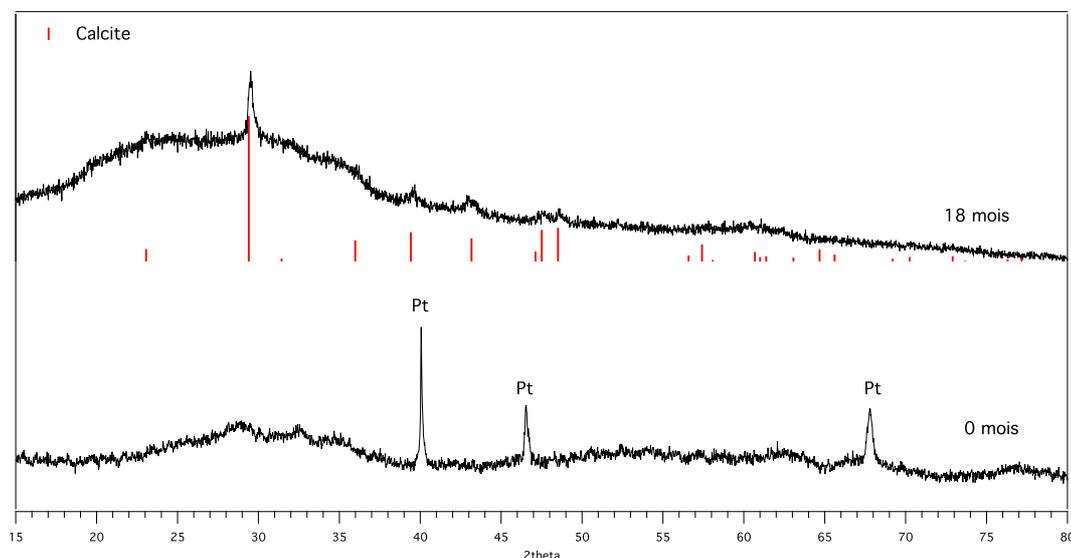


Figure 6.2. Evolution du diffractogramme de l'amorphe de composition $Mg_2CaSi_2O_6$ après exposition à l'atmosphère ambiante pendant 18 mois. Cette intense apparition des pics de diffraction de la calcite montre que les interactions avec le CO_2 de l'atmosphère sont possibles à des températures relativement basses et avec de faibles quantités de calcium. Sur le diffractogramme initial, les pics fins de diffraction correspondent à ceux du porte-échantillon en platine. Les irrégularités dans la bosse entre 20 et 40° ne sont pas identifiées. Etant donné que ce diffractogramme a été acquis sur film photographique, il est probable qu'elles proviennent du bruit.

asymétrique de la liaison $O-CO_2^-$ du groupement $Mg(OH)-O-CO_2^-$. La bande à 1384 cm^{-1} et la bosse à 1500 cm^{-1} sur la figure 6.3 sont très proches de ces valeurs. Bien que seule la seconde bande présente un fort élargissement, une interaction forte et combinée de H_2O et du CO_2 peut être à l'origine de ces différences. Cette interprétation est renforcée par le fait que Yanagisawa et al. (1995) ont montré que l'interaction du dioxyde de carbone seul avec MgO à plus de 473K amenait à une unique bande d'absorption très fine à $1330-1340\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la liaison $MgOOC=O$, et que Evans and Whateley (1967) avait affirmé que la vapeur d'eau pouvait attaquer ce groupement pour former la liaison responsable de l'élargissement et du décalage du doublet situé autour de 1450 cm^{-1} .

Finalement, les silicates amorphes magnésio-calciques synthétisés par sol-gel sont donc capables d'interagir très rapidement avec le CO_2 pour former des carbonates telles que la calcite et la dolomite même avec de faibles quantités de calcium. Qu'elle soit sous forme de vapeur dans l'atmosphère ou d'un film moléculaire à la surface des pores, l'eau joue indubitablement un rôle dans cette interaction mais il reste à le préciser. Des essais de suivi in-situ de cette interaction par réflexion diffuse et cellule environnementale ont été minés par les mêmes problèmes que ceux relevés précédemment dans le cas de l'eau. Ces amorphes demandent donc toujours à être étudiés lors de telles interactions pour déterminer s'ils peuvent apporter des réponses concernant l'observation de la calcite autour des protoétoiles.

6.4.3 Synthèse de silicates ferromagnésiens et de compositions complexes

Au vu de la diversité des phases minérales observées dans les météorites, les comètes ou quelques IDPs, il est clair que les silicates amorphes du milieu interstellaire ne contiennent pas uniquement de

6 Conclusion générale

6.4 Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens

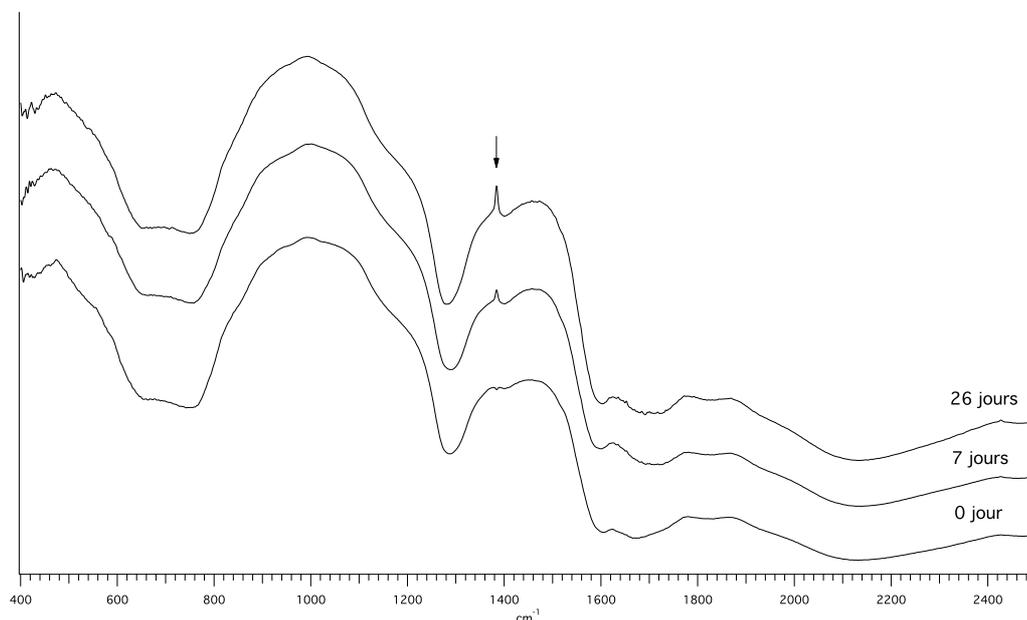


Figure 6.3. Evolution des spectres infrarouges de réflexion diffuse de l'amorphe de composition $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ exposé à l'atmosphère ambiante après 7 et 26 jours. L'évolution de la bande d'absorption majeure des carbonates à 1384cm^{-1} révèle que l'interaction avec le CO_2 est un processus rapide.

l'oxygène, du silicium et du magnésium. D'ailleurs, les observations spectrales montrent qu'ils devraient contenir du fer (Kemper et al., 2004), d'autant plus que des silicates amorphes ferromagnésiens sont observés dans les comètes (Wooden et al., 2000; Crovisier, 2000).

Un point fort du protocole de synthèse développé dans cette thèse est sa flexibilité. L'utilisation des nitrates pour apporter les cations autres que le silicium offre un panel étendu de compositions accessibles. Des essais ont été réalisés avec d'autres éléments tels que les métaux de transition (cuivre, zinc, manganèse, fer, nickel) et ont fourni des résultats plutôt satisfaisants (voir Auzende et al., en préparation)

Concernant l'incorporation du fer dans les silicates produits par sol-gel, le principal problème est son état d'oxydation. Fe^{2+} dans les phases minérales naturelles, il est disponible sous forme Fe^{3+} pour les sels utilisés dans la synthèse. Il faut donc un traitement thermique sous atmosphère réductrice pour changer son état d'oxydation au sein du gel. Malgré quelques cristallisations partielles occasionnelles, il semble qu'avec certaines précautions, l'objectif peut être atteint (voir Auzende et al., en préparation).

Moyennant quelques adaptations du protocole de synthèse, il est donc envisageable de complexifier les compositions. Ces nouvelles synthèses offrent des pistes de recherche prometteuses sur l'influence d'autres éléments sur la cristallisation séquencée et, ainsi, des éclairages potentiels sur les mécanismes à l'origine de l'explosion de la diversité cristalline dans les nébuleuses protostellaires.

6 Conclusion générale

6.4 *Quelques perspectives : transport de l'eau, carbonatation et amorphes ferromagnésiens*

Bibliographie

- C. M. Alexander. From supernovae to planets : The view from meteorites and interplanetary dust particles. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, volume 341, page 972, 2005.
- E. Alvarado, L. Torres-Martinez, and A. Fuentes. Preparation and characterization of mgo powders obtained from different magnesium salts and the Idots. *Polyhedron*, 2000.
- T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi. Low-temperature crystallization of forsterite and orthoenstatite. *Journal of American Ceramic Society*, 82(1) :22–26, 1999.
- N. P. Bansal. Sol-gel synthesis of magnesium oxide-silicon dioxide glass compositions. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(8) :666–672, 1988.
- G. M. Biggar and M. J. O’Hara. A comparison of gel and glass starting materials for phase equilibrium studies. *Mineralogical Magazine*, 36 :198–205, 1969.
- D. Bockelée-Morvan, D. Gautier, F. Hersant, J. . M. Huré, and F. Robert. Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astronomy and Astrophysics*, 384 : 1107–1118, 2002.
- J. Bouwman, G. Meeus, A. de Koter, S. Hony, C. Dominik, and L. B. F. M. Waters. Processing of silicate dust grains in herbig ae/be systems. *Astronomy and Astrophysics*, 375 :950–962, 2001.
- J. Bouwman, A. de Koter, C. Dominik, and L. B. F. M. Waters. The origin of crystalline silicates in the herbig be star hd 100546 and in comet hale-bopp. *Astronomy and Astrophysics*, 401 :577–592, 2003.
- J. Bouwman, T. Henning, L. Hillenbrand, M. Meyer, I. Pascucci, J. Carpenter, D. Hines, J. Kim, M. Silverstone, D. Hollenbach, and S. Wolf. The formation and evolution of planetary systems : Grain growth and chemical processing of dust in t tauri systems. *The Astrophysical Journal*, 683 :479–498, 2008.
- J. Bradley. Chemically anomalous, preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science*, 265(5174) :925, 1994.
- J. Bradley. The astromineralogy of interplanetary dust particles. *Lecture Notes in Physics*, pages 217–235, 2003.
- J. P. Bradley, L. P. Keller, T. P. Snow, M. S. Hanner, G. J. Flynn, J. C. Gezo, S. J. Clemett, D. E. Brownlee, and J. E. Bowez. An infrared spectral match between GEMS and interstellar grains. *Science*, 285 : 1716–1718, 1999.

- C. Brinker and G. Scherer. Sol-gel-glass : I. gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70(3) :301–322, 1985.
- C. J. Brinker and G. W. Sherer. *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press, 1990. ISBN 978-0-12-134970-7.
- R. Brooker, S. Kohn, J. Holloway, and P. McMillan. Structural controls on the solubility of CO₂ in silicate melts. part II : IR characteristics of carbonate groups in silicate glasses. Part ii : Ir characteristics of carbonate groups in silicate glasses. *Chemical Geology*, 174(1-3) :241–254, 2001.
- D. Brownlee, D. Joswiak, J. Bradley, G. Matrajt, and D. Wooden. Cooked gems—insights into the hot origins of crystalline silicates in circumstellar disks and the cold origins of gems. In *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, volume 36, page 2391, 2005.
- D. Brownlee, P. Tsou, J. Aléon, C. M. O. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, R. Bastien, P. Bland, P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, A. Brearley, F. Brenker, S. Brennan, J. C. Bridges, N. D. Browning, J. R. Brucato, E. Bullock, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, A. Chevront, M. Chi, M. J. Cintala, B. C. Clark, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, P. Cordier, C. Daghlain, Z. Dai, L. D’Hendecourt, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. Duxbury, J. P. Dworkin, D. S. Ebel, T. E. Economou, S. Fakra, S. A. J. Fairey, S. Fallon, G. Ferrini, T. Ferroir, H. Fleckenstein, C. Floss, G. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, Z. Gainsforth, J. P. Gallien, M. Genge, M. K. Gilles, P. Gillet, J. Gilmour, D. P. Glavin, M. Gounelle, M. M. Grady, G. A. Graham, P. G. Grant, S. F. Green, F. Grossemy, L. Grossman, J. N. Grossman, Y. Guan, K. Hagiya, R. Harvey, P. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Hörz, J. Huth, I. D. Hutcheon, K. Ignatyev, H. Ishii, M. Ito, D. Jacob, C. Jacobsen, S. Jacobsen, S. Jones, D. Joswiak, A. Jurewicz, A. T. Kearsley, L. P. Keller, H. Khodja, A. L. D. Kilcoyne, J. Kissel, A. Krot, F. Langenhorst, A. Lanzirrotti, L. Le, L. A. Leshin, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, M. C. Liu, K. Luening, I. Lyon, G. MacPherson, M. A. Marcus, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, K. McKeegan, A. Meibom, V. Mennella, K. Messenger, S. Messenger, T. Mikouchi, S. Mostefaoui, T. Nakamura, T. Nakano, M. Newville, L. R. Nittler, I. Ohnishi, K. Ohsumi, K. Okudaira, D. A. Papanastassiou, R. Palma, M. E. Palumbo, R. O. Pepin, D. Perkins, M. Perronnet, P. Pianetta, W. Rao, F. J. M. Rietmeijer, F. Robert, D. Rost, A. Rotundi, R. Ryan, S. A. Sandford, C. S. Schwandt, T. H. See, D. Schlutter, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, S. Simon, I. Sitnitsky, C. J. Snead, M. K. Spencer, F. J. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, R. Stroud, J. Susini, S. R. Sutton, Y. Suzuki, M. Taheri, S. Taylor, N. Teslich, K. Tomeoka, N. Tomioka, A. Toppani, J. M. Trigo-Rodriguez, D. Troadec, A. Tsuchiyama, A. J. Tuzzolino, T. Tyliczszak, K. Uesugi, M. Velbel, J. Vellenga, E. Vicenzi, L. Vincze, J. Warren, I. Weber, M. Weisberg, A. J. Westphal, S. Wirick, D. Wooden, B. Wopenka, P. Wozniakiewicz, I. Wright, H. Yabuta, H. Yano, E. D. Young, R. N. Zare, T. Zega, K. Ziegler, L. Zimmerman, E. Zinner, and M. Zolensky. Comet 81p/wild 2 under a microscope. *Science*, 314 :1711, 12 2006.
- D. E. Brownlee, P. Tsou, J. D. Anderson, M. S. Hanner, R. L. Newburn, Z. Sekanina, B. C. Clark, F. Hörz, M. E. Zolensky, J. Kissel, J. J. A. M. McDonnell, S. A. Sandford, and A. J. Tuzzolino. Stardust : Comet and interstellar dust sample return mission. *Journal of Geophysical Research*, 108(E10) :8111, 2003.
- J. R. Brucato, L. Colangeli, V. Mennella, P. Palumbo, and E. Bussoletti. Mid-infrared spectral evolution of thermally annealed amorphous pyroxene. *Astronomy and Astrophysics*, 348 :1012–1019, 1999.
- J. R. Brucato, V. Mennella, L. Colangeli, A. Rotundi, and P. Palumbo. Production and processing of silicates in laboratory and in space. *Planetary and Space Science*, 50(9) :829–837, 2002.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- J. M. Burlitch, M. L. Beeman, B. Riley, and D. L. Kohlstedt. Low-temperature syntheses of olivine and forsterite facilitated by hydrogen peroxide. *Chemical Materials*, 3 :692–698, 1991.
- P. Buseck and X. Hua. Matrices of carbonaceous chondrite meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 21(1) :255–305, 1993.
- E. E. Caleyshaw, G. Crump, and W. P. Griffith. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, landsfordite and nesquehonite. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 :2231–2239, 2003.
- A. G. W. Cameron. The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics*, 30 :133–161, 3 1995.
- P. Carrez, H. Leroux, and P. Cordier. Electron-irradiation-induced phase transformation and fractional volatilization in (Mg, Fe)₂SiO₄ olivine thin films. *Philosophical Magazine A*, 81(12) :2823–2840, 2001.
- P. Carrez, K. Demyk, P. Cordier, L. Gengembre, J. Grimblot, L. d Hendecourt, A. Jones, and H. Leroux. Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine : Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium. *Meteoritics and Planetary Science*, 37(11) : 1599–1614, 2002.
- M. Catauro, G. Laudisio, A. Costantini, R. Fresa, and F. Branda. Low temperature synthesis, structure and bioactivity of 2CaO-3SiO₂ glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10 :231–237, 1997.
- C. Ceccarelli, E. Caux, A. G. G. M. Tielens, F. Kemper, L. B. F. M. Waters, and T. Philips. Discovery of calcite in the solar type protostar ngc 1333-iras 4. *Astronomy and Astrophysics*, 395 :L29–L33, 2002.
- A. Chrissanthopoulos, N. Bouropoulos, and S. Yannopoulos. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol-gel derived cao-mgo-sio₂ binary and ternary bioactive glasses. *Vibrational Spectroscopy*, 48(1) :118–125, 2008.
- M. Ciccotti, M. George, V. Ranieri, L. Wondraczek, and C. Marliere. Dynamic condensation of water at crack tips in fused silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9) :564–568, 2008.
- F. Ciesla. Outward transport of high-temperature materials around the midplane of the solar nebula. *science*, 318(5850) :613, 2007.
- F. Ciesla. Dynamics of high-temperature materials delivered by jets to the outer solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(10) :1663–1673, 2010.
- F. J. Ciesla and J. N. Cuzzi. The distribution of water in a viscous protoplanetary disk. *Lunar and Planetary Science*, 36, 2005.
- F. J. Ciesla and J. N. Cuzzi. The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus*, 181(1) :178–204, 2006.
- G. Clark, J. Woo, and F. Nagase. Properties of a B0 I stellar wind and interstellar grains derived from ginga observations of the binary x-ray pulsar 4 u 1538-52. *The Astrophysical Journal*, 422 :336–350, 1994.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- L. Colangeli, T. Henning, J. R. Brucato, D. Clément, D. Fabian, O. Guillois, F. Huisken, C. Jäger, E. K. Jessberger, A. Jones, and o. others. The role of laboratory experiments in the characterisation of silicon-based cosmic material. *Astronomy and Astrophysics Review*, 11(2) :97–152, 2003.
- J. Crovisier. Observations of gas and dust in comets with the infrared space observatory. *Astrochemistry : From Molecular Clouds to Planetary*, 2000.
- J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T. Brooke, M. Hanner, B. Altieri, H. Uwe Keller, and E. Lellouch. The spectrum of comet hale-bopp (c/1995 o1) observed with the infrared space observatory at 2.9 astronomical units from the sun. *Science*, 275(5308) :1904, 1997.
- J. Crovisier, T. Brooke, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, E. Lellouch, M. Hanner, B. Altieri, H. Keller, T. Lim, S. Encrenaz, S. A., M. Griffin, T. de Graauw, E. van Dishoeck, and R. F. Knacke. The thermal infrared spectra of comets hale-bopp and 103p/hartley 2 observed with the infrared space observatory. *Thermal Emission Spectroscopy and Analysis of Dust, Disks, and Regoliths*, 196 :109–117, 2000.
- J. N. Cuzzi, F. J. Ciesla, M. I. Petaev, A. N. Krot, E. R. D. Scott, and S. J. Weidenschilling. Nebula evolution of thermally processed solids : Reconciling models and meteorites. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, volume 341, pages 732–773, 2005.
- J. Davidovits. Mineral polymers and methods of making them. United States Patent 4,349,386, 1982.
- C. Davoisne, Z. Djouadi, L. d’Hendecourt, A. Jones, and D. Deboffle. The origin of gems in idps as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astronomy and Astrophysics*, 448 :L1–L4, 2006.
- N. H. de Leeuw, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, and G. D. Price. Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27 :332–341, 2000.
- K. Demyk, A. P. Jones, E. Dartois, P. Cox, and L. d’Hendecourt. The chemical composition of the silicate dust around rafgl7009s and iras 19110+ 1045. *Astronomy and Astrophysics*, 349 :267–275, 1999.
- K. Demyk, E. Dartois, H. Wiesemeyer, A. P. Jones, and L. d’Hendecourt. Structure and chemical composition of the silicate dust around oh/ir stars. *Astronomy and Astrophysics*, 364 :170–178, 2000.
- K. Demyk, P. Carrez, H. Leroux, P. Cordier, A. P. Jones, J. Borg, E. Quirico, P. I. Raynal, and L. d’Hendecourt. Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy he+ irradiation. *Astronomy and Astrophysics*, 368 :L38–L41, 2001.
- K. Demyk, L. d’Hendecourt, H. Leroux, A. P. Jones, and J. Borg. IR spectroscopic study of olivine, enstatite and diopside irradiated with low energy H+ and He+ ions. *Astronomy and Astrophysics*, 420 :233–243, 2004.
- J. Deubener. Structural aspects of volume nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(18) :1500–1511, 2005.
- D. D. Dingwell. Effects of structural relaxation on cationic tracer diffusion in silicate melts. *Chemical Geology*, 82 :209–216, 1990.
- H. Dislich. New routes to multicomponent oxide glasses. *Angewandte Chemie*, 10(6) :363–370, 1971.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- Z. Djouadi, L. d'Hendecourt, H. Leroux, A. P. Jones, J. Borg, D. Deboffe, and N. Chauvin. First determination of the (re)crystallization activation energy of an irradiated olivine-type silicate. *Astronomy and Astrophysics*, 440(1) :179–184, 2005.
- E. Dobrica, C. Engrand, H. Leroux, and J. Duprat. Investigation of ultracarbonaceous antarctic micrometeorites by analytical transmission electron microscopy. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 41, page 1613, 2010.
- R. T. Dodd. *Meteorites, a petrologic-chemical synthesis*. Cambridge University Press, 1987.
- J. Dorschner. From dust astrophysics towards dust mineralogy - a historical review. In Springer, editor, *Astromineralogy*, volume 609 of *Lecture Notes in Physics*, pages 1–54, 2003.
- J. Dorschner, C. Friedemann, J. Gürtler, and T. Henning. Optical properties of glassy bronzite and the interstellar silicate bands. *Astronomy and Astrophysics*, 198(1-2) :223–232, 1988.
- J. Dorschner, B. Begemann, T. h. Henning, C. Jäger, and H. Mutschke. Steps toward interstellar mineralogy ii. study of mg-fe-silicate glasses of variable composition. *Astronomy and Astrophysics*, 300 : 503–520, 1995.
- A. Douy. Aqueous syntheses of fosterite Mg_2SiO_4 and enstatite $MgSiO_3$. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 24 :221–228, 2002.
- M. J. Drake. Origin of water in the terrestrial planets. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(519-527) : 5031, 2005.
- D. S. Ebel and L. Grossman. Condensation in dust-enriched systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2) :339–366, 2000.
- M. Ebelmen. Sur les combinaisons des acides boriques et siliciques avec les ethers. *Annales de chimie et de physique*, 16 :129–166, 1846.
- J. V. Evans and T. L. Whateley. Infrared study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide. *Transactions of the Faraday Society*, 63 :2769–2777, 1967.
- D. Fabian, C. Jäger, J. Henning, J. Dorschner, and H. Mutschke. Steps toward interstellar silicate mineralogy v. thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica. *Astronomy and Astrophysics*, 364 :282–292, 2000.
- B. J. Fegley. Kinetics of gas-grain reactions in the solar nebula. *Space Science Reviews*, 92 :177–200, 2000.
- A. S. Ferrarotti and H. P. Gail. Mineral formation in stellar winds V. formation of calcium carbonates. *Astronomy and Astrophysics*, 430(3) :959–965, 2005.
- Y. Fukuda and K. Tanabe. Infrared study of carbon dioxide adsorbed on magnesium and calcium oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46 :1616–1619, 1973.
- H. P. Gail. Radial mixing in protoplanetary accretion disks I. stationary disc models with annealing and carbon combustion. *Astronomy and Astrophysics*, 378 :192–213, 2001.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- H.-P. Gail. Formation and evolution of minerals in accretion disks and stellar outflows. In Springer, editor, *Astromineralogy*, volume 609 of *Lecture Notes in Physics*, pages 55–120, 2003.
- H. P. Gail. Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. metamorphosis of the silicate dust complex. *Astronomy and Astrophysics*, 413 :571, 1 2004.
- H. P. Gail and E. Sedlmayr. Mineral formation in stellar winds. I. condensation sequence of silicate and iron grains in stationary oxygen rich outflows. *Astronomy and Astrophysics*, 347 :594–616, 1999.
- M. Gandais. *Initiation à la microscopie électronique par transmission*, chapter Présentation du microscope électronique. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1987.
- M. J. Genge, M. M. Grady, and R. Hutchison. The textures and compositions of fine-grained antarctic micrometeorites - implications for comparisons with meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 :5149–5162, 1997.
- F. C. Gillett, W. J. Forrest, and K. M. Merrill. 8 to 13 micron spectra of ngc 7027, bd+ 30\$ sup 0 \$3639, and ngc 6572. *The Astrophysical Journal*, 183(1), 1973.
- T. Graham. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Journal of Chemical Society*, 17 :318–327, 1864.
- J. M. Greenberg. Cosmic dust and our origins. *Surface Science*, 500 :793–822, 2002.
- J. M. Greenberg and A. Li. Silicate core-organic refractory mantle particles as interstellar dust and as aggregated in comets and stellar disks. *Advances in Space Research*, 19(7) :981–990, 1997.
- L. Grossman and J. Larimer. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 12 :71–101, 1974.
- G. Gruener, P. Odier, D. De Sousa Meneses, P. Florian, and P. Richet. Bulk and local dynamics in glass-forming liquids : A viscosity, electrical conductivity, and nmr study of aluminosilicate melts. *Physical Review B*, 64(2) :24206, 2001.
- B. Guillot and N. Sator. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5) :1249–1265, 2007.
- A. Guinier. Rayons x - Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique. Note de M. André Guinier, présentée par M. Charles Mauguin. *Académie des Sciences*, Séance du 12 avril 1937.
- S. L. Hallenbeck and J. A. Nuth. Mid-infrared spectral evolution of amorphous magnesium silicate smokes annealed in vacuum : Comparison to cometary spectra. *Icarus*, 131 :198–209, 1998.
- M. S. Hanner. The mineralogy of cometary dust. In Springer, editor, *Astromineralogy*, volume 609 of *Lecture Notes in Physics*, pages 171–188. Springer, 2003.
- D. E. Harker and S. J. Desch. Annealing of silicate dust by nebular shocks at 10 AU. *The Astrophysical Journal Letters*, 565 :L109, 2002.

- R. Hazen and J. Ferry. Mineral evolution : Mineralogy in the fourth dimension. *Elements*, 6(1) :9–12, 2010.
- R. Hazen, D. Papineau, W. Bleeker, R. Downs, J. Ferry, T. McCoy, D. Sverjensky, and H. Yang. Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11-12) :1693–1720, 2008.
- W. Herschel. On the construction of the heavens. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 75 :213–266, 1785.
- M. Honda, H. Kataza, Y. Okamoto, T. Miyata, T. Yamashita, S. Sako, T. Fujiyoshi, M. Ito, Y. Okada, I. Sakon, et al. Crystalline silicate feature of the vega-like star hd 145263. *The Astrophysical Journal Letters*, 610 :L49, 2004.
- F. Hörz, R. Bastien, J. Borg, J. P. Bradley, J. C. Bridges, D. E. Brownlee, M. J. Burchell, M. Chi, M. J. Cintala, Z. R. Dai, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. E. Economou, S. A. J. Fairey, C. Floss, I. A. Franchi, G. A. Graham, S. F. Green, P. Heck, P. Hoppe, J. Huth, H. Ishii, A. T. Kearsley, J. Kissel, J. Leitner, H. Leroux, K. Marhas, K. Messenger, C. S. Schwandt, T. H. See, C. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. Stroud, N. Teslich, J. M. Trigo-Rodriguez, A. J. Tuzzolino, D. Troadec, P. Tsou, J. Warren, A. Westphal, P. Wozniakiewicz, I. Wright, and E. Zinner. Impact features on stardust : Implications for comet 81p/wild 2 dust. *Science*, 314 :1716–1719, 2006.
- J. M. Hunt, M. P. Wisherd, and L. C. Bonham. Infrared adsorption spectra of minerals and other inorganic compounds. *Analytical Chemistry*, 22(12), 1950.
- C. B. Hurd. Theories for the mechanism of the setting of silicic acid gels. *Chemical Review*, 22(3) : 403–422, 1938.
- R. Iler. *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.
- H. Ishii, J. Bradley, Z. Dai, M. Chi, A. Kearsley, M. Burchell, N. Browning, and F. Molster. Comparison of comet 81p/wild 2 dust with interplanetary dust from comets. *Science*, 319(5862) :447, 2008.
- N. Y. Iwata, G. H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, and N. Kawashima. Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 33(1) :1 – 6, 2004.
- C. Jäger, H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner, and T. H. Henning. Steps toward interstellar mineralogy i. laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition. *Astronomy and Astrophysics*, 292 :641–655, 1994.
- C. Jäger, F. J. Molster, J. Dorschner, T. Henning, H. Mutschke, and L. B. F. M. Waters. Steps toward interstellar silicate mineralogy. iv. the crystalline revolution. *Astronomy and Astrophysics*, 339 :904, 11 1998.
- C. Jäger, J. Dorschner, H. Mutschke, T. Posch, and T. Henning. Steps towards interstellar silicate mineralogy vi. spectral properties and crystallisation behaviour of magnesium silicates produced by sol-gel method. *Astronomy and Astrophysics*, 408 :193–204, 2003a.
- C. Jäger, D. Fabian, F. Schrempel, J. Dorschner, T. h. Henning, and W. Wesch. Structural processing of enstatite by ion bombardment. *Astronomy and Astrophysics*, 401 :57–65, 2003b.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- C. Jäger, V. B. Il'in, T. Henning, H. Mutschke, F. Dirk, D. A. Semenov, and V. N. V. A database of optical constants of cosmic dust analogs. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 79-80 :765–774, 9 2003c.
- E. Jessberger. Rocky cometary particulates : Their elemental, isotopic and mineralogical ingredients. *Space Science Reviews*, 90(1) :91–97, 1999.
- A. Jones. Dust destruction processes. In *Astrophysics of Dust, ASP Conference Series*, volume 309, pages 347–367, 2004.
- A. Jones, A. Tielens, D. Hollenbach, and C. McKee. Grain destruction in shocks in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 433 :797–810, 1994.
- A. Jones, A. Tielens, and D. Hollenbach. Grain shattering in shocks : The interstellar grain size distribution. *The Astrophysical Journal*, 469 :740–764, 1996.
- S. A. Jones, J. M. Burlitch, J. C. Duchamp, and T. M. Duncan. Sol-gel synthesis of protoenstatite and a study of the factors that affect crystallization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(3) : 201–209, 1999.
- A. Kalinina and V. Filipovich. Metastable crystallization of glasses in the pseudobinary diopside-akermanite system. *Glass Physics and Chemistry (Engl. Transl.)*, 21(2) :97–102, 1995.
- A. M. Kalinkin, A. A. Politov, V. V. Boldyrev, E. V. Kalinkina, V. N. Makarov, and V. T. Kalinnikov. Mechanical activation of diopside in CO₂. *Inorganic Materials*, 38(2) :163–167, 2002.
- A. M. Kalinkin, E. V. Kalinkina, and T. I. Makarova. Structural transformations of silicates upon prolonged grinding. *Russian Journal of General Chemistry*, 76(4) :523–528, 2006.
- E. V. Kalinkina, A. M. Kalinkin, W. Forsling, and V. N. Makarov. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of ca and mg silicate minerals during grinding ii. enstatite, akermanite and wollastonite. *International Journal of Mineral Processing*, 61 :289–299, 2001.
- L. Keller, S. Messenger, and R. Christoffersen. GEMS revealed : Spectrum imaging of aggregate grains in interplanetary dust. In *Thirty-Sixth Lunar and Planetary Science Conference*, 2005.
- L. P. Keller and S. Messenger. Equilibrated aggregates in cometary idps : Insights into the crystallization process in protoplanetary disks. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 40, page 2121, 2009.
- F. Kemper, C. Jäger, L. B. F. M. Waters, T. Henning, F. J. Molster, M. J. Barlow, T. Lim, and A. D. Koter. Detection of carbonates in dust shells around evolved stars. *Nature*, 415 :295, 1 2002a. ISSN 0028-0836.
- F. Kemper, F. J. Molster, C. Jäger, and L. B. F. M. Waters. The mineral composition and spatial distribution of the dust ejecta of NGC 6302. *Astronomy and Astrophysics*, 394 :679–690, 2002b.
- F. Kemper, W. Vriend, and A. Tielens. The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, 609(2) :826–837, 2004.
- S. S. Kistler. Coherent expanded-aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1) :52–64, 1932.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- C. Koike, H. Shibai, and A. Tsuchiyama. Extinction of olivine and pyroxene in the mid infrared and far infrared. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 264 :654, 1993.
- C. Koike, H. Chihara, A. Tsuchiyama, H. Suto, H. Sogawa, and H. Okuda. Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicate II. Natural and synthetic olivines. *Astronomy and Astrophysics*, 399 :1101–1107, 2003.
- E. Krügel and R. Siebenmorgen. Dust in protostellar cores and stellar disks. *Astronomy and Astrophysics*, 288 :929, 1994.
- G. Laudisio, M. Catauro, A. Costantini, and F. Branda. Sol-gel preparation and crystallisation of $2.5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glassy powders. *Thermochimica Acta*, 322(1) :17–23, 1998.
- H. Leroux, D. Jacob, J. Stodolna, K. Nakamura-Messenger, and M. Zolensky. Igneous ca-rich pyroxene in comet 81p/wild 2. *American Mineralogist*, 93(11-12) :1933, 2008a.
- H. Leroux, F. Rietmeijer, M. Velbel, A. Brearley, D. Jacob, F. Langenhorst, J. Bridges, T. Zega, R. Stroud, P. Cordier, et al. A tem study of thermally modified comet 81p/wild 2 dust particles by interactions with the aerogel matrix during the stardust capture process. *Meteoritics and Planetary Science*, 43 (1-2) :97–120, 2008b.
- L. Levene and I. M. Thomas. Process of converting metalorganic compounds and high purity products obtained therefrom. United Sates Patent 3,640,093, 1972.
- H. F. Levison and A. Morbidelli. The formation of the kuiper belt by the outward transport of bodies during neptune’s migration. *Nature*, 426(6965) :419–421, 2003.
- Y. Liang, F. M. Richter, A. M. Davis, and E. B. Watson. Diffusion in silicate melts : I. Self diffusion in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 1500°C and 1 Gpa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(22) :4353–4367, 1996.
- K. Lodders and S. Amari. Presolar grains from meteorites : Remnants from the early times of the solar system. *Chemie der Erde*, 65 :93–166, 2005.
- E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadri, and F. C. Meldrum. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 254 :206–218, 2003.
- D. Lutz, H. Feuchtgruber, R. Genzel, D. Kunze, D. Rigopoulou, H. W. W. Spoon, C. M. Wright, E. Egami, R. Katterloher, E. Sturm, E. Wieprecht, S. A., A. F. M. Moorwood, and T. de Graauw. Sws observations of the galactic center. *Astronomy and Astrophysics-Berlin*, 315(2) :L269–L272, 1996.
- Y. Ma, A. S. Foster, and R. M. Nieminen. Reactions and clustering of water with silica surface. *The Journal of Chemical Physics*, 122, 2005.
- I. C. Madsen and N. V. Scarlett. *Powder Diffraction Theory and Practice*, chapter 11 Quantitative phase analysis. Royal Society of Chemistry, 2008.
- K. Malfait, C. Waelkens, L. Waters, B. Vandenbussche, E. Huygen, and M. De Graauw. The spectrum of the young star HD 100546 observed with the Infrared Space Observatory. *Astronomy and Astrophysics*, 332(2) :L25–L28, 1998.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- N. I. Maliavski, O. V. Dushkin, E. V. Tchekounova, J. V. Markina, and G. Scarinci. An organic-inorganic silica precursor suitable for the sol-gel synthesis in aqueous media. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8(1) :571–575, 1997.
- P. D. Maniar and A. Navrotsky. Energetics of high surface area silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1-3) :20–25, 1990.
- P. D. Maniar, A. Navrotsky, E. M. Rabinovich, J. Y. Ying, and J. B. Benziger. Energetics and structure of sol-gel silicas. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124(1) :101–111, 1990.
- J. R. Martinez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Perez-Robles, and J. Gonzalez-Hernandez. Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel. *Journal of Chemical Physics*, 109(17), 1998.
- J. S. Mathis. Interstellar dust and extinction. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 28(1) : 37–70, 1990.
- J. S. Mathis. The near-infrared interstellar silicate bands and grain theories. *The Astrophysical Journal*, 497 :824–832, 1998.
- J. S. Mathis, W. Ruml, and K. H. Nordsieck. The size distribution of interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 217 :425–433, 1977.
- J. S. Mathis, D. Cohen, J. P. Finley, and J. Krautter. The x-ray halo of nova v 1974 cygni (nova cygni 1992) and the nature of interstellar dust. *The Astrophysical Journal*, 449 :320–329, 1995.
- P. F. McMillan. A Raman spectroscopic study of glasses in the the system CaO-MgO-SiO₂. *American Mineralogist*, 69 :645–659, 1984.
- P. F. McMillan and G. H. Wolf. Vibrational spectroscopy of silicate liquids. In J. F. Stebbins, P. F. McMillan, and D. B. Dingwell, editors, *Reviews in Mineralogy*, volume 32. The Mineralogical Society of America, 1995.
- A. Meiszterics and K. Sinko. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 319 :143–148, 2008.
- S. Messenger, L. P. Keller, F. J. Stadermann, R. M. Walker, and E. Zinner. Samples of stars beyond the solar system : Silicate grains in interplanetary dust. *Science*, 300(5616) :105–108, 2003a.
- S. Messenger, F. J. Stadermann, C. Floss, L. R. Nittler, and S. Mukhopadhyay. Isotopic signatures of presolar materials in interplanetary dust. *Space Science Reviews*, 106(1) :155–172, 2003b.
- F. A. Miller and C. H. Wilkins. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry*, 24(8), 1952.
- M. Min, J. Hovenier, and A. de Koter. Modeling optical properties of cosmic dust grains using a distribution of hollow spheres. *Astronomy & Astrophysics*, 432(3) :909–920, 2005a.
- M. Min, L. B. F. M. Waters, J. W. Hovenier, A. D. Koter, L. P. Keller, and F. Markwick-Kemper. The magnesium content of interstellar silicates. In *Protostars and Planets V*, page 8478, 1 2005b.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- M. Min, L. Waters, A. de Koter, J. W. Hovenier, L. P. Keller, and F. Markwick-Kemper. The shape and composition of interstellar silicate grains. *Astronomy and Astrophysics*, 462 :789–794, 2007.
- M. B. Mitchell, D. Jackson, and P. F. James. Preparation and characterisation of forsterite Mg_2SiO_4 aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 :125–129, 1998a.
- M. B. D. Mitchell, D. Jackson, and P. F. James. Preparation and characterization of forsterite (Mg_2SiO_4) xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 1998b.
- M. B. D. Mitchell, D. Jackson, and P. F. James. Preparation of forsterite (Mg_2SiO_4) powders via an aqueous route using magnesium salts and silicon tetrachloride ($SiCl_4$). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(211-219), 1999.
- F. J. Molster and L. B. F. M. Waters. The mineralogy of interstellar and circumstellar dust. In Springer, editor, *Astromineralogy*, volume 609 of *Lecture Notes in Physics*, pages 121–170, 2003.
- F. J. Molster, L. Waters, N. Trams, J. T. Van Loon, C. Jager, T. Henning, H. U. Kaufl, A. De Koter, and J. Bouwman. The composition and nature of the dust shell surrounding the binary aagl 4106. *Astronomy and astrophysics*, 350(1) :163–180, 1999.
- F. J. Molster, T. L. Lim, R. J. Sylvester, L. Waters, M. J. Barlow, D. A. Beintema, M. Cohen, P. Cox, and B. Schmitt. The complete iso spectrum of ngc 6302. *Astronomy and Astrophysics*, 372 :165–172, 2001a.
- F. J. Molster, I. Yamamura, L. B. F. M. Waters, L. Å. Nyman, H. U. Käufel, T. de Jong, and C. Loup. IRAS 094256040 : A carbon star surrounded by highly crystalline silicate dust. *Astronomy and Astrophysics*, 366(3) :923–929, 2001b.
- F. J. Molster, L. Waters, A. Tielens, and M. J. Barlow. Crystalline silicate dust around evolved stars. I. The sample stars. *Astronomy and Astrophysics*, 382(1) :184–221, 2002a.
- F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, and A. G. G. M. Tielens. Crystalline silicate dust around evolved stars. II. The crystalline silicate complexes. *Astronomy and Astrophysics*, 382 :222–240, 2002b.
- F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, A. G. G. M. Tielens, C. Koike, and H. Chihara. Crystalline silicate dust around evolved stars. III. A correlations study of crystalline silicate features. *Astronomy and Astrophysics*, 382 :241–255, 2002c.
- A. Morbidelli, J. Chambers, J.-I. Lunine, J.-M. Petit, F. Robert, G.-B. Valsecchi, and K.-E. Cyr. Source regions and time scales for the delivery of water to earth. *Meteoritics and Planetary Science*, 35 : 1309–1320, 2000.
- J. Morniroli. Electron diffraction, a software to simulate electron diffraction patterns. *USTL & ENSCL, Lille*, 2002.
- R. Müller, E. D. Zanotto, and V. M. Fokin. Surface crystallization of silicate glasses : nucleation sites and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3) :208–231, 2000.
- K. Murata, H. Chihara, A. Tsuchiyama, C. Koike, and T. Takakura. Crystallisation experiments on amorphous silicates with chondritic composition : quantitative formulation of the crystallisation. *The Astrophysical Journal*, 668 :285–293, 2007.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- K. Murata, H. Chihara, C. Koike, T. Noguchi, T. Takakura, Y. Imai, and A. Tsuchiyama. Crystallization experiments on amorphous magnesium silicate. II. Effect of stacking faults on infrared spectra of enstatite. *The Astrophysical Journal*, 698 :1903–1906, 2009a.
- K. Murata, H. Chihara, C. Koike, T. Takakura, Y. Imai, and A. Tsuchiyama. Crystallization experiments on amorphous magnesium silicate. I. Estimation of the activation energy of enstatite crystallization. *The Astrophysical Journal*, 697(1) :836–842, 2009b.
- B. Mysen and P. Richet. *Silicate glasses and melts : properties and structure*. Elsevier Science, 2005.
- B. O. Mysen, D. Virgo, and C. M. Scarfe. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, 65 :690–710, 1980.
- T. Nakamura, T. Noguchi, A. Tsuchiyama, T. Ushikubo, N. T. Kita, J. W. Valley, M. E. Zolensky, Y. Kakazu, K. Sakamoto, E. Mashio, K. Uesugi, and T. Nakano. Chondrulelike Objects in Short-Period Comet 81P/Wild 2. *Science*, 321(5896) :1664–1667, 2008.
- A. Navrotsky, I. Petrovic, Y. Hu, C.-Y. Chen, and M. E. Davis. Energetics of microporous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192-193 :474–477, 1995.
- J. Nuth and N. Johnson. Crystalline silicates in comets : How did they form ? *Icarus*, 180(1) :243–250, 2006.
- J. A. Nuth, A. J. Brearley, and E. R. D. Scott. Microcrystals and amorphous material in comets and primitive meteorites : Keys to understanding processes in the early solar system. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, volume 341, pages 675–700, 2005.
- R. Ogliore, A. Westphal, Z. Gainsforth, A. Butterworth, S. Fakra, and M. Marcus. Nebular mixing constrained by the stardust samples. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(10) :1675–1681, 2010.
- C. W. Ormel, M. Spaans, and A. G. G. M. Tielens. Dust coagulation in protoplanetary disks : porosity matters. *Astronomy and Astrophysics*, 2006.
- T. Richard, L. Mercury, F. Poulet, and L. d’Hendecourt. Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 :125–136, 2006.
- P. Richet and Y. Bottinga. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids : A review. *Reviews of Geophysics*, 24(1) :1–25, 1986.
- P. Richet, M. Roskosz, and J. Roux. Glass formation in silicates : Insights from composition. *Chemical Geology*, 225(3-4) :388–401, 2006.
- F. Rietmeijer, J. Nuth, and I. MacKinnon. Analytical electron microscopy of Mg-SiO smokes - a comparison with infrared and xrd studies. *Icarus*, 66 :211–222, 1986.
- F. J. M. Rietmeijer. *Interplanetary dust particles*, volume 36, chapter 2. Reviews in Mineralogy, 1998.
- F. J. M. Rietmeijer. Metastable non-stoichiometric diopside and mg-wollastonite : An occurrence in an interplanetary dust particle. *American Mineralogist*, 84 :1883–1894, 1999.

- F. J. M. Rietmeijer and J. A. Nuth. Laboratory simulation of Mg-rich ferromagnesian dust : The first building blocks of comet dust. *Advances in Space Research*, 39(3) :351–357, 2007.
- F. J. M. Rietmeijer, S. L. Hallenbeck, J. A. Nuth, and J. M. Karner. Amorphous magnesian silicate smokes annealed in vacuum : The evolution of magnesium silicates in circumstellar and cometary dust. *Icarus*, 156(1) :269–286, 2002.
- M. Roskosz, M. J. Toplis, P. Besson, and P. Richet. Nucleation mechanisms : A crystal-chemical investigation of phases forming in highly supercooled aluminosilicate liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(14-15) :1266–1282, 2005.
- M. Roskosz, M. J. Toplis, and P. Richet. Kinetic vs. thermodynamic control of crystal nucleation and growth in molten silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(2) :180–184, 2006a.
- M. Roskosz, M. J. Toplis, and P. Richet. Crystallization of highly supercooled silicate melts. *Advanced Engineering Materials*, 8(12), 2006b.
- M. Roskosz, H. Leroux, and H. Watson. Thermal history, partial preservation and sampling bias recorded by stardust cometary grains during their capture. *Earth and Planetary Science Letters*, 273 :195–202, 2008.
- M. Roskosz, J. Gillot, F. Capet, P. Roussel, and H. Leroux. Surface temperature of protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal Letters*, 707 :L174–L178, 2009.
- A. Rotundi, F. J. M. Rietmeijer, J. R. Brucato, L. Colangeli, V. Mennella, P. Palumbo, and E. Bussoletti. Refractory comet dust analogues by laser bombardment and arc discharge production : a reference frame for “dusty experiments” on-board rosetta. *Planetary and Space Science*, 48(5) :371–384, 2000.
- F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technical Report P 1050, Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, 2003.
- B. Roy, H. Jain, S. Saha, and D. Chakravorty. Comparison of structure of alkali silicate glasses prepared by sol-gel and melt-quench methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183, 1 1995.
- P. Saravanapavan and L. L. Hench. Mesoporous calcium silicate glasses. II. textural characterisation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318(1-2) :14–26, 2003a.
- P. Saravanapavan and L. L. Hench. Mesoporous calcium silicate glasses. i. synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318 :1–13, 2003b.
- B. A. Sargent, W. J. Forrest, C. Tayrien, M. K. McClure, A. Li, A. R. Basu, P. Manoj, D. M. Watson, C. J. Bohac, E. Furlan, K. H. Kim, J. D. Green, and G. C. Sloan. Silica in protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*, 690 :1193–1207, 2009a.
- B. A. Sargent, W. J. Forrest, C. Tayrien, M. K. McClure, D. M. Watson, G. C. Sloan, A. Li, P. Manoj, C. J. Bohac, E. Furlan, K. H. Kim, and J. D. Green. Dust processing and grain growth in protoplanetary disks in the taurus-auriga star-forming region. *The Astrophysical Journal Supplement*, 182(2) :477–508, 2009b.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- J. Schmelzer, J. Möller, I. Gutzow, R. Pascova, R. Müller, and W. Pannhorst. Surface energy and structure effects on surface crystallization. *Journal of non-crystalline solids*, 183(3) :215–233, 1995.
- F. Schrempel, C. Jäger, D. Fabian, J. Dorschner, T. Henning, and W. Wesch. Study of the amorphization process of MgSiO₃ by ion irradiation as a form of dust processing in astrophysical environments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 191 :411–415, 2002.
- H. Schulze, J. Kissel, and E. Jessberger. Chemistry and mineralogy of comet halley’s dust. In *From stardust to planetesimals : symposium held as part of the 108th Annual Meeting of the Astronomical Society of the Pacific held at Santa Clara, California, 24-26 June 1996*, page 397. Astronomical Society of the Pacific, 1997.
- E. R. D. Scott and A. N. Krot. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, volume 341 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, 2005.
- S. Sen and J. Tangeman. Evidence for anomalously large degree of polymerization in mg₂siO₄ glass and melt. *American Mineralogist*, 93(5-6) :946, 2008.
- N. Shimizu and I. Kushiro. The mobility of Mg, Ca, and Si in diopside-jadeite liquids at high pressures. *Advances in physical geochemistry*, 9 :192–212, 1991.
- F. H. Shu, H. Shang, A. E. Glassgold, and T. Lee. X-rays and fluctuating X-winds from protostars. *Science*, 277(5331) :1475–1479, 1997.
- S. B. Simon, D. J. Joswiak, H. A. Ishii, J. P. Bradley, M. Chi, L. Grossman, J. Aléon, D. E. Brownlee, S. Fallon, I. D. Hutcheon, G. Matrajt, and K. D. McKeegan. A refractory inclusion returned by stardust from comet 81p/wild 2. *Meteoritics and Planetary Science*, 43(11) :1861–1877, 2008.
- W. A. Stein and F. C. Gillett. Spectral distribution of infrared radiation from the trapezium region of the orion nebula. *Astrophysical Journal*, 155 :L197–L199, 1969.
- M. Stimpfl, D. S. Laretta, and M. J. Drake. Adsorption as a mechanism to deliver water to the earth. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 39 :5218, 2004.
- M. Stimpfl, A. M. Walker, M. J. Drake, N. H. de Leeuw, and P. Deymier. An angstrom-sized window on the origin of water in the inner solar system : Atomistic simulation of adsorption of water on olivine. *Journal of Crystal Growth*, 294 :83–95, 2006.
- J. Stodolna, D. Jacob, and H. Leroux. Mineralogy of stardust track 80 : Evidences for aqueous alteration and igneous process. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 41, page 1657, 2010.
- R. M. Stroud, J. W. Long, J. J. Pietron, and D. R. Rolison. A practical guide to transmission electron microscopy of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 :277–284, 2004.
- S. Suda. Formation mechanism of amorphous Na₂O-SiO₂ spheres prepared by sol-gel and ion-exchange method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321(1-2) :3–9, 2003.
- S. I. Suda, T. Tashiro, and T. Umegaki. Synthesis of MgO-SiO₂ and CaO-SiO₂ amorphous powder by sol-gel process and ion exchange. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 :178–184, 1999.

- G. Suttner and H. Yorke. Early dust evolution in protostellar accretion disks. *The Astrophysical Journal*, 551 :461–477, 2001.
- Y. Takahashi, H. Masai, and T. Fujiwara. Nucleation tendency and crystallizing phase in silicate glasses : A structural aspect. *Applied Physics Letters*, 95 :071904, 2009.
- A. Tamanai, H. Mutschke, J. Blum, and G. Meeus. The 10 μm infrared band of silicate dust : A laboratory study comparing the aerosol and kbr pellet techniques. *The Astrophysical Journal Letters*, 648 :L147–150, 2006.
- S. P. Thompson, S. Fonti, C. Verrienti, A. Blanco, V. Orofino, and C. C. Tang. Laboratory study of annealed amorphous MgSiO silicate using IR spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction. *Astronomy and Astrophysics*, 395(2) :705–717, 2002.
- A. G. G. M. Tielens, L. B. F. M. Waters, and T. J. Bernatowicz. Origin and evolution of dust in circumstellar and interstellar environments. In *Chondrites and Protoplanetary Disk*, volume 341, 2005.
- A. Toppani, F. Robert, G. Libourel, P. De Donato, O. Barres, L. d’Hendecourt, and G. J. A ‘dry’ condensation origin for circumstellar carbonates. *Nature*, 437(7062) :1121–1124, 2005.
- A. Toppani, G. Libourel, F. Robert, and J. Ghanbaja. Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 :5035–5060, 2006.
- O. Trofymuk, A. A. Levchenko, S. H. Tolbert, and A. Navrotsky. Energetics of mesoporous silica : Investigation into pore size and symmetry. *Chemical Materials*, 17 :3772–3783, 2005.
- M. T. Tsai. Synthesis of nanocrystalline forsterite fiber via chemical route. *Materials Research Bulletin*, 37 :2213–2226, 2002a.
- M. T. Tsai. Effects of hydrolysis processing on the character of forsterite gel fibers. part ii : crystallites and microstructural evolutions. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(7) :1085–1094, 2002b.
- M. T. Tsai. Alkoxide solgel-processed cordierite fiber. *Journal of American Ceramic Society*, 85(6) :1637–1639, 2002c.
- M. T. Tsai. Characterization of nanocrystalline forsterite fiber synthesized via the solgel process. *Journal of American Ceramic Society*, 85(2) :453–458, 2002d.
- M. T. Tsai. Preparation and crystallization of forsterite fibrous gels. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 :1283–1291, 2003.
- R. Vallepu, Y. Nakamura, R. Komatsu, K. Ikeda, and A. Mikuni. Preparation of forsterite by the geopolymer technique-gel compositions as a function of ph and crystalline phases. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35(2) :107–114, 2005.
- R. Van Boekel, L. Waters, C. Dominik, J. Bouwman, A. de Koter, C. Dullemond, and F. Paresce. Grain growth in the inner regions of Herbig Ae/Be star disks. *Astronomy and Astrophysics*, 400(3) :21–24, 2003.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- R. Van Boekel, M. Min, C. Leinert, L. B. F. M. Waters, A. Richichi, O. Chesneau, C. Dominik, W. Jaffe, A. Dutrey, U. Graser, T. Henning, J. de Jong, R. Köhler, A. D. Koter, B. Lopez, F. Malbet, S. Morel, F. Paresce, G. Perrin, T. Preibisch, F. Przygodda, M. Schöller, and M. Wittkowski. The building blocks of planets within the ‘terrestrial’ region of protoplanetary disks. *Nature*, 432 :479–481, 2004a.
- R. Van Boekel, L. Waters, C. Dominik, C. Dullemond, A. Tielens, and A. De Koter. Spatially and spectrally resolved 10 μm emission in Herbig Ae/Be stars. *Astronomy and Astrophysics*, 418(1) : 177–184, 2004b.
- R. Van Boekel, M. Min, L. Waters, A. de Koter, C. Dominik, M. van den Ancker, and J. Bouwman. A 10 μm spectroscopic survey of herbig ae star disks : Grain growth and crystallization. *Astronomy and Astrophysics*, 437(1) :189–208, 2005.
- E. Van Cappellen. The parameterless correction method in x-ray microanalysis. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1(1) :1–22, 1990.
- E. Van Cappellen and J. Doukhan. Quantitative transmission x-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy*, 53(4) :343–349, 1994.
- M. van den Ancker, J. Bouwman, P. Wesselius, L. Waters, S. Dougherty, and E. van Dishoeck. ISO spectroscopy of circumstellar dust in the Herbig Ae systems AB Aur and HD 163296. *Astronomy and Astrophysics*, 357 :325–329, 2000.
- T. Van Long. Synthesis of nanometer enstatite from precursor gels prepared by the geopolymer technique. *Ceramics International*, 34(7) :1763–1766, 2008.
- D. Vinkovic. Radiation-pressure mixing of large dust grains in protoplanetary disks. *Nature*, 459(7244) : 227–229, 2009.
- H. Volten, O. Munoz, J. R. Brucato, J. W. Hovenier, L. Colangeli, L. B. F. M. Waters, and W. J. van der Zande. Scattering matrices and reflectance spectra of forsterite particles with different size distributions :viii conference on electromagnetic and light scattering by nonspherical particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 100 :429–436, 2006.
- C. Waelkens, L. B. F. M. Waters, M. S. de Graauw, E. Huygen, K. Malfait, H. Plets, B. Vandenbussche, D. A. Beintema, D. R. Boxhoorn, H. J. Habing, A. M. Heras, D. J. M. Kester, F. Lahuis, P. W. Morris, P. R. Roelfsema, A. Salama, R. Siebenmorgen, N. R. Trams, N. R. van der Bliet, E. A. Valentijn, and P. R. Wesselius. Sws observations of young main-sequence stars with dusty circumstellar disks. *Astronomy and Astrophysics*, 315 :L245–L248, 1996.
- L. B. F. M. Waters, F. J. Molster, T. de Jong, D. A. Beintema, C. Waelkens, A. C. A. Boogert, D. R. Boxhoorn, T. de Graauw, S. Drapatz, H. Feuchtgruber, R. Genzel, F. P. Helmich, A. M. Heras, R. Huygen, H. Izumiura, K. Justtanont, D. J. M. Kester, D. Kunze, F. Lahuis, H. J. G. L. M. Lamers, K. J. Leech, C. Loup, D. Lutz, P. W. Morris, S. D. Price, P. R. Roelfsema, A. Salama, S. G. Schaeidt, A. G. G. M. Tielens, N. R. Trams, E. A. Valentijn, B. Vandenbussche, M. E. van den Ancker, E. F. van Dishoeck, H. Van Winkel, P. R. Wesselius, and E. T. Young. Mineralogy of oxygen-rich dust shells. *Astronomy and Astrophysics*, 315 :L361–L364, 1996.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

- D. M. Watson, J. M. Leisenring, E. Furlan, C. J. Bohac, B. Sargent, W. J. Forrest, N. Calvet, L. Hartmann, J. T. Nordhaus, J. D. Green, K. H. Kim, G. C. Sloan, C. H. Chen, L. D. Keller, P. d'Alessio, J. Najita, K. I. Uchida, and J. R. Houck. Crystalline silicates and dust processing in the protoplanetary disks of the taurus young cluster. *The Astrophysical Journal*, 180(1) :84–101, 2009.
- M. J. Wolff, G. C. Clayton, and M. R. Meade. Ultraviolet interstellar linear polarization. I- Applicability of current dust grain models. *The Astrophysical Journal*, 403 :722–735, 1993.
- L. Wondraczek, M. Ciccotti, A. Dittmar, C. Oelgardt, F. Célarié, and C. Marliere. Real-time observation of non-equilibrium liquid condensate confined at tensile crack tips in oxide glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 89(2) :746–749, 2006.
- D. H. Wooden, H. M. Butner, D. E. Harker, and C. E. Woodward. Mg-rich silicate crystals in comet halebopp : Ism relics or solar nebula condensates? *Icarus*, 143(126-137), 2000. doi : 10.1006/icar.1999.6240.
- D. H. Wooden, D. E. Harker, and A. J. Brearley. Thermal processing and radial mixing of dust : Evidence from comets and primitive chondrites. In *Chondrites and Protoplanetary Disk*, volume 341 of *ASP Conference Series*, 2005.
- D. H. Wooden, S. J. Desch, D. E. Harker, H. P. Gail, and L. P. Keller. Comet grains and implications for heating and radial mixing in the protoplanetary disk. In *Protostars and Planets V*, page 815, 2007.
- N. J. Woolf and E. P. Ney. Circumstellar infrared emission from cool stars. *The Astrophysical Journal*, 155 :L181–L184, 1969.
- Y. Yanagisawa, K. Takaoka, S. Yamabe, and T. Ito. Interaction of CO₂ with magnesium oxide surfaces : a TPD, FTIR, and Cluster-Model calculation study. *Journal of Physical Chemistry*, 99 :3704–3710, 1995.
- J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson Paris, 1982.
- E. C. Ziemath. Degradation of the surface of a metasilicate glass due to atmosphere moisture. *Quimica Nova*, 21(3) :356–360, 1998.
- M. E. Zolensky. Extraterrestrial water. *Elements*, 1 :39–43, 2005.
- M. E. Zolensky, T. J. Zega, H. Yano, S. Wirick, A. J. Westphal, M. K. Weisberg, I. Weber, J. L. Warren, M. A. Velbel, A. Tsuchiyama, P. Tsou, A. Toppani, N. Tomioka, K. Tomeoka, N. Teslich, M. Taheri, J. Susini, R. Stroud, T. Stephan, F. J. Stadermann, C. J. Snead, S. B. Simon, A. Simionovici, T. H. See, F. Robert, F. J. M. Rietmeijer, W. Rao, M. C. Perronnet, D. A. Papanastassiou, K. Okudaira, K. Ohsumi, I. Ohnishi, K. Nakamura-Messenger, T. Nakamura, S. Mostefaoui, T. Mikouchi, A. Meibom, G. Matrajt, M. A. Marcus, H. Leroux, L. Lemelle, L. Le, A. Lanzirrotti, F. Langenhorst, A. N. Krot, L. P. Keller, A. T. Kearsley, D. Joswiak, D. Jacob, H. Ishii, R. Harvey, K. Hagiya, L. Grossman, J. N. Grossman, G. A. Graham, M. Gounelle, P. Gillet, M. J. Genge, G. Flynn, T. Ferroir, S. Fallon, D. S. Ebel, Z. R. Dai, P. Cordier, B. Clark, M. Chi, A. L. Butterworth, D. E. Brownlee, J. C. Bridges, S. Brennan, A. Brearley, J. P. Bradley, P. Bleuett, P. A. Bland, and R. Bastien. Mineralogy and petrology of comet 81p/wild 2 nucleus samples. *Science*, 314(5806) :1735–1739, 2006.

BIBLIOGRAPHIE
BIBLIOGRAPHIE

M. E. Zolensky, K. Nakamura-Messenger, F. J. M. Rietmeijer, H. Leroux, T. Mikouchi, K. Ohsumi, S. B. Simon, L. Grossman, T. Stephan, M. K. Weisberg, M. A. Velbel, T. J. Zega, R. M. Stroud, K. TOMEOKA, I. Ohnishi, N. Tomioka, T. Nakamura, G. Matrajt, D. J. Joswiak, D. E. Brownlee, F. Langenhorst, A. N. Krot, A. T. Kearsley, H. A. Ishii, G. A. Graham, Z. R. DAI, M. Chi, J. P. Bradley, K. Hagiya, M. Gounelle, L. P. Keller, and J. C. Bridges. Comparing wild 2 particles to chondrites and idps. *Meteoritics and Planetary Science*, 43(1-2) :261–272, 2008.

Publication

Annexe A

Surface temperature of protoplanetary disks probed by annealing experiments reflecting *Spitzer* observations - *The Astrophysical Journal*, 707 :L174–L178, 2009

SURFACE TEMPERATURE OF PROTOPLANETARY DISKS PROBED BY ANNEALING EXPERIMENTS
REFLECTING *SPITZER* OBSERVATIONS

MATHIEU ROSKOSZ¹, JESSY GILLOT¹, FRÉDÉRIC CAPET², PASCAL ROUSSEL², AND HUGUES LEROUX¹

¹Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, Université de Lille1, CNRS, UMR 8008, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; mathieu.roskosz@univ-lille1.fr

²Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université de Lille1, CNRS, UMR 8181, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Received 2009 October 1; accepted 2009 November 16; published 2009 December 7

ABSTRACT

Pyroxenes and olivines are the dominant crystalline silicates observed in protoplanetary disks. Recent spectral observations from the *Spitzer Space Telescope* indicate that the abundance of olivine, generally associated with silica polymorphs, relative to pyroxene is higher in the outer cold part of the disk than in the inner warmer part. The interpretation of these unexpected results requires a comprehensive knowledge of the thermal processing of Mg-rich silicate dust. In this respect, amorphous analogs were thermally annealed to identify microscopic crystallization mechanisms. We show that pyroxenes are not produced in significant proportions below the glass transition temperature of the amorphous precursor. The annealing of amorphous enstatite leads to a mineralogical assemblage dominated by forsterite, with only minute amounts of pyroxenes at temperatures as high as the glass transition temperature of enstatite (1050 K). The decoupling of cation mobility in amorphous silicates, favors the crystallization of the most Mg-enriched silicates. These results are consistent with *Spitzer* observations of silicate dust and also with the documented mineralogy of presolar silicates, making the low-temperature annealing a likely formation process for these objects. Based on these laboratory experiments and *Spitzer* observations, it appears that the reported zoned mineralogy may directly records and calibrates the thermal gradient at the scale of protoplanetary disks.

Key words: dust, extinction – planetary systems: protoplanetary disks – solar system: formation

1. INTRODUCTION

Infrared observations have revealed the widespread occurrence of crystalline silicates around red giant stars (Molster et al. 1999) and in protoplanetary disks (Waters et al. 1996; van Boekel et al. 2004). The mineralogy of these building blocks of planets is comparable with cometary mineralogy (Zolensky et al. 2006), dominated by magnesium-rich pyroxene and olivine, two silicates found in variable relative abundances. Recent *Spitzer* observations bring a more precise description of the mineralogical zoning in disks. Olivine may be more abundant in the outer disk than in the inner disk relative to pyroxene (Bouwman et al. 2008; Sargent et al. 2009a) and silica polymorphs were unambiguously detected (Sargent et al. 2009b). However, the interpretation of these results is not trivial to date. The crystallinity of dust around stars contrasts with the mainly amorphous nature of those detected in the interstellar medium (Kemper et al. 2004). Therefore, one dominant astrophysical model invokes a low-temperature and subsolidus transformation of nanometric amorphous dust in the protoplanetary disk. In this framework, starting from an interstellar dust having an Mg/Si ratio close to 1, which is the solar value (Asplund et al. 2009) and moderate amount of FeO, one should mainly detect pyroxenes and only traces of olivine in disks, which is clearly not the case. Here again, the interpretation is not clear.

The nature of cosmic dust makes the experimental approach more challenging than in traditional experimental mineralogy. Indeed, the main dust components are amorphous magnesium-rich silicates (Molster et al. 1999, 2002; Bouwman et al. 2001), most of iron being possibly included as metallic inclusions (Min et al. 2007). The typical grain size ranges from a few tens of nanometers to a few microns (Min et al. 2007). Finally, their amorphous nature may result from the direct condensation of amorphous solids or from an efficient irradiation in the interstellar medium (Demyk et al. 2001). Analogs of such material are therefore difficult to find and to study because irradiation

products are not available in large quantities and because the physical-chemistry and reactivity of amorphous and nanomaterials are generally poorly known. Consequently, a series of analogs were used in the past decade as condensed smokes, laser ablation products, glasses and sol-gels (e.g., Hallenbeck & Nuth 1998; Rietmeijer et al. 2002; Brucato et al. 1999; Fabian et al. 2000; Thompson et al. 2003; Jäger et al. 2003) but a unified picture of the crystallization process was not at hand. Here we used two very different types of amorphous materials: glass powders with a typical grain-size of 20 μm for which chemical and physical data are available and sol-gels that have a larger surface/volume (S/V) ratio more consistent with cosmic dusts but for which chemical and physical properties are still only partially quantified. Two compositions, forsterite (Mg_2SiO_4) and enstatite (MgSiO_3), corresponding to the two dominant minerals observed in disks, were studied here. We draw a unified picture of the annealing process in the framework of recent developments in the physics of the nucleation and growth of silicate crystals. This picture captures the recent mineralogical *Spitzer*'s observations and constrains the temperature gradient at the surface of protoplanetary disks.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Sol-gel and Glass Synthesis

Forsterite and enstatite amorphous precursors were prepared by a sol-gel method using TetraEthOxySilane (TEOS) and magnesium nitrates. The conditions were adapted to allow a slow reticulation of the gel and therefore a stoichiometric and homogeneous incorporation of magnesium in the silicate network. Both bulk and microscopic analyses confirmed the homogeneity and the Mg/Si ratios of the gels down to a few hundreds of cubic nanometers. Dehydration, decarbonation, and denitrification were performed during slow heating to 500 °C in air and recorded by mass spectrometry. Infrared spectroscopy,

Table 1
Experimental Conditions and Main Mineralogical Results

| Starting Composition | Temperature (°C) | Run duration (hr) | Mineralogical Assemblage |
|--------------------------------------|------------------|-------------------|--|
| Mg ₂ SiO ₄ gel | 700 | 360 | Fo + am (MET + X-Ray) |
| MgSiO ₃ gel | 700 | 360 | Fo + ^a minor CEn + am (MET + X-Ray) |
| MgSiO ₃ gel | 760 | 288 | Fo, CEn, OEn + am (X-ray) |
| MgSiO ₃ glass | 760 | 288 | Fo, CEn, OEn + am (X-ray) |
| MgSiO ₃ gel | 1000 | 20 | Fo, CEn, OEn + am (X-ray) |

Notes.

Fo: forsterite; CEn: clinoenstatite; OEn: orthoenstatite; am: amorphous residual phase. The analytical method used to study the material is between brackets.

^a Only observed occasionally by TEM but not by typical X-ray powder diffraction (see Figure 2).

X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) confirmed respectively the nearly complete dehydration–denitrification, the amorphous structure and the absence of significant amount of MgO heterogeneities and nanocrystals in the starting materials. The hygroscopic behavior of such precursors was not a problem in this study since the phase transformations occurred above 700 °C and therefore occurred after a slow heating of the material through the dehydration temperature interval.

Glass of enstatite composition was also used as a starting material. Forsteritic glass was not prepared because it is not possible, for thermodynamical reasons, to quench crystal-free and rigorously stoichiometric forsterite glass. The glass was prepared from mixtures of reagent grade SiO₂ and MgCO₃, first fired at 1000 °C to dehydrate and decarbonate them. Samples were melted in air in thin-walled Pt crucible at 1650 °C for a couple of hours and then quenched on a copper plate. A repeated cycle of heating—quenching—crushing was performed to ensure homogeneity and avoid any crystallization during the quench.

2.2. Run Procedure

Samples were placed in an electrical furnace on platinum-coated alumina crucible to prevent aluminum contamination. Typical temperature inferred in astrophysical studies for silicate transformation is within the range 600–1000 K. We thus carried out annealing in air from 30 °C below the nominal glass transition temperature (T_g) of the glassy starting materials to several hundreds of degree above T_g for up to two weeks (see Table 1).

2.3. Analytical Methods

A D8 Bruker AXS θ - θ diffractometer equipped with a Cu anode was used for room temperature sample identification by XRD in reflexion (Bragg-Brentano geometry). Patterns were recorded for 2θ values ranging from 15° to 85° with a step size of 0.02. Acquisition time for each step size was fixed to 1.5 s in order to optimize the signal-to-noise ratio on partially crystallized and small samples. In situ high-temperature X-ray crystallization was carried out on powders in a Guinier-Lénné diffraction chamber furnace equipped with a platinum sample grid in the transmission geometry. Samples were heated rapidly from ambient temperature to 700 °C at 40 °C h⁻¹. During the pattern collection, samples were heated at a slower rate from 700 °C to 1000 °C at 7 °C h⁻¹. This slow heating rate allowed us to record protracted crystallization at low temperature. This setup provides a time- and temperature-integrated view of the crystallization along a slow heating ramp. Therefore, crystallization temperatures derived here only represent temperatures at which the crystallization of a given phase is significant con-

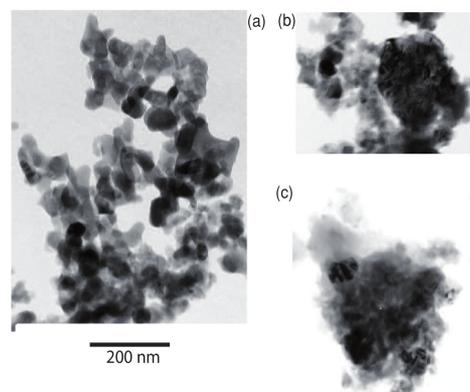


Figure 1. Bright field TEM micrographs. (a) Typical agglomerated grains of amorphous and crystalline forsterite recovered after annealing of a forsteritic gel at 700 °C for 15 days. (b) Subehedral forsterite grain formed by annealing at 700 °C of the latter gel. (c) Typical fluffy aggregate of subehedral crystalline forsterite embedded in a residual amorphous SiO₂-rich phase formed by annealing of enstatitic gel at 700 °C for 15 days.

sidering the heating rate and the previous formation of other minerals.

Microstructures and microanalysis of annealed samples were observed by TEM on a FEI Tecnai G2–20 twin microscope (LaB₆ filament) operating at 200 kV and coupled with an Energy Dispersive X-ray Spectrometer equipped with an EDAX Si-detector with ultrathin window. Analysis areas used to identify crystalline phase were 50 × 50 nm. Most samples were mixtures of nanocrystals and fluffy amorphous residual. Thus, to outline particle edges and boundaries, images were slightly unfocused. Finally, several regions of each samples were probed and results were then confronted to X-ray patterns to assess the representativity of observed TEM microstructures.

3. RESULTS

Concerning forsteritic composition, only gels were prepared because glass of this exact stoichiometry cannot be produced. The T_g of this material is then only obtained by extrapolation of thermodynamic data, and should be about 730 °C (Richet et al. 2006). Even at 700 °C and after 15 days, the crystallization of the sample was significant. Only euhedral crystals of forsterite, typically 50 to 300 nm in size, were formed and no trace of other crystalline compounds were found neither by TEM nor by X-ray powder diffraction (not shown here). The crystalline fraction was significant but amorphous material was also frequently observed (Figures 1(a) and (b)). Turning now to enstatitic

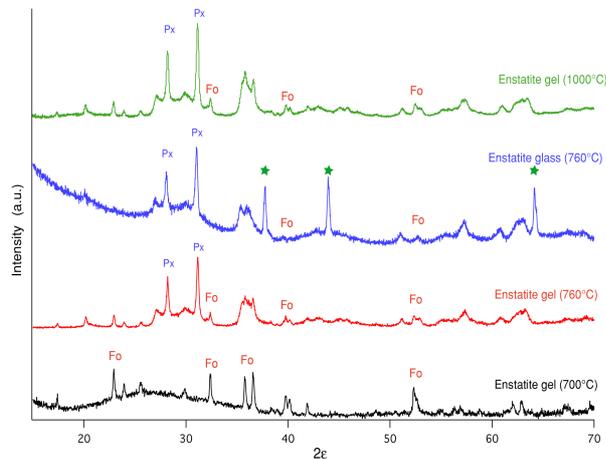


Figure 2. XRD patterns of amorphous analogs with enstatite compositions annealed at different temperatures. Only few but typical peaks of forsterite and pyroxenes are shown for clarity. No other minerals are found in all these samples. The stars indicate the signal coming from the sample holder.

composition, the T_g of such melt is about 760 °C. Experiments were performed on gels at 700 °C, 760 °C, and 1000 °C and on glass at 760 °C (Figure 2 and Table 1). Again, crystallization was significant even 60 °C below T_g . At 700 °C, the dominant mineral is forsterite, observed together with an amorphous phase enriched in SiO₂ (Figure 1(c)). Only minor traces of pyroxenes were formed and detected occasionally by TEM but not by XRD (Figure 2). At this temperature, no crystalline silica polymorph was detected after 15 days. At 760 °C and 1000 °C, for both gel and glass precursors, ortho-, clinoenstatite and forsterite were identified by XRD and TEM. A rough estimate of the relative mineral proportions gives at and above 760 °C, 55%–60% orthoenstatite, 15%–20% clinoenstatite, and 25%–20% forsterite. Yet, a detailed study of the temperature dependence of the phase fractions has now to be performed. In situ high-temperature XRD experiments carried out from 700 °C to 1000 °C reveal the crystallization sequence (Figure 3). Forsterite is the first phase to appear at 720 °C. At about 780 °C, clinoenstatite appears, rapidly followed by orthoenstatite at 810 °C which shows a faster growth than the previous polymorph. Finally, cristobalite appears at about 990 °C. These in situ X-ray results are in excellent agreement with long isothermal experiments (Figures 2 and 3). This consistency rules out the possibility that these low-temperature mineralogical assemblages are only transient and highly reactive intermediate compounds. In summary, forsterite is the first phase to appear and is highly dominant even for long run durations at temperatures lower than 760 °C. The two forms of pyroxenes (ortho and clino) appear almost simultaneously at higher temperature. The coexistence of the two pyroxenes with forsterite is in agreement with isothermal experiments at and above 760 °C on glass and sol-gel. Finally, silica polymorphs are only formed at higher temperature yet below 1000 °C which is consistent with their absence in experimental charges heated at 760 °C for several days or shortly heated at 1000 °C (Table 1). Our results are also qualitatively consistent with previous studies using various amorphous silicate precursors (Hallenbeck & Nuth 1998; Rietmeijer et al. 2002; Brucato et al. 1999; Fabian et al. 2000; Thompson et al. 2003; Jäger et al. 2003) despite their relatively different behav-

ior. The latter however generally relied on the transformation of poorly known materials containing large amounts of hydrogen. The microscopic mechanisms at work were then difficult to highlight. Our samples have very limited hydrogen, carbon, and nitrogen contents (especially our glasses). The fact that results are mostly in agreement indicates that the microscopic mechanism is insensitive, in a large extent, to the presence of volatile elements in the starting material.

4. DISCUSSION

A unified mechanism can be proposed from recent advances in the description of bulk and local dynamics of glasses and melts. The results are consistent with those concerning calcium- and aluminum-rich silicate glasses (see Roskosz et al. 2005, 2006). The mechanism can therefore be extrapolated to other astrophysical environment producing different mineralogical assemblages. First, one notes that T_g represents the temperature at which the mobility of network-forming cations (Si and Al) becomes measurable (Farman & Stebbins 1994). On the other hand, even at T_g the mobility of Ca, Mg, and other network-modifying cations is significant. For example, the mobility of calcium is seven orders of magnitude faster than that of Si or Al (Gruener et al. 2001), such a difference reaching 10–20 orders of magnitude for alkali cations. It turns out that compositions of crystals that nucleate around T_g differ from those of the thermodynamically stable phases because their formation is controlled by this decoupling of cation mobility (Roskosz et al. 2005, 2006). No accurate information is available on the dynamics of cations in sol-gel precursors. However, some properties of these materials may explain why sol-gels and glasses show similar trends, yet sol-gels being more reactive than glassy counterparts. First, the fractal structure of such materials should promote fast and intense heterogeneous crystal nucleation (Sen & Mukerji 1999). Second, surface diffusion in nanoporous materials is faster than bulk diffusion.

From a thermodynamical point of view, it is interesting to note that the first phases formed are refractory or high-temperature polymorph. For instance, the condensation and liquidus temper-

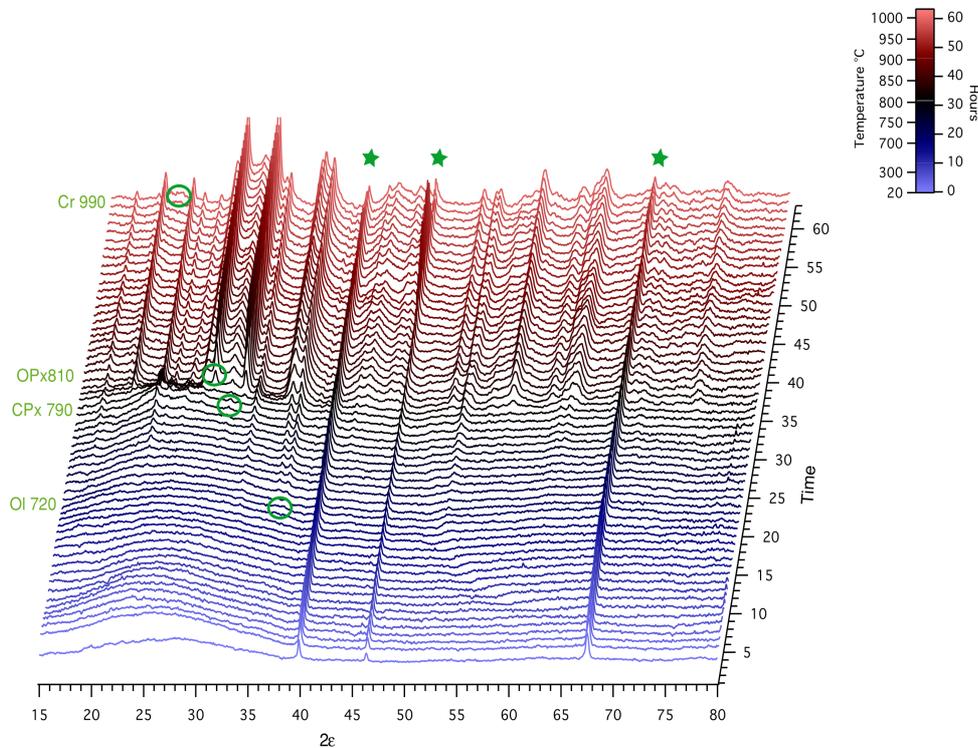


Figure 3. In situ XRD patterns of enstatite gel precursor annealed from 700 °C to 1000 °C at 7 °C h⁻¹ after a rapid heating from the ambient temperature. Appearance temperature of the different phases are indicated in the figure (in green). The scale between time and sample temperature is also presented. The stars indicate the signal coming from the sample holder. Ol: Olivine, CPx: clinopyroxene, OPx: orthopyroxene, Cr: cristobalite.

atures of forsterite are much higher than those of pyroxenes. Clinoenstatite, the high-temperature polymorph appears first and at lower temperature than the stable polymorph (orthoenstatite). Cristobalite is formed whereas no traces of trydimite are detected. The interpretation of the mineralogy determined by IR observatories may therefore be misleading if only based on equilibrium phase diagrams. In this respect, the occurrence of silica polymorphs was recently reported in disks (Sargent et al. 2009b). The formation of silica polymorphs is generally assigned to the incongruent melting of pyroxene precursors. But our results rather suggest that silica is readily produced by annealing below the solidus temperature of parent materials. High-temperature polymorphs that direct condensation cannot explain are metastably produced this way.

Our results have also implications concerning presolar silicates (mainly olivines, pyroxenes, and amorphous silicates) recently detected by extreme ¹⁷O and ¹⁸O compositions (Nguyen et al. 2007). Silica-rich grains, possibly coexisting with olivine and non-stoichiometric amorphous grains, were recently reported from Auger spectrometry and TEM observations (Floss & Stadermann 2009; Vollmer et al. 2009). From our experimental observations, these objects may represent records of the subsolidus metastable crystallization of amorphous silicate of pyroxene compositions as those observed in the ISM. Indeed, as irradiation amorphized very efficiently the fraction of preexist-

ing crystalline silicates (Demyk et al. 2001), a large fraction of the presolar grains were probably amorphous in the interstellar medium and possibly thermally re-processed when injected in the protoplanetary disk. The remarkable preservation of their original isotopic signatures during this stage rules out processes involving significant interactions with oxygen-rich fluids. On the other hand, the diversity of their mineralogy and compositions, their refractory nature, and the preservation of their isotopic signature are nicely explained by low-temperature annealing of interstellar dusts. Indeed, at 700 °C or below, gas-grain oxygen isotopes exchanges are very limited compared to what could be expected from an evaporation-condensation or any other high-temperature process.

Finally, the mineralogy of protoplanetary disks appears to probe either temperature gradients, dust transportation by radial mixing or crystallization mechanisms (annealing or condensation). This idea was illustrated by van Boekel et al. (2004), based on their data, which suggest that crystalline materials are more abundant in the inner part of the disk than in the outer part. Mixing models were developed to account for the infrared observations of significant amount of crystalline dust in cometary tails and in the outer part of protoplanetary disks (i.e., Gail, 2001; Bockelée-Morvan et al. 2002). More recently, stardust sampled the widespread occurrence of crystalline silicates in the coldest region of the solar system (Brownlee et al.

2006). Nevertheless, crystalline zoning seems to be preserved (van Boekel et al. 2004; Bouwman et al. 2008; Sargent et al. 2009a). In particular, olivine appears more abundant in the outer part of the disk while pyroxene could dominate the inner part (with the exception of the very inner part of the disk where condensation should promote forsterite formation). This zoning is explained by our results and the correlation between forsterite and silica fractions (Bouwman et al. 2001; Sargent et al. 2009a) should be attributed to the metastable crystallization of pyroxene precursors below their glass transition temperature. In addition, recent descriptions of disks mineralogical structure appear more and more incompatible with a straightforward, global, and direct equilibrium evaporation–condensation processing of dusts (Watson et al. 2009). Nevertheless, most recent condensation models and experiments invoke a heterogeneous condensation of amorphous precursors, subsequently annealed. This latter process should not really differ from what we describe here and our results also illustrate the microscopic processes at work during the annealing of condensation products. The nature and the intensity of the heat source responsible for such annealing in relatively far distance from the star are still hypothetical. However, assuming that such sources locally exist, the direct consequence of our study is that the mineralogical differences between the inner and the outer zones of disks may not directly probe the crystallization process but rather a rough thermal gradient, the inner zone being dominated by annealing products formed above the glass transition, the outer part of the disk being dominated by grains annealed below this temperature.

We thank A.N. Nguyen, N. Dauphas, and C.M.O.D. Alexander for fruitful, critical, and encouraging comments, which improved this manuscript. The thorough comments of the reviewer greatly improved the manuscript. The enstatite glass was given by D.R. Neuville. We truly acknowledge his help. The TEM national facility is supported by CNRS (INSU) and the Conseil Régional du Nord-Pas de Calais, France.

REFERENCES

- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *ARA&A*, 47, 481
Bockelée-Morvan, et al. 2002, *A&A*, 384, 1107
Bouwman, J., Meus, G., de Koter, A., Hony, S., Dominik, C., & Waters, L. B. F. M. 2001, *A&A*, 375, 950
Bouwman, et al. 2008, *ApJ*, 683, 479
Brownlee, et al. 2006, *Science*, 314, 1711
Brucato, J. R., Colangeli, L., Mennella, V., Palumbo, P., & Bussoletti, E. 1999, *A&A*, 348, 1012
Demyk, K., et al. 2001, *A&A*, 368, L38
Fabian, D., Jäger, C., Henning, J., Dorshner, J., & Mutschke, H. 2000, *A&A*, 364, 282
Farnan, I., & Stebbins, J. F. 1994, *Science*, 265, 1206
Floss, C., & Stadermann, F. 2009, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 2415
Gail, H.-P. 2001, *A&A*, 378, 192
Gruener, G., Odier, P., De Sousa Meneses, D., Florian, P., & Richet, P. 2001, *Phys. Rev. B*, 64, 24206
Hallenbeck, S. L., & Nuth, J. A. 1998, *Icarus*, 131, 198
Jäger, C., Dorshner, J., Mutschke, H., Posch, T., & Henning, T. 2003, *A&A*, 408, 193
Kemper, F., Vriend, W. J., & Tielens, A. 2004, *ApJ*, 609, 826
Min, M., Waters, L. B. F. M., de Koter, A., Hovenier, J. W., Keller, L. P., & Markwick-Kemper, F. 2007, *A&A*, 462, 789
Molster, F. J., Waters, L. B. F. M., Tielens, A. G. G. M., Koike, C., & Chihara, H. 2002, *A&A*, 382, 241
Molster, F. J., et al. 1999, *Nature*, 401, 563
Nguyen, A. N., Stadermann, F. J., Zinner, E., Stroud, R. M., Alexander, C. M. O., & Nittler, L. R. 2007, *ApJ*, 656, 1223
Richet, P., Roskosz, M., & Roux, J. 2006, *Chem. Geol.*, 225, 388
Rietmeijer, F. J. M., Hallenbeck, S. L., Nuth, J. A., & Karner, J. M. 2002, *Icarus*, 156, 269
Roskosz, M., Toplis, M. J., Besson, P., & Richet, P. 2005, *J. Non Crystal. Sol.*, 351, 1266
Roskosz, M., Toplis, M. J., & Richet, P. 2006, *J. Non Crystal. Sol.*, 352, 180
Sargent, B. A., et al. 2009a, *ApJ*, 690, 1193
Sargent, B. A., et al. 2009b, *ApJS*, 182, 477
Sen, S., & Mukerji, T. 1999, *J. Non Crystal. Sol.*, 246, 229
Thompson, S. P., Fonti, S., Verrienti, C., Blanco, A., Orofino, V., & Tang, C. C. C. 2003, *Meteorit. planet. Sci.*, 38, 457
van Boekel, et al. 2004, *Nature*, 432, 479
Vollmer, C., Brenker, F. E., Hoppe, P., & Stroud, R. M. 2009, *ApJ*, 700, 774
Waters, L. B. F. M., et al. 1996, *A&A*, 315, L361
Watson, D. M., et al. 2009, *ApJS*, 180, 84
Zolensky, M., et al. 2006, *Science*, 314, 1735

Titre Synthèse et cristallisation de silicates amorphes poreux dans le ternaire MgO-CaO-SiO₂ : application à la transition amorphe-cristal des disques d'accrétion

Résumé Les étoiles naissent de l'effondrement d'un nuage interstellaire composé de gaz et de silicates amorphes poreux riches en magnésium. Celui-ci s'organise ensuite sous la forme d'un disque d'accrétion dans lequel la poussière subit d'intenses transformations avec notamment la cristallisation des silicates. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer cette cristallisation à partir des silicates amorphes : l'évaporation-condensation et la cristallisation sub-solidus. Les présents travaux étudient si ce dernier mécanisme peut expliquer la zonation minéralogique observée dans les régions froides des disques là où le rapport olivine-pyroxène est incohérent avec les modèles de condensation. Tout d'abord, une méthode de synthèse sol-gel est développée afin de produire des silicates amorphes poreux magnésiens et magnésio-calciques. Puis, leur cristallisation sub-solidus est étudiée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission. Les propriétés structurales des amorphes rendent celle-ci incongruente, en désaccord avec l'équilibre thermodynamique, ainsi que marquée par un fort taux de germination. Un amorphe de composition donnée produit alors, de manière séquencée, une très grande diversité de phases cristallines très enrichies en alcalino-terreux, de petites tailles et poreuses. Elle commence avec les phases les plus riches en alcalino-terreux et finit avec des phases riches en SiO₂, indiquant qu'elle est gouvernée par des processus cinétiques liés aux découplages de diffusion et à la structure de l'amorphe. De là, elle peut expliquer l'observation de l'olivine dans les régions froides des disques ainsi que sa formation à partir des GEMS dans les CP IDPs.

Title Synthesis and crystallisation of amorphous porous silicates in the MgO-CaO-SiO₂ ternary : study of the amorphous-cristal transition in accretion disks

Abstract Star formation begins with the collapse of an interstellar cloud made of gas and Mg-rich amorphous and porous silicates dust. Then, this cloud forms an accretion disk in which the dust is intensively processed with the crystallization of silicates. Two mechanisms can account for this crystallization from the amorphous dust : evaporation-condensation and sub-solidus crystallization. The present work focuses on the sub-solidus crystallization process in order to give support for the interpretation of the mineralogical zoning in cold regions of the disk. First, a sol-gel synthesis is developed to produce amorphous and porous magnesium- and calcium-rich silicates. Second, their crystallization is studied by x-ray diffraction and by transmission electron microscopy. The structural properties of such amorphous silicates induce an incongruent and sequenced crystallization marked by a high nucleation rate and inconsistent with thermodynamical equilibrium. Thus, amorphous materials with a simple composition can produce a broad diversity of small and porous crystalline phases enriched in alkaline-earth cations. The sequence begins with the most enriched crystals and finish with SiO₂-rich phases. Such behavior suggests that kinetics processes originating from the cation diffusion decoupling and from the structure of the amorphous compounds control this transition. It is concluded that sub-solidus crystallization can explain the detection of olivine in cold regions of disks and its formation from GEMS found in CP IDPs.