

N° d'ordre : 41525

Université de Lille 1  
UMR CNRS 8207 Unité Matériaux Et Transformations

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université  
Spécialité : Science des Matériaux

par

Priscille CUVILLIER

### **Analyse quantitative des phénomènes de diffusion dans des échantillons météoritiques : Étude par microscopie électronique en transmission**

Soutenue le 09 octobre 2014

Présentée devant la commission d'examen composée de :

Monsieur	Jannick INGRIN	Président
Monsieur	Bertrand DEVOUARD	Rapporteur
Madame	Violaine SAUTTER	Rapporteuse
Madame	Brigitte ZANDA	Examinatrice
Monsieur	Damien JACOB	Directeur de thèse
Monsieur	Hugues LEROUX	Directeur de thèse



”For instance, on the planet Earth, man had always assumed that he was more intelligent than dolphins because he had achieved so much—the wheel, New York, wars and so on—whilst all the dolphins had ever done was muck about in the water having a good time. But conversely, the dolphins had always believed that they were far more intelligent than man—for precisely the same reasons.”

*Douglas Adams (The Hitchhiker’s Guide to the Galaxy)*

## Remerciements

Je remercie d'abord Alexandre Legris et Patrick Cordier de m'avoir accueillie respectivement dans le laboratoire de l'UMET et l'équipe Physique des Minéraux.

Je remercie ensuite mon jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Bertrand et Violaine, j'espère que la lecture du manuscrit sous la chaleur écrasante (?) d'un mois d'août aura été bénéfique à son examen. Jannick, ta connaissance sur la diffusion (ô quel sujet) m'aura grandement aidée. Et bien sûr je tiens aussi à remercier l'incontournable Brigitte, une vraie mine de conseils tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Hugues et Damien, je vous remercie pour pas mal de trucs. Pour votre approche toujours rigoureuse de la chose scientifique et pour m'avoir tant bien que mal inculqué 2-3 petites bricoles. Merci aussi à tous les deux pour votre regard affuté sur le monde "hors science", c'est agréable de pouvoir parler d'autre chose parfois. Hugues, je te remercie en particulier pour ta patience et pour ta disponibilité à toute épreuve (il va falloir mettre un système de ticket à l'entrée de ton bureau, avec une priorité aux thésards). Damien, encore merci pour avoir proposé ce stage de L2 (ça ne nous rajeunit pas) et de t'être rappelé de moi en M2. J'ai donc récidivé pour une thèse : *Errare humanum est, perseverare diabolicum*, mais c'est sans regret ! Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous deux, je vous recommanderai aux thésards qui suivront (héhé)...

Je remercie aussi Ahmed et JF. Non, je n'ai rien cassé (sauf une ou deux lames FIB). Je vous laisse les petits en bon état, essayez de ne pas trop les abimer. Je tiens à remercier également Maya, même si le temps nous a manqué pour manipuler ensemble (prend bien soin de mes échantillons). Enfin, je remercie David dont la qualité des lames a fait énormément de jaloux au cours de mes déambulations.

Un grand merci à un trio infernal Nadège (mon pauvre nez se souviendra de ton *science*), Mathieu-la-menace et Seb (conseiller spécial en "arcanes de la recherche"). Bon, on a fini par la refaire cette salle café ! Je remercie d'ailleurs tous les autres membres du labo qui ont égayé les journées au rythme de la caféine. Enfin, dans un autre labo far far away, je remercie Laurent-la-rémuse (Une pile infatigable, surveille ta tension quand même.) ainsi que Roger et Noël (Theodule un jour, Theodule toujours).

J'aimerais remercier aussi l'équipe d'intervention spéciale "tribune sud" (le côté du soleil, n'est-ce pas Juliette ?) du RDC. Mon petit bureau 10bis d'abord, avec une (jolie) Juliette montant incroyablement vite dans les tours (attends 10 minutes, ça va aller mieux) et une Dame Pepin dont le tranchant n'a d'égal que le gâtisme aigu dont elle peut faire preuve envers momo, j'ai été particulièrement BIEN entourée. Elles m'ont aussi superbement supportée dans l'adversité. Sur qui me serais-je défoulée si Miss Juliette n'avait pas été là le soir ? Le bureau d'à côté ensuite, avec Éric ce roc tranquille dans cet océan agité de polymères envahissant le RDC. Parce que oui, Pepin et Juliette n'y suffisant pas, il a fallu y ajouter Thibault (oui tu es une polymère) et Saadia (oui, oui, toi aussi !) ma première fan et partenaire particulière pour s'occuper d'une certaine "Miss"... Quelle ambiance ! Et puis c'est sans compter Lise qui, bien que n'étant pas au RDC, a su régulièrement apporter sa touche de polymérite sereine dans le bureau (comme s'il n'y en avait pas assez !). D'ailleurs, la règle du "pas plus de 3 polymères dans le bureau 10bis"

n'a pas tenue plus de deux jours (environ).

Je voudrais maintenant remercier la 210 Dream-Team. On y trouve de tout dans ce bureau, même une polymère et parfois un rhéomanié (ainsi qu'un poney, mais ça c'est une autre histoire). Le petit Bellino, bien dans sa tête, bien dans son corps et qui est absolument réfractaire à toute forme de pression (sauf sous forme de "bière" et sauf si on insulte Federer). J'espère que tu continueras à faire honneur à l'astro-team (ALLEZ-LÀ). Et puis Nils, ah Nilsounet ! Le dandy voyageur, que ce soit à l'autre bout de la planète ou dans la faune sauvage lilloise, bon vivant et *surtout* bien vivant. Puisse ton voyage perdurer ~~ab-initio~~ ad vitam æternam... Et François, partenaire ping-pong, blagues graveleuses et bonne-poire-power, mais tu verras un jour *c'est nous qu'on deviendra les maîtres du monde d'abord (ah bon Cortex ? Oui Minus !)* ! Puis enfin Boris, que si je commençais à te remercier ici on rentrerait dans un monde de guimauve assaisonné d'une louche de fleur bleue et ce serait franchement gênant. Mais tu sais bien que je te remercie genre tout plein et-que-sans-toi-rien-ne-serait-plus-comme-pareil-que-ça-a-été-maintenant-et-que-ça-aurait-été-toujours-après. Ça n'a aucun sens, et c'est peut-être ça qui compte.

Viennent ensuite les petits rhéomaniés, et en particulier Antoinou, mon chouchou. Qui, me brisant le cœur, s'en est allé dans un autre bureau ("elle t'appelle, mais si tu sais bien qui..."). Ancien du 10bis, ton âme hantera à jamais ce bureau (et le 210 aussi d'ailleurs...). Je voudrais remercier enfin La Funky Fran ainsi que Pierre-pince-sans-rire qui m'aura grandement aidé niveau nain-formatique (merci de si bien commenter tes codes...).

À l'international cette fois, je tiens également à remercier d'autres camarades (ex-)thésardes Corliss (simply the best) et Stefania-sunshine.

Je voudrais aussi remercier mes camarades de labeur universitaire Demol, Aurélie, Michka, Éléonore et Pepin (bis). Mes premières rencontres quand, débarquant de mon sud, j'ai atterri à Lille, un peu par hasard, un peu comme ça. Nos réunions hebdomadaires autour d'un paquet de carta-mundi (comme les petits vieux qu'on est déjà) vont me manquer.

Puis une pensée, et non des moindres, à toutes ces personnes rencontrées pendant la thèse mais *surtout en dehors* de la thèse et en particulier Phlau-Phlau, Marine et Clara.

Et enfin la famille ! On la choisit pas mais on l'échangerait pas non plus. Sister préférée Ziza. Frère préféré Gab. On se voit pas souvent, mais la triforme est au-dessus de tout ça ! Et puis p'pa aussi hein, je vais essayer de partir en post-doc dans un pays cool que tu as envie de visiter. Quant à môman je vais essayer de pas quitter la France (je sens que cette affaire va être compliquée...).

Merci tous !



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Contexte de l'étude et problématique</b>	<b>7</b>
1.1 Nébuleuse proto-solaire et disque protoplanétaire . . . . .	8
1.2 Description des échantillons extraterrestres . . . . .	9
1.2.1 Les météorites différenciées . . . . .	9
1.2.2 Les météorites non différenciées : les chondrites. . . . .	10
1.2.3 Autres échantillons extraterrestres . . . . .	17
1.3 Histoire thermique du disque protoplanétaire . . . . .	18
1.3.1 Transformations de la poussière interstellaire . . . . .	19
1.3.2 Formation des CAIs et des chondres . . . . .	19
1.3.3 Métamorphisme thermique sur les corps parents . . . . .	20
1.4 Problématiques et méthodologie . . . . .	22
<b>2 Outils et approche expérimentale</b>	<b>25</b>
Introduction . . . . .	25
2.1 Marqueurs thermiques utilisés : l'olivine et le pyroxène . . . . .	26
2.1.1 Les olivines . . . . .	26
2.1.2 Les pyroxènes . . . . .	27
2.2 Diffusion de la matière dans les phases cristallines . . . . .	28
2.2.1 Mobilité atomique et coefficient de diffusion . . . . .	29
2.2.2 Coefficient d'interdiffusion . . . . .	30
2.2.3 Les lois de Fick et distance de diffusion . . . . .	33
2.3 La microscopie électronique en transmission analytique (META) . . . . .	34
2.3.1 Interaction électrons-matière . . . . .	34

2.3.2	Apports et limitations du microscope électronique en transmission . . . . .	34
2.3.3	Principe du microscope électronique en transmission . . . . .	36
2.3.4	La diffraction des électrons . . . . .	37
2.3.5	Techniques utilisées . . . . .	41
2.3.6	La préparation d'échantillons . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Profils de diffusion dans les olivines d'Allende et d'Acfer 094</b>	<b>51</b>
	Introduction . . . . .	52
3.1	Allende : Résultats . . . . .	54
3.1.1	Matrice fine d'Allende . . . . .	54
3.1.2	Interfaces forstérite/matrice et diopside/matrice . . . . .	61
3.2	Allende : Discussion . . . . .	70
3.2.1	Origine des olivines riches en fer . . . . .	70
3.2.2	Quantification des profils de diffusion dans Allende . . . . .	75
3.3	Allende : conclusion . . . . .	83
3.4	Acfer 094 : champ de composition de la matrice fine . . . . .	85
3.4.1	Cartographie de la matrice fine . . . . .	85
3.4.2	Discussion : premières étapes de transformation de la matière amorphe	90
3.5	Acfer 094 : une histoire thermique pré-accrétionnelle ? . . . . .	95
3.5.1	Description des olivines sélectionnées . . . . .	95
3.5.2	Interface Forstérite/matrice . . . . .	96
3.5.3	Discussion : quantification des profils et origine des forstérites . . .	106
3.6	Acfer 094 : Conclusion . . . . .	111
<b>4</b>	<b>Exsolutions dans les pyroxènes calciques des chondres de type I de la</b>	
	<b>météorite de Paris</b>	<b>113</b>
	Introduction . . . . .	113
4.1	Vitesse de refroidissement des chondres . . . . .	114
4.1.1	État de l'art . . . . .	114
4.1.2	Projet THEODULE . . . . .	117
4.2	Étude des chondres de type I de la météorite de Paris . . . . .	118
4.2.1	La météorite de Paris . . . . .	118
4.2.2	Sélection des pyroxènes calciques . . . . .	118
4.2.3	Microstructure des pyroxènes calciques . . . . .	120
4.3	Discussion . . . . .	129

---

4.3.1	Formation des exsolutions . . . . .	129
4.3.2	Lien entre la composition et la microstructure . . . . .	132
4.3.3	Détermination des vitesses de refroidissement . . . . .	134
4.4	Conclusion . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Ordre-Désordre des cations Fe-Mg dans les orthopyroxènes</b>	<b>141</b>
	Introduction . . . . .	141
5.1	Ordre-désordre dans les orthopyroxènes . . . . .	142
5.1.1	Distribution des cations à l'équilibre . . . . .	142
5.1.2	Ordre-désordre, interdiffusion Fe-Mg et histoire thermique de l'orthopyroxène . . . . .	144
5.2	Méthodologie . . . . .	145
5.2.1	Amplitude, Intensité et Facteur de structure . . . . .	145
5.2.2	La précession électronique . . . . .	146
5.2.3	Présentation des échantillons . . . . .	148
5.2.4	Procédure expérimentale et traitement des intensités . . . . .	150
5.3	Résultats . . . . .	153
5.3.1	Échantillon traité haute température . . . . .	153
5.3.2	Échantillon non traité (naturel) . . . . .	154
5.3.3	Discussion . . . . .	157
5.4	Conclusion . . . . .	161
	<b>Conclusion générale</b>	<b>163</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>165</b>



# Introduction

Dans le milieu interstellaire (ISM), la matière primitive, qui se présente sous forme de gaz et de poussières (silicates, glaces, matière carbonée), est initialement très diluée. L'ISM est froid et peu dense, les interactions entre le gaz et la poussière y sont rares. Dans les systèmes stellaires primitifs, issus de l'effondrement gravitationnel de nuages moléculaires localement plus denses, la température et la pression vont considérablement augmenter par rapport à celles existantes dans l'ISM. La matière primitive qui y est incorporée est alors sujette à de multiples transformations liées à différents événements thermiques du disque proto-planétaire. Dans ce modèle, trois grands types de transformation interviennent. La première concerne le recuit de la poussière primitive, initialement amorphe dans l'ISM, provoquant la cristallisation d'une partie de ses composants, en particulier des silicates. Intervient également des événements thermiques de haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) et de courtes durées ( $t < \text{quelques heures, quelques minutes}$ ) qui sont à l'origine de la formation des inclusions réfractaires (CAIs) par condensation d'un gaz nébulaire ainsi que celle des chondres par fusion-cristallisation rapide. Ces phases sont parmi les premières à se former au sein du disque protoplanétaire avant leur accréation sur les corps planétaires en formation. Enfin, des événements thermiques de plus faible intensité ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ) sur des temps plus longs ( $10^5 - 10^6$  ans) ont lieu après l'accréation sur les corps parents. Ce sont des processus dits "métamorphiques" qui induisent des modifications de la matière à l'état solide. Ils affectent en particulier la matrice fine cimentant CAIs et chondres sur les corps parents.

Pour étudier les conditions de formation ainsi que l'évolution des matériaux primitifs du Système Solaire (ou équivalent), deux approches sont possibles. Dans le domaine de l'astrophysique, les études se font à partir d'observation, essentiellement par spectroscopie infrarouge, des disques naissant de la galaxie. En particulier, les observations acquises par le satellite ISO entre 1995 et 1998 ont permis de mettre en évidence le contraste qu'il existait entre la nature amorphe des silicates des poussières de l'ISM et la nature cristalline des silicates des poussières présentes dans les disques. Cette découverte fondamentale porte le nom de "révolution cristalline". Cette approche reste néanmoins limitée aux matériaux de petite taille (poussières).

Une autre approche est accessible en laboratoire et c'est elle qui nous intéresse ici. Elle consiste à étudier la matière extraterrestre primitive "fossile" de notre Système Solaire. Cette matière est essentiellement présente dans les météorites et les comètes. Dans le cadre de l'étude de l'évolution de la matière primitive, qui est une thématique du laboratoire,

nous nous intéresserons en particulier aux météorites et notamment aux chondrites qui n'ont été que peu modifiées depuis leur formation dans le disque proto-planétaire. Elles sont parmi les objets les plus anciens de notre Système Solaire avec un âge estimé aux alentours de 4,5 milliards d'années.

Si les événements thermiques majeurs de la formation des systèmes stellaires sont aujourd'hui assez bien décrits, une partie de ces événements restent peu connus, en particulier les événements thermiques de faibles amplitudes, qu'ils soient de faibles intensités ou de courtes durées. Ceci est dû au fait que les transformations qu'ils induisent se font sur des échelles très fines (micrométrique et sub-micrométrique). En conséquence, leur étude est inaccessible avec les techniques classiques d'analyses de la matière. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments quantitatifs sur ces événements thermiques de faibles amplitudes, grâce à la microscopie électronique en transmission qui nous permet d'accéder à des résolutions spatiales nanométriques. Nous étudierons en particulier les transformations induites par les phénomènes de diffusion à l'état solide se produisant dans les chondrites.

La première partie de ce travail est consacrée à la description des grands événements thermiques du disque protoplanétaire ainsi qu'à la description de la matière extraterrestre, et en particulier les chondrites, qui nous est accessible pour des études en laboratoire.

Le second chapitre présente les outils qui ont été utilisés durant notre étude. Nous y exposerons notamment quelques éléments théoriques sur les phénomènes de diffusion se produisant dans deux phases minérales majeures dans les chondrites : le pyroxène et l'olivine. Les principes de la microscopie électronique en transmission et sa microanalyse associée y sont également présentés.

Le chapitre 3 porte sur les résultats expérimentaux concernant la quantification des événements métamorphiques des chondrites faiblement métamorphisées. Pour cela, nous avons étudié les gradients de composition, hérités d'un processus d'interdiffusion Fe-Mg, aux travers d'interfaces entre la matrice fine (riche en FeO), particulièrement sensible au métamorphisme thermique, et des grains de forstérite isolés.

Le chapitre 4 est dédié à la détermination des vitesses de refroidissement des chondres et en particulier des chondres "de types I", pauvres en FeO, et sur lesquels on n'a encore que peu d'information. Pour accéder à ces vitesses de refroidissement nous avons travaillé sur les transformations de phases (exsolution) thermiquement activées se produisant dans les pyroxènes calciques.

Dans le chapitre 5, nous présentons les résultats obtenus sur le fractionnement cationique associé à la mise en ordre dans les orthopyroxènes. Les études de mise en ordre sont courantes en rayons X, mais la résolution spatiale est limitée. Nous décrivons ici la méthodologie développée pour déterminer la mise en ordre d'un orthopyroxène à l'échelle nanométrique, grâce à la diffraction électronique.

# Chapitre 1

## Contexte de l'étude et problématique

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Nébuleuse proto-solaire et disque protoplanétaire . . . . .</b>	<b>8</b>
<b>1.2</b>	<b>Description des échantillons extraterrestres . . . . .</b>	<b>9</b>
1.2.1	Les météorites différenciées . . . . .	9
1.2.2	Les météorites non différenciées : les chondrites. . . . .	10
1.2.2.1	Présentation des différentes classes de chondrites . . .	10
1.2.2.2	Modification sur le corps parent : altération aqueuse, métamorphisme thermique . . . . .	12
1.2.2.3	Constituants des chondrites "primitives" . . . . .	14
1.2.3	Autres échantillons extraterrestres . . . . .	17
<b>1.3</b>	<b>Histoire thermique du disque protoplanétaire . . . . .</b>	<b>18</b>
1.3.1	Transformations de la poussière interstellaire . . . . .	19
1.3.2	Formation des CAIs et des chondres . . . . .	19
1.3.3	Métamorphisme thermique sur les corps parents . . . . .	20
<b>1.4</b>	<b>Problématiques et méthodologie . . . . .</b>	<b>22</b>

---

Ce premier chapitre est consacré à la description du contexte de notre étude. Nous présentons d'abord quelques éléments sur la formation de notre Système Solaire puis la matière extraterrestre accessible en laboratoire et qui est témoin des conditions physico-chimiques du début du Système Solaire. Les grandes étapes de l'histoire thermique du disque protoplanétaire et des transformations de la matière qui y sont associées sont ensuite décrites. Enfin, nous exposons les problématiques liées à la détermination de l'histoire thermique du disque ainsi que la méthodologie utilisée dans le cadre de nos travaux pour extraire des informations quantitatives sur cette histoire thermique. Cette étude quantitative a été réalisée grâce à l'étude des phénomènes de diffusion à l'échelle micro-métrique et sub-micrométrique dans la matière extraterrestre et en particulier dans les phases minérales contenues dans les météorites.

## 1.1 Nébuleuse proto-solaire et disque protoplanétaire

Les étoiles et les disques planétaires associés sont formés à partir d'un nuage moléculaire froid ( $\approx 10\text{-}30\text{ K}$ ) et assez dense pour s'effondrer sous l'effet de sa propre gravité. Un effondrement local conduit à la naissance d'une proto-étoile entourée d'un disque d'accrétion constitué de gaz et de poussières en rotation autour de l'étoile nouvellement formée. Du fait de la conservation du moment angulaire, plus la taille du nuage diminue plus sa rotation s'accélère provoquant des flux importants de matière. Deux flux principaux interviennent à ce stade. Le premier est un flux provenant du disque et du nuage, venant alimenter l'étoile. Le second est un flux bipolaire éjecté par l'étoile. À ce stade, l'âge de l'étoile est estimé aux alentours de  $10^4$  ans et correspond à la classe 0 (figure 1.1). La croissance de l'étoile lui permet d'atteindre des conditions de pression et de température qui enclenchent les réactions de fusion de l'hydrogène et de l'hélium. Le nuage continue de s'effondrer sur le disque d'accrétion qui grossit, tandis que l'étoile continue d'incorporer la matière du disque et d'en éjecter par les pôles (classe I). Dans l'intervalle de  $10^6 - 10^7$  ans le nuage a quasiment disparu et l'étoile, devenue très lumineuse, entre dans sa phase T-Tauri (classe III). Le disque est encore très épais et peut commencer à se dissiper s'il est assez massif pour permettre la formation des planétésimaux et des astéroïdes, vers un âge supérieur à  $10^7$  ans environ. Les étapes de l'évolution de la nébuleuse proto-solaire, de la formation d'une étoile et de son disque d'accrétion sont largement décrites dans les articles de revues suivants : Levy & Lunine (1993); Mannings *et al.* (2000); Reipurth *et al.* (2007).

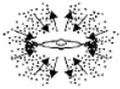
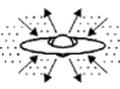
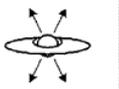
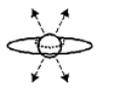
PROPERTIES	<i>Infalling Protostar</i>	<i>Evolved Protostar</i>	<i>Classical T Tauri Star</i>	<i>Weak-lined T Tauri Star</i>	<i>Main Sequence Star</i>
SKETCH					
AGE (YEARS)	$10^4$	$10^5$	$10^6 - 10^7$	$10^6 - 10^7$	$> 10^7$
mm/INFRARED CLASS	Class 0	Class I	Class II	Class III	(Class III)
DISK	Yes	Thick	Thick	Thin or Non-existent	Possible Planetary System

FIGURE 1.1 – Étapes d'évolution d'une étoile jeune formée à partir de l'effondrement d'un nuage moléculaire (d'après Carkner *et al.*, 1998; Fiegelson & Montmerle, 1999; Montmerle *et al.*, 2006).

## 1.2 Description des échantillons extraterrestres

Nous allons présenter dans cette partie les différents types d'échantillons du disque protoplanétaire (météorites, poussières interplanétaires, etc) accessibles en laboratoire.

### Les météorites

Les météorites sont des objets extraterrestres tombés sur la surface terrestre. Ce sont des fragments d'objets beaucoup plus anciens que les roches terrestres et qui ont été formés durant les premiers millions d'années de l'histoire de notre Système Solaire. Les météorites proviennent principalement de la ceinture d'astéroïdes située entre Mars et Jupiter (figure 1.2). Elles sont des fragments d'astéroïdes, "corps parent" des météorites. Certaines météorites viennent de la Lune ou de Mars. D'autres encore, notamment les micrométéorites et les poussières interplanétaires, pourraient provenir du noyau des comètes qui sont des petits corps constitués de glace et de poussières et formés dans les régions froides du disque protoplanétaire dans la ceinture de Kuiper ou dans le nuage de Oort.

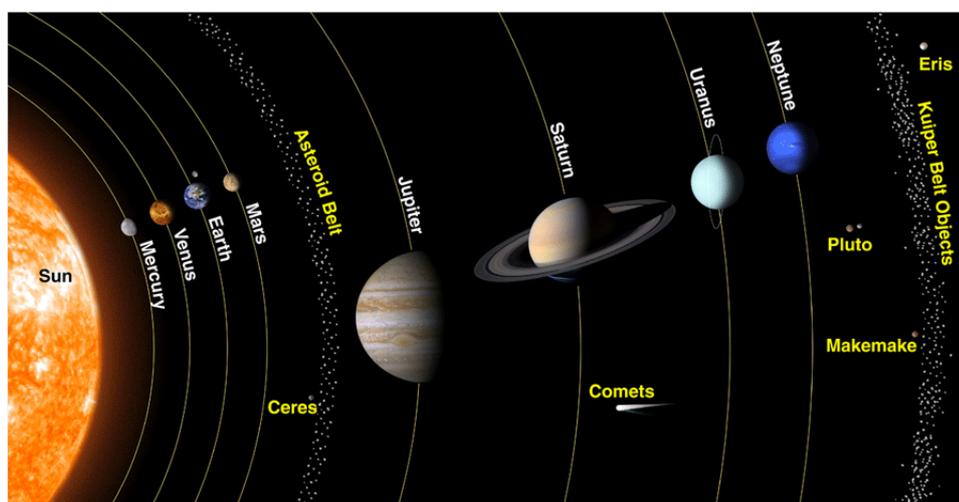


FIGURE 1.2 – Vue d'artiste du Système Solaire (crédit NASA). La ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter est la principale source de météorites.

### 1.2.1 Les météorites différenciées

Ces météorites proviennent de corps parents astéroïdaux assez gros (plusieurs dizaines de kilomètres de diamètre) et formés assez tôt pour avoir subi le processus de différenciation planétaire menant à la fusion (au moins partielle) du matériau initial de l'astéroïde puis à la migration des phases constitutives en fonction de leur densité. La différenciation conduit à la formation, comme sur Terre, d'un noyau métallique, d'un manteau silicaté et d'une croûte. La source de chaleur permettant la différenciation planétaire est d'une part due à la conversion de l'énergie cinétique des impacteurs en chaleur lors de l'accrétion, mais aussi à la décroissance radioactive de l'aluminium 26 et, dans une moindre mesure, du fer 60 (dont les demi-vies sont égales à  $7,17 \times 10^5$  ans et  $2,6 \times 10^6$  ans respectivement). Du

fait de la taille de l'objet, la chaleur libérée ne peut s'évacuer efficacement (rapport surface/volume faible) permettant l'activation thermique à la migration des éléments. Cette différenciation sera plus ou moins complète selon la taille de l'objet. Typiquement, pour des objets de plusieurs dizaines de kilomètres de diamètre, la différenciation sera quasiment complète et effacera tout indice d'une histoire thermique "pré-accrétionnelle". Des chocs tardifs viennent ensuite détruire l'astéroïde corps parent et disperser les fragments (figure 1.3). Parmi ces fragments, on retrouve alors différents types de météorites dont les météorites de fer provenant du noyau des astéroïdes et les achondrites qui elles viennent plutôt du manteau et de la croûte de l'astéroïde. Parmi les météorites différenciés, on trouve aussi des météorites provenant de Mars et de la Lune dont des morceaux ont été éjectés de la surface suite à un impact et sont ensuite tombés sur la surface de la Terre.

Les météorites différenciées permettent surtout de comprendre les processus de différenciation métal-silicates (noyau-manteau) et sont donc une aide à la compréhension de la formation de la Terre. Elles représentent un échantillonnage unique des cœurs planétaires primitifs. Les météorites de fer, par exemple, sont actuellement l'analogie (en composition uniquement mais pas en pression) le plus proche du noyau terrestre. Les météorites différenciées sont donc sources d'informations sur les matériaux profondément transformés par des processus de grande ampleur et sur des objets de grande taille.

## 1.2.2 Les météorites non différenciées : les chondrites.

Les chondrites représentent la majeure partie des météorites retrouvées sur Terre (87%). Elles proviennent de corps parents trop petits ou accrétés trop tardivement pour que le processus de différenciation ait eu lieu ou ait été complet (figure 1.3). La séparation des phases selon leur densité n'a donc pas eu lieu. Cependant la plupart de ces chondrites n'ont pas gardé de traces de leur histoire pré-accrétionnelle. Seulement une partie de ces chondrites, les moins métamorphisées (modification chimique et/ou structurale du matériau par augmentation de température) ou les moins altérées par l'activité aqueuse, a conservé des indices de l'histoire thermique avant l'accrétion sur le corps parent.

### 1.2.2.1 Présentation des différentes classes de chondrites

Les chondrites se répartissent en trois grandes classes : les chondrites "ordinaires", les chondrites à "enstatite" et les chondrites "carbonées". À ces classes s'ajoutent deux classes supplémentaires les chondrites R et K qui sont très rares et quelques objets isolés non classés.

- Les chondrites ordinaires représentent la majeure partie des chondrites, elles contiennent environ 80-85% de chondres et environ 10-15% de matrice, les inclusions réfractaires y sont très rares. Les chondrites ordinaires sont subdivisées en trois groupes (H, L, LL) selon leur taux de fer et son état d'oxydation. H pour "Highest" (haut taux de fer), L pour "Lower" (faible taux de fer) et LL pour "Low, Low" (faible taux de fer, faible taux de fer métallique).
- Les chondrites à enstatite contiennent moins de 5% de matrice et sont principalement constituées, comme leurs noms l'indiquent, d'enstatite, de métal et de sulfures. Elles

sont par ailleurs très pauvres en oxygène. Elles sont subdivisées en deux groupes EH et EL en fonction de la quantité de fer (sous forme métallique) qu'elles contiennent (comme les chondrites ordinaires).

- Les chondrites carbonées contiennent plus de matrice (30% à 99%) que les chondrites ordinaires ou à enstatite. Ces chondrites sont réparties en huit sous groupes (CI, CM, CR, CB, CH, CO, CV, CK) en fonction de leur minéralogie, compositions chimiques et isotopiques.

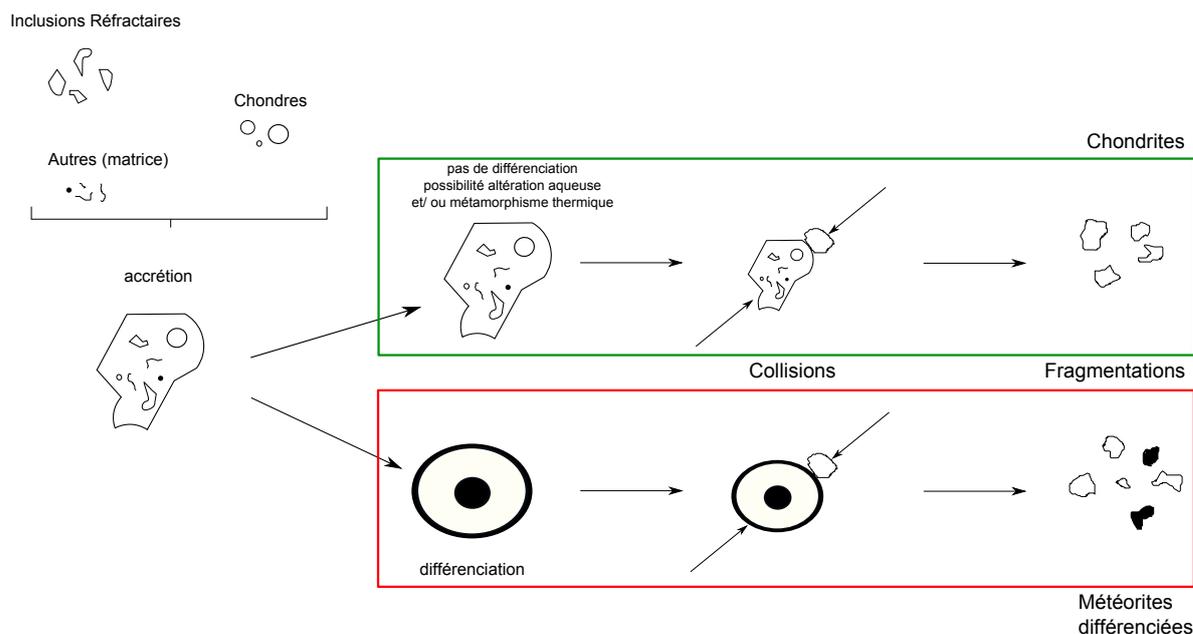


FIGURE 1.3 – Histoires de formation des météorites différenciées et non différenciées (chondrites).

Ces différentes classes de chondrites peuvent se visualiser sur des diagrammes. Le diagramme d'Urey Craig, figure 1.4 (Urey & Craig, 1953), représente la part de fer oxydé (dans les sulfures et silicates) par rapport au fer sous forme métallique dans les différents groupes de chondrites. Cet état d'oxydation est très variable. Les CM et les CI sont les chondrites les plus oxydées et ne contiennent que très peu de fer sous forme métallique tandis que les chondrites à enstatite sont les plus réduites avec plus de la moitié du fer sous forme métallique (le reste étant contenu dans des sulfures). Certains groupes, comme les chondrites CR ou CV, présentent quant à eux une large variation de l'état d'oxydation du fer. Le groupe CV a d'ailleurs été subdivisé en deux sous-groupes (réduit et oxydé) qui prennent en compte le taux de métal par rapport au taux de magnétite et au taux de Ni dans les sulfures (McSween, 1977b). L'état d'oxydation des météorites peut refléter l'état d'oxydation de leur environnement de formation ou une évolution de l'environnement du corps parent. En 1973, Clayton *et al.* (1973) ont découvert que les variations d'abondances relatives des isotopes de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{17}\text{O}$ ) des chondrites étaient en dehors de la droite de fractionnement terrestre. L'origine de ces variations est encore très

mal comprise. Cependant, (1.5) chaque groupe de chondrites a une signature isotopique distincte. En conséquence, l'étude des isotopes de l'oxygène est largement utilisée pour classer les échantillons météoritiques. On note par ailleurs que parmi les chondrites carbonées, les objets les moins altérés présentent un enrichissement en  $^{16}\text{O}$  par rapport aux autres objets.

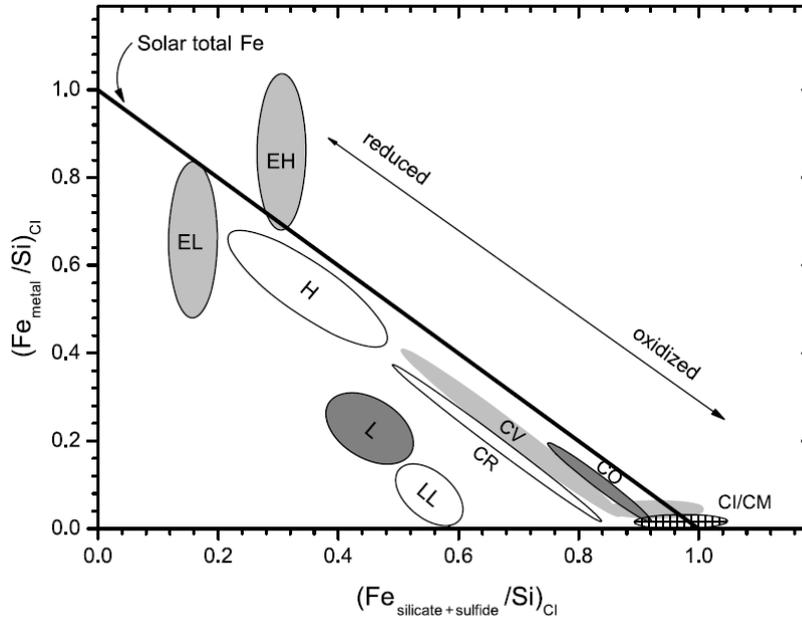


FIGURE 1.4 – Diagramme d'Urey-Craig représentant les variations d'états d'oxydation du fer selon les différents groupes de chondrites (Diagramme adapté par Tieloff & Palme, 2006).

### 1.2.2.2 Modification sur le corps parent : altération aqueuse, métamorphisme thermique

L'altération aqueuse des chondrites carbonées concerne principalement les groupes CI, CM et CR (types 1 et 2). Ces météorites ont la particularité d'être chimiquement les plus primitives, elles contiennent beaucoup d'eau et d'éléments volatils. Les chondrites de type CI ont quasiment la même composition que le Soleil (à l'exception des éléments légers H, He, Li) et sont souvent utilisées comme référence. Les fluides, abondants dans ce type de météorites, sont venus altérer les phases les moins résistantes comme les minéraux contenus dans la matrice et certaines phases présentes des chondres. Par ailleurs, l'altération provoque aussi l'oxydation des phases métalliques et des sulfures. Les principaux produits d'altération sont des phyllosilicates (serpentine, saponite), des sulfates, des carbonates et des oxydes de fer.

La chaleur dégagée lors de la désintégration radioactive de  $^{26}\text{Al}$  est la principale cause du métamorphisme thermique. Une seconde source de chaleur contribuant au métamorphisme est due à la conversion de l'énergie cinétique en chaleur lors des chocs successifs d'objets, conduisant finalement à l'accrétion des corps parents. Cette source de chaleur

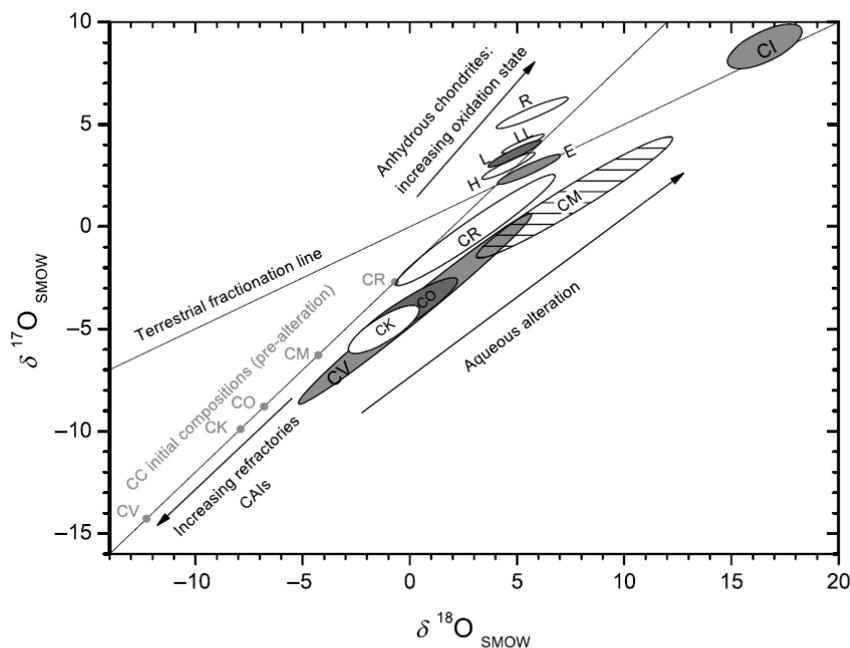


FIGURE 1.5 – Diagramme des isotopes de l’oxygène dans les chondrites. Chaque groupe a une signature isotopique distincte, les chondrites les moins altérées ainsi que les inclusions réfractaires présentent le plus fort enrichissement en  $^{16}\text{O}$  (Adapté par Tieloff & Palme, 2006).

produit plutôt une chaleur brutale et locale, contrairement à la décroissance radioactive qui affectera tout le corps parent. Si le métamorphisme thermique est trop élevé (pour des températures  $T > 950^\circ\text{C}$ ) on assistera à la fusion partielle du corps parent et à sa différenciation. Un épisode d’accrétion tardif ou un corps parent suffisamment petit ou suffisamment riche en glace (absorbant alors la chaleur produite) peut expliquer un épisode métamorphique plus modéré ne conduisant pas à la différenciation du corps parent. La principale conséquence du métamorphisme thermique est l’homogénéisation chimique des minéraux, la cristallisation de la matière amorphe initialement présente et la recristallisation des grains fins (typiquement la matrice) en grains plus gros qui rendra de plus en plus complexe la distinction entre chondres et matrice.

Les chondrites appartenant à un même groupe de chondrites (H, L, EL, CM, CV... etc) sont alors classées selon leur degré d’altération aqueuse ou de métamorphisme thermique, allant du type 1 au type 6 où 1 correspond à une chondrite massivement altérée et 6 à une chondrite massivement métamorphisée, le type 3 correspondant aux chondrites les plus primitives (figure 1.6). Ce type 3, du fait de l’intérêt scientifique qu’il représente, est lui-même subdivisé de 3.0 (très primitif) à 3.9 (légèrement métamorphisé). À noter que seules les chondrites carbonées contiennent des phases altérées par la circulation de fluides.

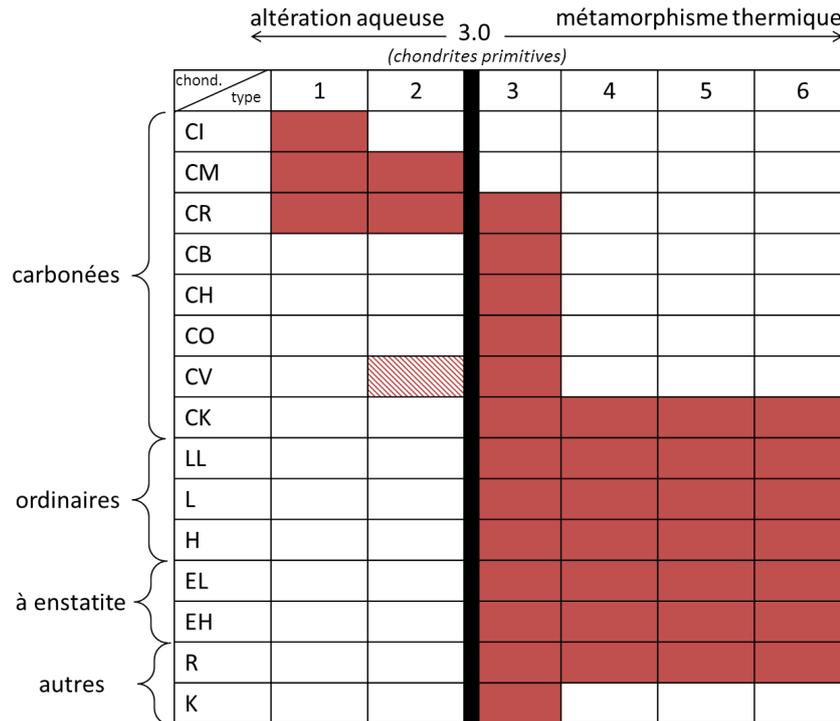


FIGURE 1.6 – Classification des chondrites selon leur groupe et type pétrographique (1 à 6).

### 1.2.2.3 Constituants des chondrites "primitives"

Les chondrites sont généralement formées de trois constituants principaux : les inclusions réfractaires (ou CAIs), les chondres et la matrice (figure 1.7). Dans les chondrites dites "primitives" (type pétrographique proche de 3.0), la matrice n'a pas ou peu été modifiée sur le corps parent et a donc conservé des indices de processus pré-accrétionnels.

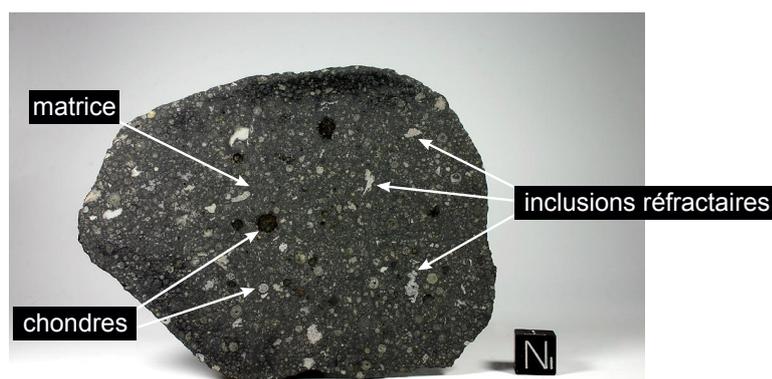


FIGURE 1.7 – Coupe de la météorite d'Allende (Source Matteo Chinellato). Les chondres ont plutôt une forme arrondie et les inclusions réfractaires ont des formes plus irrégulières. Chondres et inclusions sont cimentés par une matrice à grains très fins apparaissant sombres sur la photo.

## Les inclusions réfractaires (Calcium Aluminium-rich Inclusions ou CAI)

Ce sont des objets de tailles variables ( $< 1$  mm à  $> 1$  cm) qui apparaissent blancs ou roses et peuvent être sphériques ou avoir une forme très irrégulière (figure 1.7). Ces inclusions sont principalement constituées d'éléments très réfractaires (c'est-à-dire parmi les premiers à se condenser lors du refroidissement de la nébuleuse proto-solaire, à des températures  $T > 1300$  K) tels que des silicates riches en aluminium, calcium, titane et magnésium (Grossman, 1972, 1980; MacPherson *et al.*, 1988). Ces inclusions sont les premiers solides à se former dans la nébuleuse et leur âge est estimé aux alentours de 4567 Ma (e.g., Amelin *et al.* (2002)). Elles sont essentiellement présentes dans les chondrites carbonées.

## Les chondres

Les chondres sont des objets sphériques de taille sub-millimétrique à millimétrique. Ils représentent 80% du volume des chondrites et sont présents dans toutes les chondrites ordinaires et carbonées à l'exception des chondrites de type CI.

Les chondres sont constitués principalement de silicates (olivine, pyroxène, plagioclase) et d'un verre résiduel appelé "mésostase". Du métal (fer-nickel) et des sulfures de fer peuvent également y être présents ainsi que des spinelles et des chromites. Gooding & Keil (1981) ont décrit et classé les chondres en fonctions de leurs textures : texture "porphyrique" ou non "porphyrique". Ces deux textures sont elles-mêmes subdivisées en différents sous-groupes. Une autre classification a été établie par McSween (1977a) puis modifiée ensuite par McSween *et al.* (1983) et Scott & Taylor (1983). Cette classification prend principalement en compte le taux de FeO dans les chondres. Dans cette classification les chondres sont répartis en chondres de type I qui sont pauvres en FeO mais contiennent du fer sous forme métallique. Ces chondres de type I sont par ailleurs pauvres en éléments volatils. Au contraire, les chondres de type II sont riches en FeO et en éléments modérément volatils. Un dernier groupe (type III) est défini et est globalement assez proche de la catégorie des chondres non porphyrique défini par Gooding & Keil (1981). Les chondres de ce dernier type sont pauvres en FeO.

Actuellement, on utilise une classification (tableau 1.1) des chondres en type I (pauvres en FeO) et type II (riches en FeO) et subdivisés selon le type de minéraux présents (A pour olivine B pyroxène ou AB pour les deux). On y associe ensuite les différentes textures décrites par Gooding & Keil (1981).

Les chondres sont des objets fondus ou partiellement fondus suite à des épisodes de chauffages brefs et intenses. Ils sont le fruit de la cristallisation rapide (ou de plusieurs, dans le cas de recyclages successifs) de gouttes de liquide silicaté depuis des domaines de haute température et en condition d'impesanteur (e. g. Hewins, 1997; Jones *et al.*, 2005). Le matériau précurseur du chondre est mal connu. Il pourrait s'agir de matière proche de la matrice, c'est-à-dire un agrégat sub-micrométrique de silicates, de métal et de sulfures, le tout sous forme de poussières amorphes ou cristallines. Certains chondres contiennent des grains reliques qui sont les grains précurseurs du chondre ou des grains d'une génération antérieure de chondres (Ruzicka *et al.*, 2007, 2008, e.g.). Ceci suggère plusieurs étapes

Type	Sous-type		Textures
I (pauvre en FeO, olivine < Fa <sub>10</sub> )	IA	ol/(ol+px) > 80%	(BO, PO), MPO, GO, DZ
	IAB	intermed.	RPO, POP, GOP, DZ
	IB	px/(ol+px) > 80%	RP, PP, GP, DZ
II (riche en FeO, olivine > Fa <sub>10</sub> )	IIA	ol/(ol+px) > 80%	BO,PO, (MPO, GO), DZ
	IIAB	intermed.	RPO, POP, GOP, DZ
	IIB	px/(ol+px) > 80%	RP, PP, GP, DZ

Première lettre : B=barré, R=radial, P=porphyrique, MP=microporphyrique

G=granulaire, DZ="dark-zoned"

Deuxième/troisième lettre : O=olivines, P=pyroxènes

Entre parenthèses : types plus rares

TABLE 1.1 – Classification des chondres. (D'après Hewins, 1997, et références incluses)

de chauffe et de refroidissement successifs ou bien un recyclage important de plusieurs générations de chondres. Dans le cas de la présence de grains reliques, le processus de chauffe n'a pas été suffisamment intense pour amener à la fusion complète des précurseurs. Par ailleurs, des observations sur les textures des chondres et les isotopes du magnésium dans les chondres (Libourel & Krot, 2007; Libourel & Chaussidon, 2011; Villeneuve *et al.*, 2011) indiquent que certains chondres pourraient avoir comme précurseurs des silicates provenant de corps différenciés, et non de poussières du disque.

## La matrice

La matrice est un matériel à grains très fins (de taille micrométrique à sub-micrométrique) qui cimentent les inclusions réfractaires et les chondres. Sa chimie est très proche de celle du Soleil. La matrice est notamment riche en éléments volatils (eau, molécules organiques) et peut de ce fait permettre d'étudier les processus primaires de la nébuleuse protosolaire. Toutefois, du fait de la petite taille de grains et de sa porosité, la matrice fine des chondrites est très sensible à l'altération aqueuse et au métamorphisme thermique. Son étude doit alors prendre en compte les processus secondaire ayant eu lieu sur le corps parent. Seules les chondrites très primitives, très proches du type 3.0, pourront rendre compte de l'état initial de la matrice lors de l'accrétion.

La matrice des chondrites est majoritairement constituée de silicates (pyroxène, olivine). D'autres phases mineures y sont présentes comme par exemples des spinelles, des oxydes de fer ou encore des sulfures. Elle peut aussi contenir des silicates amorphes dans des proportions importantes dans les chondrites les plus primitives de type 3.0 (e.g., Brearley, 1993; Greshake, 1997; Abreu & Brearley, 2010). Dans le cas des chondrites carbonées de type 1 et 2, cette matrice a considérablement été transformée par l'altération aqueuse. Les phases majoritaires sont alors des phyllosilicates de type serpentines (voir Velbel & Palmer (2011) pour une revue plus détaillée sur la minéralogie de la matrice des chondrites carbonés de type inférieur à 3). La matrice des chondrites de type supérieur au type 3 est quant à elle affectée par le métamorphisme thermique. Sous l'effet de ce dernier, la matrice commence alors à recristalliser et à s'équilibrer.

### 1.2.3 Autres échantillons extraterrestres

#### Les micrométéorites

Les micrométéorites sont des particules interplanétaires de petite taille qui ont atteint la surface terrestre. Leurs tailles varient de 30 - 1000  $\mu\text{m}$ . Elles sont principalement collectées dans les sédiments marins et les glaces polaires, et plus particulièrement en Antarctique (e. g. Maurette *et al.*, 1991; Duprat *et al.*, 2007). Les micrométéorites sont classées en différents groupes en fonction du degré de transformations thermiques ("fondue", "partiellement fondue" et "non fondue") subi lors de leur passage dans l'atmosphère terrestre. Parmi le groupe "non fondus", on trouve une grande variété d'objets dont la minéralogie peut être mise en relation avec les différentes classes de météorites décrites précédemment, incluant la sous-classe dont la composition est proche de la composition chondritique (voir Genge *et al.*, 2008, pour plus de détails).

Une autre classe de micrométéorites provenant d'Antarctique a été découverte dans la collection CONCORDIA (Duprat *et al.*, 2007). Ces micrométéorites, très riches en carbone (plus que la météorite CI d'Orgueil) et appelées "Ultracarbonaceous Antarctic MicroMeteorites" (UCAMMs), sembleraient avoir une origine cométaire (Duprat *et al.*, 2010; Dobrica *et al.*, 2012).

#### Les poussières interplanétaires

Les poussières interplanétaires (IDPs) sont des poussières présentes dans l'espace interplanétaire. Elles sont collectées dans la stratosphère à 20-25 km d'altitude par la NASA (Sandford, 1987). Leurs tailles se situent typiquement entre 5 et 50  $\mu\text{m}$ . Une partie des IDPs est supposée avoir une origine astéroïdale. Ces poussières interplanétaires seraient la fraction à faible taille de grains des éjectas propulsés lors de collisions. Une autre partie aurait une origine cométaire par sublimation des glaces lors du passage des comètes proche du Soleil (Rietmeijer, 2002).

Les IDPs sont classées selon leur composition (chondritique/non-chondritique) et leur morphologie (agrégat/non-agrégat/fragment). Parmi les IDPs chondritiques, on trouve plus particulièrement les CS-IDPs (Chondritic Smooth) constituée principalement de phyllosilicates et de carbonates ce qui suggère une altération aqueuse sur le corps parent de ces IDPs. Les CP-IDPs (Chondritic Porous) ont une origine plus primitive et possiblement cométaire. Elles sont principalement constituées de silicates, de matière carbonée, de sulfures de fer, de métal et de matière organique. On y trouve aussi en abondance des phases appelées GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides) constituées silicates amorphes contenant des billes nanométriques de métal et de soufre. Leur origine (interstellaire ou disque proto-planétaire) est encore aujourd'hui débattue (e. g. Bradley, 1994; Davoisne *et al.*, 2006; Keller & Messenger, 2011).

#### Retour d'échantillons (Mission Stardust et Mission Hayabusa)

Récemment, deux missions ont rapporté des échantillons extraterrestres sur Terre. Il s'agit de la mission Stardust et de la mission Hayabusa.

L'un des objectifs de la mission Stardust de la NASA a été de collecter, directement dans le milieu interplanétaire, des échantillons cométaires ainsi que des grains de poussières interstellaires. La cible était la comète 81P/Wild2 d'une taille d'environ  $5.5 \times 4.0 \times 3.3$  km. Depuis 1974, la comète 81P/Wild 2 a vu sa trajectoire modifiée lors d'un passage particulièrement proche de Jupiter, elle fait maintenant partie de la famille JFC (Jupiter-family comets). Son orbite était initialement située entre Jupiter et Neptune mais la comète passe maintenant aux abords du soleil (périhélie : 1.49 UA) avec une période courte de 6,39 ans. Du fait de la récente modification de sa trajectoire, elle n'est passée que 5 fois près du soleil. La sonde lancée en février 1999 de Cap Kennedy a survolé la comète en janvier 2004. Les grains ont été collectés dans la queue de la comète par des collecteurs en aérogel (matériau de très faible densité avec 99.8% de vide). Malheureusement, les grains très fins n'ont pas survécu à la collecte et le matériel collecté a subi de fortes interactions avec l'aérogel (e.g., Leroux, 2012). Toutefois, les échantillons collectés ont montré une très grande hétérogénéité et témoignent d'un brassage à grande échelle de la matière dans le disque proto-planétaire. Les poussières cométaires sont constituées d'un assemblage de grains assez gros (5-10  $\mu\text{m}$ ) dans une matrice à grains fins proche des matrices de chondrites primitives. Les grains semblent n'avoir subi que peu d'altération aqueuse. Très peu de grains ont été identifiés comme d'origine présolaires (e. g. Brownlee *et al.*, 2006; McKeegan *et al.*, 2006; Zolensky *et al.*, 2006).

L'astéroïde Itokawa est de forme ellipsoïdale avec une taille d'environ  $535 \times 294 \times 209$  m. C'est un astéroïde géocroiseur de type S ("Stony"). La mission Hayabusa de la JAXA a eu pour objectif principal de récupérer des échantillons directement sur l'astéroïde Itokawa. Lancée en 2003, la sonde atteint l'astéroïde en 2005. Malgré les différents problèmes techniques rencontrés, la mission a quand même pu ramener sur Terre quelques 1500 grains d'une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . C'est la première mission de retour d'échantillons à s'être posée sur la surface d'un astéroïde. Les résultats de cette étude ont montré un lien de parenté entre Itokawa et les chondrites ordinaires de type LL (Nakamura *et al.*, 2011; Tsuchiyama, 2014).

### 1.3 Histoire thermique du disque protoplanétaire

Dans le système solaire naissant, l'augmentation de la température par rapport au milieu interstellaire active certains mécanismes de transformations de la matière. Ce disque n'est pas homogène en température et en pression. Par ailleurs, il est turbulent, avec des échanges de matières entre différentes régions du disque (froides ou chaudes). La matière peut donc subir de multiples transformations. La nature de ces transformations dépend des conditions physico-chimiques locales dans le disque.

Trois grandes étapes de transformation de la matière peuvent se produire dans le disque proto-planétaire. Il y a tout d'abord une éventuelle transformation de la matière primitive (les poussières interstellaires) au sein du disque avant une accréation sur un corps parent. La matière peut aussi se transformer à haute température, comme par exemple pour la formation des CAIs et des chondres. Enfin des transformations de plus faible intensité et de plus longue durée se produisent après l'accréation sur le corps parent .

### 1.3.1 Transformations de la poussière interstellaire

La matière interstellaire est principalement constituée de gaz et de poussières. Cette poussière est elle-même constituée de trois types de phases condensées comprenant de la matière carbonée, des silicates et des glaces. La poussière se forme aux abords des étoiles massives en fin de vie (géantes rouges par exemple) et est éjectée alors dans le milieu interstellaire. Cette matière interstellaire est diluée dans l'espace interstellaire froid et peu dense et subit principalement des interactions de type gaz-grains.

Par des études en spectroscopie infrarouge du milieu interstellaire, il a été montré que les silicates sont très majoritairement amorphes (Kemper *et al.*, 2002, 2004). Cela contraste fortement avec les observations de la poussière des environnements stellaires. En effet, entre 1995 et 1998, les spectres infrarouges acquis par le satellite ISO (Infrared Space Observatory) de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) ont montré la présence de silicates cristallins dans les comètes, aux abords de jeunes étoiles et dans les nébuleuses planétaires d'étoiles plus évoluées (Waters *et al.*, 1996; Crovisier *et al.*, 1997; Waelkens *et al.*, 1998; Jäger *et al.*, 1998). Cette découverte, appelée "la révolution cristalline", suggère que la poussière du milieu interstellaire et notamment les silicates majoritairement amorphes, a subi des transformations dans certains environnements astrophysiques, en particulier dans les disques protoplanétaires, avant son accrétion dans des objets plus massifs.

Dans le disque protoplanétaire, on retrouve trace de cette matière primitive amorphe, notamment dans les GEMS présents dans les CP-IDPs et dans les matrices de chondrites très primitives qui sont principalement constituées de silicates amorphes. Ces transformations à l'état solide des poussières, qui ont probablement eu lieu dans des régions éloignées de l'étoile, sont l'objet de nombreuses études.

### 1.3.2 Formation des CAIs et des chondres

Les CAIs et les chondres contenus dans les chondrites sont parmi les premiers à être formés dans la nébuleuse et reflètent des événements thermiques brefs (quelques minutes à quelques heures) et intenses ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) ayant eu lieu avant l'accrétion sur le corps parent. Les CAIs constituées de phases très réfractaires sont vraisemblablement issues de la condensation d'un gaz à haute température. Les chondres témoignent quant à eux d'un processus de fusion suivi d'une cristallisation rapide à partir d'un liquide.

Les chondres des chondrites carbonées et des chondrites ordinaires non-équilibrées ont été estimés plus jeunes que les inclusions réfractaires de quelques millions d'années (figure 1.8 Villeneuve *et al.*, 2009; Dauphas & Chaussidon, 2011). Une étude plus récente encore (Connelly *et al.*, 2012) a même estimé la formation de certains chondres (notamment dans la météorite d'Allende) comme contemporaine des inclusions réfractaires.

Malgré de très nombreuses études consacrées aux chondres, le mécanisme de formation des chondres est encore aujourd'hui très mal contraint (e.g., Zanda, 2004). Actuellement, les modèles de formations privilégiés impliquent soit un environnement de formation dans la nébuleuse (ondes de choc) soit un environnement de formation aux abords de planétésimaux (impact entre planétésimaux). Le taux de refroidissement des chondres peut permettre de contraindre le mécanisme à l'origine de leur origine de formation. Ce taux

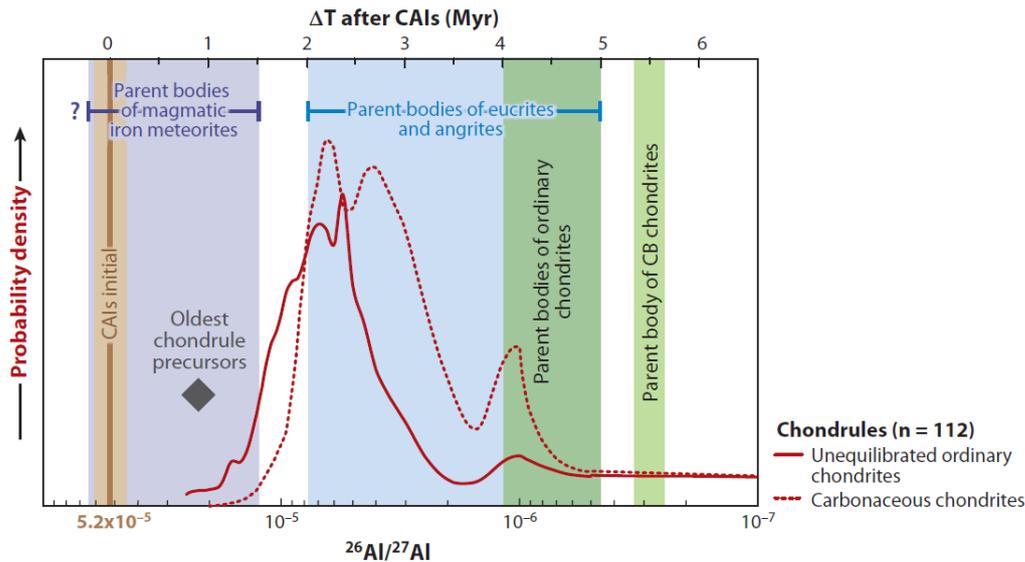


FIGURE 1.8 – Âge des chondres relativement aux inclusions réfractaires. Les corps parents des météorites de fer (corps différenciés) se sont formés avant les chondres (D'après Dauphas & Chaussidon, 2011). Les chondres sont 1 à 2 millions d'années plus jeunes que les CAIs.

rapide est compris entre 1 et 1000°C/h et été principalement estimé à partir des chondres de type II (riches en FeO). Les zonation chimiques présentes dans les silicates de ces chondres, qu'elles soient dues à de l'interdiffusion, à de la cristallisation ou à une variation de fugacité de l'oxygène, ont permis la contrainte de leurs vitesses de refroidissement. En revanche, les études sur les chondres de type I (riche en magnésium) sont plus rares car ces chondres ne présentent quasiment pas de zonation chimiques. Leurs vitesses de refroidissement, et donc leurs mécanismes de formation, sont moins connus. L'histoire thermique des chondres n'est donc que partiellement quantifiée.

### 1.3.3 Métamorphisme thermique sur les corps parents

Dans le disque d'accrétion, les objets (poussières, inclusions réfractaires, chondres...) vont s'accréter dans des corps plus gros, les corps parents, pour former des astéroïdes et des planétésimaux. Des modifications de la matière peuvent alors se produire sur ces corps parents comme du métamorphisme thermique dû à la décroissance radioactive des éléments à courtes périodes ( $Al^{26}$ - $Fe^{60}$ ) et/ou de l'altération aqueuse due à la présence de fluides. Ces réactions sont responsables de la transformation à l'état solide des constituants primitifs du corps parents. Les événements thermiques associés sont plus longs (un à plusieurs millions d'années) et plus froids ( $T < 1000^{\circ}C$ ) que ceux associés à la formation des CAIs et des chondres avant l'accrétion. Pour les corps parents des chondrites pour lesquelles la différenciation planétaire n'a pas eu lieu, la durée et la température des pics métamorphiques ont été estimées dans les chondrites ordinaires des types 4 à 6 (figure 1.9). Les durées vont de 1 Ma pour le type 4 et jusqu'à plusieurs dizaines de Ma pour

le type 6. La détermination de ces durées se fait à partir de la datation radiométrique absolue des âges des chondrites.

Toutefois, les durées métamorphiques pour les chondrites faiblement métamorphisées (type 3.1 - 3.9) sont encore aujourd'hui assez mal contraintes. Ceci est dû à la taille des phases minérales utilisées pour la datation qui ne permettent pas la séparation physique dans le cas des chondrites de type 3 (matrice à grains trop fins) mais aussi de la faible intensité des phénomènes métamorphiques. Les seules estimations sur les durées métamorphiques des chondrites type 3 s'appuient sur des modèles évaluant les histoires de refroidissement des corps parents des chondrites ordinaires, selon la profondeur dans le corps parent (les types 3 étant en surface du corps parent) et la taille du corps parent (Miyamoto *et al.*, 1981; Henke *et al.*, 2011). Dans ce cadre, dans les chondrites ordinaires de type 3, la durée estimée du pic métamorphique est proche d'un million d'années (voire inférieure) pour des températures n'excédant pas 600°C.

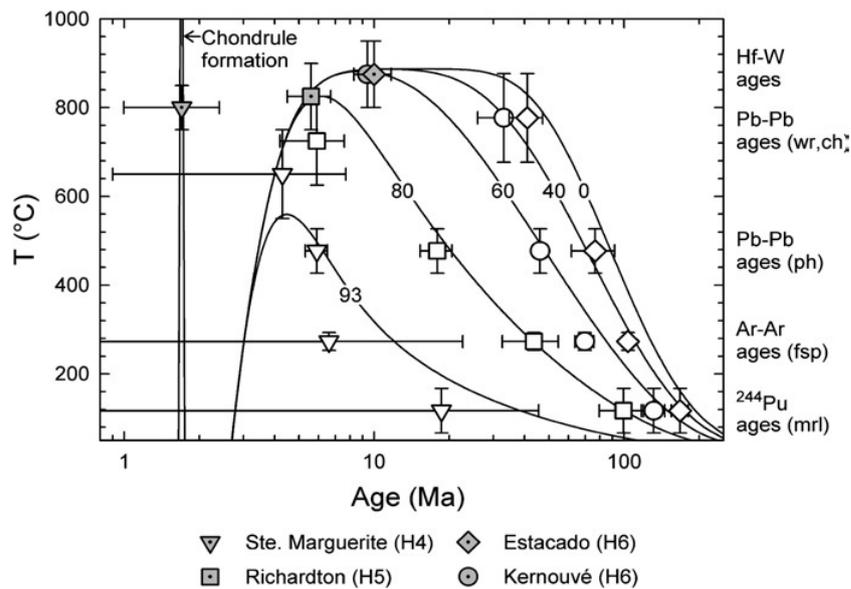


FIGURE 1.9 – Courbes de refroidissement pour les chondrites du groupe H. Les lignes représentent les profils en température calculés pour un corps parent de 100 km de rayon et à différentes profondeurs (les nombres sur les courbes indiquent la distance en km depuis le centre du corps parent). Les âges mesurés sont reportés pour les chondrites de types H4, H5 et H6. D'après Trieloff *et al.* (2003); Kleine *et al.* (2008) et référence incluses.

## 1.4 Problématiques et méthodologie

La matière solide du disque protoplanétaire a donc été soumise à différents mécanismes de transformation (évaporation-condensation, fusion-cristallisation, transformation solide-solide) sur des échelles de temps fortement variables. Ces différents mécanismes de transformation de la matière sont associés à des conditions physico-chimiques spécifiques révélant différentes histoires thermiques se produisant dans le Système Solaire naissant (événements chauds et souvent rapides avant l'accrétion ou plus longs et plus froids après l'accrétion ou loin de l'étoile). La figure 1.10 montre une représentation schématique de la nébuleuse proto-solaire et des transformations de la matière qui y sont associées. La zone proche du soleil ( $<1$  UA) est le siège de réactions courtes et intenses (évaporation-condensation, fusion cristallisation). Dans le disque d'accrétion les événements thermiques sont de plus faibles intensités et de plus longues durées provoquant des transformations de la matière à l'état solide.

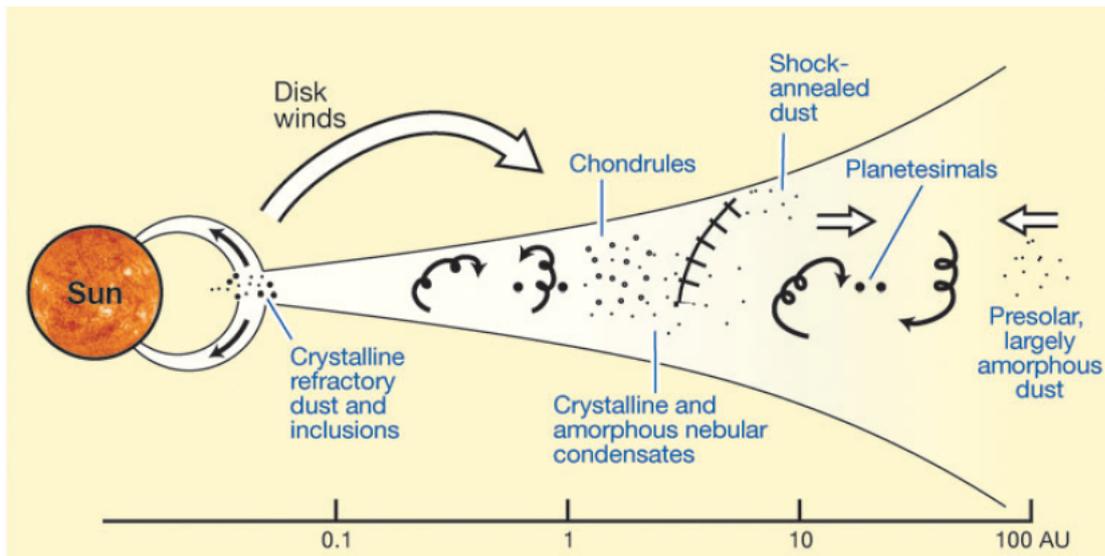


FIGURE 1.10 – Représentation schématique de la nébuleuse proto-solaire d'après Scott & Krot (2005). Les objets formés proches de l'étoile comme les inclusions réfractaires sont le fruit de réactions courtes et intenses. Plus loin du soleil ( $>2-3$  UA) dans le disque d'accrétion, les réactions thermiques sont plus longues et moins intenses.

Certaines météorites, et notamment une partie des chondrites, font partie des objets ayant subi le moins de transformations depuis leur formation dans la nébuleuse proto-solaire. Ce sont les objets les plus anciens de notre Système solaire avec un âge estimé entre 4.55 - 4.57 Ga (e.g. Wasserburg, 1987; Allègre *et al.*, 1995; Baker *et al.*, 2005). Leur composition moyenne est proche de celle du soleil (excepté pour les éléments légers H, He, Li ou très volatiles). Elles sont en conséquence considérées comme reflétant la chimie primitive de la nébuleuse proto-solaire. Elles sont constituées d'entités très variées (inclusions réfractaires, chondres, matrice), chacune formées sous des conditions spécifiques et supposées être les premières briques constitutives du Système Solaire. Les études sur

les météorites ont permis de comprendre une partie des événements thermiques de notre Système Solaire primitif comme les processus impliqués dans formation des CAIs notamment, ou encore les durées et les températures des épisodes métamorphiques de fortes amplitudes. Toutefois, une partie de ces événements thermiques sont encore aujourd'hui peu connus, en particulier les événements thermiques de faibles amplitudes (courts ou peu intenses) sur lesquels on n'a que peu d'informations quantitatives.

Pour étudier ces événements thermiques, nous avons exploité les transformations de la matière à l'état solide induites par les phénomènes de diffusion se produisant au sein de phases contenues dans les chondrites. L'efficacité de la diffusion dépend à la fois de la température et du temps. En effet, la diffusion est un phénomène thermiquement activé, plus la température sera élevée plus la diffusion, c'est-à-dire la mobilité atomique, sera favorisée. A contrario, quand la température devient trop basse la mobilité atomique devient nulle. La diffusion est également dépendante du temps. Le temps nécessaire à la mobilité atomique pour qu'elle ait lieu sera d'autant plus long/court que la température sera basse/haute.

Dès lors, étudier les modifications induites par la diffusion renseigne sur les couples temps-température qui étaient en jeu lors de ces transformations et permet d'en déterminer son histoire (temps) thermique (température). Les études présentées dans cette thèse portent sur des phénomènes de diffusion de courtes portées, impliquant donc des distances de diffusion courtes (échelle micrométrique à sub-micrométrique). Une partie importante de la matière extraterrestre est concernée par ces échelles de faible amplitude. C'est le cas des transformations modérées dans les chondrites faiblement métamorphisées ou celui d'évènement thermiques brefs comme celui de la formation des chondres. De nombreuses techniques d'analyse de la matière ne permettent pas l'accès à des échelles spatiales aussi fines. Du fait de sa très bonne résolution spatiale, l'outil adapté à l'étude de transformation de faibles amplitudes (sub-micrométrique à micrométrique) est le microscope électronique en transmission et sa microanalyse associée.

Pour étudier ces évènements thermiques de faible amplitude sur les corps parent, nous avons choisi tout d'abord de travailler sur des interfaces entre des gros grains de forsterite et la matrice fine (riche en FeO). Cette association a été mise en place au cours de l'accrétion du corps parent. En conséquence, les éventuelles interactions entre ces deux entités (forsterite et matrice fine) doit nous renseigner sur l'histoire thermique du corps parent. En particulier, nous avons focalisé nos travaux sur l'étude des zonations dans la forsterite au niveau de son interface avec la matrice riche en FeO. La solution solide complète entre les pôles magnésien et ferreux de l'olivine en fait un marqueur thermique adapté à ce type d'étude. La zonation, héritée d'un processus d'interdiffusion Fe-Mg, donne alors accès aux couples temps-température associés à sa formation. Deux objets ont été sélectionnés pour cette étude. Il s'agit de la météorite d'Allende (classée CV 3.2-3.6, donc faiblement métamorphisée) et la météorite d'Acfer 094, chondrite carbonée très primitive (type 3.0) non classée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux événements thermiques relatifs à la formation des chondres de type I, et notamment à leurs vitesses de refroidissement avant l'accrétion sur le corps parent. Contrairement aux chondres de type II, la vitesse de refroidissement des chondres de types I est encore aujourd'hui très mal contrainte. Ceci

est du au fait que le marqueur thermique utilisé dans les chondre de type II (olivine zonée) n'est pas utilisable dans les chondre de type I où les olivines ne sont pas zonées. Nous avons donc ici sélectionné un autre marqueur thermique qui est le pyroxène calcique. En effet, les pyroxènes calciques développent souvent une microstructure d'exsolution quand ils sont refroidis depuis des domaines de haute température. Cette transformation est thermiquement activée (interdiffusion Ca-Mg) et donne alors accès à la vitesse de refroidissement de l'objet. Pour réaliser cette étude, nous avons étudié des pyroxènes dans des chondres de type I de la météorite de Paris.

La dernière étude réalisée dans de ce travail est une étude à caractère méthodologique pour déterminer la mise en ordre des cations Fe-Mg sur les sites octaédriques de l'orthopyroxène à une échelle sub-micrométrique. Ce type d'études est courant avec la technique de diffraction des rayons X, mais la résolution spatiale est limitée et de l'ordre du millimètre. La diffraction électronique peut permettre d'accéder à cette mise en ordre à l'échelle sub-micrométrique, mais l'analyse des intensités diffractées est plus complexe. Une fois la méthode d'analyse aboutie, il sera possible de l'appliquer à des échantillons de pyroxènes provenant de matrices fines. En effet, on n'a aujourd'hui quasiment aucune information quantitative sur leurs origines et leurs histoire thermique. La mise en ordre Fe-Mg dans l'orthopyroxène dépend de son histoire thermique (interdiffusion Fe-Mg). Son étude devrait permettre de leur(s) origine(s).

# Chapitre 2

## Outils et approche expérimentale

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>2.1 Marqueurs thermiques utilisés : l'olivine et le pyroxène</b> . . .	<b>26</b>
2.1.1 Les olivines . . . . .	26
2.1.2 Les pyroxènes . . . . .	27
<b>2.2 Diffusion de la matière dans les phases cristallines</b> . . . . .	<b>28</b>
2.2.1 Mobilité atomique et coefficient de diffusion . . . . .	29
2.2.2 Coefficient d'interdiffusion . . . . .	30
2.2.3 Les lois de Fick et distance de diffusion . . . . .	33
<b>2.3 La microscopie électronique en transmission analytique (META)</b> <b>34</b>	
2.3.1 Interaction électrons-matière . . . . .	34
2.3.2 Apports et limitations du microscope électronique en transmission	34
2.3.2.1 L'apport des électrons accélérés . . . . .	34
2.3.2.2 Limitations du microscope électronique en transmission	35
2.3.3 Principe du microscope électronique en transmission . . . . .	36
2.3.4 La diffraction des électrons . . . . .	37
2.3.4.1 Espace réciproque/réseau réciproque . . . . .	37
2.3.4.2 Conditions de diffraction dans un cristal . . . . .	38
2.3.4.3 Indexation des clichés de diffraction . . . . .	40
2.3.5 Techniques utilisées . . . . .	41
2.3.5.1 La diffraction en faisceau parallèle (aire sélectionnée)	41
2.3.5.2 Imagerie conventionnelle . . . . .	42
2.3.5.3 L'imagerie en faisceau convergent : le mode STEM. . . . .	43
2.3.5.4 Analyse chimique par spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (EDS) . . . . .	44
2.3.6 La préparation d'échantillons . . . . .	48
2.3.6.1 Amincissement ionique . . . . .	48
2.3.6.2 Lames par faisceaux d'ions focalisés (FIB) . . . . .	49

---

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les outils et les techniques expérimentales employées dans cette étude. Dans un premier temps, nous présenterons les phases minérales (pyroxène et olivine) que nous avons étudiées. Nous positionnerons ensuite les mécanismes

de diffusion dans la matière cristalline. Puis enfin, nous exposerons la technique expérimentale utilisée pour étudier les cristaux à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique, à savoir la microscopie électronique en transmission et sa microanalyse associée.

## 2.1 Marqueurs thermiques utilisés : l'olivine et le pyroxène

Deux phases minérales sont utilisées dans notre étude comme marqueurs de l'histoire thermique. Ces phases sont l'olivine et le pyroxène et font partie de la famille des silicates. Les silicates constituent une des plus importantes familles de minéraux sur Terre et dans les objets extraterrestres. Les éléments qui constituent ces phases (O, Mg, Si, Fe et Ca pour les éléments majoritaires) sont les plus abondants. L'oxygène et le silicium forment des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (figure 2.1). Chaque arrangement possible de ces tétraèdres dans l'espace définit une structure silicatée en particulier. Les tétraèdres peuvent se lier par un ou plusieurs sommets. Certains ont tous leurs sommets en communs comme le quartz (famille des tectosilicates). Ils peuvent aussi former des chaînes de tétraèdres (inosilicates dont les pyroxènes) ou encore des feuillets (phyllosilicates). D'autres architectures de silicates sont constituées uniquement de tétraèdres isolés (néosilicates), comme c'est le cas pour les olivines. On retrouve encore aussi des arrangements de tétraèdres formant des anneaux isolés (cyclosilicates) ou formant des paires liées par deux sommets (sorosilicates).

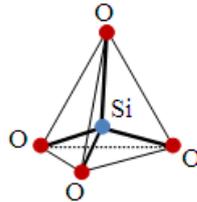


FIGURE 2.1 – Tétraèdre  $\text{SiO}_4$

### 2.1.1 Les olivines

La plupart des olivines naturelles, de formule générale  $\text{M1M2SiO}_4$ , ont une composition variant du pôle magnésien  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (forstérite) au pôle ferreux  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (fayalite). Les cations fer et magnésium sont positionnés sur les sites M1 et M2 octaédriques et le silicium sur les sites tétraédriques. Les sites M1 sont légèrement plus petits que les sites M2. La forstérite et la fayalite forment une solution solide complète (i.e. mélange de composés purs formant un solide homogène). Cela permet l'étude de l'interdiffusion Fe-Mg entre les deux pôles de l'olivine, quelque soit la température. L'étude de profils d'interdiffusion Fe-Mg dans l'olivine fera l'objet du chapitre 3.

Les olivines cristallisent dans le système orthorhombique de groupe d'espace  $Pbnm$ . Ses paramètres de maille sont  $a = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.98 \text{ \AA}$ . Les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  sont isolés et alignés dans une direction parallèle à l'axe cristallographique  $c$  (figure 2.2). Ils sont liés entre eux par les sites octaédriques.

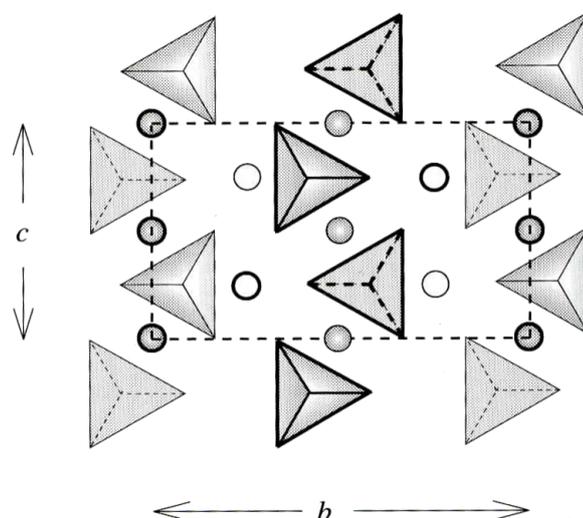


FIGURE 2.2 – Projection de la structure de l'olivine selon l'axe cristallographique  $a$ . La maille conventionnelle est en pointillé montrant les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  isolés pointant alternativement vers le haut et vers le bas de la maille. Les cercles sont les sites octaédriques positionnés au niveau  $a=0$  de la maille pour les traits épais et au niveau  $a=1/2$  pour les traits fins. Les sites octaédriques n'étant pas exactement équivalents dans l'olivine, les sites M1 sont représentés en cercle plein et les sites M2 en cercle vide (D'après Putnis, 1992).

Le groupe "olivine" désigne quant à lui les minéraux possédant le même type de structures que l'olivine (solution solide forstérite - fayalite) précédemment décrite. Ce groupe comprend les minéraux contenant du calcium mais aussi du manganèse ou encore du nickel sur les sites octaédriques.

### 2.1.2 Les pyroxènes

La formule générale des pyroxènes :  $(\text{M1}, \text{M2})_2\text{Z}_2\text{O}_6$  où M1 et M2 sont des sites octaédriques contenant en général des cations divalents (majoritairement Fe, Mg et Ca). Ces deux sites M1 et M2 sont non équivalents. Les sites M1 sont situés entre les sommets alors que les sites M2, plus grands, seront eux entre les bases de tétraèdres de deux chaînes différentes. La taille des cations va conditionner leur mise en ordre sur les sites octaédriques. Les cations  $\text{Fe}^{2+}$ , plus gros que les cations  $\text{Mg}^{2+}$ , vont préférentiellement se positionner sur les sites M2. Cette mise en ordre cationique dans les pyroxènes fera l'objet du chapitre 5.

Z est un site tétraédrique contenant principalement du silicium et dans certains cas de l'aluminium. Dans un pyroxène, les tétraèdres forment des chaînes périodiques le long de l'axe  $c$ , dont la période est composée de deux tétraèdres reliés par les sommets (figure 2.3). Idéalement, l'angle  $\Phi$  est égal à  $180^\circ$ , mais en réalité cet angle peut varier selon la structure et la température et pression. Selon l'arrangement des chaînes de  $\text{SiO}_4$  entre elles, le pyroxène peut cristalliser dans deux systèmes différents. Il s'agit d'abord du système monoclinique (clinopyroxène) de groupe d'espace  $C2/c$  ou  $P2_1/c$  avec des paramètres de maille de  $a = 9.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.90 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.25 \text{ \AA}$ , et un angle  $\beta$  entre les directions

$a$  et  $c$  proche de  $105^\circ$  pour le groupe d'espace  $C2/c$  est proche de  $108^\circ$  pour le groupe d'espace  $P2_1/c$ . L'autre système est l'orthorhombique de groupe d'espace  $Pbca$  ou  $Pbcn$  avec des paramètres de maille de  $a = 18.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.18 \text{ \AA}$  pour le groupe d'espace  $Pbca$  et  $a = 9.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.74 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.32 \text{ \AA}$  pour le groupe d'espace  $Pbcn$ .

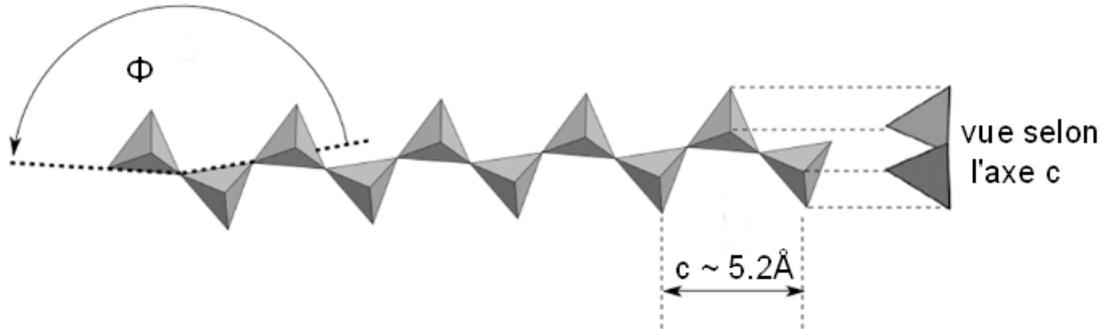


FIGURE 2.3 – Chaîne de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dans un pyroxène le long de l'axe  $c$  cristallographique. Le paramètre de maille  $c$  est défini par le motif de répétition (ici deux tétraèdres). L'angle  $\Phi$  est idéalement égal à  $180^\circ$ .

La stabilité des phases du pyroxène dépend essentiellement de sa composition et des conditions de température et pression. Les pyroxènes contenant du calcium ( $> 5 \text{ at\%}$ ) cristallisent dans le système monoclinique  $C2/c$  (augite, diopside, hedenbergite, pigeonite). Les pyroxènes avec une faible concentration en calcium ( $< 5 \text{ at\%}$ ) peuvent cristalliser dans le système monoclinique  $P2_1/c$  (pigeonite) ou selon certaines conditions de température cristallisent dans le système orthorhombique. L'orthopyroxène de formule  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  de groupe d'espace  $Pbca$  est stable à basse température (inférieure à  $500^\circ\text{C}$  environ). Le protopyroxène de formule  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  de groupe d'espace  $Pbcn$  est stable à haute température (au-delà de  $1000^\circ\text{C}$  environ).

La figure 2.4 représente le quadrilatère simplifié des pyroxènes montrant le domaine de stabilité des phases à température et pression ambiantes. Il n'y a pas de solution solide complète entre les pyroxènes calciques et non calciques, donnant lieu à un domaine d'immiscibilité. L'étude des transformations de phase dans les pyroxènes calciques et sub-calciques (entre les pôles  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) fera l'objet du chapitre 4.

## 2.2 Diffusion de la matière dans les phases cristallines

La diffusion à l'état solide correspond aux mécanismes élémentaires qui permettent la mobilité atomique et donc le transport ou la transformation de la matière. Le fonctionnement des mécanismes de diffusion nécessite la présence de défauts ponctuels et une activation thermique. Les flux de matière par diffusion sont décrits par les lois de Fick. Dans cette partie, nous allons présenter ces mécanismes ainsi que l'interdiffusion dans les olivines et pyroxènes.

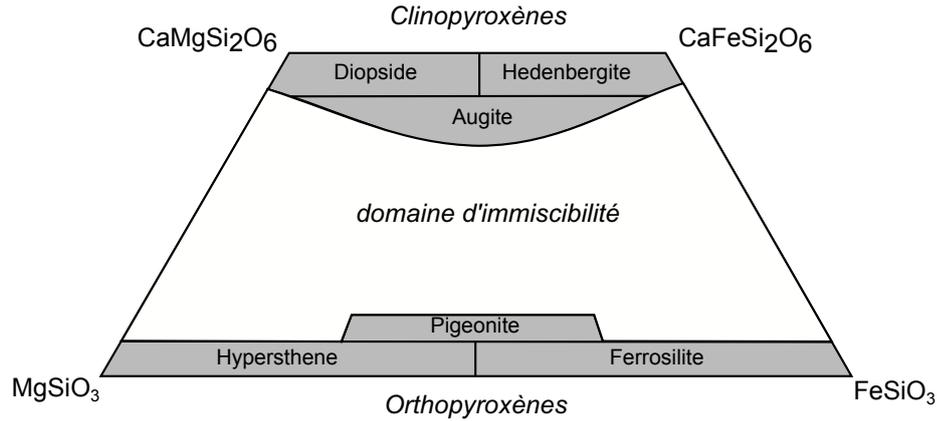


FIGURE 2.4 – Quadrilatère simplifié du pyroxène à température ambiante. Les zones grises représentent l’extension des solutions solides. Lorsque l’on augmente la température le domaine d’immiscibilité séparant les phases augite et pigeonite se réduit.

### 2.2.1 Mobilité atomique et coefficient de diffusion

Les structures cristallines ne sont pas parfaites et contiennent des défauts cristallins. On en trouve de plusieurs types, comme les défauts ponctuels de dimension 0, les défauts linéiques de dimension 1, les défauts plans de dimension 2 et les défauts volumiques de dimensions 3. Les défauts qui vont intervenir dans les mécanismes élémentaires de diffusion sont les défauts ponctuels. Dans les silicates, ce sont les lacunes qui ont la plus grande influence sur la mobilité atomique.

Le coefficient de diffusion d’un atome est par définition proportionnel à la probabilité de cet atome à se déplacer d’un site cristallographique à un autre. Pour qu’un atome se déplace d’un site à un autre, il doit franchir la barrière d’énergie de migration de la structure cristalline  $g_m$  et avoir une lacune sur son site voisin (figure 2.5). La probabilité d’avoir une lacune sur un site voisin dépend de la concentration des lacunes dans le cristal. Dans le cas "simple", cette concentration de défauts ponctuels est une caractéristique "intrinsèque" au cristal, c’est-à-dire qu’elle ne dépend que de la nature de cristal, de la température (et de la pression).

Dans ce contexte, le coefficient de diffusion est tel que :

$$D_{at} \propto \nu_D \exp\left(-\frac{g_m + g_{flac}}{kT}\right) \quad (2.1)$$

où  $\nu_D = 10^{-13} s^{-1}$  est la fréquence de vibration intrinsèque d’un atome (fréquence de Debye) et  $g_{flac}$  est l’enthalpie libre de formation d’une lacune. Avec  $g = h - Ts$  et en regroupant les termes qui ne dépendent pas de la température, on peut écrire :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{h_m + h_{flac}}{kT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

$h_m$  et  $h_{flac}$  sont les enthalpies de migration et de formation des lacunes respectivement. La somme de ces deux termes est appelée énergie d’activation de la diffusion  $E_a = h_m +$

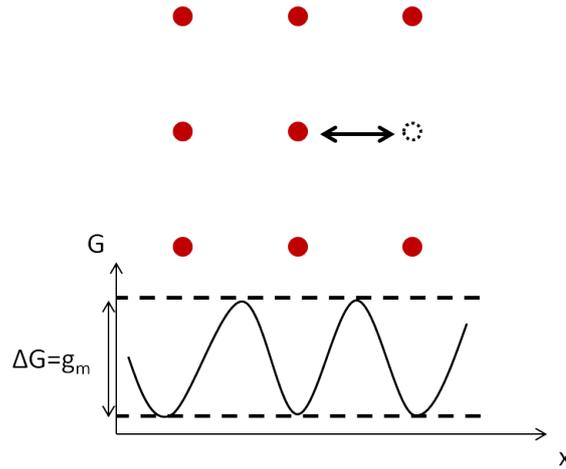


FIGURE 2.5 – Pour qu’un atome se déplace il lui faut franchir la barrière d’énergie  $\Delta G = g_m$  intrinsèque au réseau cristallin et qu’il ait une lacune sur le site voisin.

$h_{lac}$ . Le terme  $D_0$  est le facteur pré-exponentiel qui est caractéristique du cristal. Le coefficient de diffusion atomique suit une loi de type Arrhenius illustrant sa dépendance avec la température.

Toutefois, l’environnement extérieur du cristal peut influencer sur cette concentration de défauts. Dans le cas des silicates, la concentration des lacunes dépend de l’état de valence des éléments, ici le fer. Par exemple dans l’olivine, trois  $Fe^{2+}$  peuvent être remplacés par une lacune et deux  $Fe^{3+}$  sur les sites octaédriques. L’état de valence du fer est contrôlé par un paramètre extérieur au cristal qui est la fugacité de l’oxygène  $f(O_2)$  (e.g., Nakamura & Schmalzried, 1983; Chakraborty, 1997).

## 2.2.2 Coefficient d’interdiffusion

L’échange entre deux espèces chimiques par un mécanisme de diffusion au sein d’une même phase ou au travers de deux phases différentes est appelé ”interdiffusion”. Le coefficient d’interdiffusion qui décrit cet échange diffusif prend la forme suivante :

$$D_{i-j} = \frac{D_i^* D_j^*}{X_i D_i^* + X_j D_j^*} \left( 1 + \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta \ln X_i} \right) \quad (2.3)$$

où  $i$  et  $j$  sont les deux éléments chimiques en question,  $D_i^*$  et  $D_j^*$  sont les coefficients d’autodiffusion des espèces  $i$  et  $j$  respectivement,  $X_i$  et  $X_j$  la fraction molaire des espèce  $i$  et  $j$ ,  $\gamma_i$  est l’activité de l’espèce  $i$ . La cinétique de l’interdiffusion est gouvernée par l’espèce la plus lente.

Ce coefficient est aussi fonction de la concentration des espèces. Lors de grandes variations de composition, il faut tenir compte de l’évolution du coefficient d’interdiffusion le long du gradient de composition. Dans le cas des olivines, le coefficient de diffusion sera particulièrement sensible à la teneur en fer qui, comme souligné précédemment, a une grande influence sur la diffusion selon son état de valence.

## Coefficient d'interdiffusion dans les pyroxènes et olivines

Dans les olivines et les pyroxènes, la diffusion est beaucoup plus rapide pour les cations sur les sites octaédriques que pour le silicium ou l'oxygène sur les sites tétraédriques. Compte tenu de la faible amplitude des phénomènes de thermique étudiés dans ce travail, nous nous focaliserons sur les phénomènes d'interdiffusion "rapides" par le biais d'échanges cationiques (Fe-Mg, Ca-Mg) sur les sites octaédriques.

La forme générale du coefficient d'interdiffusion dans les silicates peut s'écrire comme (e.g., Zhang & Cherniak, 2010) :

$$D = D_0 \cdot f(O_2)^m \cdot f(X_{Fe}) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.4)$$

avec  $D_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation de l'interdiffusion et  $m$  le coefficient de dépendance avec la fugacité de l'oxygène  $f(O_2)$ . La fonction  $f(X_{Fe})$  exprime la dépendance avec la teneur en fer,  $X_{Fe}$ . Elle prend généralement la forme d'une fonction exponentielle ou puissance.

La tableau 2.1 reporte les différentes énergies d'activation de l'interdiffusion (Fe-Mg, Ca-Mg) dans l'olivine (ol), l'orthopyroxène (opx) et les pyroxènes calciques (diop). L'énergie d'activation est hiérarchisée comme suit :

$$E_{diop}^{Ca-Mg} > E_{diop}^{Fe-Mg} > E_{opx}^{Fe-Mg} > E_{ol}^{Fe-Mg}$$

Elle plus basse dans l'olivine que dans les pyroxènes. Ceci signifie que l'interdiffusion Fe-Mg y est plus rapide.

Les diagrammes d'Arrhenius figure 2.6 et figure 2.7 reportent les résultats des coefficients d'interdiffusion de différentes études dans l'olivine et les pyroxènes. Les coefficients sont déterminés expérimentalement pour des températures supérieures à 800°C.

$E_a$ (kJ/mol)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	espèces	référence
200-220	$6,17 \cdot 10^{-10}$ - $1,23 \cdot 10^{-9}$	Fe-Mg (ol)	Dohmen & Chakraborty (2007)
240	$2,88 \cdot 10^{-10}$	Fe-Mg (opx)	Ganguly & Tazzoli (1994)
297	$1,62 \cdot 10^{-6}$	Fe-Mg (diop)	Dimanov & Wiedenbeck (2006)
320	$2,77 \cdot 10^{-7}$	Fe-Mg (diop)	Müller <i>et al.</i> (2013)
361	$3,89 \cdot 10^{-7}$	Ca-Mg (diop)	Brady & McCallister (1983)

TABLE 2.1 – Énergie d'activation de l'interdiffusion dans l'olivine (ol) et les pyroxènes (opx, diop). Pour l'olivine, nous avons sélectionné le coefficient le plus récent balayant les plus larges gammes de températures (voir diagramme suivant figure 2.6).

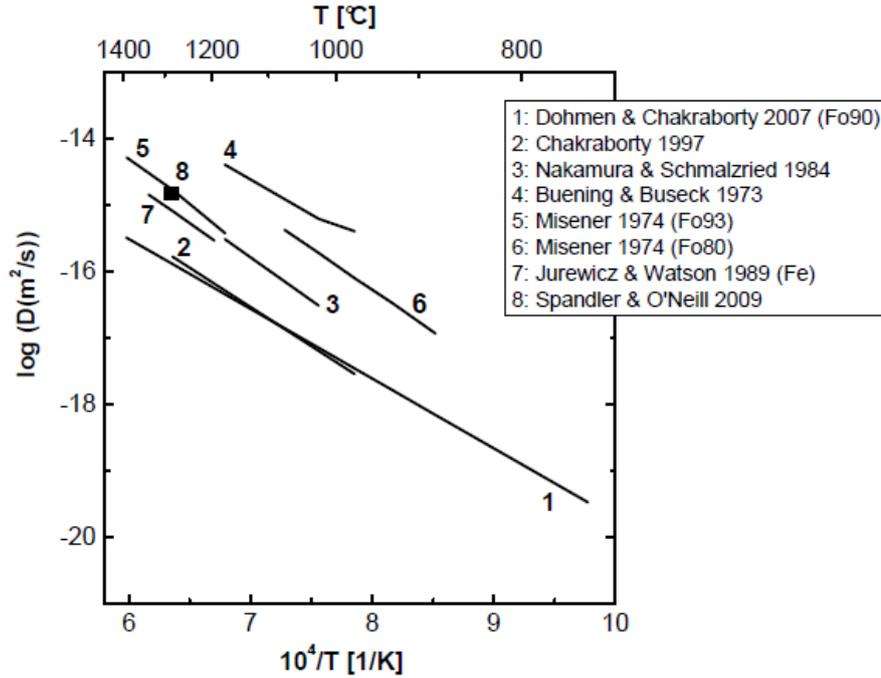


FIGURE 2.6 – Diagramme d'Arrhenius montrant les coefficients d'interdiffusion Fe-Mg de l'olivine pour différentes études. Les coefficients sont calculés pour des gammes de températures allant de 800°C à 1400°C (d'après Chakraborty, 2010, et références incluses).

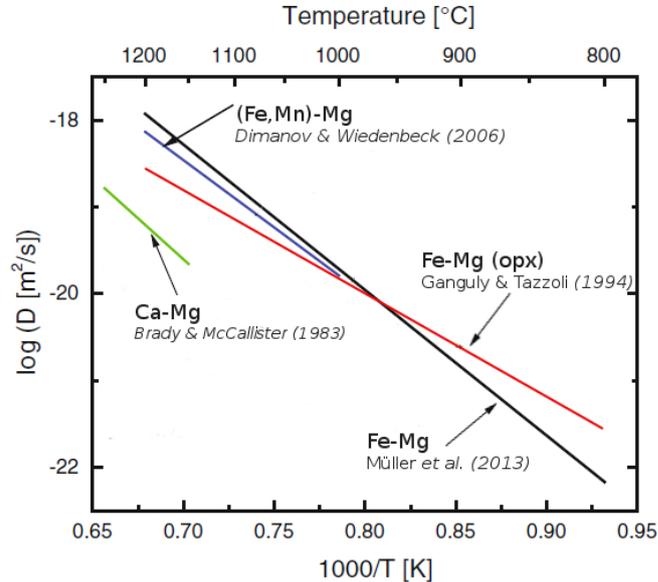


FIGURE 2.7 – Diagramme d'Arrhenius montrant les coefficients d'interdiffusion Fe-Mg dans l'orthopyroxène (rouge), dans le diopside (bleu et noir) et le coefficient d'interdiffusion Ca-Mg dans le diopside (vert). Les coefficients sont calculés pour des gammes de températures allant de 800°C à 1200°C.

### 2.2.3 Les lois de Fick et distance de diffusion

#### Loi de Fick

Les lois de Fick sont des lois phénoménologiques qui décrivent le transport de matière par diffusion. Elles ont été mises en place par analogie avec les lois de conductivité thermique de Fourier par Adolf Fick. La première loi de Fick montre que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration :

$$\vec{J} = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (2.5)$$

où  $\vec{J}$  est le flux de diffusant,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C$  est la concentration de l'élément diffusant,  $x$  la distance et  $\delta C/\delta x$  est le gradient de concentration de l'élément.

Pour étudier l'évolution avec le temps de la concentration d'un élément le long d'un gradient de concentration, il faut résoudre la seconde loi de Fick. Elle s'obtient en dérivant la première loi de Fick (équation 2.5) par rapport au temps, donnant alors la seconde loi de Fick (à une dimension) :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = -\frac{\delta}{\delta x} \left( D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (2.6)$$

Dans le cas d'un coefficient de diffusion ne dépendant pas de  $x$  (coefficient de diffusion constant le long du profil de diffusion), les solutions analytiques de cette équation sont des fonctions erreurs (erf) dont la forme exacte est ajustée selon la géométrie et les conditions limites (source infinie, sorption, désorption, etc) du problème de diffusion étudié.

Dans le cas d'un coefficient de diffusion dépendant de  $x$ , c'est-à-dire variant le long du profil de diffusion, il n'existe pas de solution analytique. L'équation de diffusion devra alors être résolue numériquement.

#### Distance de diffusion

La "distance de diffusion" est la distance jusque laquelle le processus de diffusion va avoir une influence sur le système étudié. C'est la distance caractéristique parcourue par les atomes au bout d'un certain temps  $t$ . Cette distance de diffusion suit la relation suivante :

$$x \approx 2\sqrt{Dt},$$

elle est fonction du temps  $t$  laissé au système pour diffuser et du coefficient de diffusion  $D$ , lui-même dépendant de la température. C'est un paramètre important au cœur des études de diffusion. Mesurer sa valeur permet de remonter aux couples temps-température associés au processus de diffusion étudié et dans notre cas à l'histoire thermique des minéraux.

Tout au long de ce travail, nous allons étudier des phénomènes de diffusion mettant en jeu des distance de diffusion à différentes échelles (sub-nanométrique, dizaine de nanomètres, quelques microns) révélant différents événements thermiques.

## 2.3 La microscopie électronique en transmission analytique (META)

Les phases contenues dans les météorites ont une taille allant de plusieurs centaines de micromètres (minéraux des chondres ou dans les CAIs) à quelques nanomètres (minéraux de la matrice fine). Souvent, les phénomènes de diffusion au sein de ces phases se produisent à des échelles sub-micrométriques. Il est donc nécessaire d'employer une technique d'analyse adaptée à l'échelle des phénomènes mis en jeu, à savoir la microscopie électronique en transmission analytique (META). Les autres techniques d'analyses telles que la microscopie à balayages (MEB) ou encore les différentes techniques de spectroscopie ou de sonde ionique ne permettent pas de résolutions spatiales inférieures à la centaine de nanomètre.

Dans cette partie dédiée aux instruments et techniques d'observations utilisés pour notre étude, nous présenterons tout d'abord les principes généraux de la microscopie électronique en transmission. Puis, nous exposerons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons. Les principaux outils utilisés au cours de ce travail sont la diffraction électronique (aire sélectionnée, précession), l'imagerie conventionnelle et l'analyse chimique par spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X.

### 2.3.1 Interaction électrons-matière

L'interaction des électrons avec la matière génère de nombreux signaux, incluant d'une part des signaux réémis du côté de la face d'entrée des électrons comme les rayons X, d'autre part des faisceaux transmis où les électrons peuvent être diffusés soit élastiquement (sans perte d'énergie), soit inélastiquement (avec perte d'énergie) (figure 2.8). La collecte de ces signaux dépend de la position du détecteur, s'il est au-dessus ou en-dessous de l'échantillon. En microscopie électronique à balayage (MEB), le faisceau d'électrons parcourt la surface d'un échantillon "massif" sans le traverser. Les principaux signaux utilisés pour l'acquisition d'une image MEB sont les électrons rétrodiffusés et secondaire (diffusion inélastique). En microscopie électronique en transmission (MET) le faisceau d'électrons traverse un échantillon mince (typiquement 100 nm d'épaisseur). Les principaux signaux utilisés sont le faisceau transmis (diffusion élastique) pour l'imagerie, les faisceaux diffractés (diffusion élastique avec déviation du faisceau incident) ainsi que les rayons X pour la microanalyse.

### 2.3.2 Apports et limitations du microscope électronique en transmission

#### 2.3.2.1 L'apport des électrons accélérés

Selon la loi d'Abbe, la résolution d'un système optique formule que la plus petite distance,  $\delta$ , discernable entre deux points est fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident, de l'indice de réfraction  $n$  et du demi angle de collection  $\alpha$  de la lentille :

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n\sin\alpha}$$

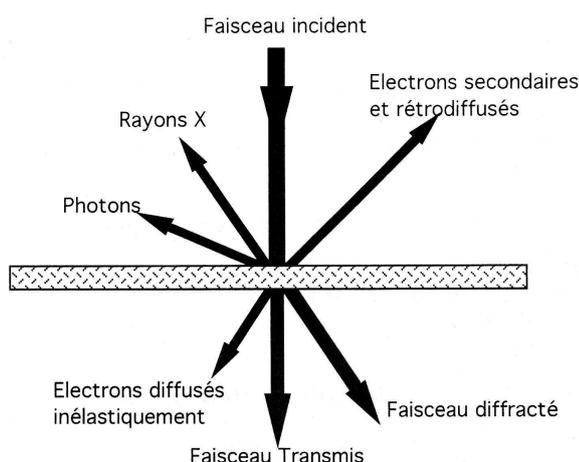


FIGURE 2.8 – Interactions électron-matière

Pour gagner en résolution il faut donc soit ouvrir l'angle de collection du faisceau ou diminuer la longueur d'onde du faisceau incident. C'est la seconde option qui a été à l'origine de la microscopie électronique en transmission. L'ouverture de l'angle de collection du faisceau est limitée par les aberrations sphériques (voir partie suivante 2.3.3). Il est à noter que les microscopes électroniques les plus récents s'attachent maintenant surtout à corriger les aberrations qu'à diminuer la longueur d'onde du faisceau incident.

Pour un système utilisant les photons visibles, la longueur d'onde sera comprise entre 400 et 700 nm. En revanche dans un MET, les électrons sont accélérés sous plusieurs centaines de kV. D'après la mécanique ondulatoire de Louis de Broglie et la dualité ondes-particules des électrons, la longueur d'onde d'électrons accélérés s'exprime comme suit :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU + e^2U^2/c^2}}$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $e$  la charge,  $m_0$  la masse au repos de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière et  $U$  la tension d'accélération en électron volts (eV). On obtient des valeurs de longueur d'onde de l'ordre de  $10^{-3}$  nm pour un microscope en transmission utilisant une tension d'accélération entre 200 kV et 300 kV.

### 2.3.2.2 Limitations du microscope électronique en transmission

Ce gain en résolution explique le recours aux électrons pour faire de la microscopie sur des phases sub-micrométriques. Cependant, malgré cette augmentation de la résolution spatiale, il reste toujours des limitations inhérentes à la technique. En microscopie électronique en transmission, le gain en résolution s'accompagne d'une perte drastique en échantillonnage. Le volume total analysé, toute études confondues, en microscopie électronique en transmission a été estimée dans les années 70-80 à  $0.3 \text{ mm}^3$ . Aujourd'hui, ce chiffre se rapproche maintenant de  $10^3 \text{ mm}^3$  (Williams & Carter, 1996) ce qui représente toujours une très faible quantité de matière. Une autre limitation est le fait que

nous analysons des images projetées 2D d'objets initialement en 3D, pouvant entraîner alors des erreurs d'interprétations. La microscopie électronique souffre aussi du fait que le faisceau d'électrons peut endommager par irradiation le matériau analysé, en particulier les matériaux fragiles comme les polymères ou certaines phases minérales. Des techniques adaptées doivent être alors utilisées comme une diminution de la tension d'accélération initiale ou un travail à très faible illumination ("low dose"). Enfin, la préparation d'échantillons adaptés au MET peut s'avérer difficile.

### 2.3.3 Principe du microscope électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission est une colonne sous vide dans laquelle un faisceau d'électrons accélérés de plusieurs centaines de keV (200 kV et 300 kV pour les microscopes de Lille) passe au travers d'un échantillon mince. Le MET est composé de trois parties principales (figure 2.9) :

- La partie "illumination" est constituée du canon à électrons et des lentilles électromagnétiques (lentilles "condenseurs").

Le canon à électrons est ici constitué d'une pointe de  $\text{LaB}_6$  entouré d'un Wehnlet et d'une anode, ce système permettant d'accélérer et de focaliser le faisceau d'électrons émis par la pointe. Les lentilles condenseurs (au nombre de trois C1, C2, C3) permettent de contrôler les conditions d'illumination de l'échantillon incluant la taille de la source initiale, la "forme" du faisceau (parallèle, convergent ou divergent) et l'angle de convergence du faisceau.

- La partie "formation" dans laquelle l'image et le diagramme de diffraction sont obtenus grâce à la lentille objectif, qui est la lentille principale du microscope.

La lentille objectif est une lentille électromagnétique qui est l'équivalent d'une lentille mince convergente. Elle est constituée de bobines électromagnétiques déviant la trajectoire des électrons via le champ magnétique induit par le courant électrique qui les traverse. L'image se forme dans le plan image et le diagramme de diffraction dans le plan focal.

*Notes sur les aberrations sphériques (et limite de résolution réelle) :* tout comme dans le cas d'une lentille mince convergente classique, les faisceaux électroniques incidents provenant du point objet ne vont pas converger exactement au même point image. Ceci provoque un étalement du point image en un disque de rayon  $\rho_s$  proportionnel à l'ouverture du faisceau  $\alpha$ . Ce type d'aberration est inhérent à la lentille et un compromis doit être trouvé sur l'ouverture  $\alpha$  du faisceau. Ainsi, les aberrations sphériques introduisent une limitation supplémentaire sur le pouvoir de résolution du microscope électronique. En pratique, la résolution réelle d'un microscope  $r_{min}$  est telle que :

$$r_{min} \approx 0.91(C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (2.7)$$

où  $C_s$  est le coefficient d'aberration sphérique et  $\lambda$  la longueur d'onde.

- La partie "projection" est constituée des lentilles de projection qui vont agrandir et projeter l'image ou le cliché de diffraction sur l'écran ou la caméra CCD. L'écran est généralement constitué d'une couche de ZnS dopé permettant d'émettre dans la lumière visible verte, reposante pour les yeux.

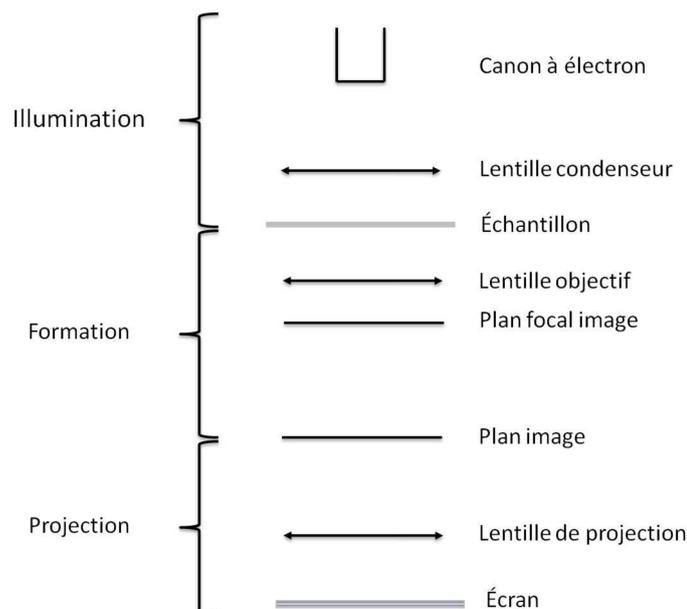


FIGURE 2.9 – Schéma simplifié d'un microscope électronique en transmission. Le chemin des électrons est représenté dans le cas d'un faisceau incident parallèle.

## 2.3.4 La diffraction des électrons

Nous allons présenter ici les principes de la diffraction des électrons ainsi que les informations accessibles par cette technique qui sera au cœur de nos études concernant l'analyse des pyroxènes. En effet, réseau et motif cristallin sont accessibles par le biais de la diffraction électronique. Le réseau cristallin est obtenu grâce à la géométrie du cliché de diffraction, tandis que le motif cristallin est lié aux intensités diffractées par le cristal. Nous définirons ici les conditions pour qu'il y ait diffraction dans un cristal et nous présenterons la méthode d'indexation d'un cliché de diffraction.

### 2.3.4.1 Espace réciproque/réseau réciproque

**Le cristal parfait :** il est la répétition triplement périodique et infinie d'un motif. Le motif cristallin peut être constitué d'un seul atome ou d'un groupement d'atomes. Le réseau cristallin est l'ensemble de points (appelés "nœuds") qui définissent la façon dont le motif se répète. Il est bâti sur trois vecteurs de translations fondamentales non co-planaires  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  portant les axes cristallographiques du cristal. La maille élémentaire définit le volume minimal du cristal qui est reproduit à l'infini. Dans un cristal, les nœuds sont arrangés suivant des plans réticulaires séparés d'une distance, appelée "distance interréticulaire",  $d_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller. La distance interréticulaire est la plus courte distance entre deux plans d'une même famille. Un plan de type  $(hkl)$  coupe les axes cristallographiques du cristal ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) en  $\frac{1}{h}$ ,  $\frac{1}{k}$ ,  $\frac{1}{l}$  respectivement.

Le réseau réciproque est construit comme la transformée de Fourier du réseau direct. Ainsi ses dimensions sont l'inverse des dimensions du réseau direct mais la symétrie du

réseau est conservée. Les vecteurs de base de réseau réciproque sont tels que :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V_0}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V_0}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V_0} \quad (2.8)$$

où  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  sont les vecteurs de base du réseau direct et  $V_0 = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$  est le volume élémentaire de la maille.

À chaque famille de plans réticulaires du réseau direct correspond un vecteur  $\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  du réseau réciproque, perpendiculaire aux plans et dont la norme est  $1/d_{hkl}$ , l'inverse de la distance interreticulaire.

### 2.3.4.2 Conditions de diffraction dans un cristal

**La loi de Bragg :** Pour qu'il y ait diffraction d'un rayonnement incident sur une famille de plans réticulaires, la loi de Bragg doit être vérifiée. Elle est telle que :  $2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $\theta_B$  l'angle d'incidence sur le plan et  $n$  est un entier qui l'ordre de la diffraction (figure 2.10). En pratique, nous utiliserons le premier ordre de la diffraction ( $n = 1$ ) et des indices  $(hkl)$  non premiers entre eux pour décrire les plans réticulaires.

Une autre formulation de la loi de Bragg est de dire qu'il n'y a diffraction dans la direction  $\vec{k}$  que si le vecteur de diffusion  $\vec{k} - \vec{k}_0$  ( $\vec{k}_0$  étant la direction du faisceau incident) correspond à un vecteur du réseau réciproque  $\vec{g}_{hkl}$ .

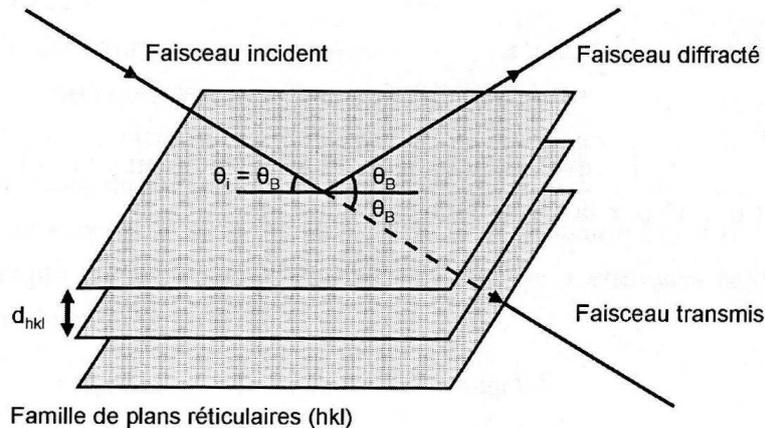


FIGURE 2.10 – Loi de Bragg sur une famille de plans réticulaires.

**La sphère d'Ewald :** La sphère d'Ewald, figure 2.11, est une représentation qui réunit toutes les conditions citées précédemment. Le cristal est au centre de la sphère en  $O$ , sphère dont le rayon est  $1/\lambda$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident. L'origine du réseau réciproque est en  $O^*$ , intersection entre le faisceau transmis  $\vec{k}_0$  et la sphère d'Ewald.

Si un autre nœud du réseau réciproque du cristal coupe la sphère d'Ewald, alors il y a diffraction dans cette direction, on aura alors  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl}$ .

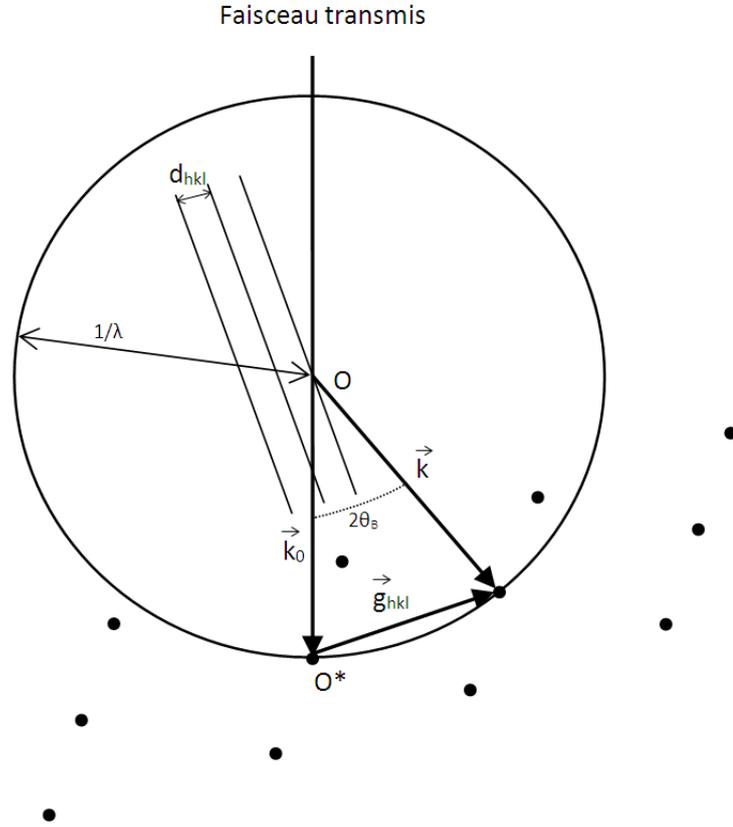


FIGURE 2.11 – La sphère d'Ewald est une représentation qui réunit toutes les conditions pour qu'il y ait diffraction sur une famille de plan réticulaire  $d_{hkl}$  dans un cristal.

**Relâchement des conditions des Bragg :** Les cristaux que nous étudions ont des dimensions finies. En microscopie électronique en transmission, le cristal observé est très fin selon la dimension parallèle au faisceau incident. Sachant que la transformée de Fourier inverse les dimensions, les nœuds du réseau réciproque vont donc s'allonger selon la direction parallèle au faisceau incident. Les nœuds prennent alors la forme de bâtonnets. Pour une orientation donnée, plusieurs bâtonnets vont intercepter la sphère d'Ewald, donc plusieurs diffractions vont avoir lieu en même temps pour des angles voisins de Bragg (figure 2.12). Le vecteur  $\vec{s}$  mesure cet écart à Bragg. Il joint le nœud hkl à la sphère d'Ewald. Il est considéré positif quand il est dans le même sens que le faisceau incident et négatif sinon. Le vecteur de diffusion devient alors  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} + \vec{s}$

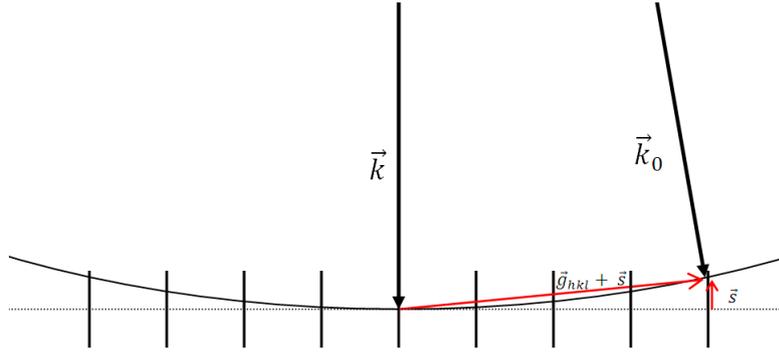


FIGURE 2.12 – Relâchement des conditions de Bragg. Tous les bâtonnets interceptant la sphère donne lieu à un faisceau diffracté. Le vecteur  $\vec{s}$ , écart aux conditions de Bragg, est représenté pour un faisceau diffracté.

### 2.3.4.3 Indexation des clichés de diffraction

Dans un diagramme de diffraction, la distance lue  $D_{hkl}$ , entre deux taches est liée à la distance interréticulaire de la manière suivante :

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda = C$$

où  $L$  est la longueur de caméra du microscope,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident et  $C$  est appelée constante de diffraction. On peut alors indexer le cliché en calculant la distance interréticulaire à partir de la distance lue sur le cliché et, connaissant les paramètres de mailles, en déduire la famille de plans  $(hkl)$  correspondante. Dans le cas d'un système orthorhombique, on peut déduire les indices  $(hkl)$  de Miller grâce à la relation suivante entre distance interréticulaire, paramètres de maille et indices de Miller :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Par exemple sur le cliché 2.13 pris sur un échantillon d'orthopyroxène, les vecteurs réciproques  $\vec{g}_1$  et  $\vec{g}_2$  correspondent aux indices  $hkl$  de Miller 200 et 020 et donc aux familles de plan (200) et (020). Les directions que l'on observe,  $\vec{g}_1$  et  $\vec{g}_2$ , sur le cliché sont donc  $a^*$  d'une part et  $b^*$  d'autre part, perpendiculaires au plan (100) et (010) respectivement. La direction, dans le réseau direct, le long de laquelle est observée le cliché de diffraction est obtenue en faisant le produit vectoriel de  $(100) \wedge (010)$  qui est égal ici à l'axe  $[001]$  du cristal. C'est une direction commune aux deux plans (100) et (010). On dit alors que le cliché est en axe de zone  $[001]$ .

Au cours de l'étude sur les orthopyroxènes, nous avons analysé de façon quantitative les intensités diffractées pour accéder au motif cristallin. Nous décrirons la méthode utilisée dans le chapitre 5.

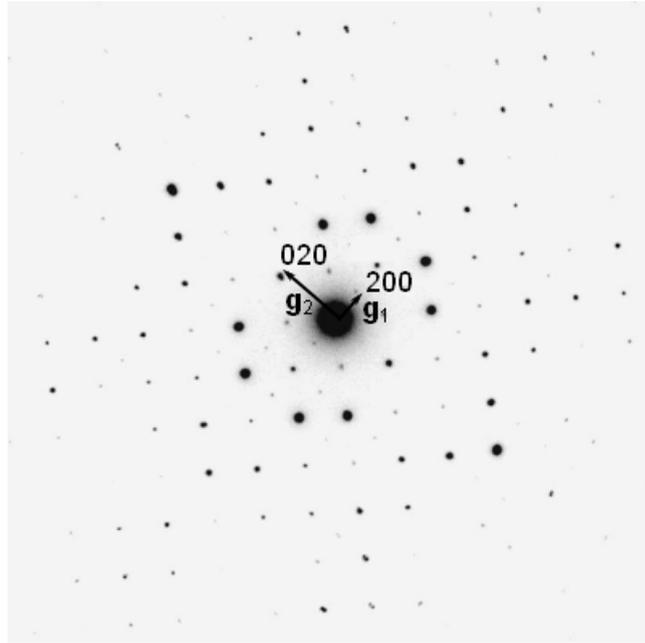


FIGURE 2.13 – Diagramme de diffraction en axe de zone  $[001]$  pris sur un échantillon d'orthopyroxène. Les directions  $\vec{g}_1$  et  $\vec{g}_2$  correspondent aux directions  $a^*$  et  $b^*$ .

### 2.3.5 Techniques utilisées

Cette partie détaille ici les principales techniques de microscopie électronique en transmission utilisées pour caractériser nos échantillons : la diffraction électronique, l'imagerie conventionnelle et l'analyse chimique par spectroscopie dispersion d'énergie des rayons X.

#### 2.3.5.1 La diffraction en faisceau parallèle (aire sélectionnée)

Une des techniques les plus courantes en diffraction électronique est la diffraction en aire sélectionnée où le faisceau incident est parallèle à l'axe optique. Dans ce mode on utilise un diaphragme dans le plan image, diaphragme permettant de ne sélectionner qu'une partie de l'objet. Le diaphragme le plus petit accessible avec les microscopes utilisés à Lille, permet de sélectionner des zones d'une taille d'environ 200 nm. Les faisceaux transmis et diffractés focalisent dans le plan focal de la lentille objectif. Le type de cliché de diffraction obtenu est un cliché de points (figure 2.14).

Quelques clichés ont été pris en microdiffraction. Dans ce cas là, le faisceau est faiblement convergent grâce à un petit diaphragme placé sous la lentille condenseur C2. Ceci permet d'obtenir une plus petite taille de la zone diffractante (quelques dizaines de nanomètres). Les clichés obtenus sont alors des clichés de petits disques à l'intérieur desquels l'intensité est quasiment homogène

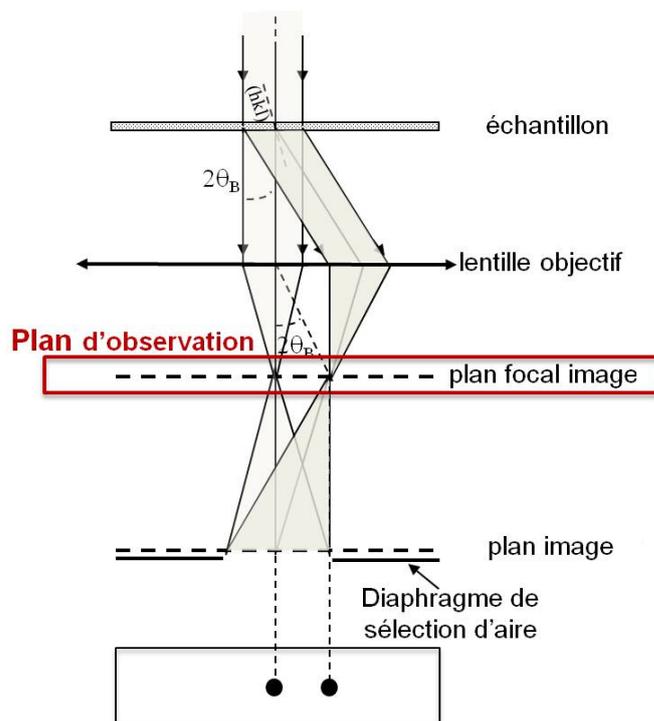


FIGURE 2.14 – Diffraction en aire sélectionnée

### 2.3.5.2 Imagerie conventionnelle

Dans le mode image, on utilise un diaphragme de contraste dans le plan focal image permettant de ne sélectionner qu'une partie des électrons traversant l'échantillon afin d'obtenir une image contrastée. Plusieurs techniques d'imageries sont possibles selon le positionnement de ce diaphragme.

#### Champ clair et champ sombre.

Pour imager en champ clair ou champ sombre, il est préférable de se positionner en mode "2 ondes", c'est-à-dire qu'une seule famille de plans réticulaires (hkl) devra être en position de Bragg. Dans un tel cas, seuls les plans réticulaires de cette famille (hkl) vont diffracter. Le contraste ainsi obtenu sur l'image se comprend alors comme suit :

- En champ clair : le diaphragme de contraste est positionné sur le faisceau transmis, les zones orientées selon les plans (hkl) en position de Bragg (zones diffractantes) vont alors apparaître sombres car les faisceaux diffractés ne sont pas utilisés pour la formation de l'image (figure 2.15a).
- En champ sombre : à l'inverse le diaphragme de contraste est positionné sur le faisceau diffracté, les zones orientées selon les plans (hkl) en position de Bragg vont alors apparaître claires car ce sont ici les faisceaux diffractés qui participent à la formation de l'image (figure 2.15b). Afin d'éviter des distorsions sur l'image, dues aux aberrations géométriques, on place le faisceau diffracté selon l'axe optique plutôt que de déplacer le diaphragme sur le faisceau diffracté (figure 2.15c).

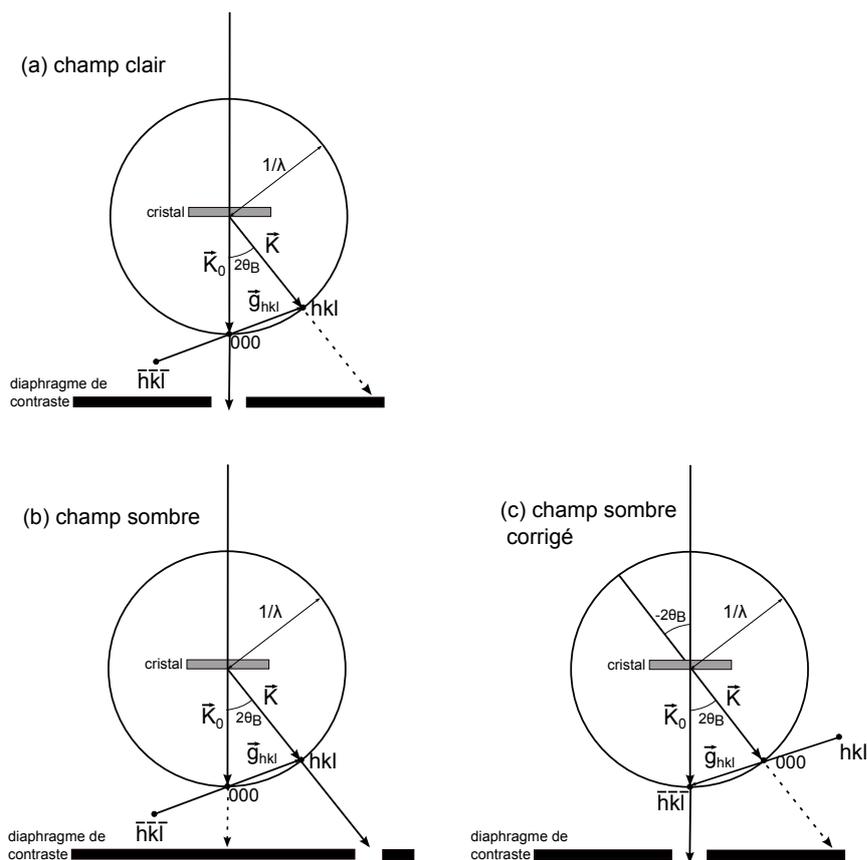


FIGURE 2.15 – (a) Champ clair : diaphragme de contraste sur le faisceau transmis. (b) Champ sombre : diaphragme de contraste sur le faisceau diffracté. (c) Champ sombre corrigé : diaphragme de contraste sur le faisceau diffracté. Faisceau diffracté selon l’axe optique.

### Faisceaux faibles.

Ce mode permet principalement d’imager les défauts cristallins. On est en mode ”2 ondes” et en champ sombre mais avec un écart important à la position de Bragg. Seuls les plans distordus près des défauts cristallins pourront se trouver en conditions exactes de Bragg et donner lieu à un contraste. Ils apparaissent alors en plus clair. Pour faire une image en faisceaux faibles on s’écarte des conditions de Bragg mais, du fait du relâchement des conditions de Bragg, il reste toujours une faible diffraction qui contribuera à la formation de l’image (figure 2.16).

#### 2.3.5.3 L’imagerie en faisceau convergent : le mode STEM.

En imagerie STEM (scanning transmission electron microscopy), le faisceau est convergent et balaie l’échantillon (bobines défectrices). Le balayage du faisceau est couplé avec le balayage d’un écran vidéo ou d’un écran CCD : chaque pixel ( $x',y'$ ) de l’écran correspondra alors à une position ( $x,y$ ) de l’échantillon (figure 2.17).

De la même manière que pour l’imagerie conventionnelle, on peut faire une image

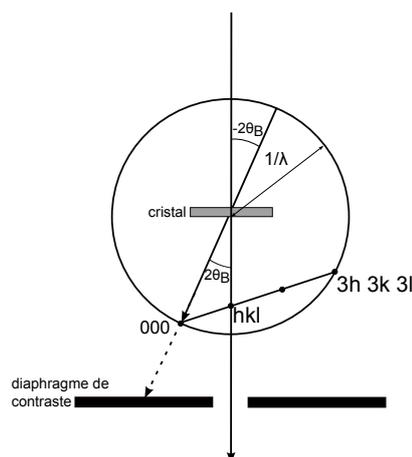


FIGURE 2.16 – Mode faisceaux faibles. Le faisceau (hkl) n’est pas exactement en condition de Bragg mais il contribue à la formation de l’image.

STEM en champ clair ou en champ sombre. Cette fois-ci, ce n’est plus la position du diaphragme qui permet de sélectionner les faisceaux mais le choix du détecteur. Le détecteur ”champ clair” est un détecteur axial qui récupère les électrons transmis et le détecteur ”champ sombre” est un détecteur annulaire récupérant les électrons diffractés et diffusés inélastiquement (figure 2.18). Les signaux sont collectés par les détecteurs dans le plan focal image, qui servent ensuite à moduler l’intensité sur un écran vidéo en chaque pixel, permettant alors de reconstruire l’image de l’échantillon.

#### 2.3.5.4 Analyse chimique par spectroscopie en dispersion d’énergie des rayons X (EDS)

L’analyse chimique par spectroscopie en dispersion d’énergie des rayons X est une technique qui permet l’analyse chimique d’un échantillon grâce à l’acquisition et l’analyse des rayons X émis par ce dernier lorsqu’il est excité par le faisceau incident. Nous avons utilisé cette technique en mode STEM. Dans ce cas, la taille de sonde minimale accessible avec les microscopes disponibles à Lille (pointe LaB<sub>6</sub>) sera de l’ordre de 5 nm. Plus la taille de sonde sera petite et plus le signal émis sera faible. La taille de sonde est donc un compromis entre résolution et signal. Il faudra l’adapter aux échantillons observés. Pour les silicates nous avons utilisé des tailles de sondes comprises entre 8 et 25 nm.

Pour des échantillons minces ( $\approx 100$  nm), le volume excité correspond approximativement à la taille du faisceau incident. Ce volume sera faible et d’environ  $10^{-5} \mu\text{m}^3$ . Cela permet une analyse locale de l’échantillon sur des volumes très faibles (contrairement aux volumes excités de l’ordre  $1 \mu\text{m}^3$  en MEB sur des échantillons massifs).

#### Émission, acquisition et quantification des photons X :

Lors de l’interaction entre le nuage électronique d’un atome de l’échantillon avec le faisceau électronique incident, il peut y avoir éjection d’un électron des couches internes de

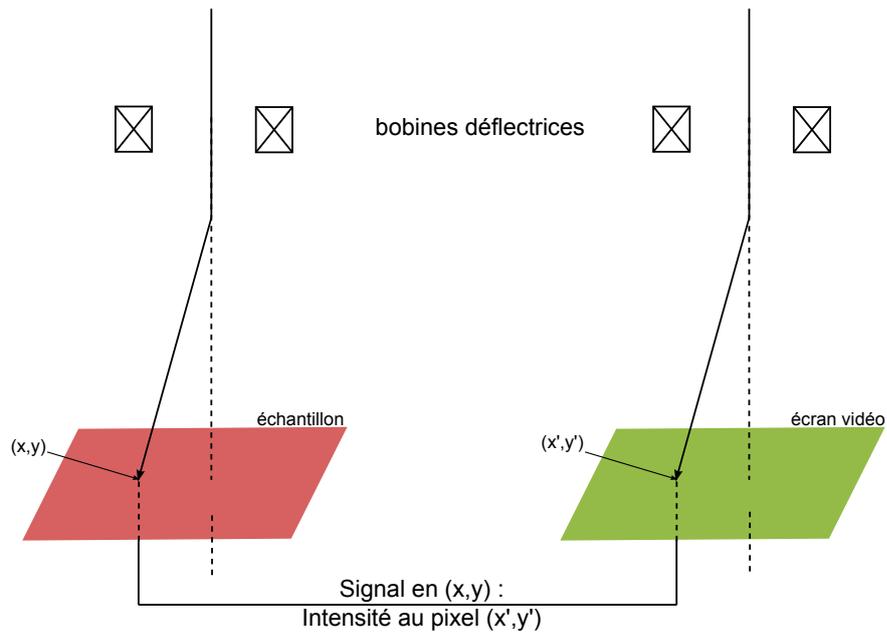


FIGURE 2.17 – Le balayage de l'échantillon est couplé avec le balayage sur l'écran vidéo (ou CCD) de telle sorte qu'en chaque point  $(x,y)$  est associé un pixel en  $(x',y')$  (D'après Williams & Carter, 1996)

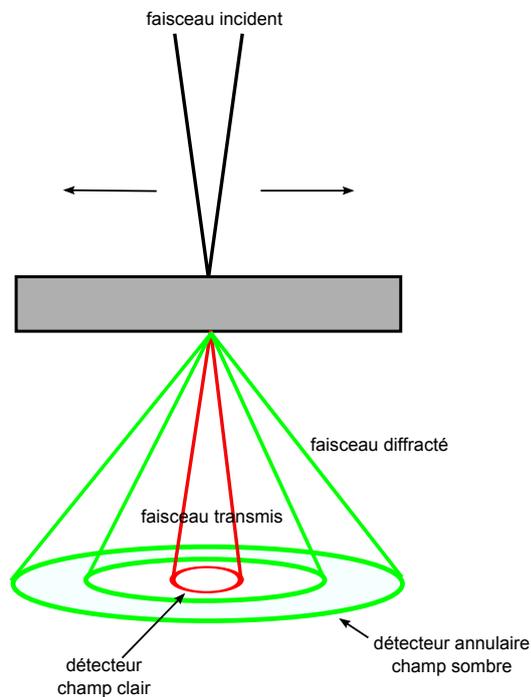


FIGURE 2.18 – Détecteurs "champ clair" et "champ sombre" en STEM.

l'atome vers l'extérieur. Pour combler ce vide nouvellement créé, un électron des couches électroniques supérieures va venir le remplacer. Cette désexcitation génère alors l'émission d'un photon X. L'énergie de ce photon sera égale à la différence d'énergie entre le niveau électronique de la couche de l'atome expulsé et celui de la couche supérieure de l'électron comblant le vide. Ces niveaux, et donc l'énergie des photons X émis, sont caractéristiques de l'atome excité.

Le détecteur de rayons X est situé au-dessus de l'échantillon (du côté de la face d'entrée des électrons). L'échantillon doit être incliné d'une quinzaine de degrés vers le détecteur pour qu'il puisse collecter correctement les rayons X. Le détecteur est constitué d'une diode semi-conductrice en silicium. Lorsqu'un photon pénètre dans le détecteur, il crée des paires d'électrons-trous dans la diode en silicium contenue dans le détecteur. Pour chaque paire créée, le photon perd une énergie égale à l'énergie nécessaire pour créer cette paire (environ 3.8 eV). Le nombre de paires,  $n$ , créé est donc proportionnel à l'énergie initiale du photon X incident et suit la relation :

$$E_x = n.E_c$$

où  $E_x$  est l'énergie du photon incident (qui dépend de la nature de l'atome excité) et  $E_c$  l'énergie pour former une paire électron-trou. Lors de l'application d'une différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur, un courant électrique est généré. L'intensité électrique de ce courant sera proportionnelle au nombre de paires électrons-trous présentes et donc à l'énergie du photon X incident. Ce signal électrique est ensuite amplifié puis classé dans un analyseur multicanal. L'analyseur comptabilise le nombre de photons en fonction de leur énergie. Un spectre d'intensité des photons selon leur énergie est alors obtenu qui dépend de la composition chimique de l'échantillon.

La quantification des spectres est réalisée avec le logiciel TEM Imaging and Analysis Offline v3.1 (microscope TECNAI G2-20) et Bruker-Esprit1 (Microscope Philips CM30). La première étape de quantification des spectres consiste à attribuer à chaque raie du spectre un élément chimique en comparant ces raies expérimentales avec des raies de référence provenant d'un échantillon standard. Après soustraction du fond continu (dû aux électrons incidents freinés par le champ coulombien des noyaux atomiques), le spectre expérimental est modélisé avec un spectre simulé se rapprochant le plus de celui obtenu expérimentalement. Les intensités des raies sont alors mesurées en comptant le nombre de photons X mesurés pour chaque raie d'un élément donné.

La quantification correspond à la conversion en concentration des intensités mesurées. Il s'agit d'une quantification relative. Les concentrations relatives  $C_A$  et  $C_B$  obtenues pour les éléments A et B et d'intensités  $I_A$  et  $I_B$  obéissent à la relation suivante (méthode des rapports de Cliff et Lorimer Cliff & Lorimer, 1975; Champness *et al.*, 1982) :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{A/B} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (2.9)$$

$k_{A/B}$  est le facteur de sensibilité du détecteur de l'élément A par rapport à l'élément B (appelés k-facteur). L'élément B est un élément de référence, ici on utilisera le silicium car

il est présent dans quasiment tous les échantillons étudiés. Les k-facteurs se mesurent avec des échantillons standards dont on connaît leur composition. Ces facteurs sont différents selon le microscope utilisé, dans notre étude les k-facteurs (déterminés expérimentalement, par la méthode de Van Cappellen, 1990) pour les éléments majeurs sont les suivants :

Microscope	O	Mg	Al	S	Ca	Fe
Tecnai G2-20	1.6	1.1	1.1	1.2	1.4	1.6
Philips CM30	1.85	1.1	1.1	-	1.4	1.6

La méthode de Cliff et Lorimer néglige toutefois les effets d'absorption. L'absorption est corrigée en introduisant un facteur  $k_{abs}$  correctif de l'absorption d'un élément. L'équation 2.9 devient alors :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{abs} \cdot k_{A/B} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (2.10)$$

Ce facteur  $k_{abs}$  varie d'un élément à un autre, les éléments de rayons X énergétiquement faibles étant plus facilement absorbés. Il est aussi fonction de la densité de l'échantillon, de son épaisseur et de sa composition. Ce facteur affecte l'intensité qui suit une loi de type "Beer-Lambert" avec

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t)$$

où  $\mu$  la coefficient d'absorption de masse (qui est en général connu),  $\rho$  la densité est  $t$  l'épaisseur. Ces deux derniers paramètres sont plus difficilement accessibles. Pour corriger l'absorption dans les silicates nous avons appliqué le principe d'électroneutralité de Van Cappellen & Doukhan (1994) qui corrige les concentrations des éléments en respectant la condition d'électroneutralité des échantillons (somme des charges des cations = somme des charges des anions).

Les valeurs de  $C_A$  et  $C_B$  sont des mesures relatives. On normalise alors à 100% la somme de tous les éléments présents (ici A et B) :

$$C_A + C_B = 100\% \quad (2.11)$$

En mesurant les intensités correspondant aux éléments et connaissant les facteurs de correction, on peut alors déterminer quantitativement les valeurs de  $C_A$  et  $C_B$ .

L'incertitude sur les concentrations mesurées en spectroscopie des rayons X suit une statistique gaussienne pour une raie donnée avec  $\sigma = \sqrt{N}$ , où  $\sigma$  est l'erreur standard et  $N$  le nombre de rayons X comptés et supérieurs au bruit de fond. Beaucoup de facteurs peuvent influencer sur la précision de l'analyse, comme par exemple des variations locales de l'épaisseur, un bruit de fond mal défini, des k-facteurs non calibrés. Typiquement, pour les éléments majeurs (pour les silicates Fe, Mg, Si, Ca) cette erreur est de l'ordre de 1-3%. Pour les éléments mineurs elle est plutôt de l'ordre de 20%. Il s'agit ici de pourcentages relatifs aux éléments considérés.

## Acquisition des spectres images, des profils de concentration et des cartographies chimiques

En EDS, plusieurs modalités d'acquisition sont possibles :

- Spectres : dans ce mode, on sélectionne une zone à analyser et l'on acquiert et calcule la composition chimique moyenne de cette zone.
- Profils de concentration : c'est l'acquisition successive de pointés d'analyse chimique le long d'une ligne (taille de sonde d'environ 10-15 nm pour chaque pointé). L'enjeu étant de laisser un temps d'acquisition assez long pour obtenir une bonne statistique mais pas trop long afin de limiter l'endommagement de l'échantillon (irradiation notamment) sous le faisceau. Cette technique permet, par exemple, d'acquérir des profils de composition au travers d'interfaces. Dans ce cas, il est alors nécessaire d'orienter correctement l'interface par rapport au faisceau incident afin de limiter les effets de convolution de phases sous le faisceau, mais la marge de manœuvre est limitée du fait de l'orientation de l'échantillon par rapport au détecteur (qui doit être d'environ 15-20°). Dans le cas de profils de composition dans des lames de type FIB, l'épaisseur est en général assez faible pour que les effets de convolution soient négligeables.
- Cartographie chimique : c'est le même principe que l'acquisition d'un profil de concentration sauf que la sonde va balayer toute une surface. Cela permet surtout de faire une imagerie chimique des éléments présents dans une zone. Obtenir une bonne statistique nécessite des temps d'acquisition longs (dizaine d'heures pour une cartographie de quelques  $\mu\text{m}^2$ ). Dans ce type de cas, il faut par ailleurs tenir compte de la dérive de l'échantillon sous le faisceau et la corriger si nécessaire grâce à un correcteur de dérive. De plus, il peut arriver que les lames FIB se recourbent sous le faisceau d'électrons, obligeant l'arrêt de la cartographie en cours.

### 2.3.6 La préparation d'échantillons

La préparation d'échantillons pour la MET nécessite l'utilisation de techniques particulières afin d'obtenir des épaisseurs d'échantillons assez fines, de l'ordre de la centaine de nm. Deux techniques ont été ici utilisées : la préparation par amincissement ionique et la préparation par faisceau d'ions focalisés.

#### 2.3.6.1 Amincissement ionique

L'amincissement ionique est une technique classique de préparation d'échantillon pour la microscopie électronique en transmission. L'échantillon est abord découpé à l'aide d'une scie diamantée. La tranche découpée a une épaisseur d'environ 0,5 mm. Elle est ensuite abrasée puis polie mécaniquement sur ces deux faces avec des papiers abrasifs de SiC de taille de grains décroissante pour terminer avec une poudre d'alumine 1  $\mu\text{m}$ . À ce stade, l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 20- 30  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est alors collé sur une grille de microscopie (ici une grille de cuivre). L'amincissement final est fait grâce à un amincisseur ionique GATAN Dual Ion Mill Model 600 qui bombarde l'échantillon à l'aide

de deux canons d'ion argon  $\text{Ar}^+$  accélérés (5 keV, courant total 1mA). Ils viennent éroder progressivement l'échantillon par pulvérisation ionique afin d'en réduire progressivement l'épaisseur. L'angle d'attaque de la surface est d'environ  $15^\circ$ , créant des trous avec des bordures minces, en formes de biseau, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. Un dépôt carbone est ensuite réalisé sur l'échantillon pour éviter que l'échantillon ne se charge pendant l'observation.

### 2.3.6.2 Lames par faisceaux d'ions focalisés (FIB)

Une partie du travail réalisé nécessitait une localisation précise des échantillons, ce qui était impossible par la technique d'amincissement ionique classique. Pour cela, une autre technique de préparation a été utilisée : l'amincissement par faisceau d'ions localisés (Focused Ion beam - FIB, en anglais). Les lames FIB ont été réalisées par David Troadec au laboratoire de l'IEMN (Institut d'Électronique et de Microélectronique et de Nanotechnologie) à l'Université Lille 1. L'instrument est un FEI Strata DB 235. C'est un microscope électronique à balayage constitué de deux canons : un canon à électrons classique et un canon d'ions gallium Ga. Le canon à électrons sert à repérer la zone de l'extraction de la lame FIB. Une fois la zone repérée, un dépôt de platine y est réalisé afin de la protéger des ions Ga accélérés (entre 1.5 et 30 keV, intensité du courant entre 1 pA - 20 nA) qui vont venir excaver la matière tout autour de la zone. La dernière étape consiste à polir (grâce aux ions) la lame afin d'obtenir des épaisseurs adaptées à l'observation au MET. Une fois la lame extraite de l'échantillon, elle est déposée sur une grille spéciale et peut encore être affinée si besoin. Les lames que nous avons utilisées ont typiquement une taille d'environ  $10\ \mu\text{m}$  par  $5\ \mu\text{m}$ , pour une épaisseur inférieure à 100 nm (figure 2.19).

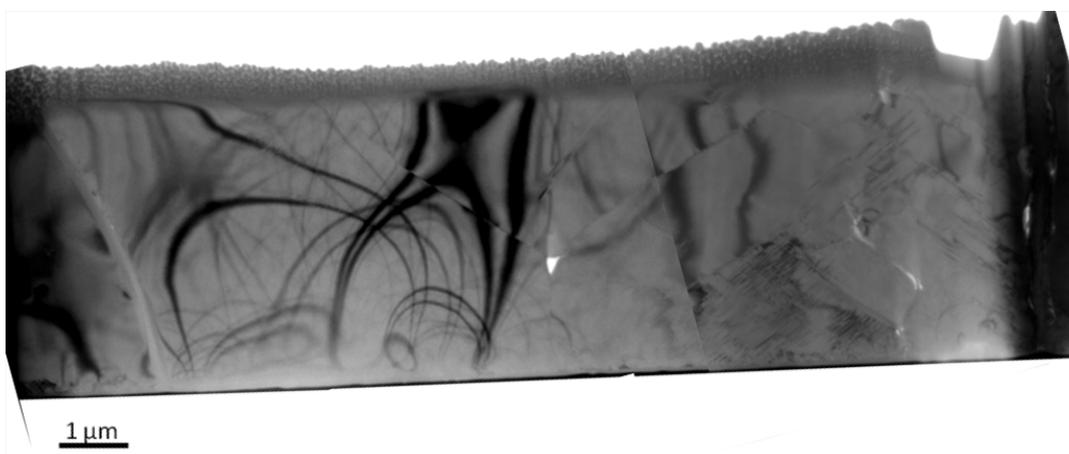


FIGURE 2.19 – Exemple d'une lame FIB extraite pour nos études en MET



# Chapitre 3

## Profils de diffusion dans les olivines d'Allende et d'Acfer 094

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>52</b>
<b>3.1 Allende : Résultats</b> . . . . .	<b>54</b>
3.1.1 Matrice fine d'Allende . . . . .	54
3.1.1.1 Olivine de la matrice . . . . .	54
3.1.1.2 Phases mineures de la matrice . . . . .	57
3.1.2 Interfaces forstérite/matrice et diopside/matrice . . . . .	61
3.1.2.1 Les forstérites isolées . . . . .	61
3.1.2.2 Interfaces avec les forstérites . . . . .	61
3.1.2.3 Grain de diopside isolé . . . . .	68
3.1.2.4 Interfaces pyroxène/matrice . . . . .	68
<b>3.2 Allende : Discussion</b> . . . . .	<b>70</b>
3.2.1 Origine des olivines riches en fer . . . . .	70
3.2.1.1 Origine nébulaire : Formation dans la nébuleuse solaire ?	70
3.2.1.2 Origine secondaire : Formation dans le corps parent ?	72
3.2.1.3 Positionnement des résultats de notre étude . . . . .	72
3.2.2 Quantification des profils de diffusion dans Allende . . . . .	75
3.2.2.1 Modélisation des profils de diffusion . . . . .	75
3.2.2.2 Contrainte sur l'épisode métamorphique d'Allende . .	79
<b>3.3 Allende : conclusion</b> . . . . .	<b>83</b>
<b>3.4 Acfer 094 : champ de composition de la matrice fine</b> . . . . .	<b>85</b>
3.4.1 Cartographie de la matrice fine . . . . .	85
3.4.2 Discussion : premières étapes de transformation de la matière amorphe . . . . .	90
<b>3.5 Acfer 094 : une histoire thermique pré-accrétionnelle ?</b> . . . . .	<b>95</b>
3.5.1 Description des olivines sélectionnées . . . . .	95
3.5.2 Interface Forstérite/matrice . . . . .	96
3.5.2.1 Forstérites sub-micrométriques de la matrice . . . . .	96
3.5.2.2 Fragments de chondres . . . . .	97
3.5.2.3 Forstérite du clast cristallin . . . . .	102
3.5.3 Discussion : quantification des profils et origine des forstérites .	106
3.5.3.1 Modélisation des profils de composition et origine de la zonation . . . . .	106
3.5.3.2 Histoire thermique des forstérites isolées . . . . .	108
<b>3.6 Acfer 094 : Conclusion</b> . . . . .	<b>111</b>

---

## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des premières étapes de transformation de la matière après l'accrétion sur le corps parent, transformations dues au métamorphisme thermique associé au corps parent. La difficulté d'une telle étude réside dans le fait que les premières étapes du métamorphisme thermique sont des événements de faibles amplitudes. Pour les décrypter, il faut donc étudier des objets gardant trace de ces événements thermiques de courte portée. Du fait de leur porosité et de leur minéralogie fine, la matrice des chondrites carbonées sont extrêmement sensibles au métamorphisme thermique. Les minéraux qui la composent doivent donc avoir enregistré ces premiers effets du métamorphisme thermique.

Pour déterminer les couples temps-température associés au métamorphisme, nous allons focaliser notre travail sur l'étude des interfaces entre la matrice et des phases marqueurs de l'histoire thermique. Ces phases minérales "marqueurs" de l'histoire thermique sont ici des grains de forstérite et diopside isolés dans la matrice et qui sont très probablement des fragments de chondres. Durant le métamorphisme, ces phases ont pu interagir avec la matrice. Elles ont pu développer des profils de concentration chimique du fait d'un rééquilibrage chimique avec la matrice (qui est riche en FeO). Cette mise à l'équilibre se fait par interdiffusion Fe-Mg entre la matrice et les phases marqueurs. Une étude quantitative sur ces profils de diffusion permettra de déterminer les couples temps/température nécessaires à leur formation et renseigner sur les conditions de formation/transformation de la matrice fine des chondrites carbonées. Compte tenu de la faible amplitude des événements thermiques étudiés (métamorphisme modéré), les zonations chimiques sont de l'ordre du micromètre et nécessitent une étude par MET. Les deux matrices de chondrites faiblement métamorphisées ont été étudiées. Il s'agit des matrices fines d'Allende (type 3.2 - 3.6, légèrement métamorphisée) et d'Acfer 094 (très primitive, non groupée).

Nous allons tout d'abord présenter nos résultats sur les profils de concentration dans la météorite d'Allende à l'interface entre la matrice et des fragments de chondres (forstérites et diopsides). Cette analyse permettra de contraindre l'histoire métamorphique d'Allende et apportera des éléments sur l'histoire de formation de la phase principale phase de la matrice, à savoir l'olivine fayalitique. Dans un second temps, nous présenterons les profils de concentration au travers des grains de forstérite isolés en contact avec la matrice d'Acfer 094. Ceci apportera de nouveaux éléments sur l'histoire thermique de cette météorite et notamment sur l'histoire de formation la matrice.

## Allende

La météorite d'Allende est la plus grosse chondrite carbonée trouvée à ce jour sur Terre. Elle aussi la météorite la plus étudiée jusqu'à présent. Il s'agit d'une chute observée dans le ciel du Mexique le 8 février 1969 près du village de Pueblito d'Allende, donnant son nom à la météorite. Elle a été fragmentée lors de sa traversée dans l'atmosphère. Les fragments d'Allende s'étalent sur une aire de plus de 300 km<sup>2</sup> et près de 2 tonnes ont été récoltées.

Cette météorite est constituée d'inclusions réfractaires ( $\approx 8\%$ ) et de chondres ( $\approx 30\%$ ) et de matrice ( $\approx 60\%$ ) (Brunner *et al.*, 2008; Ebel *et al.*, 2009, - revoir figure 1.7, chapitre 1). Cette matrice est principalement constituée d'olivine fayalitique dont le champ de composition est compris dans l'intervalle  $\text{Fa}_{40-50}$  (e.g., Scott *et al.*, 1988). On constate par ailleurs la présence d'autres silicates tels que des pyroxènes calciques. Quelques phosphates de calcium ainsi que des chromites y sont également présents (MacPherson *et al.*, 1985; Krot *et al.*, 1995). Cette matrice est assez pauvre en sulfures et en phases métalliques (5,49 w% et 0,40 w% respectivement ; Jarosewich, 1990). On y constate par ailleurs l'absence de phyllosilicates.

Allende fait partie du groupe des CV oxydées. Son type pétrographique est entre le type 3.2 (Guimon *et al.*, 1995) et le type 3.6 (Bonal *et al.*, 2006). Elle a donc subi un peu de métamorphisme thermique. La température du pic, estimée entre 330°C et 600°C (e. g. Rietmeijer & Mackinnon, 1985; Weinbruch *et al.*, 1994; Huss & Lewis, 1994; Busemann *et al.*, 2007; Bonal *et al.*, 2007; Cody *et al.*, 2008), est encore sujette à débat. Par ailleurs, Weisberg *et al.* (1997) ont défini pour les chondrites classées CV trois sous-groupes au lieu de deux initialement (réduit et oxydé). Ils ont subdivisé le sous-groupe oxydé en deux sous-groupes A et B sur la base d'observations minéralogiques, isotopiques et de rapport matrice/chondres/CAI. En résumé, le sous-groupe A, dont fait partie Allende, est moins altéré et plus équilibré (gamme de compositions de l'olivine plus restreinte, absence de phyllosilicates, moins de matrice) que le sous-groupe B, possiblement à cause de l'épisode métamorphique qu'elle a subi.

L'origine de la matrice fine d'Allende, et notamment l'origine de son principal constituant, les olivines fayalitiques, a fait l'objet d'un débat houleux entre partisans d'une origine nébulaire (e.g. MacPherson *et al.*, 1985; Palme & Fegley, 1990; Weisberg & Prinz, 1998) et partisans d'une origine secondaire sur le corps parent (e.g. Housley & Cirlin, 1983; Krot *et al.*, 1998; Brearley, 1999). Nous commencerons ce chapitre par l'étude des olivines fayalitiques de cette matrice fine, son principal constituant. Nous présenterons ensuite l'étude quantitative réalisée sur les profils de concentration à l'interface entre les forstérites/diopsides isolées (marqueurs thermiques) et la matrice fine d'Allende. Les couples temps-température déduits de ces profils vont permettre de contraindre l'histoire thermique d'Allende et en particulier l'événement métamorphique de cette chondrite, encore sujet à controverse.

## 3.1 Allende : Résultats

### 3.1.1 Matrice fine d'Allende

#### 3.1.1.1 Olivine de la matrice

L'olivine riche en fer, souvent appelée "olivine fayalitique", est la principale phase de la matrice fine d'Allende. Le champ de composition moyen de ces olivines est compris entre  $Fa_{40}$  et  $Fa_{50}$ . La microscopie électronique à balayage montre que ces olivines riches en fer forment un agrégat poreux (figure 3.1). Les cristaux sont de formes tabulaires et allongés préférentiellement selon la direction  $b$  ou  $c$  (Bland *et al.*, 2003; Watt *et al.*, 2005, 2006) et leurs tailles sont micrométriques à sub-micrométriques (figure 3.1b, 3.2). Ces olivines sont principalement des cristaux automorphes. A l'échelle de la MET, elles présentent une microstructure très fautée (figure 3.3a-d) incluant des trous, des inclusions (voir paragraphe suivant) ainsi que des défauts plans selon (100) et des dislocations (figure 3.3b et 3.3c). La plupart de ces dislocations ont un caractère vis, avec un vecteur de Burgers selon la direction  $c$ . Ces dislocations sont caractéristiques d'une déformation par choc à basse température et grande vitesse de déformation (Barber *et al.*, 2010, et références incluses). Certaines olivines sont traversées par des veines d'altération très riches en défauts et inclusions (figure 3.3d). Seule une minorité de ces olivines ne contient aucun défaut cristallin ni inclusion (figure 3.3e).

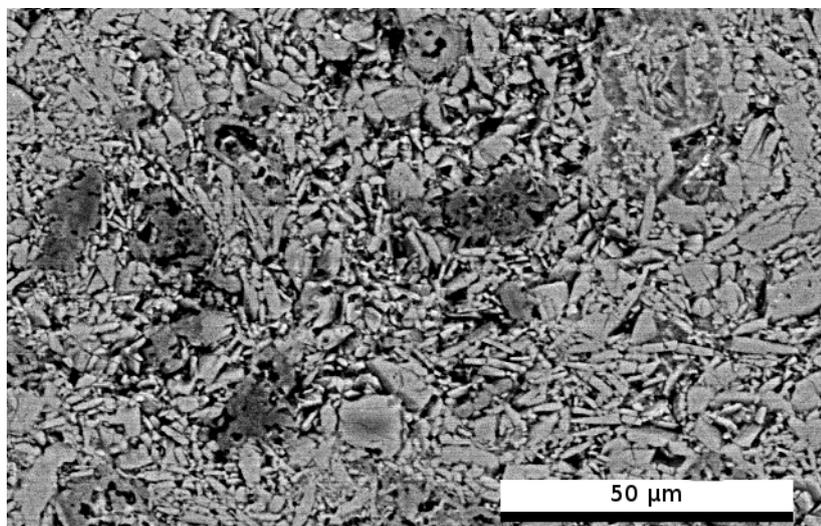


FIGURE 3.1 – Image MEB en électrons rétrodiffusés de la matrice fine d'Allende. Elle est majoritairement constituée d'un agrégat poreux d'olivines fayalitiques (en gris clair), quelques pyroxènes (gris foncé) y sont également présents.

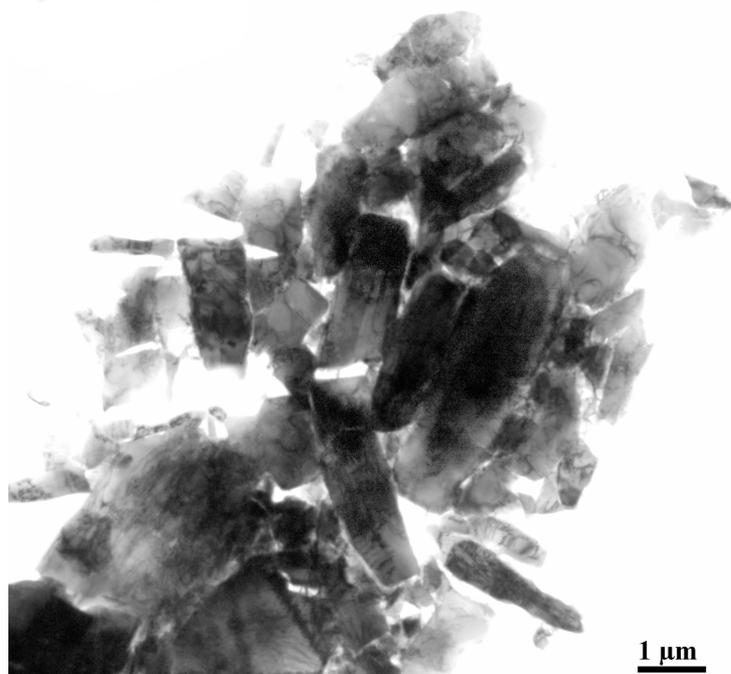


FIGURE 3.2 – Image en champ clair, à faible grandissement, de l'arrangement des olivines riches en fer dans matrice d'Allende. Les grains ont une forme allongée selon la direction *b* ou *c*.

### Inclusions dans l'olivine

Différents types d'inclusions sont présentes à l'intérieur des phases cristallines (olivines ou pyroxènes), leurs tailles sont typiquement de quelques dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètres. De ce fait, la composition mesurée est souvent en convolution avec le cristal hôte. On trouve tout d'abord les inclusions vitreuses (figure 3.3a, 3.3d, 3.5, 3.4a) qui sont souvent enrichies en éléments mineurs n'ayant pu s'accommoder dans le cristal hôte (olivine ou pyroxène) tels que Al, S, Ca, Cr, Na, K, Ni, Zn, Mn, Ti. Certaines inclusions sont très riches en carbone par rapport au reste de la matrice (plus de 50%). Toutefois, certaines inclusions vitreuses ne présentent aucun enrichissement particulier et semble avoir une composition très proche du cristal hôte. Viennent ensuite les inclusions de sulfures comme la pentlandite  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ , principalement dans les olivines et plus rarement dans les pyroxènes (figure 3.4b et 3.5). Ces pentlandites semblent parfois être anormalement enrichies en aluminium (Al : 4 - 8 at%) suggérant une association avec des petits spinelles. Une inclusion riche en Fe, Cr, Ti, V un autre riche en Zr, Ge ainsi qu'une inclusion d'Os, Ru et Ir ont aussi été observées. Enfin, on trouve parfois des inclusions amorphes de FeO enrichies en élément mineurs, notamment du Al, Ni, S (figure 3.4b et 3.4c). On trouve aussi des inclusions de spinelles dans les olivines. Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante 3.1.1.2.

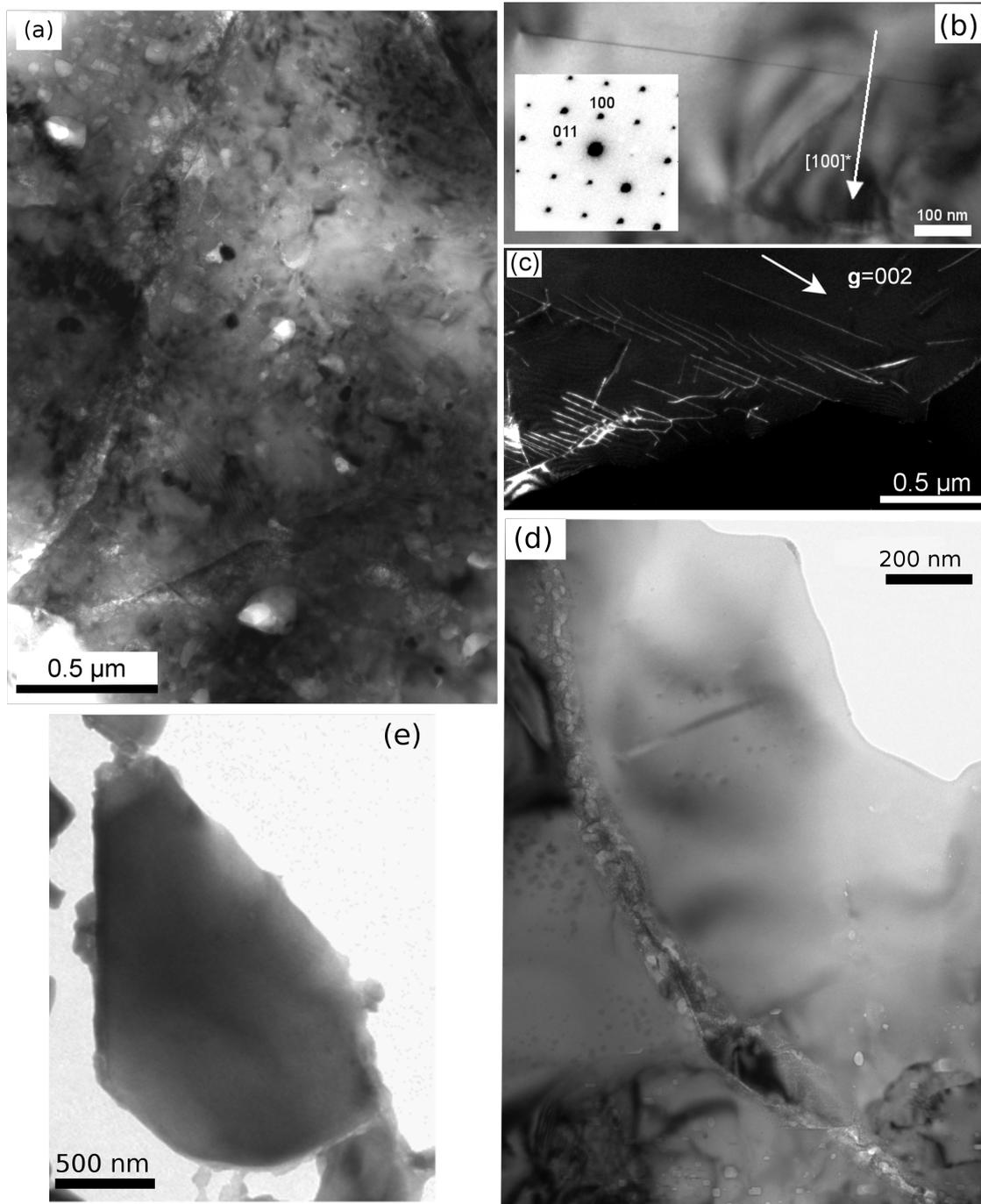


FIGURE 3.3 – Microstructure des olivines de la matrice. (a) Image champ clair d'une olivine riche en défauts, inclusions et trous. (b) Défaut plan dans le plan (100), ici orienté parallèlement au faisceau d'électrons. La diffraction correspondante est montrée en insert, en axe de zone [0-11]. (c) Dislocations  $c$  vis, image en faisceaux faibles. Certaines de ces dislocations sont organisées en sous joints. D'autres sont très droites, en configuration de glissement. Ces dernières ont probablement été induites par une déformation par onde de choc (d) Grain contenant une veine d'altération riche en inclusions. On note aussi la présence d'inclusions et de trous en dehors de la veine d'altération. Un défaut plan légèrement incliné est également visible dans la partie haute du grain. (e) Olivine sans défaut cristallin.

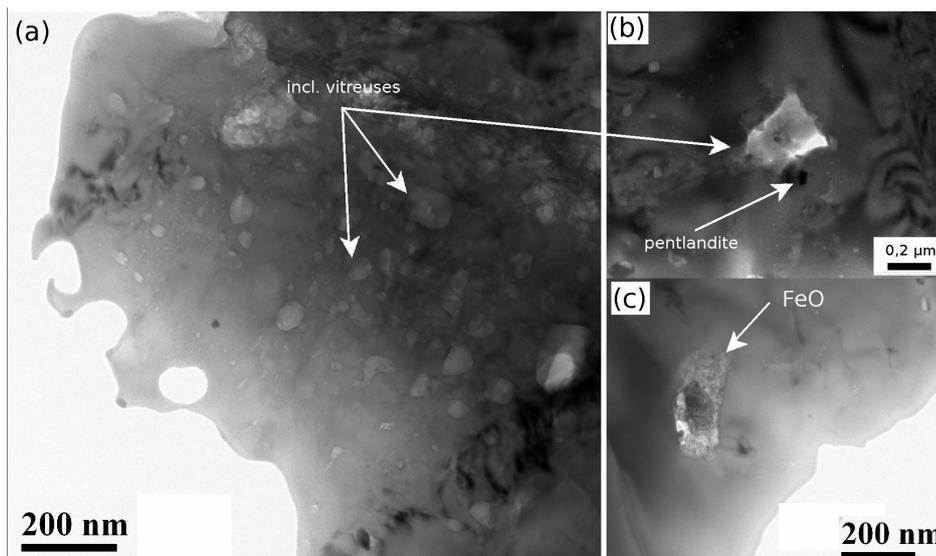


FIGURE 3.4 – Inclusions dans les olivines de la matrice. (a) Olivine riche en inclusions vitreuses. (b) Olivine contenant une inclusion vitreuse et une inclusion de pentlandite. (c) Inclusion riche en FeO.

### 3.1.1.2 Phases mineures de la matrice

#### Pyroxènes de la matrice

Les pyroxènes sont la deuxième phase la plus fréquente dans la matrice d'Allende. Ils sont majoritairement calciques allant de la phase diopside/augite ( $\text{Wo}_{50}\text{En}_{50}/\text{Wo}_{40}\text{En}_{60}$ ) à l'hedenbergite ( $\text{Wo}_{50}\text{Fs}_{50}$ ). Ces pyroxènes calciques apparaissent en gris foncé en microscopie électronique à balayage (figure 3.1b). Certains de ces pyroxènes contiennent des inclusions vitreuses ainsi que des inclusions de pentlandite (figure 3.5).

#### Les spinelles

Des spinelles d'aluminium et de chrome/aluminium  $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  sont parfois observés dans la matrice d'Allende. La majorité de ces spinelles est présente sous forme de grains individuels dans la matrice et quelques-uns sont présents en inclusions dans les olivines (figure 3.6). Ils ne présentent pas de différence de composition notable qu'ils soient sous forme de grains individuels ou sous forme d'inclusions.

L'un des intérêts du spinelle est qu'il peut permettre d'estimer l'état d'oxydation du fer ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) en étudiant la répartition du fer sur les sites cationiques de la structure spinelle. En effet, la structure de type "spinelle" est de la forme  $\text{XY}_2\text{O}_4$ , où les cations X ont une charge 2+ et les Y une charge 3+. Dans le cas des spinelles étudiés ici, l'aluminium et le chrome de charge 3+ vont sur les sites cristallographiques Y et le magnésium de charge 2+ sur le site X. Le fer peut se retrouver sur les deux types de sites cristallographiques selon son état d'oxydation  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour estimer la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ , on vérifie si le pourcentage d'ions  $\text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$  que l'on mesure est suffisant pour remplir les sites tétraédriques. Si ce n'est pas le cas, les sites tétraédriques sont complétés

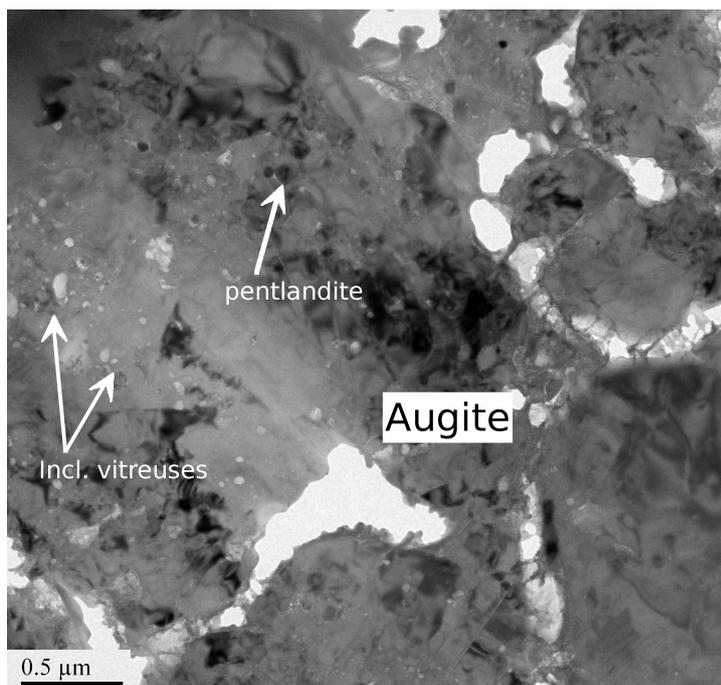


FIGURE 3.5 – Pyroxène calcique  $Wo_{45}Fs_{35}En_{20}$  contenant des inclusions vitreuses et une inclusion de pentlandite.

par du  $Fe^{3+}$  qui est alors calculé comme suit  $Fe^{3+} = (Y^{3+})_{th} - (Al^{3+} + Cr^{3+})_{exp}$ . Bien souvent, nous observons des spinelles en inclusion dans l'olivine et la composition que l'on mesure est en convolution avec le cristal hôte. Pour s'affranchir de la contribution de l'olivine, on estime le pourcentage d'olivine par rapport au spinelle en calculant le rapport  $Si/Si_o^{th}$  (l'élément Si étant normalement absent dans les spinelles).

Nos travaux montrent que seuls quelques spinelles sont enrichis en  $Fe^{3+}$  dans de faibles proportions, avec un rapport  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  compris entre 1% et 20%, (voir tableau 3.1). Le fer semble donc peu présent sous sa forme  $Fe^{3+}$  et indique un environnement de formation peu oxydant pour ces spinelles. Ceci est en accord avec d'autres études plus détaillées sur l'état d'oxydation du fer dans les chondrites carbonées (Roy-Poulsen *et al.*, 1981; Hoffman *et al.*, 2000).

**Phase amorphe ou faiblement cristalline :** En plus des inclusions vitreuses et des inclusions amorphes riches en oxyde de fer, la matière amorphe (ou faiblement cristalline) dans la matrice d'Allende se présente principalement sous deux autres formes :

- le ciment interstitiel liant les grains de la matrice (notamment dans les joints de grains) (figures 3.7 et 3.8a)
- une matière amorphe associée à un silicate (olivine, pyroxène, spinelle) ou un sulfure soit sous forme d'inclusions soit en bordure du grain ou en veine et semblant être le produit d'altération de la phase associée (figures 3.7 et 3.8b)

O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	% Spin	$(Y^{3+})_{th}$	$(Al^{3+}, Cr^{3+})_{exp}$	% $Fe^{3+}/Fe_{tot}$
56.5	6.6	25.9	1.0	0.4	9.0	0.93	26.6	26.2	4.2
55.4	5.6	23.9	1.7	0.2	11.7	0.88	25.0	24.1	7.4
55.7	4.8	22.3	2.2	0.3	13.6	0.84	24.0	22.6	9.6
55.3	2.1	12.7	2.7	10.3	13.9	0.81	23.2	23.0	1.3
55.5	2.3	12.4	2.6	9.1	15.4	0.81	23.3	21.5	10.5
56.5	3.8	15.5	1.5	9.5	10.7	0.89	25.4	25.0	3.8
57.9	6.9	26.4	0.7	0.1	7.5	0.95	27.2	26.5	8.6
57.7	4.5	19.5	2.2	3.1	11.4	0.84	24.0	22.6	11.4
56.3	2.6	14.4	0.2	11.6	13.5	0.98	28.1	26.0	13.6
56.0	7.0	24.5	1.1	0.4	9.7	0.92	26.3	24.9	12.4
57.9	7.2	26.0	0.4	0.4	7.9	0.97	27.7	26.4	14.7
56.9	5.0	25.4	nd	2.4	10.3	1.00	28.6	27.8	7.2
56.7	4.8	25.8	0.8	1.0	10.8	0.95	27.0	26.8	2.3
57.9	5.8	26.0	0.1	0.1	9.0	0.99	28.4	26.1	19.8
57.0	7.5	25.9	1.1	0.2	8.1	0.92	26.3	26.2	1.6
56.9	6.7	24.7	1.7	0.0	9.6	0.88	25.0	24.8	2.4
57.0	6.6	27.7	0.3	0.2	8.1	0.98	28.0	27.9	1.5
55.9	6.0	27.3	0.4	0.2	8.6	0.97	27.7	27.5	1.5

TABLE 3.1 – Tableau de compositions (en at%) des grains de spinelles qui contiennent du fer  $Fe^{3+}$  (les autres spinelles n'ont pas été reportés). Les grains de spinelle étant généralement en convolution avec l'olivine, la colonne "% Spin" donne le pourcentage de spinelle dans la zone d'analyse par rapport à l'olivine. La colonne  $(Y^{3+})_{th}$  calcule le pourcentage théorique d'ions 3+ occupant les sites tétraédriques. La colonne  $(Al^{3+}, Cr^{3+})_{exp}$  donne le pourcentage mesuré d'ions 3+ Al et Cr. Le rapport  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  est reporté dans la dernière colonne.

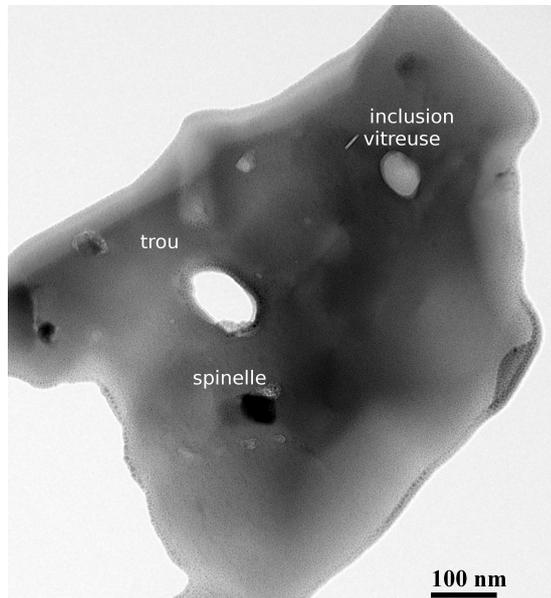


FIGURE 3.6 – Spinelle en inclusion dans une olivine. Cette olivine contient aussi une inclusion vitreuse et un trou.

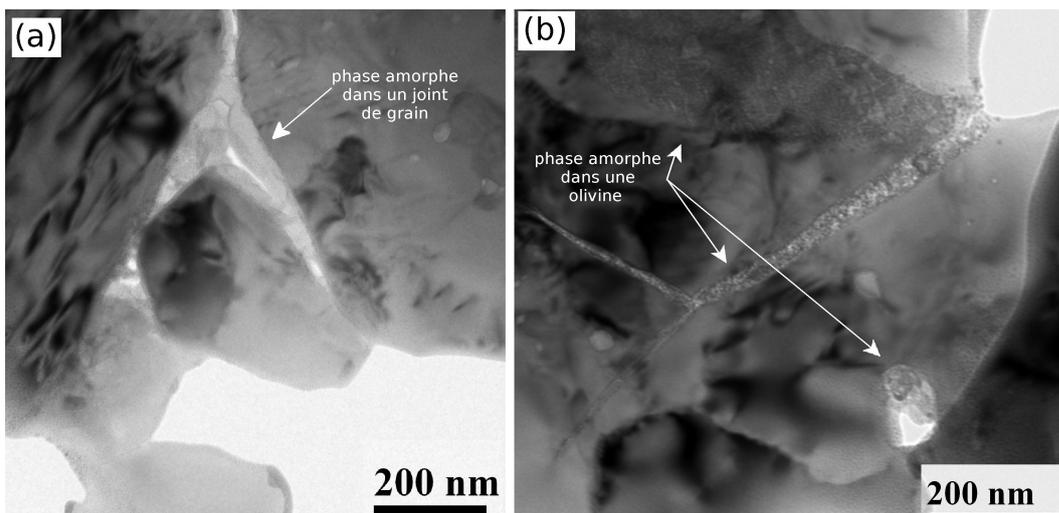


FIGURE 3.7 – (a) Phase amorphe dans un joint de grain. (b) Phase amorphe en veine et inclusion dans une olivine. Cette phase amorphe est probablement un produit d'altération de l'olivine.

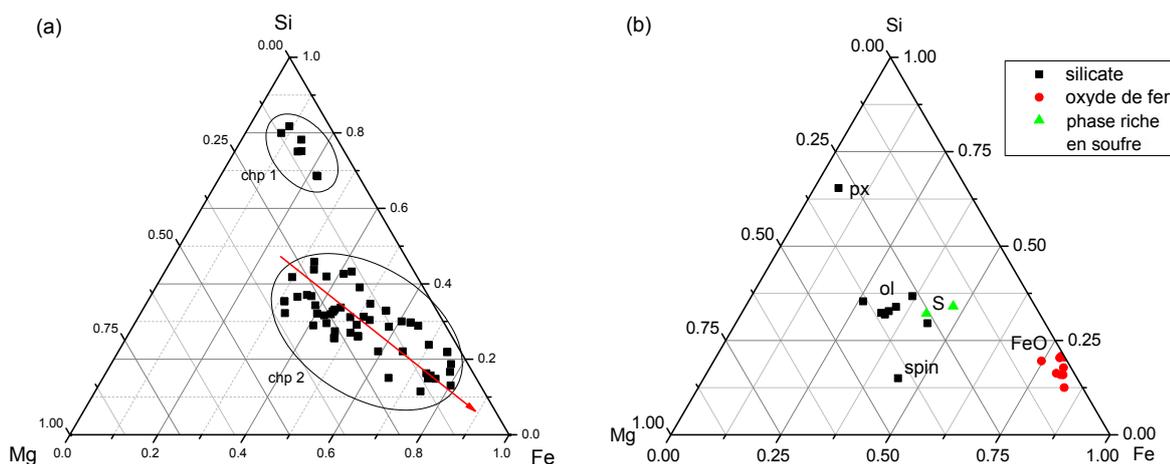


FIGURE 3.8 – Champ de composition des phases amorphes ou faiblement cristallines dans le diagramme ternaire Mg-Si-Fe (a) Le champ de composition n°1 correspond à une phase très enrichie en Si et très fibreuse, cette phase n'a été observée qu'une seule fois dans la matrice (figure 3.9). Le champ de composition n°2 semble dessiner le chemin de l'altération conduisant à des compositions de plus en plus enrichies en fer dans la phase amorphe. (b) Phases amorphes associées à une phase cristalline (en noir et vert). En rouge est reporté le champ de composition des phases riches en oxyde de fer.

**Autres phases :** Des phosphates de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , un sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  ainsi qu'une phase faiblement cristalline riche en  $\text{SiO}_2$  (80%) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6-7%), ont pu être observés (figure 3.9). Cette phase faiblement cristalline est probablement un phyllosilicate déshydraté.

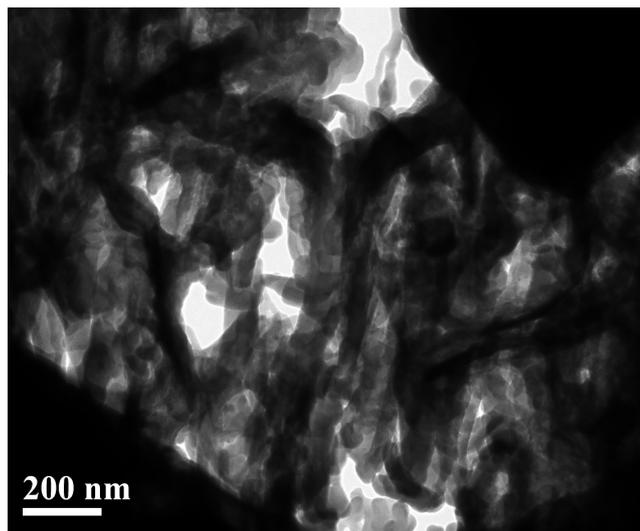


FIGURE 3.9 – Phase amorphe riche en  $\text{SiO}_2$  et en aluminium, probablement un phyllosilicate déshydraté.

### 3.1.2 Interfaces forstérite/matrice et diopside/matrice

Afin d'étudier les effets du métamorphisme thermique sur l'évolution minéralogique sur le corps parents, nous avons focalisé notre étude sur l'interface entre des grains de forstérite et diopside avec la matrice. Ces gros grains de forstérite et de diopside sont des fragments de chondres isolés dans la matrice et leurs interfaces avec la matrice sont utilisées ici comme marqueurs de l'épisode métamorphique.

#### 3.1.2.1 Les forstérites isolées

Les grains de forstérite isolés sont très probablement des fragments de chondres de type I. Ils font plusieurs dizaines de microns et présentent tous une couronne constituée d'olivine fayalitique (figure 3.10). Ils sont souvent traversés par des veines fayalitiques (figure 3.10a, 3.10c-d). Leur microstructure est très différente des olivines riches en fer provenant de la matrice et ne contiennent que très peu de défaut cristallin en comparaison (figure 3.11).

#### 3.1.2.2 Interfaces avec les forstérites

Les forstérites isolées (fragments de chondres de type I) sont zonées chimiquement. Les profils de composition ont été mesurés dans des forstérites isolées avec des bords abrupts afin d'éviter d'étudier une éventuelle zonation chimique due à des processus ignés (cristallisation fractionnée) responsables de la formation des chondres avant accréation dans le corps parent. Quatre lames FIB ont été extraites à l'interface entre ces forstérites et la matrice (revoir figure 3.10).

Pour étudier la zonation chimique dans ces forstérites et leurs interactions avec les olivines fayalitiques, nous avons sélectionné différents types d'interfaces. Cela inclut des

interfaces couronne fayalitique/forstérite, veine d'altération/forstérite hôte et au niveau de joints de grains dans une forstérite polycristalline.

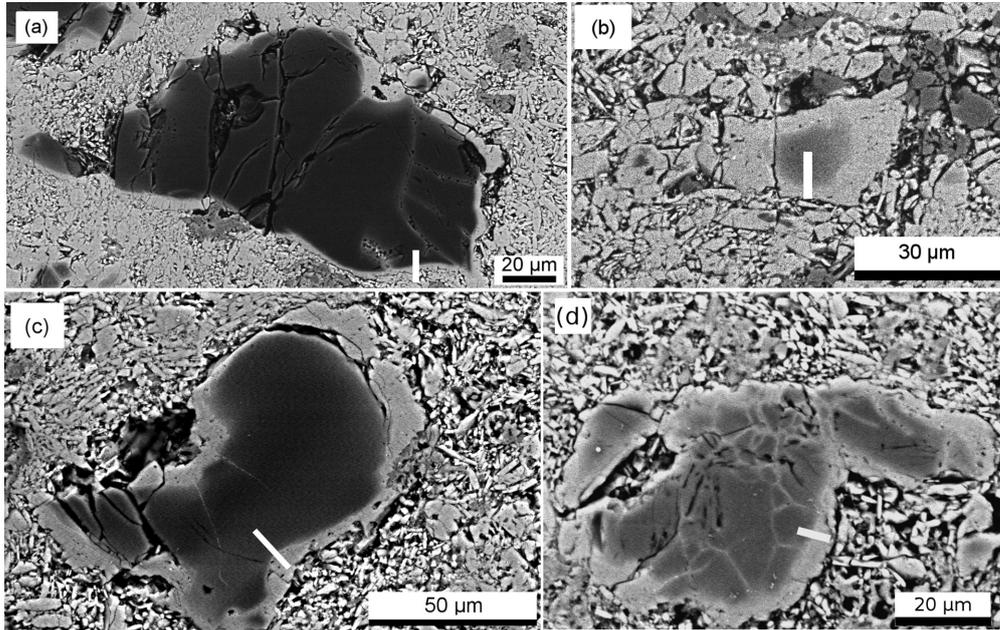


FIGURE 3.10 – Images en MEB en électrons rétrodiffusés de grains de forstérite isolés (gris foncé) dans la matrice, entourés d'une couronne fayalitique (gris clair). Certains de ces grains sont traversés par des veines d'olivine riches en fer (a, c, d). Les lames FIB ont été extraites à l'interface entre les grains de forstérites et la matrice (trait blanc).

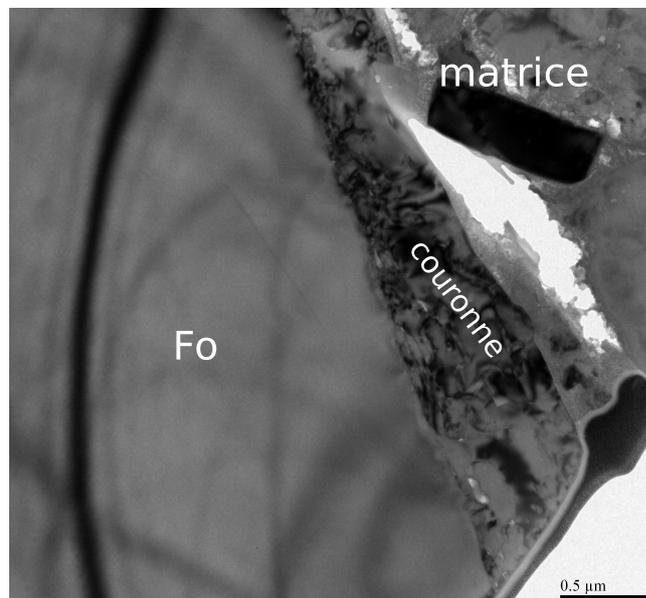


FIGURE 3.11 – Forstérite isolée sans défaut cristallin. L'olivine de la matrice est beaucoup plus riche en défauts. À l'interface entre le grain de forstérite et la matrice on observe une couronne d'olivine riche en fayalite.

### Interface couronne fayalitique/forstérite

À l'interface entre la matrice fine et les forstérites, la couronne d'olivine fayalitique (figure 3.11) est en continuité cristallographique avec la forstérite. Ces couronnes d'olivine partagent la même microstructure (inclusions, trous, dislocations, défauts plans) et le même champ de composition, entre  $Fa_{40}$  et  $Fa_{50}$ , que les olivines de la matrice (figure 3.12a). L'interface entre la forstérite et l'olivine fayalitique de la couronne est souvent plus riche en défauts (inclusions, trous, dislocations) et présente une forme arrondie (figure 3.12b). L'épaisseur de ces couronnes est variable, comprise entre  $0.5\ \mu\text{m}$  et  $10\ \mu\text{m}$ .

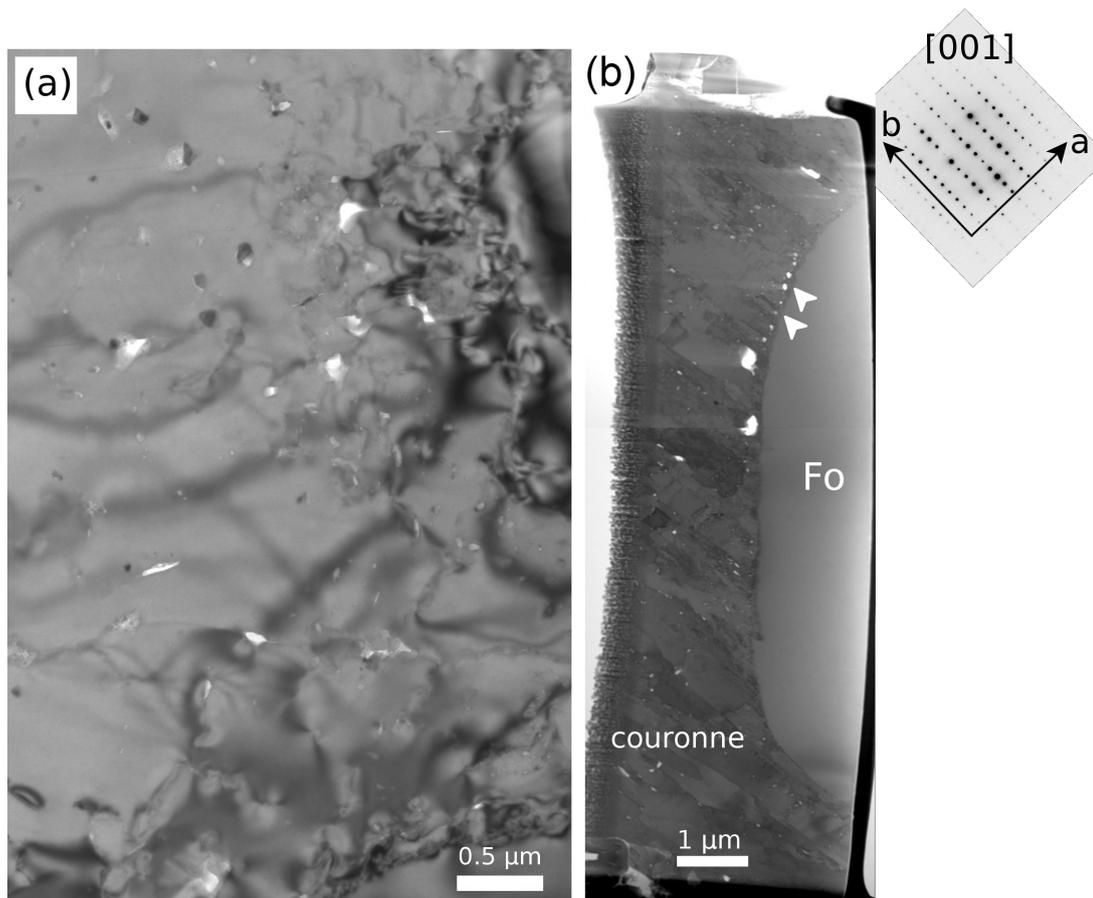


FIGURE 3.12 – (a) Microstructure de la couronne fayalitique, riche en inclusions et défauts. (b) Interface entre une forstérite et sa couronne d'olivine fayalitique. Cette interface a une forme arrondie et est plus riche en inclusions et trous (flèches blanches) que le reste de la couronne.

**Profil de composition "interface couronne/forstérite" :** Tous les profils étudiés au travers de ce type d'interface ont une forme très particulière. Dans la partie de la couronne fayalitique, les profils présentent un plateau de composition proche de la composition moyenne de la matrice ( $Fa_{40-50}$ ). À l'interface entre la couronne et la forstérite, il y a un saut de composition très abrupt de  $Fa_{40-50}$  (composition dans la couronne) à  $Fa_{30-35}$  (composition dans la partie forstéritique, au contact de la couronne fayalitique). On ob-

serve ensuite une zonation chimique dans la forstérite avec un taux de fayalite décroissant progressivement jusqu'à la valeur du cœur forstéritique (figure 3.13). La profondeur des profils est d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ .

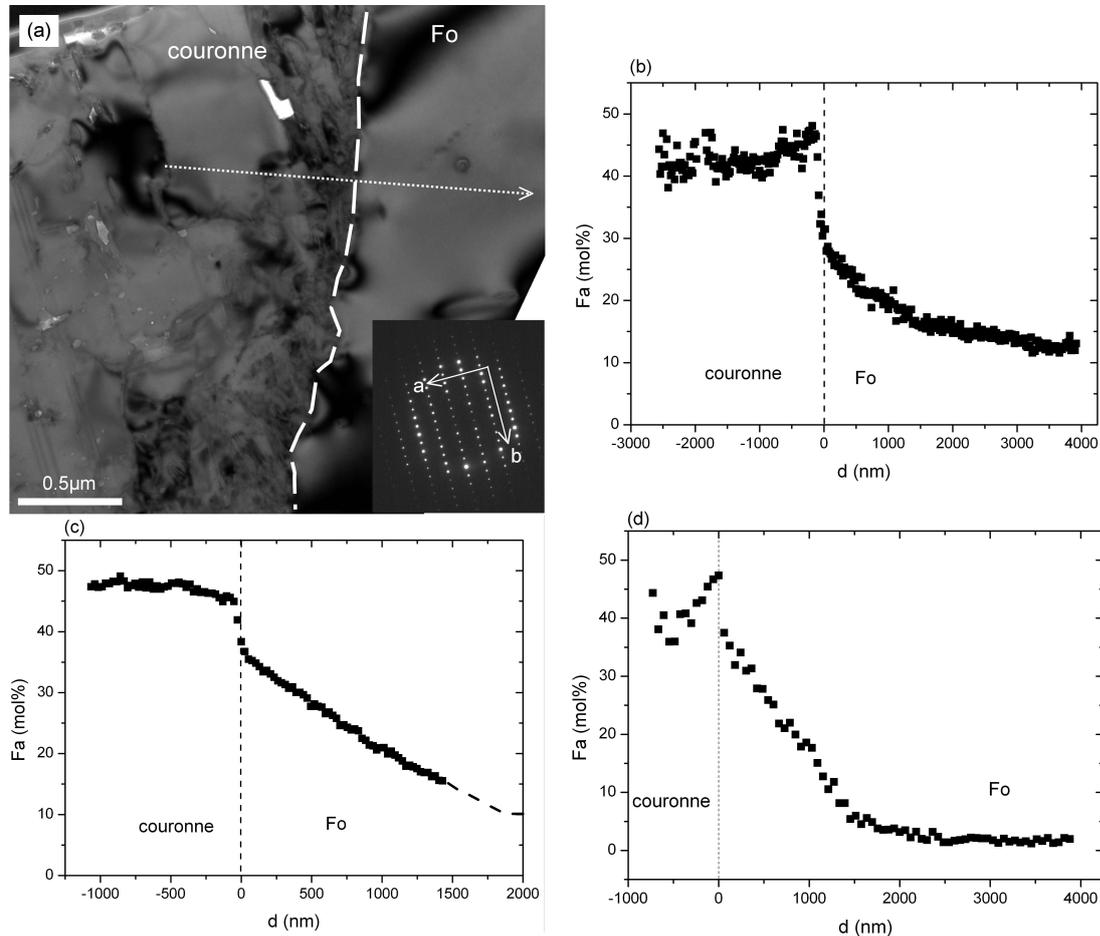


FIGURE 3.13 – Profils de composition des interfaces forstérite/couronne fayalitique. (a) Interface entre un grain de forstérite et sa couronne d'olivine fayalitique. La flèche en pointillé montre un exemple d'un profil de composition mesuré. (b - d) Exemples de profils de composition en Fa (mol%) pour ce type d'interface couronne/forstérite. Les profils de composition présentent un plateau dont la valeur moyenne est proche de la valeur moyenne de la matrice, entre  $\text{Fa}_{40}$ - $\text{Fa}_{50}$  selon les profils. À l'interface entre la forstérite et la couronne on observe un saut de composition depuis  $\text{Fa}_{40}$ - $\text{Fa}_{50}$  (la valeur de la couronne) à  $\text{Fa}_{30}$ - $\text{Fa}_{35}$  du côté de la forstérite. La zonation chimique est limitée au grain de forstérite. La profondeur des profils est d'environ 1.5  $\mu\text{m}$  pour tous les grains.

### Interface veine/forstérite : veine d'altération

Des veines d'olivines riches en fer traversant la forstérite sont également observées (figure 3.14). Ces veines étaient très probablement des fractures initiales présentes dans les forstérites qui ont été progressivement remplacées par une olivine riche en fayalite (nous reviendrons sur ce point dans la partie 3.2.1.3). La teneur en fer diminue dans ces veines au fur et mesure que l'on pénètre dans la forstérite. Les olivines des veines et

de la forstérite sont en continuité cristallographique. Les interfaces veine/forstérite sont arrondies et contiennent des défauts comme dans le cas des olivines en couronne.

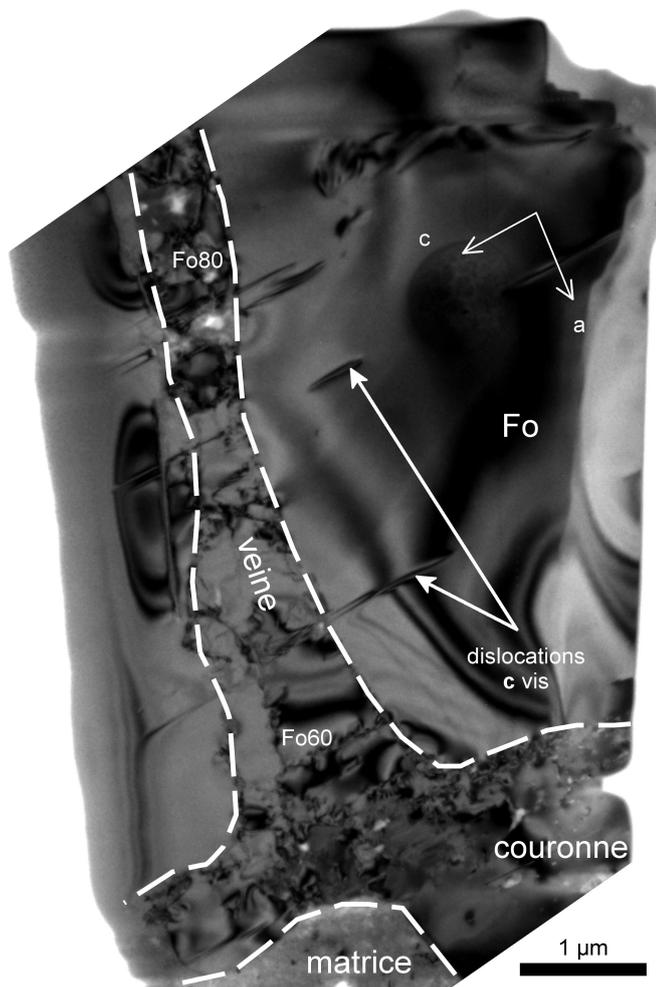


FIGURE 3.14 – Grain de forstérite traversé par une veine riche en fayalite. Le taux de fer décroît à mesure que l'on pénètre dans le grain de Fo<sub>60</sub>- dans la couronne à Fo<sub>80</sub>- plus loin dans la veine. L'interface veine/forstérite est arrondie et plus riche en défauts.

**Profil de composition "interface veine/forstérite" :** Le profil à l'interface entre la veine et la forstérite a été mesuré loin de la matrice (quelque microns). La veine étant plus pauvre en fayalite à mesure que l'on s'éloigne de la matrice, la variation de composition est moins étendue et démarre à Fa<sub>20</sub> à l'interface veine/forstérite pour ensuite décroître progressivement dans la forstérite (figure 3.15). La profondeur du profil est d'environ 1.5 µm.

#### Interface forstérite/forstérite : joint de grain Fo/Fo

Enfin, nous avons également étudié des joints de grains dans une forstérite polycristalline. La lame FIB (figure 3.16a) contient un assemblage de trois forstérites formant des

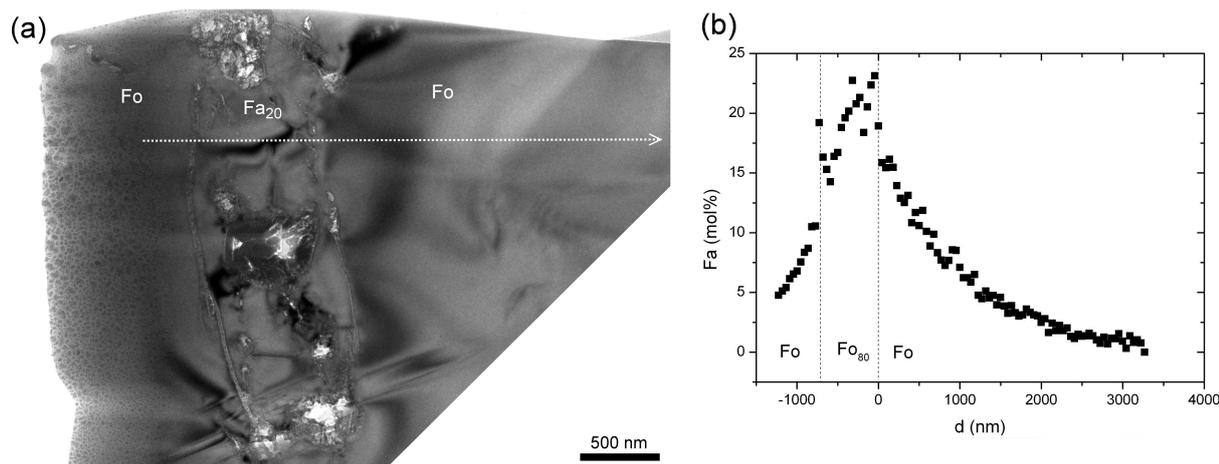


FIGURE 3.15 – (a) Image d'une veine traversant un grain de forstérite. La composition de la veine est proche de  $Fa_{20}$ . (b) Profil de composition (en  $Fa$ , mol%) correspondant à cette interface avec une composition à l'interface proche de  $Fa_{20}$  et une profondeur de profil d'environ  $1.5 \mu\text{m}$  dans la forstérite.

joints de grains avec un nœud triple (angle à  $120^\circ\text{C}$  environ). Ce joint de grain est riche en inclusions et en trous. Il est enrichi en fer par rapport aux cœurs des forstérites avec une composition proche de  $Fa_{30}$ .

À l'interface avec la matrice, les grains de forstérite présentent une couronne fayalitique avec la même microstructure et le même type de profils de composition à l'interface "couronne/forstérite" décrit précédemment. La zonation chimique est limitée au grain de forstérite (d'une profondeur de  $1.5 \mu\text{m}$ ), un saut de composition à l'interface de  $Fa_{30}$  à  $Fa_{40}$  puis un plateau de composition  $Fa_{40}$  dans la couronne fayalitique.

**Profil de composition au travers des joints de grains (interfaces forsterite/forsterite)** Un profil de composition a été mesuré à l'interface entre les deux forstérites de l'assemblage polycristallin (figure 3.16b-c). Ces deux grains ont une orientation cristallographique différente. Dans le premier grain (grain gauche) le profil est orienté selon l'axe cristallographique  $c$  et dans le second grain le profil est perpendiculaire à l'axe  $c$ . Les deux forstérites sont zonées au contact du joint de grains. Dans le premier grain la zonation démarre avec une composition proche de  $Fa_{30}$  à l'interface pour diminuer jusqu'à  $Fa_{20}$  au cœur du grain, la profondeur du profil est au moins supérieure à  $3 \mu\text{m}$  (mais le profil n'est pas entièrement accessible du fait de la taille de la lame FIB). Dans le second grain la composition est de  $Fa_{30}$  à l'interface pour diminuer jusqu'à la composition  $Fa_{10}$  au cœur du grain. La profondeur de profil est ici égale à  $1.5 \mu\text{m}$  comme pour les autres types d'interfaces décrits précédemment.

En résumé, la zonation chimique observée dans tous les profils étudiés est limitée à la partie forstéritique. Cette zonation a une profondeur d'environ  $1.5 \mu\text{m}$  pour les profils perpendiculaire à l'axe cristallographique  $c$ , quel que soit le type de d'interface "couronne/forstérite" "veine/forstérite", "forstérite/forstérite" étudié.

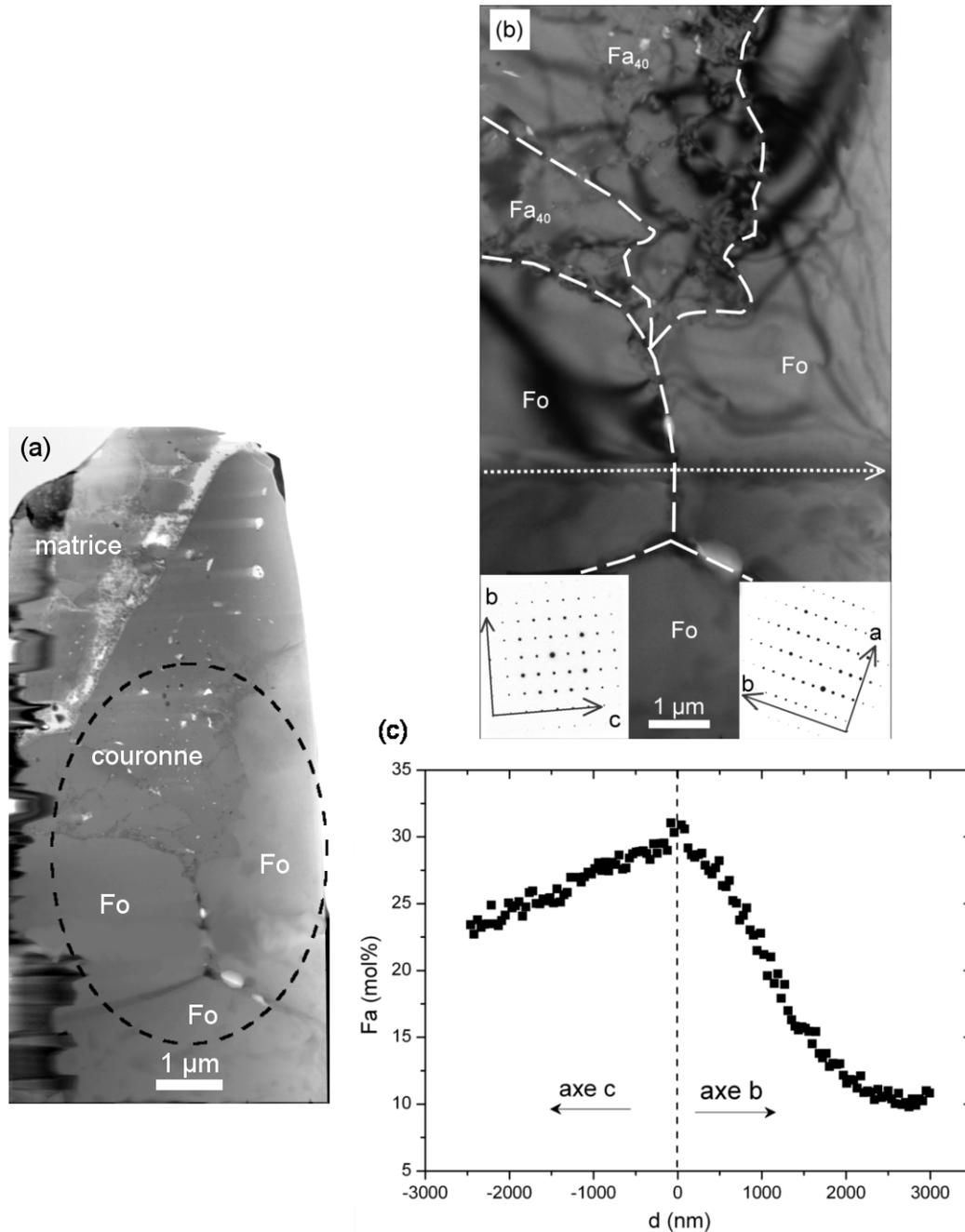


FIGURE 3.16 – Forstérite polycristalline (a) Lamme FIB contenant un assemblage polycristallin de forstérites. Le joint de grains forme un nœud triple (à  $120^\circ$  environ) et contient des inclusions et des trous. (b) Image de l'interface entre les deux forstérites possédant une couronne d'olivine riche en fayalite. Ces deux forstérites ont une orientation cristallographique différente comme montré par les clichés de diffraction correspondant. (c) Profil de composition mesuré à l'interface entre les deux forstérites. Le profil est orienté selon l'axe cristallographique  $c$  dans le grain de gauche, avec une profondeur supérieure à  $3 \mu\text{m}$ . Il est perpendiculaire à l'axe  $c$  dans le grain de droite avec, dans ce cas, une profondeur d'environ  $1.5 \mu\text{m}$ .

### 3.1.2.3 Grain de diopside isolé

Le deuxième marqueur utilisé ici est un grain de diopside isolé dans la matrice provenant très probablement d'un fragment de chondre. Ce diopside a une taille d'une dizaine de micromètre. Une région du cristal (composition entre  $Wo_{36}En_{63}Fs_1$  et  $Wo_{44}En_{54}Fs_2$ ) présente des macles dans le plan (100) (figure 3.17a). On constate aussi la présence d'exsolutions dans deux zones dont les compositions moyennes (entre  $Wo_{18}En_{75}Fs_7$  et  $Wo_{37}En_{54}Fs_9$ ) se situent dans le domaine biphasé du champ de composition des pyroxènes (voir figure 4.16 du chapitre 4 pour plus de détail).

Compte tenu de la très fine épaisseur de ces lamelles il n'a pas été possible de déterminer la composition exacte de chacune des phases. Toutefois, le cliché de diffraction de la zone exsolvée montre la superposition de deux phases, tout d'abord de l'augite  $C2/c$  (cristal hôte) avec des tâches de diffraction d'indice  $h+k$  pair, mais on constate aussi l'apparition de tâches supplémentaires d'indice  $h+k$  impair caractéristique de la pigeonite  $P2_1/c$ . Ces lamelles sont orientées dans la direction proche du plan (001) (figure 3.17).

La vitesse de refroidissement de ce pyroxène peut être déduite en la distance moyenne entre les lamelles d'exsolution (appelée "longueur d'onde"). Le principe de cette méthode sera décrit plus précisément dans le chapitre suivant 4 consacré à l'étude de pyroxène exsolvés dans la météorite de Paris. Dans le cas d'Allende, la longueur d'onde est comprise ici entre 20 et 25 nm. En utilisant la calibration de Weinbruch & Müller (1995), elle correspond à une vitesse de refroidissement dans l'intervalle 30-100°C/h, (voir figure 4.21 du chapitre 4). Cette microstructure et sa vitesse de refroidissement associée est incompatible avec un processus dans le corps parent de la météorite mais compatible avec la formation des chondres. Ce pyroxène exsolvé est très probablement un fragment de chondres. Par ailleurs, la concentration en fer montre que ce fragment n'est pas en équilibre avec la matrice adjacente.

### 3.1.2.4 Interfaces pyroxène/matrice

La matière en contact avec le fragment de chondre, ici le pyroxène calcique est riche en un matériau faiblement cristallin (figure 3.18a). Il s'agit probablement d'un joint de grain qui a été altéré. Dans le pyroxène le fer décroît progressivement de 2 at% au bord du grain pyroxène jusqu'à 0 at%. Le bord du grain de diopside présente par ailleurs un enrichissement en calcium, jusqu'à 10 at%, par rapport à l'intérieur.

Les profondeurs de profils mesurés dans ce type de grain sont très courtes et varient entre 40 et 70 nm (figure 3.18b).

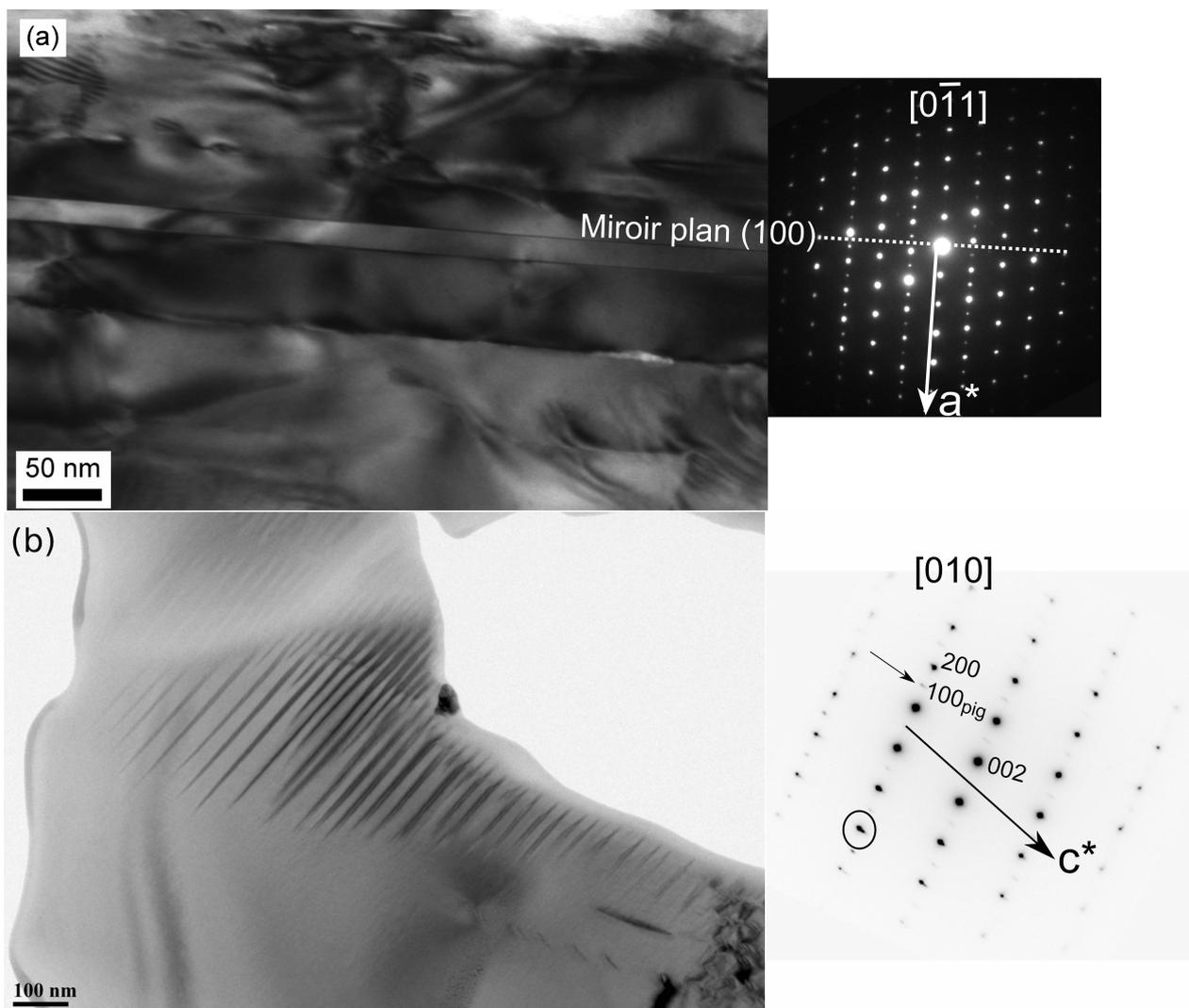


FIGURE 3.17 – Diopside isolé au sein de la matrice. (a) Macles dans le plan (100) dans une région riches en calcium ( $Wo_{36}$ - $Wo_{44}$ ) et sans exsolution. (b) Région du cristal exsolvé dont la composition est largement sub-calcique ( $Wo_{18}$ - $Wo_{37}$ ) avec le cliché de diffraction en axe de zone [010]. Les lamelles exsolvées sont perpendiculaires à la direction  $c^*$ . L'apparition des tâches de type  $h+k$  impair est due à la superposition des phases augite  $C2/c$  et pigeonite  $P2_1/c$ . Le dédoublement des tâches de diffraction (cercle noir) dans la direction  $c^*$  est dû à la différence de l'angle  $\beta$  entre les deux structures monocliniques.

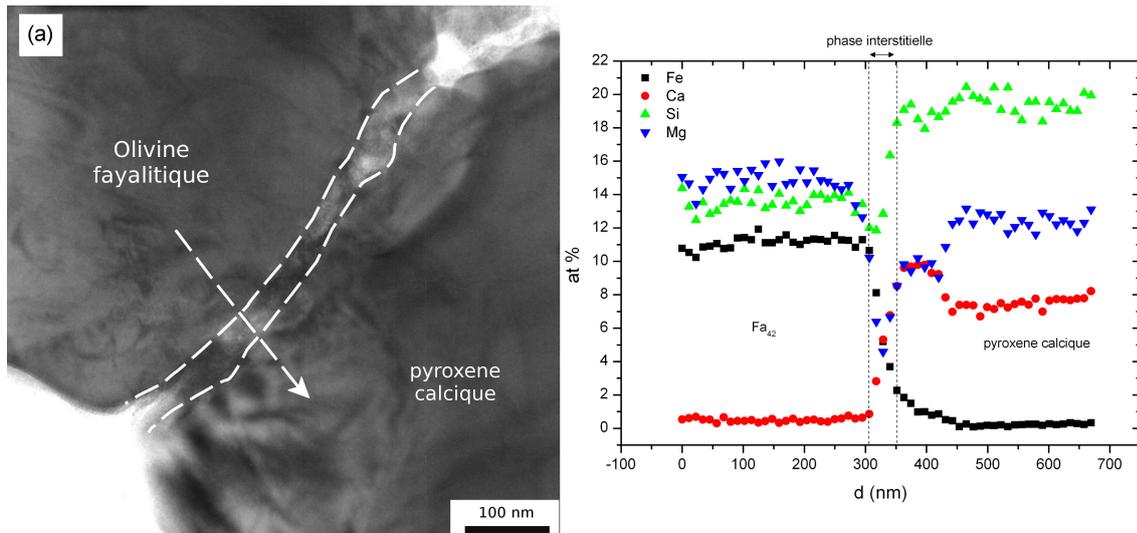


FIGURE 3.18 – Interface Diopside/matrice (a)Image en champ clair de l'interface diopside/olivine. L'interface, probablement un joint de grain "sale", fait quelques dizaines de nanomètres. (b) Profil de composition mesuré au travers du grain de diopside et de l'olivine. La teneur en fer dans l'olivine est constante et proche de  $Fa_{43}$ . La zonation chimique est limitée au grain de diopside avec une profondeur comprise entre 40 et 70 nm. La composition du pyroxène à l'interface est proche de  $Fs_{10}$  et diminue jusqu'à  $Fs_0$  à l'intérieur du grain. On observe un enrichissement en calcium au bord du grain de diopside par rapport à l'intérieur du grain.

## 3.2 Allende : Discussion

### 3.2.1 Origine des olivines riches en fer

De nombreuses études sont consacrées à l'origine et aux mécanismes de formation des olivines riches en fer dans Allende et les chondrites carbonées. Deux hypothèses de formation se distinguent. La première privilégie une formation dans la nébuleuse pré-solaire par condensation du fer sous sa forme oxydée  $FeO$ . La seconde invoque une formation dans le corps parent de la météorite, supposant donc une origine secondaire due aux processus d'altération (aqueuse et/ou métamorphique).

#### 3.2.1.1 Origine nébulaire : Formation dans la nébuleuse solaire ?

Dans le modèle de condensation des éléments dans la nébuleuse pré-solaire décrit par Grossman (1972), la formation des premières phases minérales se fait à partir d'un gaz pré-solaire dont la proportion de ses éléments est supposée être celle de la composition du Système Solaire. C'est lors du refroidissement de ce gaz à basse pression ( $10^{-3}$  atm) que les premiers condensats du Système Solaire se forment. La température de condensation des différentes phases dépend des éléments qui la composent. Dans cette séquence les premiers condensats à cristalliser sont le corindum ( $Al_2O_3$ ) à 1758 K ou la perovskite ( $CaTiO_3$ ) à 1647 K (e.g. Grossman, 1972; Davis & Richter, 2003, , voir figure 3.19). Ces phases de haute température ( $T > 1350$  K) et riches en aluminium, calcium ou titane sont

présentes principalement dans les inclusions réfractaires des chondrites.

Vers 1400 K, les premiers silicates qui se forment sont principalement de la forstérite (1444 K), de l'enstatite (1349 K) et un peu de pyroxènes calciques (1450 K). Dans la séquence de condensation à l'équilibre de Grossman, les silicates condensés ne contiennent pas de fer.

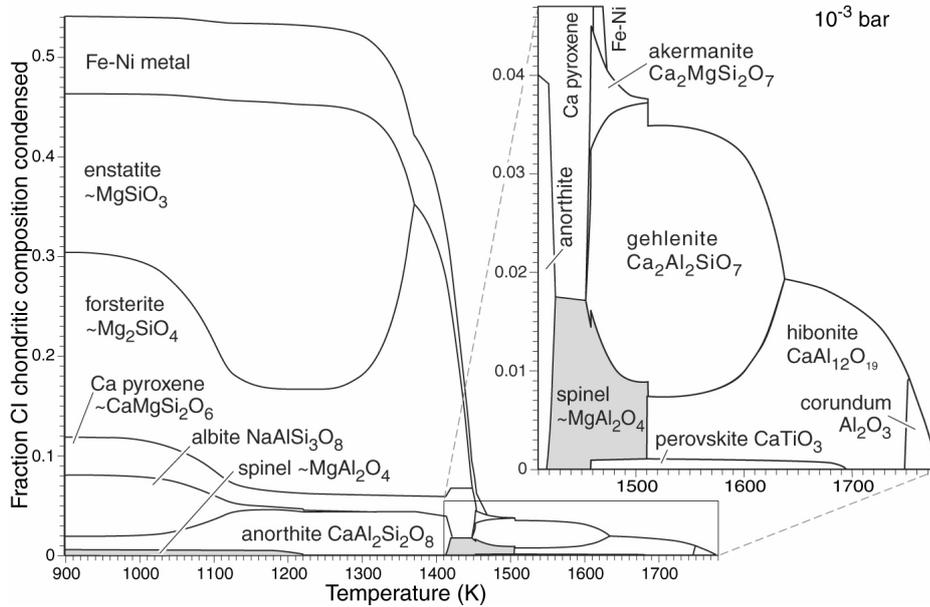


FIGURE 3.19 – Diagramme montrant les phases minérales condensées à haute température ( $T > 900$  K) pour un gaz de composition solaire (Davis & Richter, 2003).

Pour former de l'olivine riche en fer par condensation dans la nébuleuse pré-solaire, il est nécessaire de condenser du fer sous sa forme oxydée ( $\text{FeO}$ ). Cela n'est possible que pour des gaz dont la fugacité de l'oxygène est élevée ( $f(\text{O}_2) > 10^{-12}$  atm, Grossman *et al.*, 2008). Pour obtenir une telle fugacité, les partisans de ce modèle (MacPherson *et al.*, 1985; Peck & Wood, 1987; Hua *et al.*, 1988; Weinbruch *et al.*, 1990; Palme & Fegley, 1990; Weinbruch *et al.*, 1993; Murakami & Ikeda, 1994; Weisberg & Prinz, 1998; Nozawa *et al.*, 2009; Varela *et al.*, 2012) avancent l'hypothèse d'un gaz pré-solaire localement enrichi en "poussière chondritique" et/ou "eau" par rapport à un gaz de composition solaire. Par exemple, Weisberg & Prinz (1998) proposent un modèle où l'olivine fayalitique se condense depuis un gaz formé à partir de la vaporisation préalable de poussière chondritique.

Les arguments principaux en faveur de ce modèle de formation sont les suivants :

- pas d'équilibre entre la matrice et les chondres (profils de diffusion très abrupts entre les chondres et la matrice), donc pas de modification des différents objets après accrétion sur le corps parent de la météorite (Palme & Fegley, 1990; Weinbruch *et al.*, 1990; Weisberg & Prinz, 1998).
- absence de phyllosilicate ou autres produits d'altération aqueuse dans la matrice, l'olivine fayalitique ne serait donc pas un produit d'altération et pré-daterait probablement l'accrétion dans le corps parent (Weisberg & Prinz, 1998).

- la morphologie des olivines fayalitiques correspondrait à un processus de croissance par une réaction vapeur-liquide-solide ou vapeur-solide donc dans la nébuleuse (Weisberg & Prinz, 1998; Nozawa *et al.*, 2009; Varela *et al.*, 2012).

### 3.2.1.2 Origine secondaire : Formation dans le corps parent ?

Housley & Cirlin (1983) sont les premiers auteurs à avoir avancé la possibilité d'une origine secondaire au sein du corps parent pour la formation de l'olivine riche en fer dans Allende. Pour eux, ces olivines seraient le produit d'une réaction entre de l'enstatite et du métal oxydé, selon la réaction suivante :  $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 + \text{MgSiO}_3 \rightarrow (\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . Dans ce scénario, l'oxydation du métal est due à la présence de glace dans le corps parent de la météorite qui va rendre l'environnement très oxydant lors de l'épisode métamorphique de la météorite. Cependant, la principale objection à ce modèle de formation est la faible abondance d'enstatite dans les météorites de type CV3 du sous-groupe réduit (comme Vigarano par exemple), rendant difficile la formation d'une aussi grande quantité d'olivines fayalitiques lors d'un épisode d'oxydation menant à la formation des chondrites CV3 oxydée comme Allende.

Depuis, l'idée de la formation de l'olivine fayalitique suite à un épisode d'altération sur le corps parent de la météorite a été reprise par de nombreux auteurs (Brearley & Prinz, 1996; Kojima & Tomeoka, 1996; Brearley, 1997; Krot *et al.*, 1997, 1998; Brearley, 1999; Imai & Yurimoto, 2003; Krot *et al.*, 2004; Watt *et al.*, 2005; Howard *et al.*, 2010) mais en invoquant d'autres mécanismes que celui proposé par Housley & Cirlin (1983). Ces études s'accordent sur une formation des olivines suite à une séquence d'altération suivie d'un métamorphisme thermique. Tout d'abord, les matériaux précurseurs de l'olivine fayalitique subissent un épisode d'altération conduisant à de l'hydratation ou à une dissolution. Ces phases précurseurs peuvent être des olivines, des pyroxènes, des phases métalliques, des sulfures ou encore des phases amorphes (ou faiblement cristallines). Cet épisode peut amener à la formation de phases intermédiaires comme des phyllosilicates (serpentine et/ou saponite) ou des phases faiblement ordonnées. Ensuite, l'épisode métamorphique<sup>1</sup> subséquent à l'altération provoque une déshydratation des phases hydratées (si elles étaient présentes) et l'homogénéisation plus ou moins importante de la matrice (selon le degré de métamorphisme) menant à la formation des olivines riches en fer. Il peut conduire aussi directement à la précipitation de phases dans le cas d'une dissolution partielle assistée par des fluides qui circulent dans la roche (remplacement par métasomatisme).

### 3.2.1.3 Positionnement des résultats de notre étude

Les trois types d'olivines riches en fer rencontrées (olivine de la matrice, olivine en couronne autour des grains de forstérite, olivine dans les veines d'altération dans la forstérite) partagent la même microstructure et le même champ de composition. Cela laisse supposer qu'elles ont une même origine de formation et une même histoire thermique. Cette micro-

1. À l'exception de Howard *et al.* (2010) qui exclue une influence du métamorphisme sur la formation des olivines riches en fer.

structure commune est en faveur d'une transformation qui s'est produite dans les mêmes conditions, donc très probablement sur le corps parent. En effet, il paraît peu réaliste d'avoir une microstructure et compositions communes si elles s'étaient formées dans des environnements différents avant l'accrétion. Au contraire, le corps parent impose des conditions similaires à l'ensemble des assemblages.

On observe en outre de nombreuses inclusions notamment de pentlandite, des inclusions vitreuses et d'autres inclusions enrichies en carbone. La présence d'inclusions de pentlandite, stable seulement à des températures inférieures à  $T < 610^{\circ}\text{C}$ , contraint la température de formation des olivines hôtes de ces pentlandites (Housley & Cirlin, 1983; Brearley, 1997, 1999). De la même manière, les inclusions enrichies en carbone faiblement graphitisées sont formées irréversiblement à partir du recuit d'hydrocarbures formés à basse température, impliquant là aussi un premier épisode à basse température pour les olivines hôtes. D'après Akai (1994), les inclusions vitreuses pourraient être, quant à elles, être dues à du métamorphisme thermique (leur nombre augmentant avec le métamorphisme) ou à de l'altération.

Par ailleurs, on note aussi la présence de veines d'altération traversant les chondres et la présence de couronnes en bordure des chondres et fragment de chondres (figure 3.14). Ces veines et couronnes forment des interfaces arrondies. Ceci semble indiquer qu'un processus d'altération s'est produit sur le corps parent et n'est donc pas compatible avec une formation avant l'accrétion (Krot *et al.*, 1997, 1998, 2004). Dans ce scénario, les couronnes sont le fruit du remplacement direct de la forstérite ou bien une surcroissance sur les bordures des grains de forstérite initialement altéré. Les veines étaient quant à elles des fractures initiales présentes dans les forstérites. Ces fractures ont été remplacées par de l'olivine fayalitique qui a grossi de part et d'autre de la fracture.

Les compositions des phases d'altération, ici les olivines riches en fer, ont des abondances en Mg, Fe et Si proches de l'abondance chondritique de type CI, c'est-à-dire proche de la composition moyenne d'un assemblage de phases primitives comme par exemple dans les matrices des chondrites très faiblement altérées/métamorphisées (chapitre 1 partie 1.2.2.2). Dans un modèle d'altération, ces olivines fayalitiques pourraient être le produit de cristallisation d'un matériau précurseur équivalent à ces matrices primitives. De plus, la morphologie des chondres et fragment de chondres altérés forment parfois des pseudomorphoses de grains de forstérites initiaux (Kojima & Tomeoka, 1996; Krot *et al.*, 1997, 1998, 2004). Ces observations peuvent expliquer l'étude de Nozawa *et al.* (2009) qui ont déduit que la forme des olivines de la matrice correspondait à une croissance par réaction vapeur-solide ou vapeur-liquide-solide et donc dans la nébuleuse. Il est donc possible que cette morphologie observée soit celle des précurseurs de l'olivine riche en fer formés à plus haute température dans la nébuleuse.

Notre étude confirme le champ de composition des olivines fayalitiques peu étendu (entre  $\text{Fa}_{40}$  et  $\text{Fa}_{50}$ ), y compris à l'échelle micrométrique. Cela suggère un processus d'homogénéisation de la matrice suite au métamorphisme thermique. On remarque en effet que des chondrites du même groupe CV mais de type pétrographique plus bas (donc moins métamorphique) ou plus oxydée (donc plus d'altérée) ont un champ de composition des olivines plus étendu. Par exemple les chondrites Kaba (CV3.0-3.1) et Mokoia (CV3.2-3.6) du sous-groupe oxydé B (et donc plus altéré que celui d'Allende, sous groupe

A), présentent un champ de composition plus étendu compris entre  $\text{Fa}_{20-100}$  et  $\text{Fa}_{20-80}$  respectivement (Scott *et al.*, 1988).

Les profils de composition à l'interface avec les grains de forsterite apportent des informations complémentaires qui sont en faveur d'une origine métamorphique. L'homogénéité des profils de composition, d'une même profondeur environ  $1,5 \mu\text{m}$ , dans tous les grains de forstérites étudiés et quel que soit le type d'interface (couronne/forstérite, veine/forstérite, joint de grain), confirme un processus d'interaction entre les forstérites et la matrice suite à un unique événement compatible avec un processus ayant eu lieu sur le corps parent. La présence de profils de composition au contact des veines, formées après l'accrétion suite au remplacement de fractures, n'est d'ailleurs pas compatible avec une zonation chimique avant l'accrétion.

Nous privilégions donc ici un mécanisme de diffusion secondaire après l'accrétion dans le corps parent comme événement thermique responsable de la zonation chimique dans les forstérites. Les profils de composition au travers des joints de grain dans la forsterite polycristalline viennent appuyer ce modèle de formation. Nous avons en effet montré que les joints sont enrichis en fer et que ce dernier a diffusé à l'intérieur des grains de forsterite. La distance de diffusion est du même ordre de grandeur que celle mesurée au contact des couronnes externes. Par ailleurs, nous verrons dans la partie suivante que ces profils se modélisent bien avec les équations de la diffusion. Pour le profil de composition figure de la 3.16, on peut constater une dissymétrie de part et d'autre du joint de grain. Cette dernière peut s'expliquer par des orientations cristallographiques différentes des deux grains concernés et vient appuyer une origine par diffusion des zonations observées. Sur la figure 3.16, le profil est orienté selon l'axe  $c$  dans le premier grain et perpendiculaire à l'axe  $c$  dans le second grain. La profondeur de profil dans chacun des grains est différente de telle sorte que dans le premier grain (profil orienté selon  $c$ ) la profondeur de profil est d'environ  $3 \mu\text{m}$  et, dans le second grain (profil orienté perpendiculairement à  $c$ ), elle est de  $1.5 \mu\text{m}$ . Le processus d'interdiffusion Fe-Mg est très fortement anisotrope dans l'olivine. Le coefficient de diffusion  $D_c$  selon l'axe  $c$  est six fois plus grand que selon l'axe  $b$  ou  $a$  (Buening & Buseck, 1973; Misener, 1974; Chakraborty *et al.*, 1994; Dohmen *et al.*, 2007). Ainsi, la distance de diffusion (égale à  $x = 2\sqrt{Dt}$ ) selon l'axe cristallographique  $c$  doit donc être  $\sqrt{6}$  fois plus grande que selon l'axe  $b$  ou  $a$ . Étant donné que la profondeur du profil est incomplète dans le premier grain, nous avons transposé le calcul aux valeurs des angles (angles entre la pente à l'origine et l'interface) dans chacun des deux grains. Si la zonation chimique est bien due à un mécanisme de diffusion, on devrait alors retrouver un rapport  $\tan \alpha_b / \tan \alpha_c = 1/\sqrt{6}$  entre les deux grains. C'est effectivement la valeur mesurée sur le profil de composition. Le rapport  $\tan \alpha_b / \tan \alpha_c$  est égal  $\tan 37 / \tan 61 = 0.42 \approx 1/\sqrt{6}$ , valeur compatible avec l'anisotropie de la diffusion dans l'olivine.

La zonation chimique dans les forstérites isolées de la matrice d'Allende est donc due à un mécanisme de diffusion secondaire après l'accrétion du corps parent de la météorite et non un processus de cristallisation fractionnée.

Nos observations sont donc compatibles avec le modèle de formation dans le corps parent pour ces olivines riches en fer dans Allende, que ce soit les olivines de la matrice, les olivines des veines d'altération ou les olivines en couronne en bordure des grains de forstérites. Les veines, couronnes et olivines de la matrice se sont formées après l'altération de précurseurs, durant le métamorphisme thermique. Toutefois il est à noter qu'une origine secondaire des olivines fayalitiques n'exclue pas la présence de traces d'un éventuel processus nébulaire ayant survécu à l'altération puis au métamorphisme sur le corps parent (par exemple la teneur en terres rares dans la matrice d'Allende, Inoue *et al.*, 2004).

## 3.2.2 Quantification des profils de diffusion dans Allende

### 3.2.2.1 Modélisation des profils de diffusion

Dans cette partie, nous allons décrire la méthode employée pour modéliser les profils de diffusion mesurés.

#### Équation de diffusion

Les profils de diffusion ont été modélisés en résolvant la seconde loi de Fick (équation 2.6, chapitre 2). Dans le cas des olivines, le coefficient de diffusion  $D(T)$  dépend aussi de la teneur en fer de l'olivine. Nous avons ici utilisé le coefficient de diffusion décrit par Dohmen & Chakraborty (2007) valide dans le cas d'une fugacité d'oxygène inconnue ou basse ( $f(\text{O}_2) < 10^{-15}$ ), comme c'est le cas dans les chondrites CV3 à basse température (voir Richter & Neff, 2007, pour plus de détails).

$$\log[D_c(m^2/s)] = -8.27 - 226000/2.303RT + n(X_{Fe} - 0.14) \quad (3.1)$$

et

$$D_a \approx D_b \approx D_c/6 \quad (3.2)$$

Ce coefficient de diffusion a été déterminé expérimentalement pour des températures supérieures à  $T > 700^\circ\text{C}$ , nous l'avons donc extrapolé pour les plus basses températures correspondant à l'épisode métamorphique sur le corps parent d'Allende. La valeur de  $n$  exprime le poids de l'influence du taux de fer  $X_{Fe}$  sur le coefficient de diffusion des olivines riches en fer. Cette valeur est déterminée expérimentalement en cherchant le meilleur accord entre profils simulés et profils expérimentaux. La plupart des études ont trouvé des valeurs de  $n$  comprises entre 2 et 3 (Nakamura & Schmalzried, 1984; Hermeling & Schmalzried, 1984; Misener, 1974; Chakraborty, 1997; Dohmen & Chakraborty, 2003, 2007), avec une valeur de  $n$  diminuant avec la température (Nakamura & Schmalzried, 1984). Dans notre cas, les profils se modélisent mieux avec une valeur de  $n$  égale à 2, compatible avec un processus de diffusion se produisant à plutôt basse température.

Pour le diopside, nous avons utilisé deux coefficients de diffusion. Le premier, mesuré par Dimanov & Wiedenbeck (2006), décrit l'interdiffusion (Fe,Mn)-Mg dans des diopsides naturels pour des fugacités en oxygène inférieures à  $f(\text{O}_2) < 10^{-15}$  bar.

$$\log[D(m^2/s)] = -5.79 - 297000/2.303RT \quad (3.3)$$

Ce coefficient de diffusion a été mesuré entre 1000°C et 1200°C et a donc aussi été extrapolé à plus basse température pour les processus de diffusion sur le corps parent d'Allende.

Le second coefficient de diffusion utilisé est celui décrit par Müller *et al.* (2013) pour l'interdiffusion Fe-Mg dans des diopsides naturels.

$$\log[D(m^2/s)] = -6.56 - 320700/2.303RT \quad (3.4)$$

Ce coefficient a été mesuré pour des températures comprises entre 800°C et 1200°C a donc aussi été extrapolé à plus basse température. Les auteurs n'ont pas vu de dépendance du coefficient d'interdiffusion avec la fugacité en oxygène.

### Géométrie de la diffusion et conditions aux limites

Les profils de diffusion mesurés ont une longueur de diffusion inférieure à 2 µm dans des grains mesurant plusieurs dizaines de microns, au sein d'une abondante matrice constituée de grains d'olivine riche en FeO et de composition homogène. Nous avons donc pu utiliser l'hypothèse d'une diffusion à 1 dimension pour la modélisation des profils. Cette hypothèse n'est pas entièrement remplie dans le cas de petits grains où la distance de diffusion est proche de la taille de grain (par exemple le grain b figure 3.10 et l'assemblage polycristallin figure 3.16). Ces grains ont donc été exclus de la modélisation. Lorsque l'orientation cristallographique du profil de diffusion n'est pas connue, nous avons utilisé la valeur moyenne du coefficient de diffusion selon les trois directions cristallographiques a, b et c.

Les profils étudiés à l'interface couronne/forstérite ont une forme très particulière. Ils comprennent un plateau de composition dans la couronne, proche Fa<sub>40-50</sub>, un saut de composition à la frontière couronne/forstérite, de Fa<sub>40-50</sub> dans la couronne à Fa<sub>30-35</sub> dans la forstérite au contact de la couronne, puis une zonation chimique limitée à la partie forstéritique. L'existence du plateau de composition dans la couronne ainsi que l'absence de gradient de composition dans les grains fayalitiques montrent assez clairement que la diffusion dans les olivines fayalitiques est beaucoup plus rapide que dans les forstérites. Ceci peut-être dû à la forte teneur en fer dans les olivines, favorisant alors la diffusion au détriment des forstérites pauvres en fer. Mais plus important encore, la concentration de défauts dans les olivines de la matrice ajoutée à la porosité de la matrice contribuent certainement aussi à favoriser la diffusion dans les olivines riches en fer de la matrice par rapport aux forstérites quasiment sans défauts cristallins. Ce contraste de microstructure pourrait donc expliquer une discontinuité dans les coefficients de diffusion de part et d'autre de l'interface couronne/forstérite. Le saut de composition quant à lui montre que l'interface n'est pas équilibrée entre la couronne fayalitique et le grain de forstérite. Plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer ce saut de composition. Elles incluent une résistance à l'interface et une interface mobile dont nous allons discuter les implications.

**Résistance à l'interface :** Ce saut de composition peut être le résultat d'une résistance à l'interface entre la couronne fayalitique et la forstérite. Cette notion de "résistance" a été introduite par Crank (1975) pour expliquer le ralentissement de la diffusion à l'interface, qui empêcherait l'équilibre de se produire entre la matrice et les fragments de forstérite.

**Interface mobile :** Ce saut de composition peut aussi être le fruit d'une interface mobile durant le processus de diffusion. Dans ce cas, pendant la diffusion du fer dans la forstérite, la frontière couronne fayalitique/forstérite se déplace progressivement vers l'intérieur de la forstérite. Ce déplacement de l'interface a pour effet d'effacer la zonation chimique dans la partie riche en fayalite en la remplaçant par le plateau de composition observé et en équilibre avec la couronne.

Dans le cas d'une modélisation avec une interface mobile, la distance sur laquelle l'interface a progressé dans les forstérite peut s'estimer en évaluant la largeur des veines d'altération. En effet, ces veines d'altération ont pour origine très probablement une fracture qui, lors de l'épisode d'altération, a été un chemin de diffusion rapide pour le fer. Cette veine nouvellement formée, et riche en olivine fayalitique, a grossi de part et d'autre du grain de forstérite en l'altérant progressivement. La distance d'avancée de l'interface est donc égale 1/2 fois la largeur des veines, largeur qui a été estimée de l'ordre de 700 nm (figure 3.15). La distance sur laquelle l'interface a progressé est donc proche de 350 nm environ.

Dans le cas d'une interdiffusion Fe-Mg entre les deux phases, l'interface est normalement immobile. Toutefois, il n'est pas totalement exclu que le remplacement des forstérites par les couronnes et les veines continue durant l'épisode métamorphique. Pour la modélisation, la longueur de progression des interfaces est trop faible pour modéliser les profils correctement. Il est cependant probable que la mobilité de l'interface se poursuive après l'épisode métamorphique. Dans un tel cas, l'interface efface la zonation chimique dans la partie fayalitique créant alors un saut de composition.

Les deux hypothèses proposées pour expliquer ce saut de composition sont toutefois peu contraintes. Dans le cas de l'hypothèse d'une résistance à l'interface, la nature de la résistance reste difficilement explicable car les deux phases sont en continuité cristallographique. Il n'y a en effet pas réellement d'interface comme cela peut être le cas avec un joint de grain. Quant à l'interface mobile, la vitesse de progression de l'interface ainsi que sa distance de progression ne sont pas connues. De ce fait, nous avons choisi de ne modéliser que les profils observables dans la partie forstérite. Cette modélisation donne une bonne estimation de la distance de diffusion dans la partie forstérite. Pour la modélisation, étant donnée que le coefficient de diffusion, équation 3.1, dépend de la teneur en fer qui varie elle-même le long du profil, il n'existe pas de solution analytique de l'équation de diffusion 2.6 (seconde loi de Fick). Les profils dans la partie forstérite ont donc été modélisés numériquement par la méthode des différences finies.

Par ailleurs, nous avons fait l'hypothèse que la mobilité atomique, et donc la diffusion, a été principalement générée durant le pic métamorphique d'Allende. En conséquence, nous avons utilisé une modélisation isotherme. En effet, dans le cas de température typique

du métamorphisme d'Allende (330°C - 600°C), lorsque la température diminue de 50°C le temps nécessaire pour atteindre la distance de diffusion d'environ 1.5  $\mu\text{m}$  augmente d'un ordre de grandeur (10<sup>1</sup> ans à 600°C, 10<sup>2</sup> ans à 550°, 10<sup>3</sup> ans à 500°C etc). La contribution des basses températures sur la diffusion est donc négligeable par rapport aux plus hautes (correspondant ici au pic métamorphique). En outre, nous avons testé des modélisations utilisant différentes vitesses de refroidissement. Nous n'avons pas obtenu de bons accords pour des températures de pic inférieures à 500°C. En effet, à trop basse température, une vitesse de refroidissement élevée ne permet pas d'obtenir une bonne modélisation. Le profil de diffusion est trop court. Ceci est dû à une inhibition trop précoce de la mobilité atomique. Les vitesses de refroidissement pour obtenir une bonne modélisation deviennent alors négligeables et la diffusion s'apparente donc à une diffusion isotherme.

Un exemple de modélisation avec un coefficient de diffusion fonction de la teneur en fer est présenté figure 3.20.

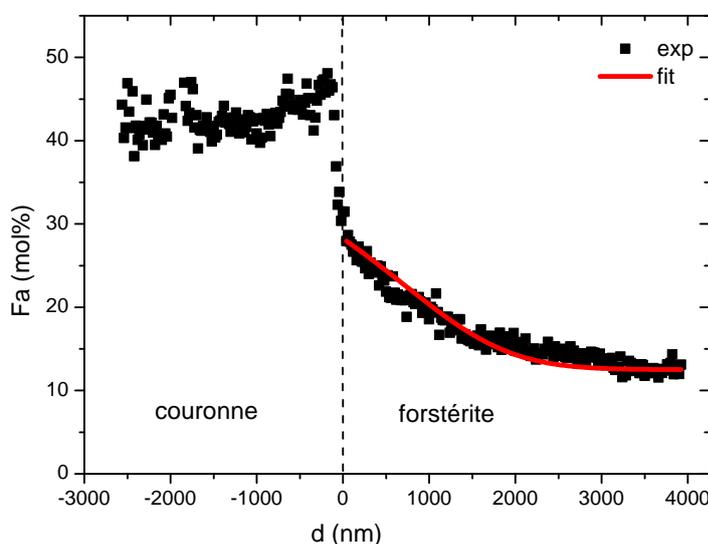


FIGURE 3.20 – Exemple de modélisation réalisée sur un profil de concentration dans la partie forstéritique. La profondeur du profil est d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ . Le profil a été modélisé numériquement par la méthode des différences finies en considérant une diffusion isotherme. La composition initiale est ajustée à la valeur de l'interface côté forstérite.

Dans le cas des interfaces veines/forstérite, les profils de composition dans la veine ne présentent pas de sauts de composition aussi prononcés. Ceci est dû à la diminution de la teneur en fer à mesure que l'on pénètre dans le grain de forstérite. L'enrichissement en fer de la veine, dû à un processus d'équilibration avec la matrice, est moins efficace du fait de la grande distance (plusieurs microns à plusieurs dizaines de microns) par rapport à la source de fer provenant de la matrice. Néanmoins, la profondeur des profils est toujours dans le même ordre de grandeur (1.5  $\mu\text{m}$ ) que celles des profils entre couronne et forstérite. Nous avons donc modélisé les profils de la même manière que précédemment (figure 3.21).

Le profil à l'interface diopside/matrice est beaucoup plus court que celui mesuré dans les forstérites (40-70 nm contre 1.5  $\mu\text{m}$  dans les forstérites). Ceci est dû à un processus d'interdiffusion Fe-Mg dans les pyroxènes plus lent d'environ deux ordres de grandeur par rapport à l'interdiffusion dans l'olivine (e.g. Ganguly & Tazzoli, 1994). Dans ce cas-là,

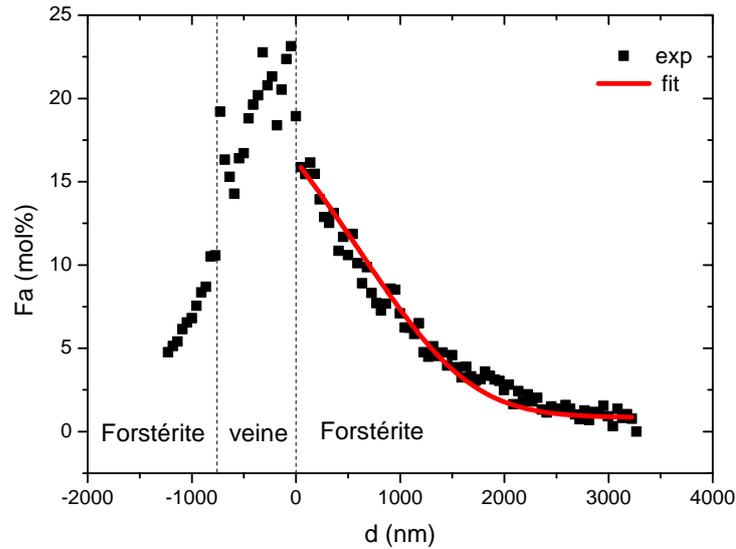


FIGURE 3.21 – Modélisation par la méthode des différences finies réalisé sur un profil de diffusion au travers une veine fayalitique. La profondeur du profil est d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ .

nous avons aussi utilisé l'hypothèse d'une interdiffusion Fe-Mg entre deux phases avec un coefficient de diffusion infini dans la partie fayalitique (plateau de composition). Le coefficient de diffusion dans les pyroxènes ne dépendant pas de la teneur en fer, nous avons utilisé les solutions analytiques de l'équation de diffusion 2.6 (seconde loi de Fick). Les solutions analytiques de cette équation prennent la forme suivante :

$$C(x, t) = C_s + (C_i - C_s) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{x_c}\right) \quad (3.5)$$

où  $x_c = 2\sqrt{Dt}$  est la distance de diffusion du fer dans la partie diopside,  $C_i$  est la concentration initiale de fer dans la partie diopside et  $C_s$  est la concentration de fer à l'interface. Le résultat de la modélisation dans la partie diopside est montré figure 3.22.

### 3.2.2.2 Contrainte sur l'épisode métamorphique d'Allende

#### Détermination des couples Temps-Température

Les profils de diffusion et leur modélisation donnent accès aux paramètres temps-température du métamorphisme thermique d'Allende. L'utilisation de deux marqueurs thermiques, ici forstérite et diopside, ayant des coefficients de diffusion différents, devraient nous permettre de contraindre l'intensité et la durée du pic métamorphique.

L'événement métamorphique dans Allende est encore sujet à débat. Le type pétrographique d'Allende n'est d'ailleurs pas totalement arrêté et est compris entre 3.2 (Guimon *et al.*, 1995) et 3.6 (Bonal *et al.*, 2006). De la même manière, il y a d'importantes disparités dans la littérature au sujet de la température du pic métamorphique. Elle est estimée à 330°C par Rietmeijer & Mackinnon (1985); Zanda *et al.* (1995); Bonal *et al.* (2007), entre 327-477°C par Weinbruch *et al.* (1994) et proche de 530-600°C par Huss & Lewis (1994);

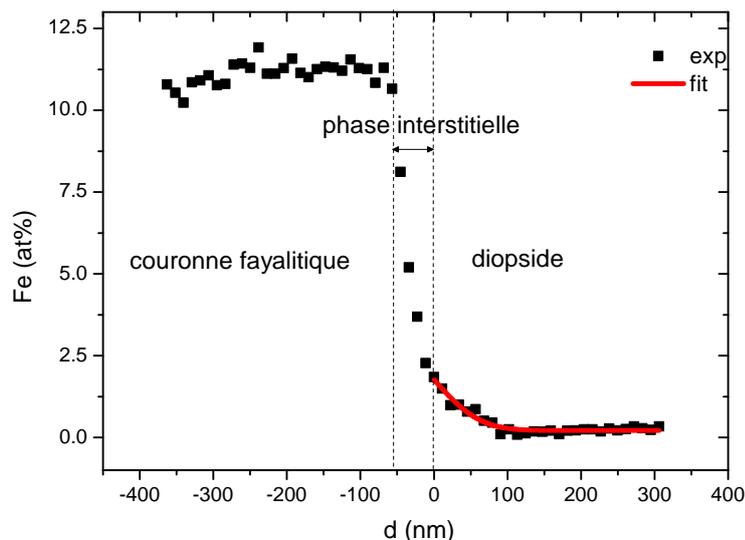


FIGURE 3.22 – Exemple de modélisation réalisée sur un profil de diffusion dans le grain de diopside. La profondeur des profils de diffusion dans le grain de diopside est comprise entre 40-70nm.

Busemann *et al.* (2007); Cody *et al.* (2008). Compte tenu de ces incertitudes, nous avons donc calculé les couples temps-température associés aux profils de diffusion observés dans Allende, pour la forstérite et le diopside, pour des températures comprises entre 330°C et 600°C.

Ces résultats sont reportés figure 3.23. Les valeurs données par le diopside sont très dispersées car le coefficient d'interdiffusion utilisé est mal contraint. Pour une même température les durées de diffusion varient de plusieurs ordres de grandeur selon l'origine des données de la littérature utilisées par nos calculs. L'autre cause d'incertitude sur les données du diopside est due aux très faibles distances de diffusion (entre 40 et 70 nm). Même si les coefficients de Dimanov & Wiedenbeck (2006) semblent donner des résultats plus proches de ceux de l'olivine, les grandes incertitudes sur le coefficient de diffusion dans le diopside rendent l'utilisation conjointe des deux marqueurs thermiques (diopside et forstérite) peu fiable. Le coefficient d'interdiffusion dans l'olivine est quant à lui mieux connu. Nous allons donc limiter notre discussion aux couples temps-température donnés par la forstérite.

Les échelles de temps pour les durées métamorphiques des chondrites ordinaires de type 4 ont été estimées entre 1 et 2 millions d'années (Miyamoto *et al.*, 1981; Henke *et al.*, 2011) en prenant comme source de chaleur la décroissance radioactive de l' $^{26}\text{Al}$ . Les échelles de temps pour les chondrites de type 3 sont supposées être dans le même ordre de grandeur, voire légèrement inférieures. En prenant en compte des durées métamorphiques comprises dans une gamme allant de  $2 \cdot 10^6$  à  $1 \cdot 10^5$  ans, on trouve des températures de pic métamorphique comprises entre 400°C et 465°C. On peut d'ores et déjà exclure des températures inférieures à 400°C donnant des durées métamorphiques supérieures à  $2 \cdot 10^6$  ans, et qui semblent peu réalistes dans le cas d'une chondrite de type 3. La température du pic métamorphique à 330°C calculée par Rietmeijer & Mackinnon (1985); Bonal *et al.* (2007) n'est très certainement pas la température à laquelle les profils de diffusion se sont

formés et ne semble donc pas être la température du pic métamorphique dans Allende. Cette température a été estimée en utilisant la mise en ordre dans la matière graphitique et la matière organique. Cette température peut cependant refléter un autre événement thermique d'Allende, comme par exemple la température de formation des pentlandites comme calculée par Zanda *et al.* (1995).

Les échelles de temps correspondant aux températures de pic métamorphique calculées par Huss & Lewis (1994) en s'appuyant sur les abondances des grains présolaires et par Busemann *et al.* (2007); Cody *et al.* (2008) en caractérisant la matière organique insoluble, sont comprises entre  $10^3$  ans à  $530^\circ\text{C}$  et  $10^2$  à  $600^\circ\text{C}$ . Ces durées semblent courtes pour un événement métamorphique dû à la décroissance radioactive de l' $^{26}\text{Al}$ . Toutefois, elles pourraient indiquer une autre source de chaleur à l'origine de l'épisode métamorphique d'Allende, comme par exemple un chauffage radiatif (Chaumard *et al.*, 2012) ou un réchauffement provoqué par un impact. Ces deux mécanismes n'impliquent pas des durées métamorphiques aussi longues que dans le cas de la décroissance radioactive. Cependant, l'hypothèse d'un apport de chaleur par un impact semble peu probable car Allende est peu choquée (classification S1 par Scott *et al.*, 1992).

Enfin, Weinbruch *et al.* (1994) ont aussi utilisé l'interdiffusion Fe-Mg dans des fragments de forstérites pour calculer la durée de l'épisode de diffusion dans Allende. Ils trouvent des valeurs comparables aux nôtres :  $10^1 - 10^4$  ans à  $550^\circ\text{C}$  et  $10^3 - 10^6$  ans à  $450^\circ\text{C}$ . Les différences avec nos résultats ( $10^3$  à  $550^\circ\text{C}$  et  $10^5$  à  $450^\circ\text{C}$ ) sont principalement dues à l'utilisation d'un coefficient de diffusion différent. Ils ont estimé alors une limite haute pour le pic métamorphique comprise entre  $327^\circ\text{C}$  et  $477^\circ\text{C}$ , en accord avec nos valeurs si l'on exclue les températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$ .

Les travaux de Weinbruch *et al.* (1994) et les nôtres montrent que la principale source d'incertitude est due à la valeur des coefficients de diffusion, en particulier pour la diffusion dans le diopside, mais elle ne peut non plus être ignorée pour l'olivine. Le problème majeur reste que ces coefficients de diffusion sont extrapolés à basse température du fait d'une cinétique trop lente de la diffusion rendant difficile les mesures expérimentales. En effet, dans le cas de l'olivine fayalitique, le plateau de composition observé indique un processus de diffusion très rapide comparé à la forstérite sans défaut. Ceci illustre bien l'influence des défauts et de la porosité sur la valeur des coefficients de diffusion. Cette diffusion rapide à basse température n'est pas prévue par les modèles.

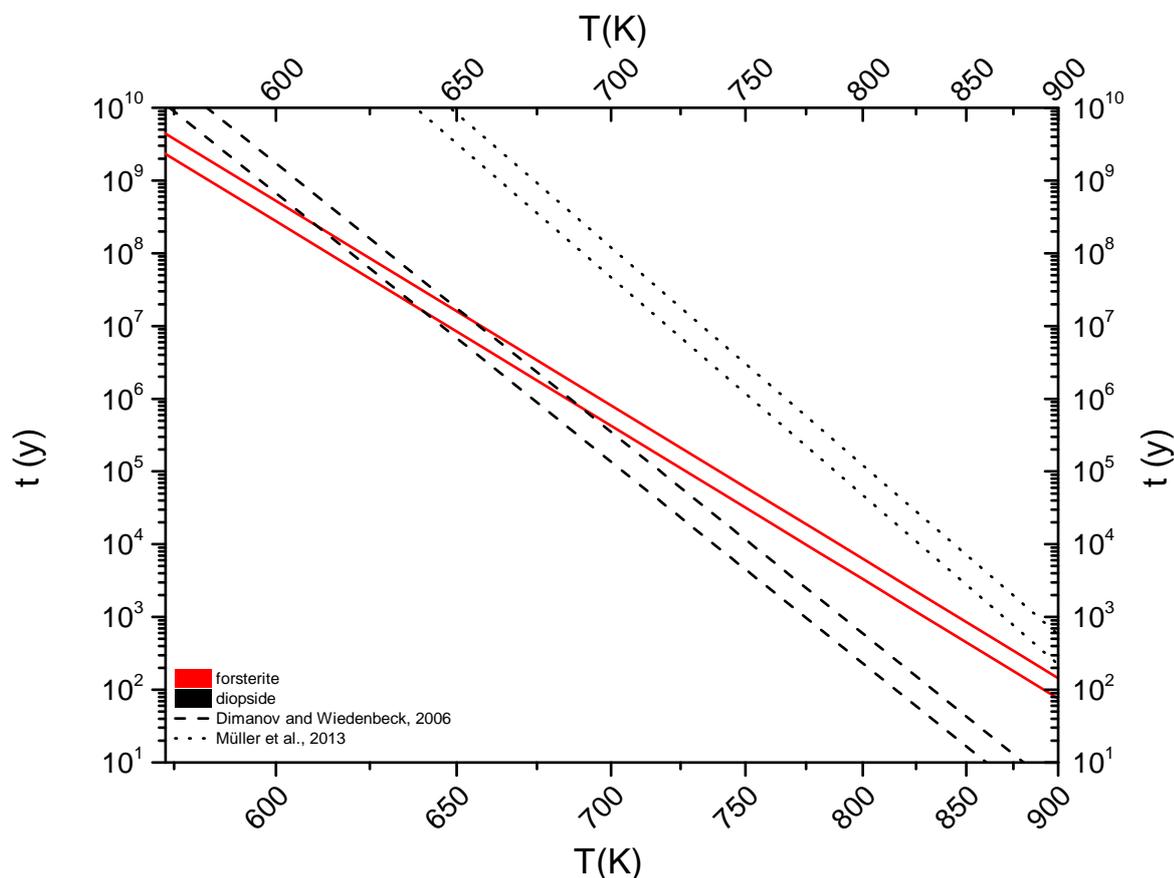


FIGURE 3.23 – Couples temps-température calculés pour plusieurs profils de composition dans Allende. La courbe rouge correspond aux valeurs données par le marqueur forstérite et les deux noires, tiret pour Dimanov & Wiedenbeck (2006) et pointillé pour Müller *et al.* (2013), correspondent aux valeurs données par le marqueur diopside. Les températures inférieures à 400°C donne des échelles de temps supérieures à  $2 \cdot 10^6$  ans et semble incompatible avec un processus sur le corps parent d'Allende (peu métamorphisée, de type 3). La gamme de température du pic métamorphique estimée en utilisant les courbes données par l'olivine est comprise entre 400 - 465°C pour des échelles de temps comprises entre  $1 \cdot 10^5$  et  $2 \cdot 10^6$  ans.

### 3.3 Allende : conclusion

Nous avons étudié les interactions entre des fragments de chondres (forstérite et diopside) isolés dans la matrice d'Allende et les olivines riches en fer de cette même matrice. L'objectif était de contraindre l'histoire temps-température de l'épisode métamorphique d'Allende en étudiant les profils de diffusion aux interfaces entre les minéraux.

Les analyses MET réalisées sur les olivines de la matrice, des couronnes en bordures des fragments de forstérites et des veines d'altération montrent que ces trois types d'olivines ont la même microstructure et le même champ de composition. Par ailleurs, les profils de composition Fe-Mg dans les forstérites au contact de ces olivines riches en fer ont tous une profondeur d'environ 1.5  $\mu\text{m}$ , quelle que soit la nature de l'interface étudiée (interface couronne/forstérite, interface veine/forstérite, interface joint de grain forstérite/forstérite). L'ensemble de ces observations suggèrent que la minéralogie étudiée est issue d'un seul événement, ici l'épisode métamorphique d'Allende, en impliquant de l'interdiffusion Fe-Mg.

Les analyses des profils ont révélé la présence d'une interface non équilibrée entre les forstérites et leurs couronnes fayalitiques. L'origine de ce saut de composition pourrait être due à une discontinuité du coefficient de diffusion causée par la grande différence de microstructures et de composition entre les olivines riches en fer, riches en défauts et présentant une grande porosité et les forstérites quasiment sans défauts cristallins.

Les profondeurs de profils mesurées dans le diopside sont beaucoup plus courtes, de l'ordre 40-70 nm. Il n'a pas été possible d'utiliser ce minéral comme marqueur thermique robuste à cause des grandes incertitudes sur la valeur du coefficient d'interdiffusion Fe-Mg. En conséquence, seuls les couples temps-température déduits des profils de composition dans la forstérite ont été utilisés pour contraindre les paramètres temps-température de l'événement métamorphique d'Allende. Pour des durées métamorphiques comprises entre  $1.10^5$  et  $2.10^6$  ans, correspondant à une source de chaleur provenant de la décroissance radioactive de  $^{26}\text{Al}$ , on trouve des températures métamorphiques comprises entre 400°C et 465°C. Des températures inférieures à 400°C semblent improbables du fait des trop longues échelles de temps correspondantes (supérieures à  $2.10^6$  ans). Toutefois, des températures supérieures à 465°C, correspondant à des échelles de temps inférieures à  $1.10^5$  ans, ne peuvent être complètement exclues, en particulier si la source de chaleur à l'origine du métamorphisme thermique dans Allende n'est pas due à la décroissance radioactive.

## Acfer 094

La météorite d'Acfer 094 a été trouvée en 1990 dans le Sahara (Algérie). Seulement 82 grammes ont été collectés. C'est une chondrite carbonée unique et non classée, située entre le groupe CM2 et CO3. Cette météorite se distingue des autres chondrites carbonées par son caractère très primitif. Son type pétrographique est proche du type 3.0 (Bischoff & Geiger, 1994). Elle n'a donc subi que très peu de modification sur le corps parent (métamorphisme thermique et/altération aqueuse). En revanche, elle contient quelques indices d'altération terrestre suite à son séjour dans le Sahara. Elle contient le plus haut taux de grains interstellaires de carbure de silicium (SiC) et le second plus haut taux de diamant (seul Orgueil en contient plus) jamais détecté dans une chondrite (Newton *et al.*, 1995). La matrice constitue environ 60 % du volume et est constituée de matériaux dont la taille de grains est sub-micrométrique. La figure 3.24 montre une image MEB représentative de la météorite d'Acfer 094.

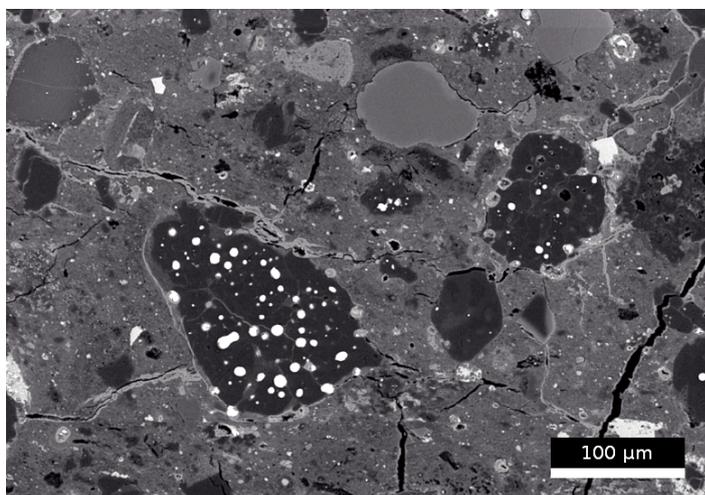


FIGURE 3.24 – Image MEB en électrons rétrodiffusés représentative de la chondrite d'Acfer 094. La matrice fine en gris clair cimente des chondres (souvent de forme irrégulière) et des gros fragments de silicates magnésiens (gris foncé), de silicates riches en fer (gris clair) et des sulfures et du métal (blanc).

Des études détaillées sur la pétrographie de la matrice d'Acfer 094 à l'échelle micrométrique à l'échelle du MEB (Newton *et al.*, 1995) et sub-micrométrique à l'échelle du MET (Greshake, 1997) ont été réalisées. La matrice est principalement constituée de silicates amorphes riches en fer et magnésium. De très nombreux grains de sulfures de fer et de métal (Fe,Ni) sont inclus dans ces silicates amorphes. Les silicates cristallins sont également abondants et sont très majoritairement riches en magnésium (enstatite et forstérite), avec une taille de grain moyenne autour de 200-300 nm. Certaines de ces olivines (de taille plus petites 10-80 nm) sont entourées d'une couronne amorphe. Quelques pyroxènes calciques (<2 vol%)  $Wo_{25-45}$  (1000-1500 nm) sont parfois détectés. Par ailleurs, cette matrice ne contient que très peu de phyllosilicates (<1 vol%), contrairement à beaucoup d'autres chondrites carbonées.

Acfer 094 étant une chondrite très primitive, elle constitue un objet intéressant pour étudier les premiers stades de métamorphisme thermique et/ou d'altération aqueuse. Nous présentons ci-dessous nos résultats sur l'étude des champs de composition et le degré d'hétérogénéité chimique de sa matrice fine à une échelle sub-micrométrique. Les résultats sont comparés à d'autres objets du système solaire primitifs, comme les GEMS des IDPs ou d'autres chondrites également connues pour avoir été peu modifiées sur leur corps parent. Dans un second temps, nous présentons les résultats sur des interfaces entre des fragments de forsterite et cette matrice fine. Comme pour Allende, l'objectif est d'étudier une éventuelle interdiffusion Fe-Mg à la périphérie de ces fragments de forsterite et d'y associer des couples temps-température.

### 3.4 Acfer 094 : champ de composition de la matrice fine

L'objectif est ici de dresser les champs de composition de la matrice fine d'Acfer 094 à différentes échelles sub-micrométrique afin de déterminer l'amplitude des hétérogénéités.

Dans ce cadre, quatre lames FIB (exemple figure 3.25) ont été extraites dans la matrice, qui semble bien homogène à l'échelle du MEB.

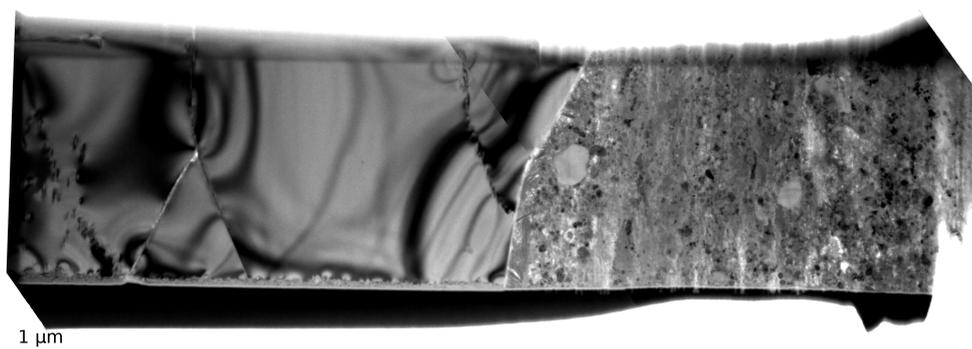


FIGURE 3.25 – Exemple de lame FIB extraite. La partie gauche est un monocristal de forstérite contenant quelques défauts. La partie droite correspond à la matrice fine d'Acfer 094.

#### 3.4.1 Cartographie de la matrice fine

La figure 3.26 montre deux images représentatives de la matrice d'Acfer 094 à l'échelle du MET. Cette matrice est dominée par du silicate amorphe contenant des inclusions des nano-sulfures de fer et de nickel. Des grains de forstérite et d'enstatite (de quelques centaines de nanomètres) sont abondants. Dans cette matrice, les forstérites sont un peu plus nombreuses que les enstatites.

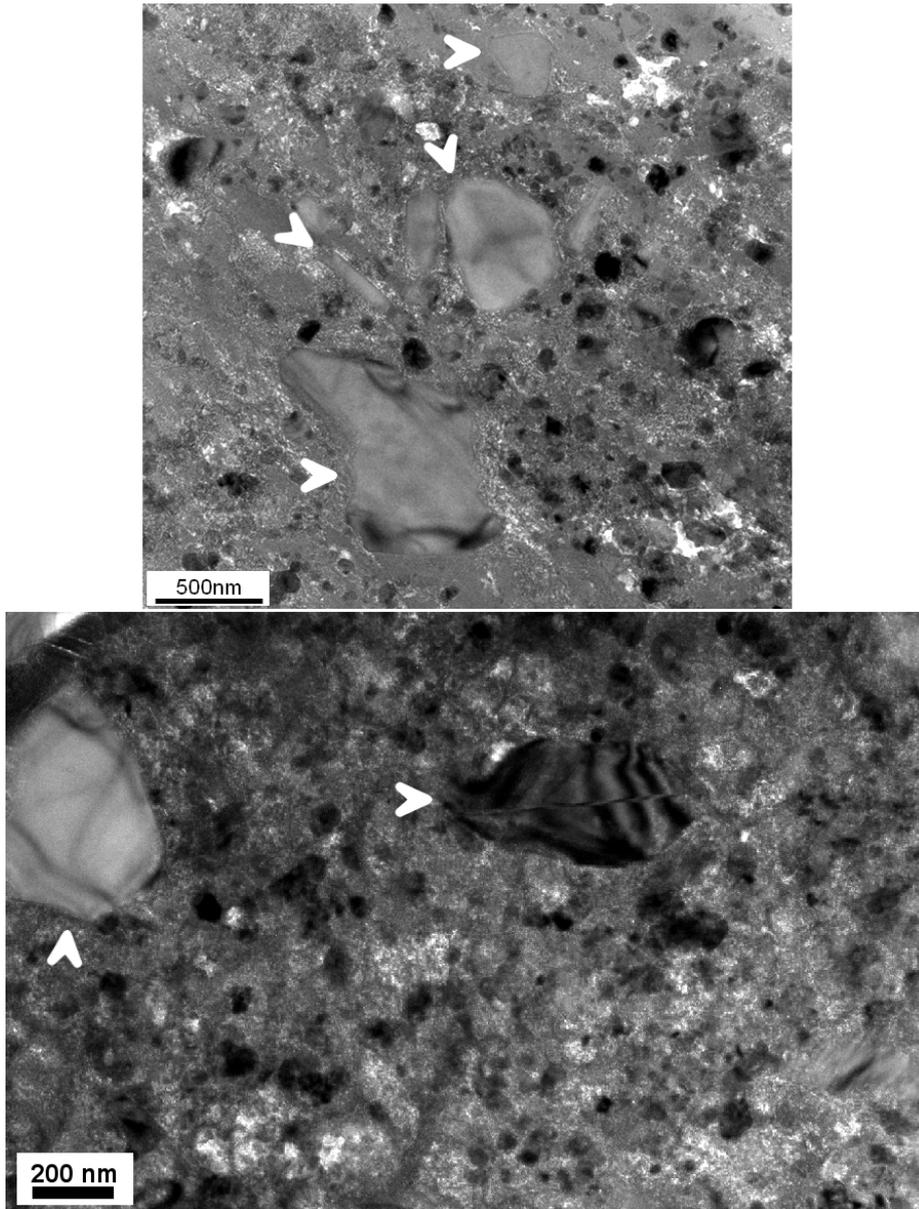


FIGURE 3.26 – Images MET en champ clair de zones représentatives de la matrice d'Acfer 094. Les grains d'enstatite et de forsterite de quelques centaines de nanomètre (flèches blanches) sont inclus dans un matériau amorphe contenant également de très nombreux grains de sulfure de fer et de nickel, de taille nanométrique (en sombre sur l'image).

Afin d'étudier les éventuelles hétérogénéités de la matrice à une échelle sub-micro-métrique au sein de cette matrice, nous avons adopté la méthodologie suivante. Tout d'abord nous avons réalisé des cartographies chimiques sur plusieurs micromètres carrés. La figure 3.27 montre une de ces cartographies pour les éléments Si, Fe, Mg, S et Ni. La quantification chimique de la matrice a ensuite été faite à l'intérieur de ces cartographies en sélectionnant des fenêtres de différentes tailles, ce qui correspondait à différents volumes de matière analysés. Les tailles de ces fenêtres sont de  $100 \times 100$ ,  $200 \times 200$ ,  $400 \times 400$  et  $675 \times 675$  nm<sup>2</sup>. En prenant en compte l'épaisseur de la lame FIB, proche de 100 nm, ces

tailles correspondent respectivement à des volumes analysés de 0.001, 0.004, 0.016 et 0.046  $\mu\text{m}^3$ . Ces différents volumes vont nous permettre d'étudier les hétérogénéités de la matrice à différentes échelles sub-micrométriques. Les résultats sont reportés figures 3.28 et 3.29 dans les diagrammes ternaires Mg-Si-Fe et Mg-S-Fe respectivement. Le tableau 3.2 reporte les valeurs moyennes des éléments Si, Mg, Fe, S pour les différents volumes analysés ainsi que la déviation standard  $\sigma$  qui y est associée.

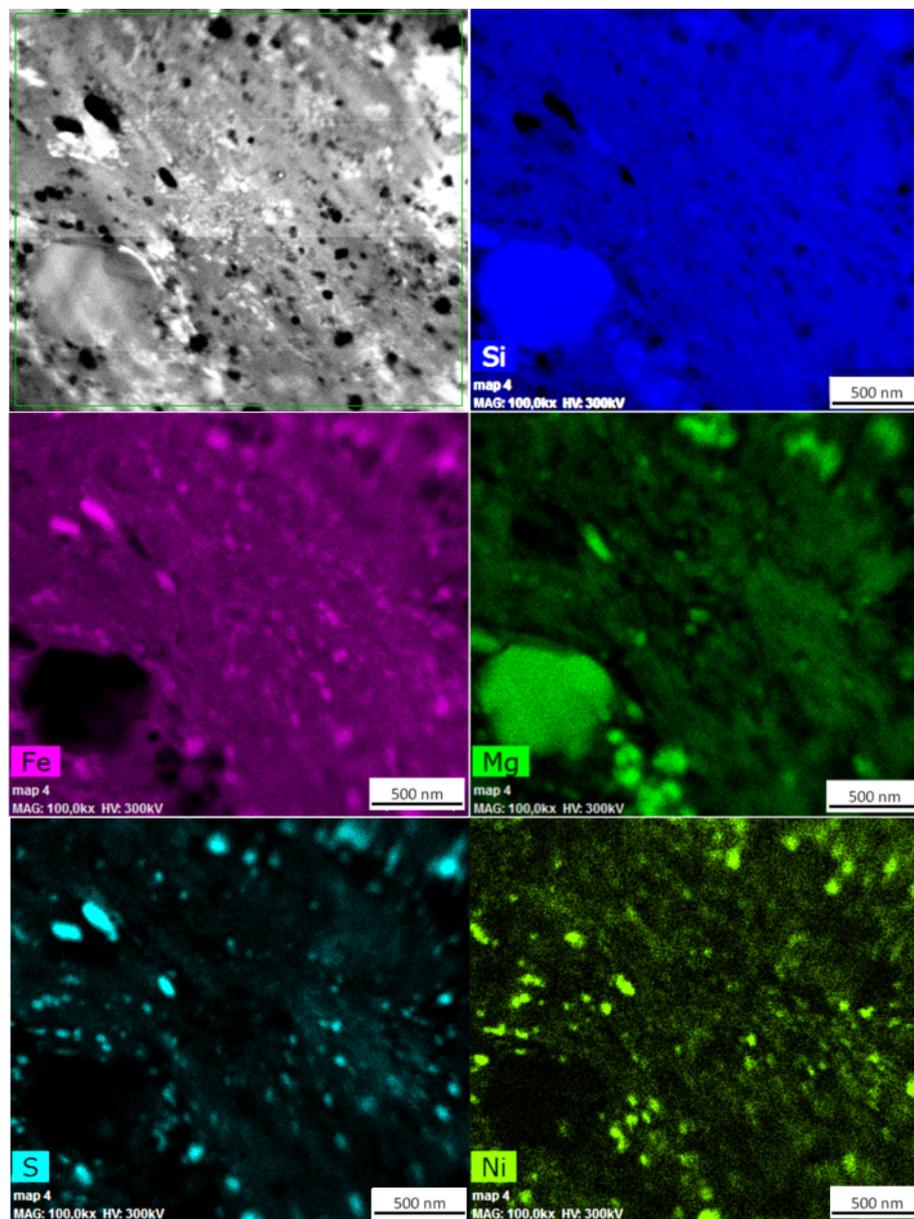


FIGURE 3.27 – Cartographie chimique d’une région de la matrice fine d’Acfer 094. La première image en haut à gauche est une image STEM de la zone cartographiée. La matière amorphe est riche en Si-Fe (bleu foncé et violet) et contient de nombreuses nano-inclusions de sulfure de fer et de nickel (soufre : bleu ciel, nickel : jaune). Le magnésium (vert) est présent dans la matière amorphe et dans les grains de forstérite et enstatite. Une enstatite de plusieurs centaines de nanomètres est d’ailleurs visible en bas à gauche de la cartographie.

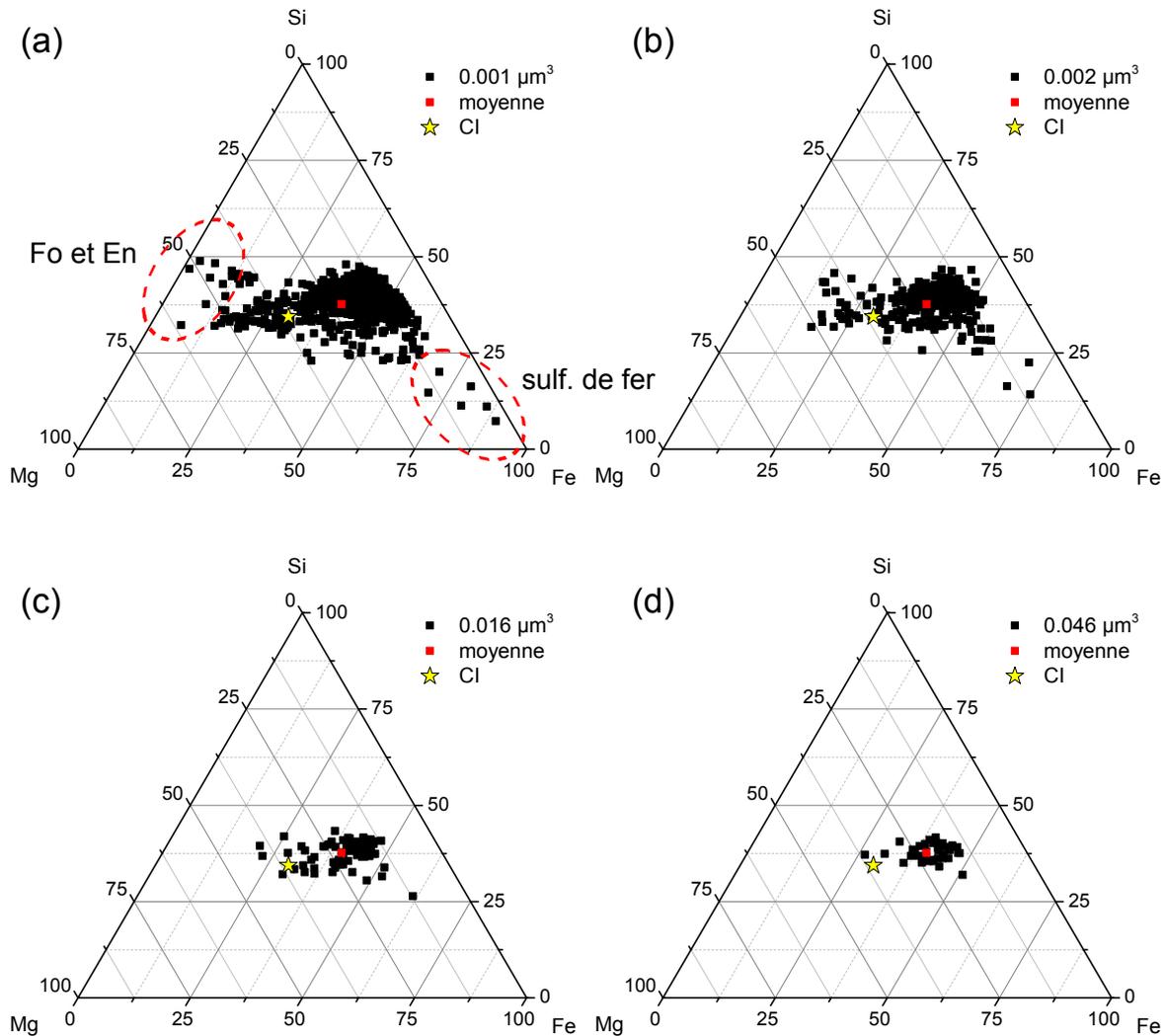


FIGURE 3.28 – Diagrammes ternaires Mg-Si-Fe de la matrice fine d'Acfer 094 en at%. (a) Quantification sur un volume de matière de  $0.001 \mu\text{m}^3$ . Les régions entourées par des pointillés correspondent à des régions de la matrice qui contiennent localement des nanosulfures et des silicates magnésiens de taille comparable à la fenêtre d'analyse  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . (b-d) Quantification sur un volume de matière de  $0.004$ ,  $0.016$  et  $0.046 \mu\text{m}^3$  respectivement. La valeur moyenne de la zone est en rouge sur chacun des diagrammes. La valeur CI (Lodders, 2010) est indiquée par l'étoile. On constate un net enrichissement en fer de la matrice d'Acfer 094 par rapport cette valeur CI.

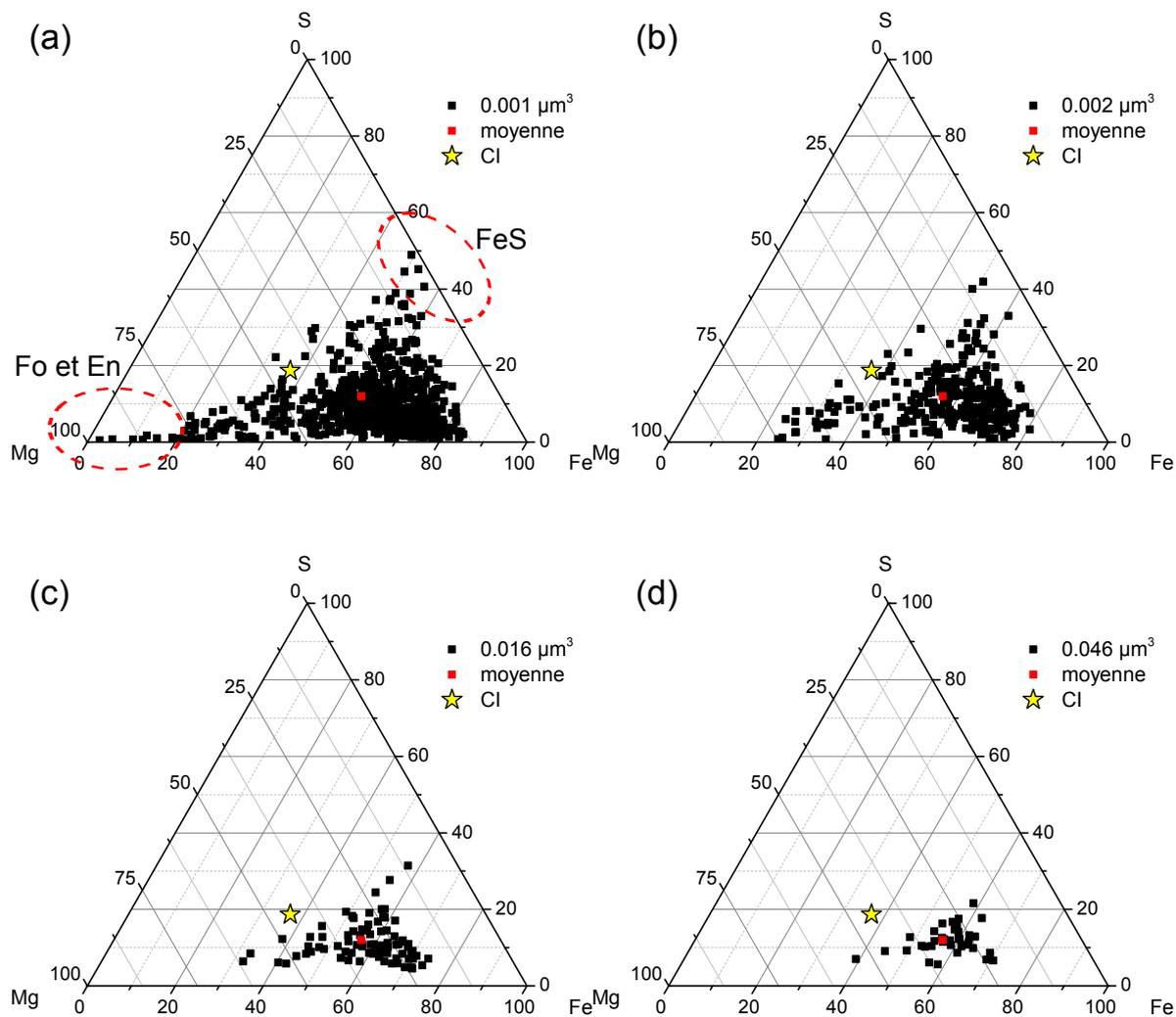


FIGURE 3.29 – Diagrammes ternaires Mg-S-Fe de la matrice fine d'Acfer 094 en at%. (a) Quantification sur un volume de matière de  $0.001 \mu\text{m}^3$ . Les régions entourées par des pointillés correspondent à des régions de la matrice qui contiennent localement des nano-sulfures FeS et des silicates magnésiens de taille comparable à la fenêtre d'analyse  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ . (b-d) Quantification sur un volume de matière de  $0.004$ ,  $0.016$  et  $0.046 \mu\text{m}^3$  respectivement. La valeur moyenne de la zone est en rouge sur chacun des diagrammes. La valeur CI (Lodders, 2010) est indiquée par l'étoile. On observe toujours l'enrichissement en fer par rapport à la valeur CI et l'on constate aussi une légère diminution en soufre.

volume des fenêtres ( $\mu\text{m}^3$ )	0.001	0.004	0.016	0.046
$\overline{Si}$ (at%)	13.23	13.12	13.09	13.07
$\sigma$ (at%)	1.59	1.33	0.88	0.63
$\overline{Mg}$ (at%)	7.63	7.50	7.59	7.50
$\sigma$ (at%)	4.14	3.59	2.75	1.96
$\overline{Fe}$ (at%)	14.08	14.13	14.10	14.14
$\sigma$ (at%)	3.55	2.91	2.04	1.48
$\overline{S}$ (at%)	2.82	2.93	2.93	2.94
$\sigma$ (at%)	3.39	2.79	1.84	1.11

TABLE 3.2 – Valeurs moyennes et déviations standards  $\sigma$  des éléments Si, Mg, Fe, S en at% en fonction des différents volumes analysés pour une même cartographique.

Sur ces deux champs de composition dans les diagrammes ternaires Fe-Mg-Si et Fe-Mg-S, on constate un décalage vers les compositions les plus riches en fer par rapport à la composition CI (étoile jaune) ainsi qu'une légère réduction en soufre par rapport à la composition CI dans le diagramme Fe-Mg-S. Sur la fenêtre de petite taille  $0.001 \mu\text{m}^3$  et dans une moindre mesure celle de  $0.004 \mu\text{m}^3$ , on observe quelques compositions très riches en fer correspondant localement à des sulfures de fer ainsi que des zones très riches en magnésium correspondant localement à des enstatites et forstérites. Les compositions mesurées pour ces petites fenêtres sont par ailleurs beaucoup plus dispersées que pour celles supérieures à  $0.004 \mu\text{m}^3$ . Cela se traduit par une augmentation de la déviation standard par rapport à la moyenne (identique quelle que soit la taille des fenêtres) quand on diminue le volume d'analyse (tableau 3.2). Ceci montre que, pour ces volumes faibles, les compositions mesurées ne sont pas représentatives de la moyenne de la matrice fine d'Acfer 094. L'amplitude des hétérogénéités chimiques est donc fine et commence à être significative pour des volumes inférieurs à  $0.004 \mu\text{m}^3$ .

### 3.4.2 Discussion : premières étapes de transformation de la matière amorphe

Nous allons maintenant comparer le champ de composition Mg-Si-Fe de la matrice fine d'Acfer 094 avec d'autres objets primitifs étudiés à l'échelle de la MET. Il s'agit tout d'abord de la chondrite CM Paris. Cette chondrite est partiellement altérée et nous n'utiliserons ici que les données provenant des zones les moins altérées (Leroux *et al.*, 2014). Nous comparons aussi les valeurs d'Acfer 094 avec les compositions des GEMS (Glass with embedded sulfides), considérés par certains (Keller & Messenger, 2011) comme étant les briques constitutives du Système Solaire. Les GEMS ont une taille moyenne d'environ 200 nm. Pour faire une comparaison pertinente entre les GEMS et les chondrites primitives, nous utiliserons, pour Acfer 094 et Paris, les mesures faites avec des fenêtres d'analyse de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ . Les valeurs de la chondrite primitive ALHA77307 (Brearley, 1993) sont données à titre indicatif étant donnée la grande taille de sonde ( $10 \mu\text{m}$ ) utilisée

pour l'analyse. Il en est de même pour les champs de composition des chondrites primitives MET00426 et QUE99177 (Abreu & Brearley, 2010) qui ont été mesurés par EDX en MET mais dont la taille des zones analysées n'a pas été précisée. Le champ de composition de ces chondrites primitives est reporté sur le diagramme ternaire Mg-Si-Fe, figure 3.30. Sur le tableau 3.3 sont reportées les compositions moyennes des chondrites d'Acfer 094 (notre étude et celle de Keller & Messenger, 2012), de Paris (Leroux *et al.*, 2014), des GEMS et de la valeur CI, ceci pour les éléments majeurs Mg, Si, S et Fe.

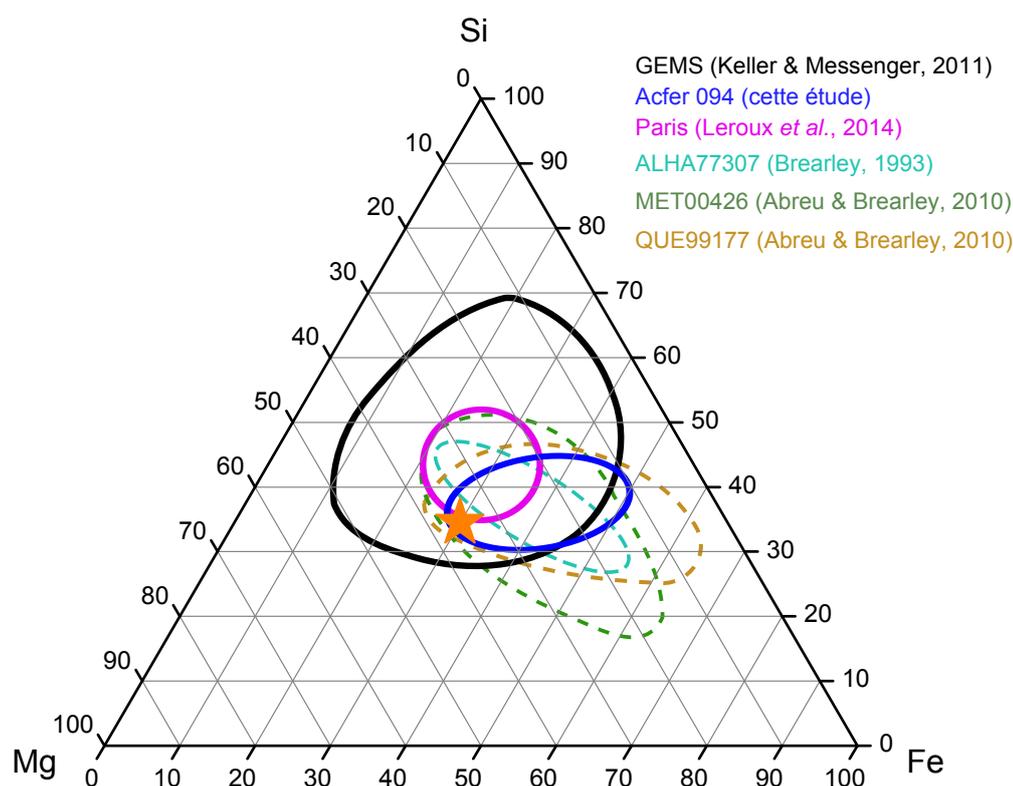


FIGURE 3.30 – Champ de composition Fe-Si-Mg des chondrites parmi les plus primitives et des GEMS (en noir). Les champs de compositions des matrices ALHA77307, MET00426 et QUE99177 sont respectivement en tiret bleu ciel, vert et jaune. Ils sont donnés à titres indicatifs, du fait d'une taille de zone d'analyse différente ou inconnue par rapport aux GEMS, à Paris et Acfer 094. Le champ de composition de Paris est en magenta et celui d'Acfer 094 en bleu. Toutes les matrices ont des compositions plus homogènes que celle des GEMS.

### Enrichissement en fer/appauvrissement en soufre de la matrice

La figure 3.30 montre que les matrices fines des chondrites présentent toutes une moins grande hétérogénéité que le champ de composition des GEMS. De plus, dans toutes les chondrites, on constate un enrichissement en fer de la matrice, la chondrite de Paris étant la moins enrichie (voir tableau 3.3). Rappelons toutefois que nous n'avons reporté ici que les compositions des régions les plus fraîches. D'autres régions plus altérées montrent aussi un enrichissement en fer (Leroux *et al.*, 2014). Acfer 094 et les régions fraîches de Paris

	Mg/Si	Fe/Si	S/Si
Acfer 094 (cette étude)	0.60	1.06	0.22
Acfer 094 (Keller & Messenger, 2012)	0.48	0.98	0.15
Paris (Leroux <i>et al.</i> , 2014)	0.68	0.65	0.24
GEMS (Keller & Messenger, 2011)	0.67	0.56	0.30
CI (Lodders, 2010)	1.04	0.86	0.44

TABLE 3.3 – Tableau des valeurs moyennes des rapports Mg/Si, Fe/Si et S/Si des chondrites d'Acfer 094, Paris, des GEMS et de la valeur CI. Les teneurs mesurées par Keller & Messenger (2012) dans Acfer 094 montrent un léger enrichissement en Si par rapport aux nôtres.

sont légèrement appauvries en S par rapport à la composition solaire et la composition des GEMS.

Une grande variabilité de la teneur en fer de la matrice est également observable dans les chondrites de type CM qui sont des chondrites altérées. Le diagramme ternaire Mg-Si-Fe de la figure 3.31 montre le champ de composition de différentes matrices de type CM (données extraites des références suivantes : McSween & Richardson, 1977; McSween, 1987; Zolensky *et al.*, 1993; Rubin *et al.*, 2007). L'enrichissement en fer, dans les premières étapes de l'altération, est dû à l'altération des phases métalliques et des sulfures, libérant ainsi du fer dans la matrice. Pour les chondrites très altérées, il est à noter toutefois la matrice est aussi alimentée par des éléments provenant de l'altération des chondres. Ainsi, dans ce cas, le rapport Fe/Mg de la matrice se rééquilibre et tend vers une valeur proche de la composition CI (Zolensky *et al.*, 1993).

Comme pour les chondrites CM, l'enrichissement en fer dans la matrice d'Acfer 094 est vraisemblablement la conséquence d'un processus d'altération aqueuse sur le corps parent. En outre, l'état d'oxydation du fer mesuré par EELS par Keller & Messenger (2012) dans la matrice d'Acfer 094 montre que le fer est présent sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  pour des teneurs entre 50 et 90% et que les grains métalliques y sont très rares. Ceci indique clairement que les phases métalliques d'Acfer 094 ont été oxydées. En comparaison, les GEMS ne contiennent que du fer sous forme réduite  $\text{Fe}^0$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (Keller & Messenger, 2011, 2012). Le léger appauvrissement en soufre observé dans les matrices est quant à lui très probablement dû à un début d'altération des sulfures.

### Autres marqueurs de l'altération

On constate autour de certains grains d'enstatite (figure 3.32) une matière amorphe, moins poreuse que le reste de la matrice d'Acfer 094 et qui ressemble à un gel. Cette matière amorphe est enrichie en fer par rapport à l'enstatite adjacente mais appauvrie en fer par rapport à la valeur moyenne de la matrice. Son rapport  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  est proche de 0.4-0.5 contre 0.6-0.7 dans le reste de la matrice. Ces observations semblent indiquer un début d'altération des enstatites où le magnésium initialement contenu dans l'enstatite est venu enrichir la matière amorphe adjacente. On n'observe pas ce type de matériau amorphe aux abords des grains de forstérite qui sont des phases plus résistantes à l'altération.

Les premiers processus d'altération que nous venons de décrire sont compatibles avec

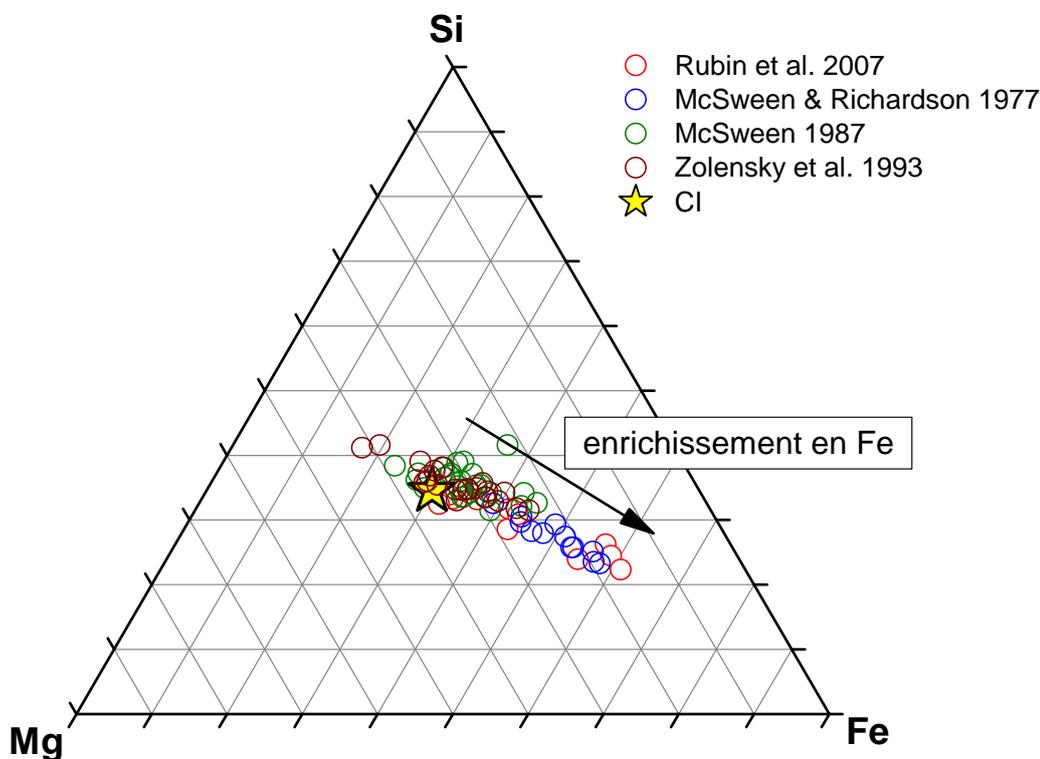


FIGURE 3.31 – Compositions de la matrice de différentes chondrites de type CM dans le diagramme ternaire Fe-Mg-Si. L'altération des phases métalliques conduit à un enrichissement en fer de la matrice. Source : McSween & Richardson (1977); McSween (1987); Zolensky *et al.* (1993); Rubin *et al.* (2007)

un processus d'altération d'une phase vraisemblablement amorphe (GEMS? Keller & Messenger, 2011, 2012) après l'accrétion sur le corps parent. Cela conduit à l'altération et dissolution des phases métalliques et des sulfures contenus dans les silicates amorphes et donc à l'enrichissement en fer de la matière amorphe et son appauvrissement en soufre. L'homogénéisation en composition observée dans les matrices par rapport aux GEMS est causée par la circulation de fluide durant l'altération. Cette circulation provoque également une perte de porosité de la matière amorphe par rapport aux GEMS. Toutefois, l'altération dans Acfer 094 reste faible, les phyllosilicates sont très rares et la matière amorphe n'a subi que des modifications chimiques et non structurales. Acfer 094 est donc un témoin précieux des toutes premières étapes d'altération sur le corps parent et des transformations de la matrice qui en découlent.

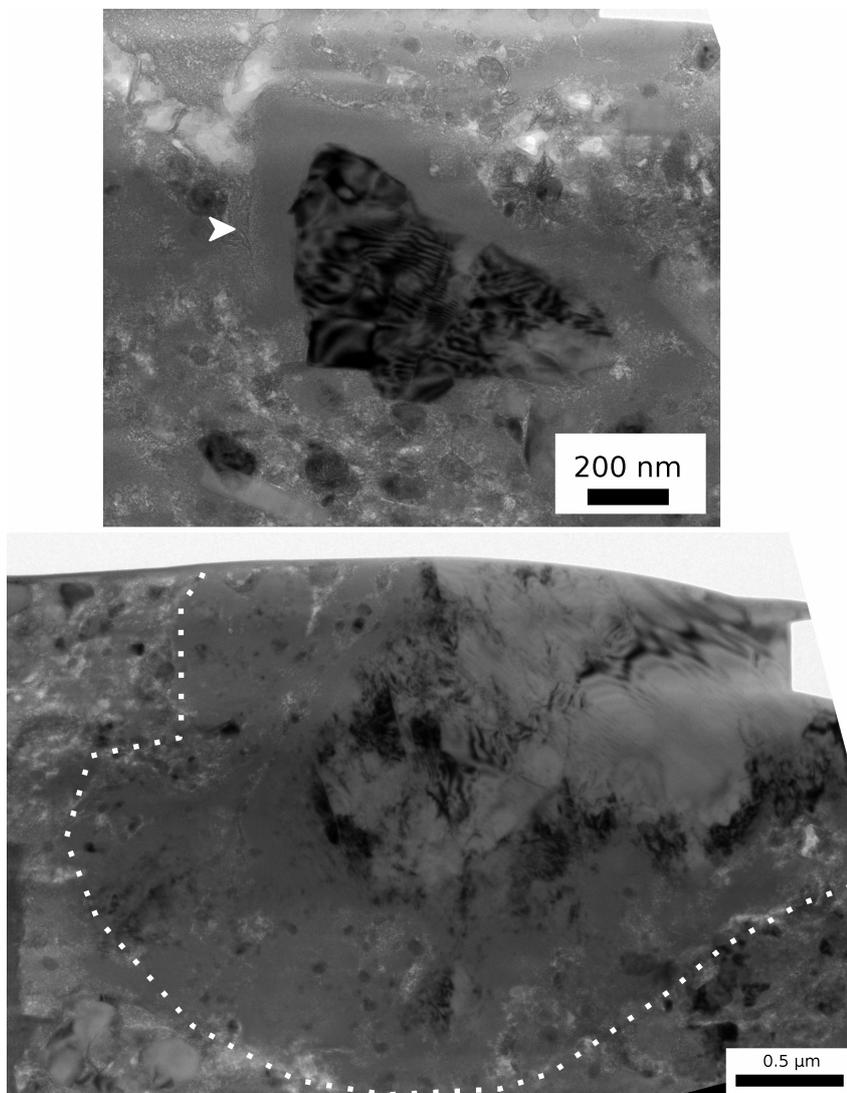


FIGURE 3.32 – Grains d'enstatite entourés d'une couronne amorphe moins poreuse que le reste de la matrice. Cette matière ressemblant à un gel semble indiquer un début d'épisode d'altération des enstatites de la matrice.

### 3.5 Acfer 094 : une histoire thermique pré-accrétionnelle ?

Comme pour Allende, nous avons étudié des interfaces entre des fragments de forsterite (probablement des fragments de chondres) et la matrice d'Acfer 094 que nous venons de décrire. La forme et l'extension de ces profils, s'ils sont présents, doivent nous aider à contraindre le tout début des modifications induites par le séjour sur un corps parent chondritique.

#### 3.5.1 Description des olivines sélectionnées

Pour cette étude, trois types de grains de forsterite ont été étudiés. Nous avons tout d'abord utilisé les petits grains de forsterite de la matrice décrit précédemment. Nous avons ensuite étudié des bordures de gros fragments de forsterite, identifié par MEB (figure 3.33a-c), et qui sont probablement des fragments de chondres de type I. Des sections FIB ont alors été prélevées à l'interface de ces grains avec la matrice (exemple, figure 3.34). Enfin, nous avons étudié un grain de forsterite zoné, au sein d'un clast cristallin riche en sulfures (figure 3.33d, flèche rouge et figure 3.42). La lame FIB correspondant au clast a été prélevée à l'intérieur de celui-ci.

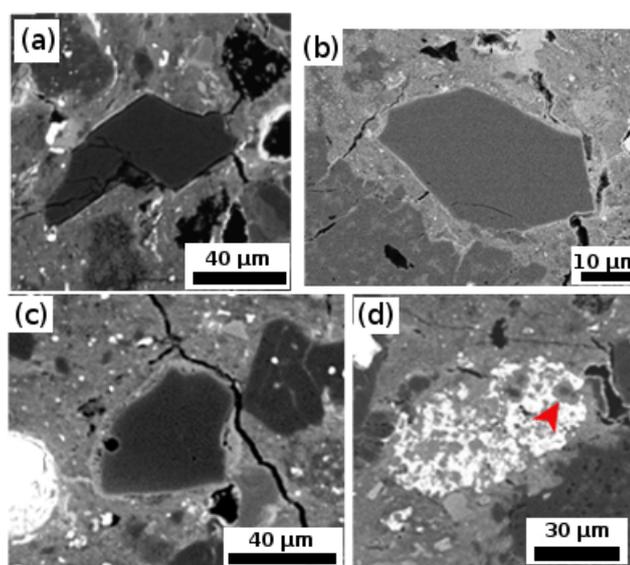


FIGURE 3.33 – Image MEB en électrons rétrodiffusés des régions sélectionnées pour étudier les interfaces forsterite/matrice (a, b, c) Grains de forsterite isolés dans la matrice d'Acfer 094. Les sections FIB pour analyse ont été extraites à l'interface entre les grains de forstérites et la matrice. (d) Clast riche en sulfures. Il contient plusieurs petits grains de forsterite qui semblent présenter une couronne riche en fayalite (l'un d'entre eux est souligné par une flèche rouge). Une section FIB a été extraite dans cette région riche en forsterite.

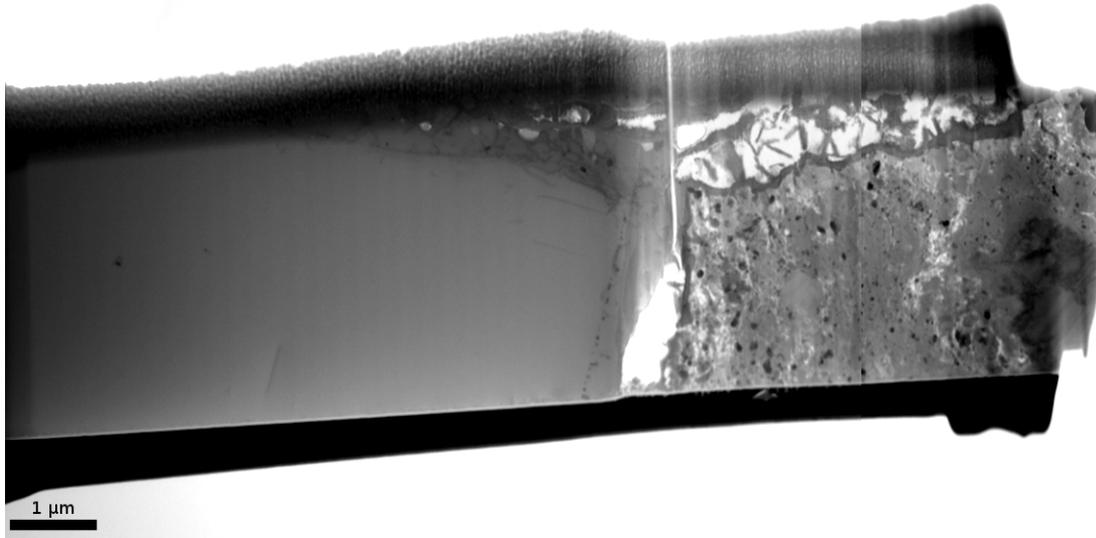


FIGURE 3.34 – Image STEM d'une lame FIB extraite pour analyse. La partie gauche est un monocristal de forstérite contenant quelques défauts. La partie droite correspond à la matrice fine d'Acfer 094.

### 3.5.2 Interface Forstérite/matrice

#### 3.5.2.1 Forstérites sub-micrométriques de la matrice

Les forstérites de taille sub-micrométrique de la matrice ne contiennent aucuns défauts cristallins. Les profils de composition Fe-Mg montrent tous une marche abrupte au niveau des interfaces grain/matrice. Ces grains ne sont donc pas chimiquement zonés. Sur la figure 3.35 est reporté un exemple de profil de composition mesuré au travers d'un grain de forstérite de la matrice. Aucune interaction chimique avec la matrice n'est observée.

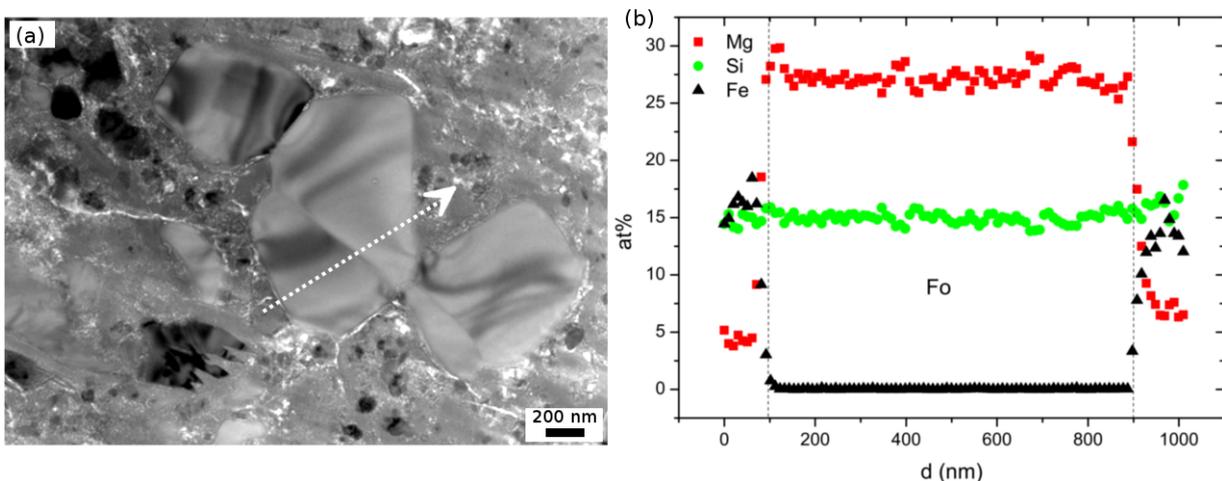


FIGURE 3.35 – (a) Petits grains de forsterite de la matrice. Ils ne montrent pas de zonation chimique. (b) profil de composition correspondant à la flèche (en at%) en (c).

### 3.5.2.2 Fragments de chondres

Ces gros grains de forsterite (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) sont en général très propres et peu fautées (figure 3.36). On observe parfois la présence de quelques dislocations. Souvent, à l'interface entre le grain et la matrice, on observe une veine riche en ferrihydrite témoin d'un épisode d'altération terrestre (figure 3.36). Il s'agit probablement d'un espace laissé libre par une décohésion entre le grain de forsterite et la matrice. La circulation de fluide pendant le séjour sur Terre aura permis la formation de ferrihydrite.

Le grain (a) de l'image MEB figure 3.33 apparaît non zonée chimiquement (figure 3.37) comme c'est le cas de la majorité des forstérites isolées dans Acfer 094. Les grains (b) et (c) de la l'image MEB figure 3.33 montrent une zonation chimique.

Le grain (b) présente une zonation chimique démarrant de  $\text{Fa}_{36}$  au bord du grain jusqu'à  $\text{Fa}_0$  dans le cœur du grain (figure 3.38). On constate, comme précédemment, la présence d'une interface riche en ferrihydrite entre la forstérite et la matrice. Le profil de composition dans la matrice montre la présence d'un sulfure de fer, au contact de la ferrihydrite. La profondeur de la zonation dans la forstérite est d'environ 400 nm, selon une orientation cristallographique proche de l'axe b.

Le grain (c) de la figure 3.33 présente une couronne riche en fer de 500 nm d'épaisseur environ (figure 3.39a). L'orientation du grain de forstérite a été déterminé par diffraction électronique et montre que la couronne est en continuité cristallographique avec la forstérite. Sa composition varie entre  $\text{Fa}_{30}$  (côté forstérite) et  $\text{Fa}_{45}$  (côté matrice). Cette couronne est donc légèrement zonée. La frontière entre la forstérite et la couronne fayalitique est riche en défauts et inclusions. En particulier, on constate la présence d'inclusions de chromite (flèches rouges, figure 3.39). La couronne est par ailleurs riche en dislocations (figure 3.39). Ces inclusions et dislocations à l'interface couronne/forstérite suggère que cette couronne est une surcroissance sur le grain de forstérite initial. Dans le grain de forstérite, on note aussi la présence de quelques dislocations. Ces dislocations ont un caractère vis, avec un vecteur de Burgers selon la direction  $c$  (figure 3.39b). La composition au cœur du grain de forstérite est proche de  $\text{Fa}_0$ .

Dans ce dernier grain, des profils de composition ont été mesurés le long des axes cristallographiques  $a$  et  $c$ . Le profil de composition mesuré le long de l'axe  $a$  (profil 1 sur figure 3.40) est asymétrique avec une profondeur de zonation proche de 300 nm dans la surcroissance contre environ 400 nm dans la partie forstérite. Le profil le long de l'axe  $c$  (profil 2 sur figure 3.40) semble incomplet dans la partie fayalitique. Le profil est par ailleurs asymétrique de part et d'autre de la frontière couronne/grain. On peut estimer la profondeur de ce profil de composition (pour la partie forstérite uniquement) à environ 900 nm.

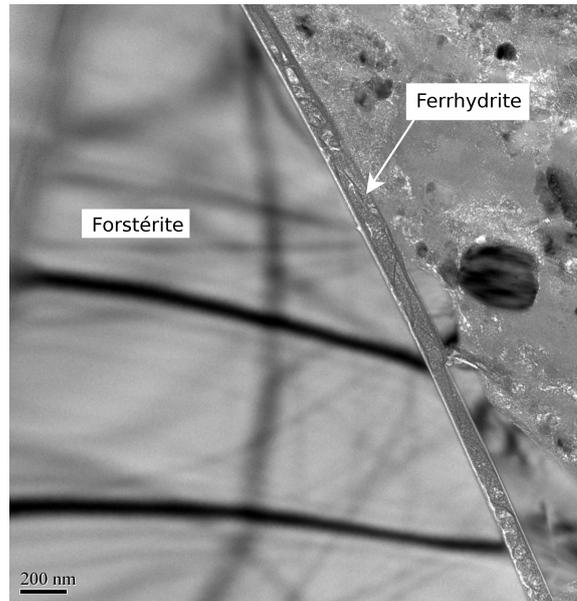


FIGURE 3.36 – Grain de forstérite (à gauche) en contact avec la matrice (à droite). Le grain ne contient aucun défaut cristallin. On constate la présence d'une veine de ferrihydrite à l'interface entre la forstérite et la matrice.

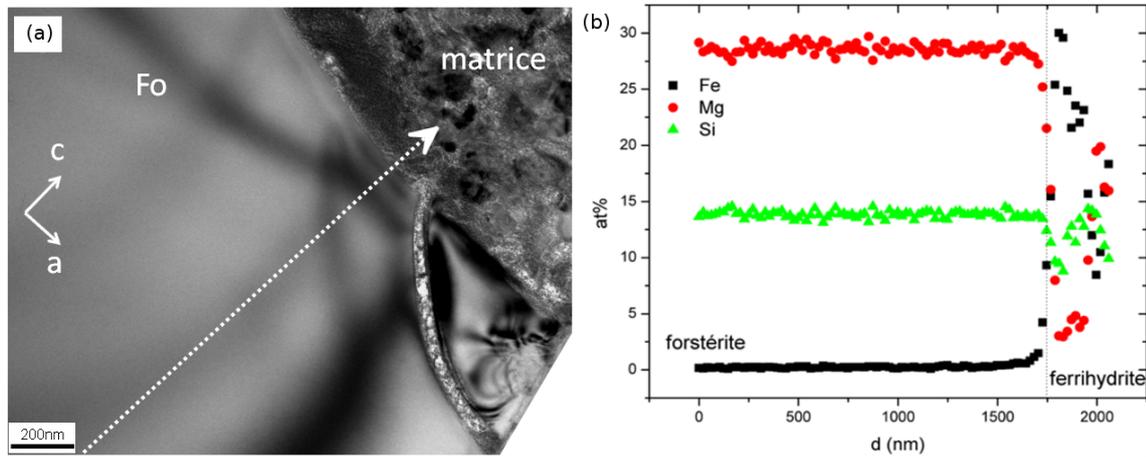


FIGURE 3.37 – Interface forstérite/matrice. (a) Image MET en champ clair. Á l'interface matrice/grain, on note la présence d'une veine de ferrihydrite provenant de l'altération terrestre. (b) Profil (en at%) correspondant à la flèche en (a). Il n'y a pas de zonation Fe-Mg dans la forstérite.

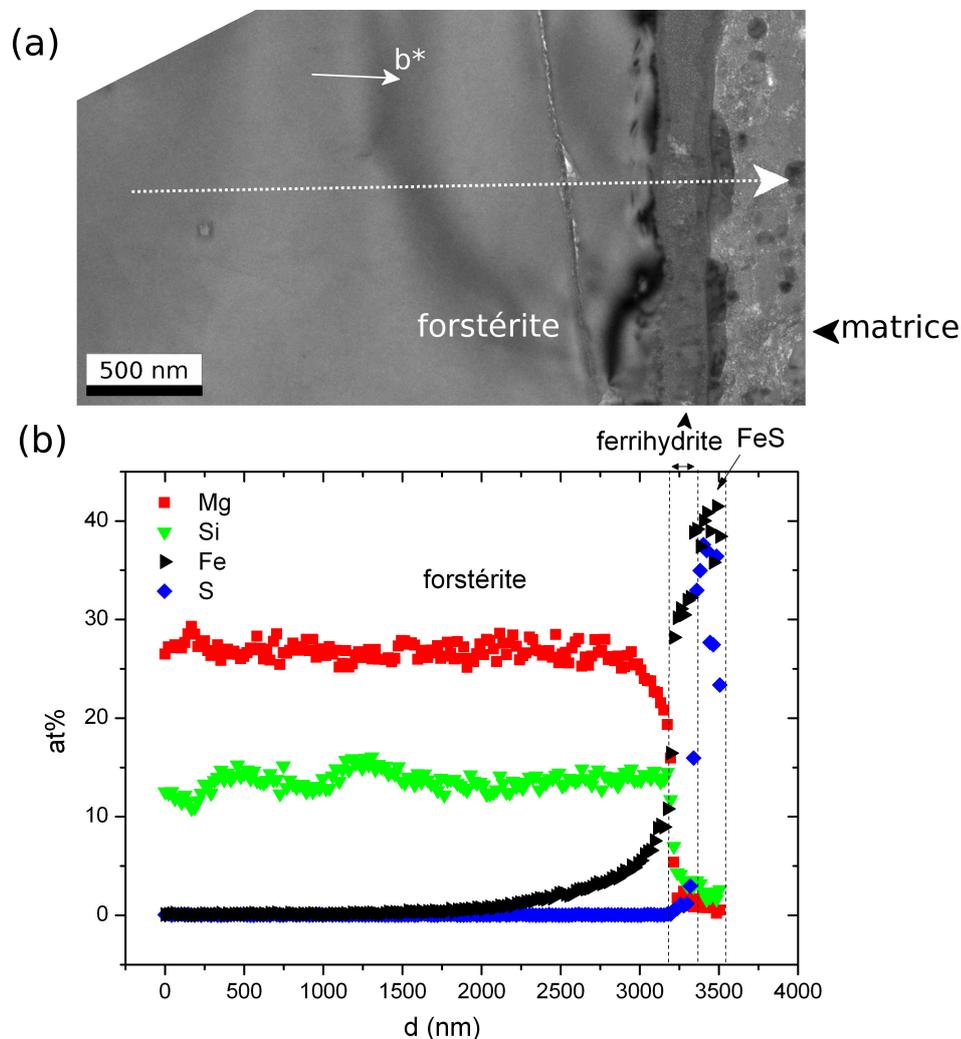


FIGURE 3.38 – Interface forstérite/matrice. (a) Image MET du grain étudié, avec son interface avec la matrice. Entre la matrice et le grain de forstérite on note la présence d'une veine de ferrihydrite provenant de l'altération terrestre. A l'entrée dans la matrice, le profil passe au travers d'un grain de sulfure de fer. (b) Le profil correspondant (en at%) à la flèche en (a) montre une zonation prononcée Fe-Mg dans la forstérite, sur une profondeur de 400 nm.

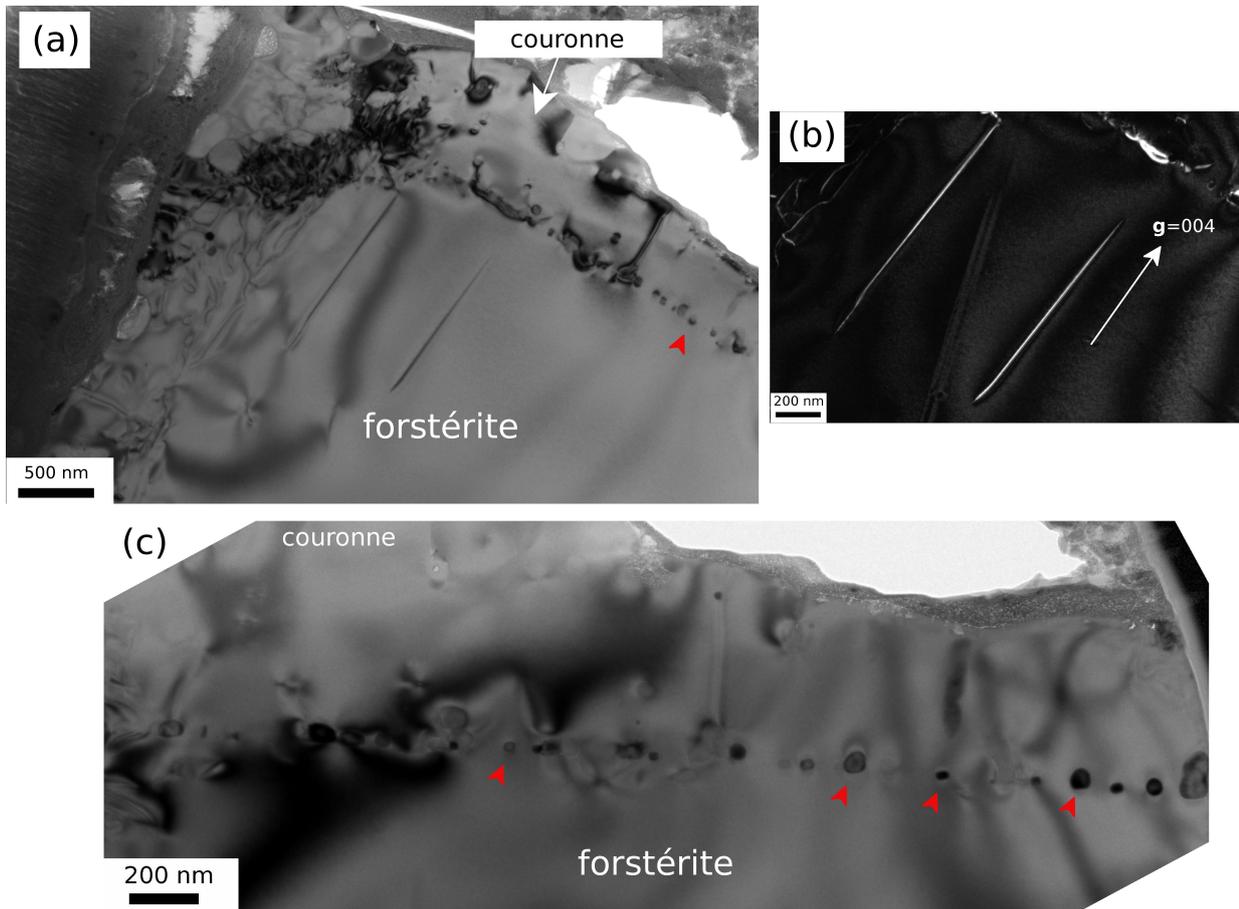


FIGURE 3.39 – Interface forstérite/matrice. (a) Grain de forstérite dont l'interface avec la matrice est séparée par une couronne riche en fayalite. Cette couronne est également plus riche en défauts que le cœur forstéritique. Les flèches rouges sur les images (a) et (c) soulignent les d'inclusions de chromite à l'interface entre la couronne et la forstérite. Sur l'image (b), on note que la forstérite contient quelques dislocations  $c$  vis. Sur la figure (c) on remarque la présence d'une veine de ferrihydrite en bordure de la couronne.

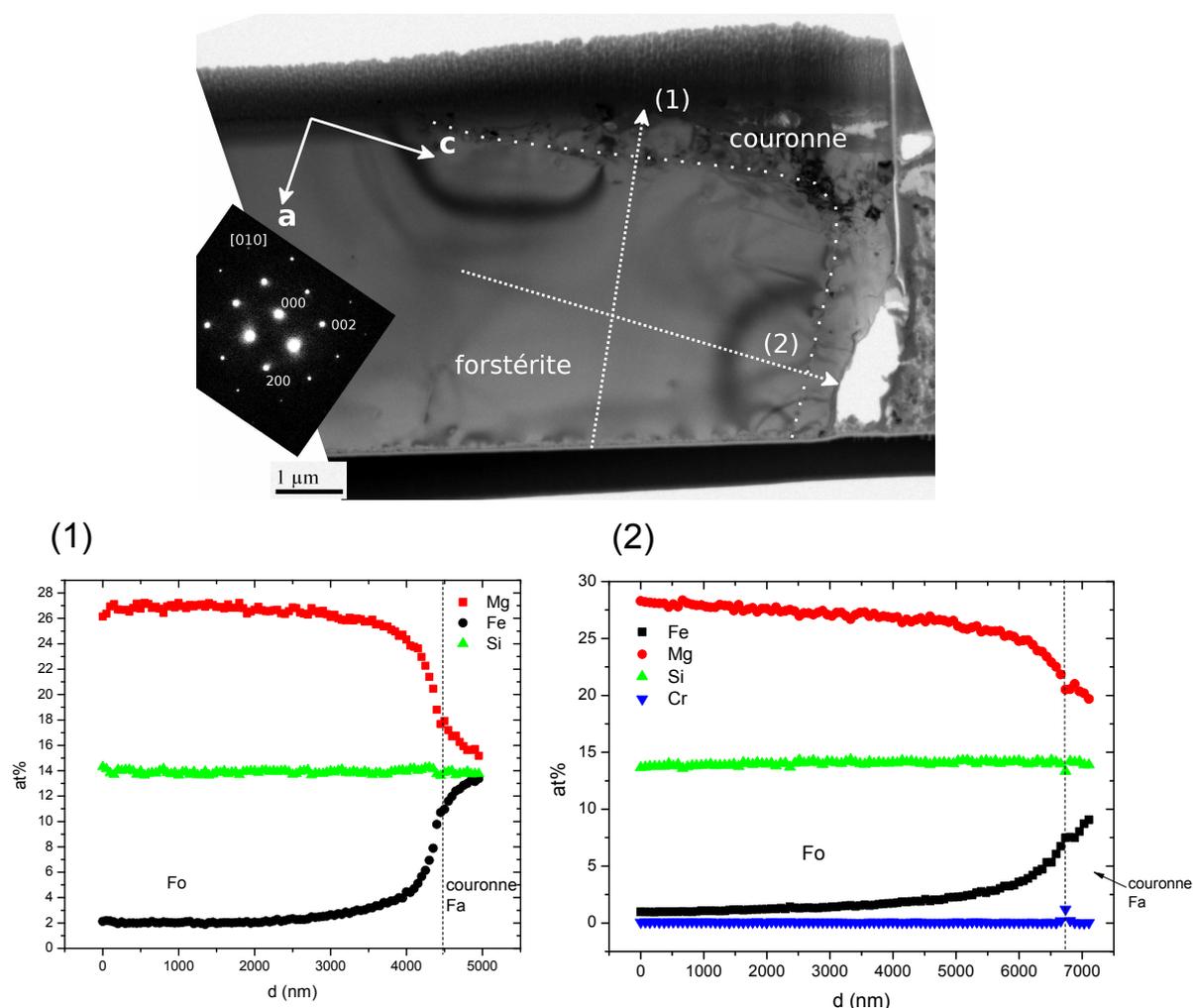


FIGURE 3.40 – Localisation des profils de composition mesurés. Des profils proches de l'axe  $a$  (profil 1) et  $c$  (profil 2) ont été mesurés au travers de la forstérite et la couronne. La diffraction en insert, en axe de zone  $[010]$ , montre l'orientation du grain. La profondeur du profil 1 est d'environ 700 nm. Le profil (2) est incomplet dans la partie riche en fer. La profondeur du profil 2 (partie forstérite uniquement) est d'environ 900 nm. À l'interface entre la couronne et la forstérite, on note une augmentation de la concentration en Cr due à la présence d'une inclusion de chromite.

### 3.5.2.3 Forstérite du clast cristallin

#### Description du clast

Le dernier grain (d) (figure 3.33 et 3.41) est riche en sulfure de fer (pyrrhotite et pentlandite) et en taénite ( $\text{Ni} > 50 \text{ at\%}$ ). On y retrouve également des olivines fayalitiques de compositions entre  $\text{Fa}_{40}$  et  $\text{Fa}_{45}$ , souvent de forme arrondie, ainsi que des feldspaths généralement riche en sodium. Il contient aussi des spinelles de chrome et d'aluminium

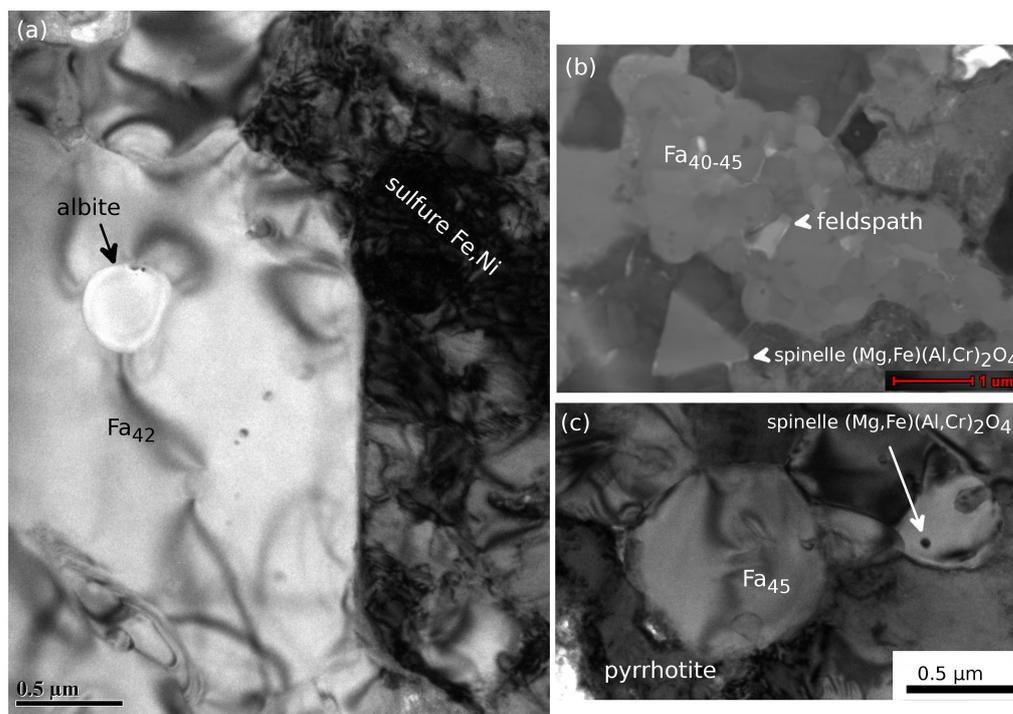


FIGURE 3.41 – Minéralogie du clast cristallin de la figure 3.33d, images MET en champ clair. (a) Olivine fayalitique contenant une inclusion de feldspath riche en sodium. Au bord de cette olivine on observe des grains de sulfures de fer et de nickel. (b) Image STEM d'un agrégat d'olivines fayalitiques de formes arrondies avec un feldspath isolé au milieu. Un spinelle, de forme triangulaire, de chrome et d'aluminium est visible en bas de l'image. (c) Image d'une olivine et d'un spinelle en inclusion. Des grains de sulfures sont également présents autour des olivines.

L'olivine en inclusion (figure 3.42) présente une couronne d'olivine fayalitique. Comme dans le cas précédent, il s'agit probablement d'une surcroissance. Elle est en continuité cristallographique avec la forstérite (figure 3.43). La composition de cette surcroissance est proche de  $\text{Fa}_{25}$  (côté forstérite) et de  $\text{Fa}_{45}$  au (côté clast). La frontière entre la forstérite et la surcroissance fayalitique est riche en défauts, en particulier en dislocations. Une partie de la surcroissance est cassée (figure 3.43 du haut). Á cet endroit, la forstérite est directement en contact avec la matrice d'Acfer 094. La composition au cœur du grain de forstérite est proche de  $\text{Fa}_0$ .

Dans cette olivine, quatre profils de concentration ont été mesurés (figure 3.44). L'un est proche de l'axe  $a$  et passe au travers de la forstérite et la matrice (profil 1 sur la figure

3.44). On constate que malgré l'absence de surcroissance, la partie forstérite est zonée. Sa composition à l'interface est de  $Fa_{50}$ . Le second profil est lui aussi proche de l'axe  $a$  et traverse la forstérite, la surcroissance et la matrice (profil 2). La composition au bord de la surcroissance est de  $Fa_{50}$  et diminue jusqu'à  $Fa_0$  au coeur du grain. La profondeur du profil est proche de 300 nm. Sur ces deux profils 1 et 2, on note que lors de l'entrée dans la matrice, les taux de fer, magnésium et silicium deviennent très variable. La teneur en soufre montre quelques variations du fait de la présence de sulfures de fer dans la matrice. Le profil 3 est selon l'axe  $c$  entre la forstérite et la surcroissance (profil 3), sa profondeur est proche de 650 nm. Le composition varie de  $Fa_{40}$  au bord de la surcroissance à  $Fa_0$  au coeur de la forstérite. Enfin, le dernier profil entre l'axe  $a$  et  $c$  a été mesuré au travers de la forstérite et la surcroissance (profil 4) et montre une variation de composition débutant à  $Fa_{45}$  dans la surcroissance et diminuant jusqu'à  $Fa_0$  dans le grain de forstérite. On constate aussi comme pour le grain (c) que les profils 2, 3 et 4, sont asymétriques de part et d'autre de l'interface.

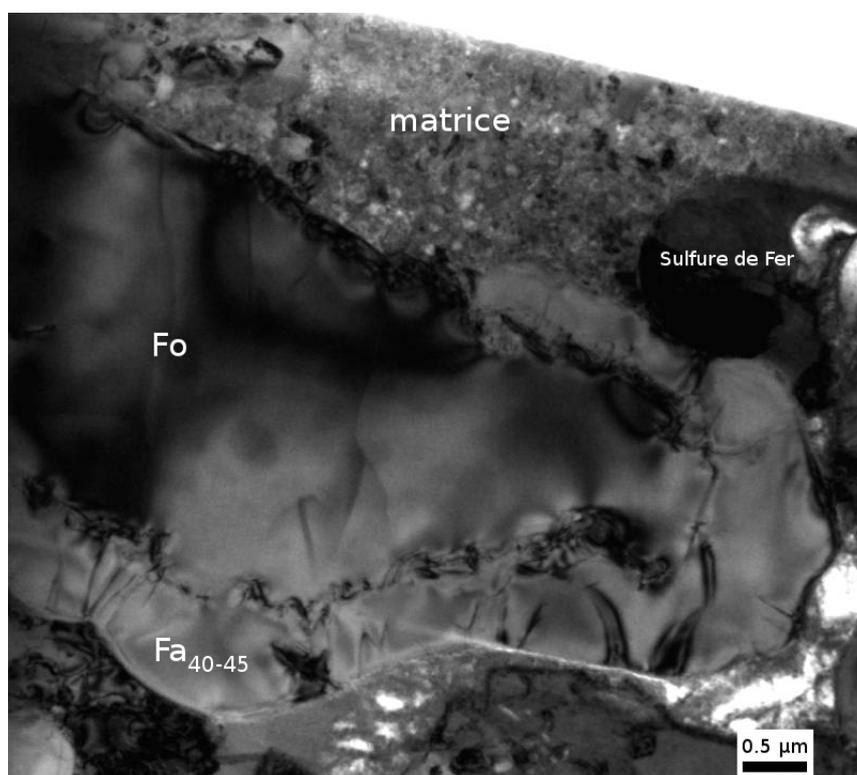


FIGURE 3.42 – Grain de forstérite dans le clast. Il présente une couronne fayalitique ( $Fa_{40-45}$ ) qui a été probablement cassée en haut du grain. La forstérite est à cet endroit directement en contact avec la matrice fine d'Acfer 094. Le reste du grain est en contact avec la matière riche en soufre et en fer du clast.

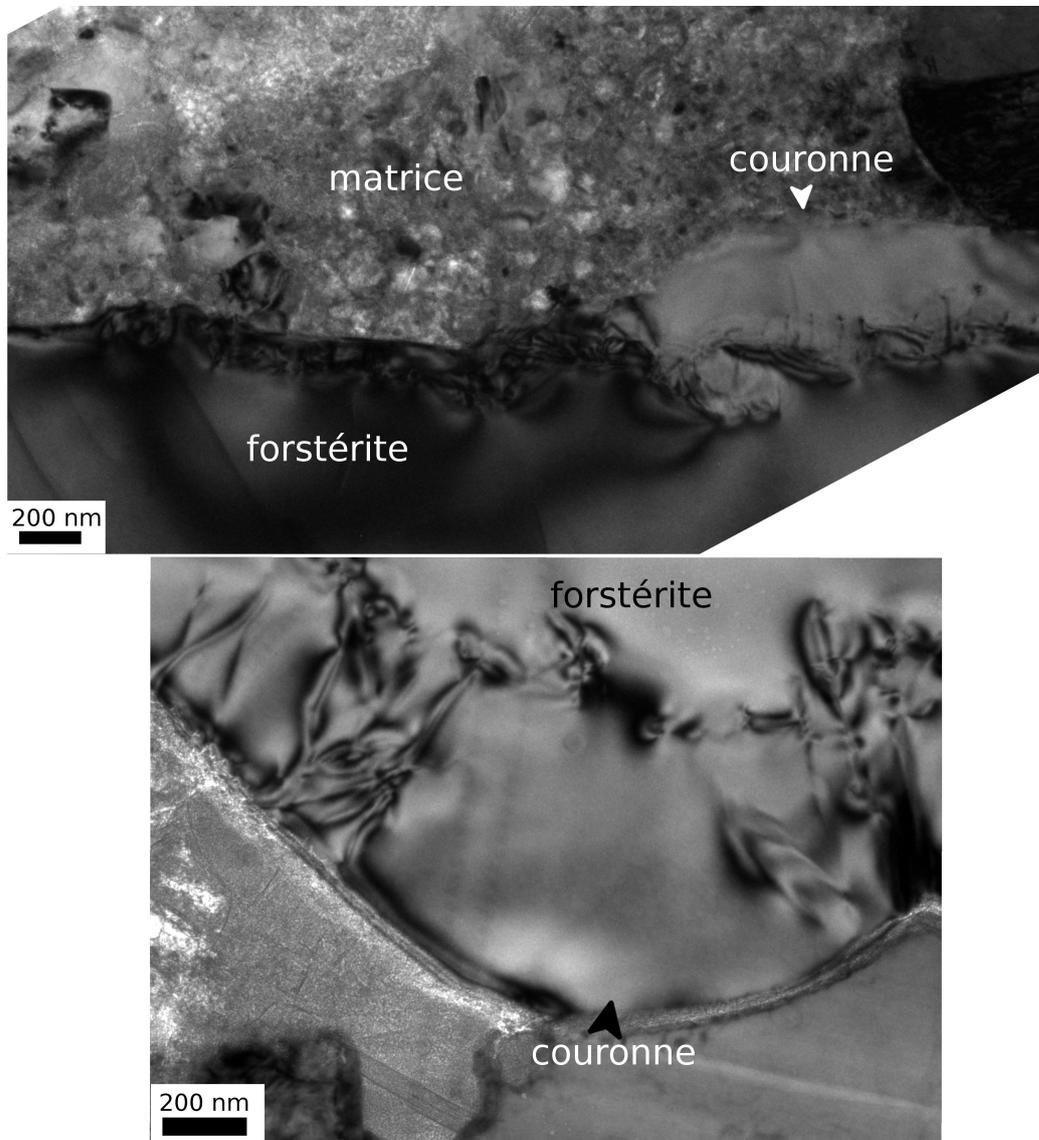


FIGURE 3.43 – Image de la surcroissance de l'olivine riche en fer provenant du clast. On note la présence de dislocations à l'interface forstérite/surcroissance. Sur l'image du haut on remarque qu'une partie de la surcroissance est cassée, le cœur forstéritique est alors directement en contact avec la matrice.

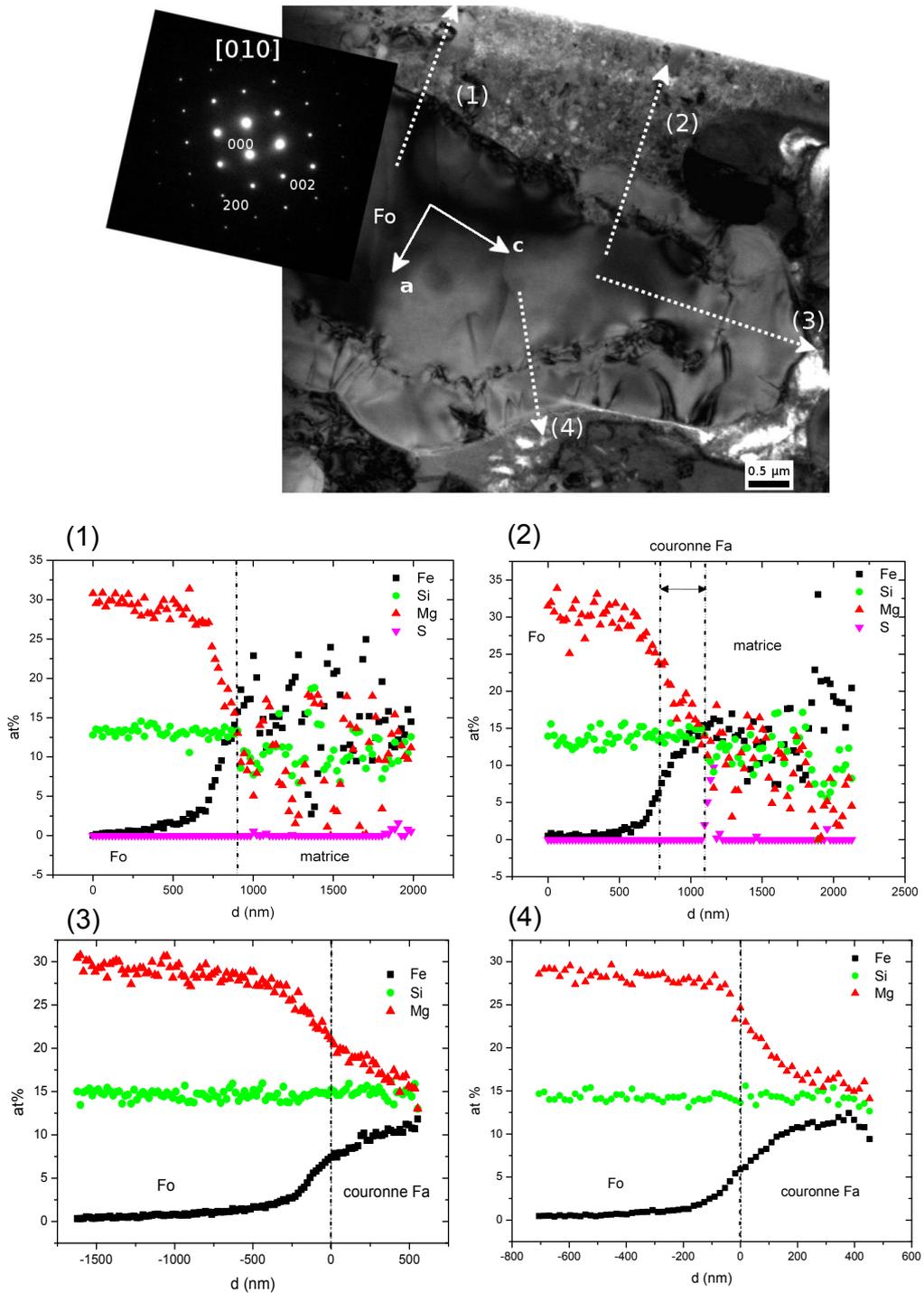


FIGURE 3.44 – Localisation des profils de composition mesurés dans le grain (d). (1) Profil le long de l'axe  $a$  entre la forstérite et la matrice. On remarque que la partie forstérite est zonée, malgré l'absence de surcroissance. (2) Profil le long de l'axe  $a$  entre la forstérite, la surcroissance et la matrice. La profondeur de ce profil est d'environ 300 nm. (3) Profil le long de l'axe  $c$  entre la forstérite et la surcroissance. La profondeur de ce profil est d'environ 650 nm. (4) Profil entre l'axe  $a$  et  $c$  entre la forstérite et la surcroissance. La diffraction en insert, en axe de zone [010], montre l'orientation du grain.

### 3.5.3 Discussion : quantification des profils et origine des forstérites

#### 3.5.3.1 Modélisation des profils de composition et origine de la zonation

Les profils de composition mesurés à l'interface entre la matrice et les différentes olivines d'Acfer 094 (forstérites sub-micrométrique de la matrice, fragments de chondre, forstérite du clast cristallin) montrent une grande variabilité. Les olivines sub-micrométriques sont non zonées ainsi que la majorité des olivines fragments de chondre. Pour les grains zonés (quelques fragments de chondres et la forstérite du clast), les profils sont asymétriques de part et d'autre de l'interface couronne/forstérite. On observe également une différence dans les profondeurs de profils selon l'axe  $a$  ou  $c$  cristallographique. L'asymétrie des profils ainsi que l'anisotropie des longueurs de profils laissent supposer qu'un processus d'interdiffusion Fe-Mg est à l'origine de la zonation chimique. De fait, la plupart des profils se modélisent bien avec une loi d'interdiffusion Fe-Mg. Comme déjà discuté dans la partie 3.2.1.3, le rapport des distances de diffusion le long de l'axe  $a$  et  $c$  cristallographique dans l'olivine est tel que  $x_a/x_c = 1/\sqrt{6} \approx 0,41$ . Dans le cas du grain (c), la profondeur de zonation le long de l'axe  $c$  est d'environ  $x_c = 900$  nm et de  $x_a = 400$  nm le long de l'axe  $a$ , dans la partie forstérite. Le rapport des distances dans cette olivine est donc égal à  $x_a/x_c \approx 0,44$ . Dans le cas de l'olivine (d) du clast, la profondeur de zonation est de  $x_c = 650$  nm, le long de l'axe  $c$  et  $x_a = 300$  nm le long de l'axe  $a$ , pour un rapport égal à avec  $x_a/x_c \approx 0,46$ . Ces valeurs sont proches de la valeur théorique de 0,41 et donc compatibles avec l'anisotropie de la diffusion dans l'olivine. Cela confirme l'origine de la zonation chimique par interdiffusion Fe-Mg.

Nous avons donc modélisé les profils de diffusion en utilisant le coefficient de diffusion de l'équation 3.1. La valeur de  $n$  est, dans le cas d'Acfer, égale à  $n=3$  et donne de bons résultats de modélisation. Nous avons ajusté nos profils à une concentration initiale proche de la valeur dans la surcroissance, typiquement  $Fa_{45}$ . Nous avons considéré que ce réservoir  $Fa_{45}$  agissait comme une source infinie. Il s'agit là d'une approximation car, contrairement au cas des profils dans Allende, la couronne n'a pas une composition constante. Enfin, en première approximation, une modélisation isotherme a été utilisée. Ces profils de diffusion ainsi modélisés donne un accès à une estimation des couples temps-température caractéristiques ici d'une histoire thermique pré-accrétionnelle du corps parent d'Acfer 094.

Le grain (b), sans couronne fayalitique, ne se modélise pas très bien avec une loi d'interdiffusion. Il est probable que cette zonation chimique ne soit pas due à un processus d'interdiffusion Fe-Mg. Il est aussi possible que ce grain possédait initialement une couronne mais que cette dernière ait été cassée, expliquant alors la difficulté à modéliser ce profil. Compte tenu du peu d'informations disponibles sur ce grain, il a été écarté de l'étude. Dans le grain (c), nous n'avons modélisé correctement que le profil 1 le long de l'axe  $a$ . Le profil 2 le long de l'axe  $c$  semble en effet incomplet dans la partie de la surcroissance, expliquant le problème de modélisation. Sur la figure 3.45, le profil de composition modélisé donne un bon accord dans la partie surcroissance mais il reproduit moins bien le profil de la partie forstérite. Une modélisation non-isotherme ne permet pas non plus de reproduire le profil correctement. Une zonation chimique antérieure à celle de la diffusion

ou une histoire thermique complexe peut être à l'origine de la forme de ces profils. Les profils de composition du grain (d) sont, quant à eux, assez bien reproduit par le modèle (figure 3.45). Toutefois, on constate aussi un léger écart dans la partie forstérite du profil 3. Les profils 1 et 2 dans la partie où la couronne a été cassée, n'ont pas été modélisés.

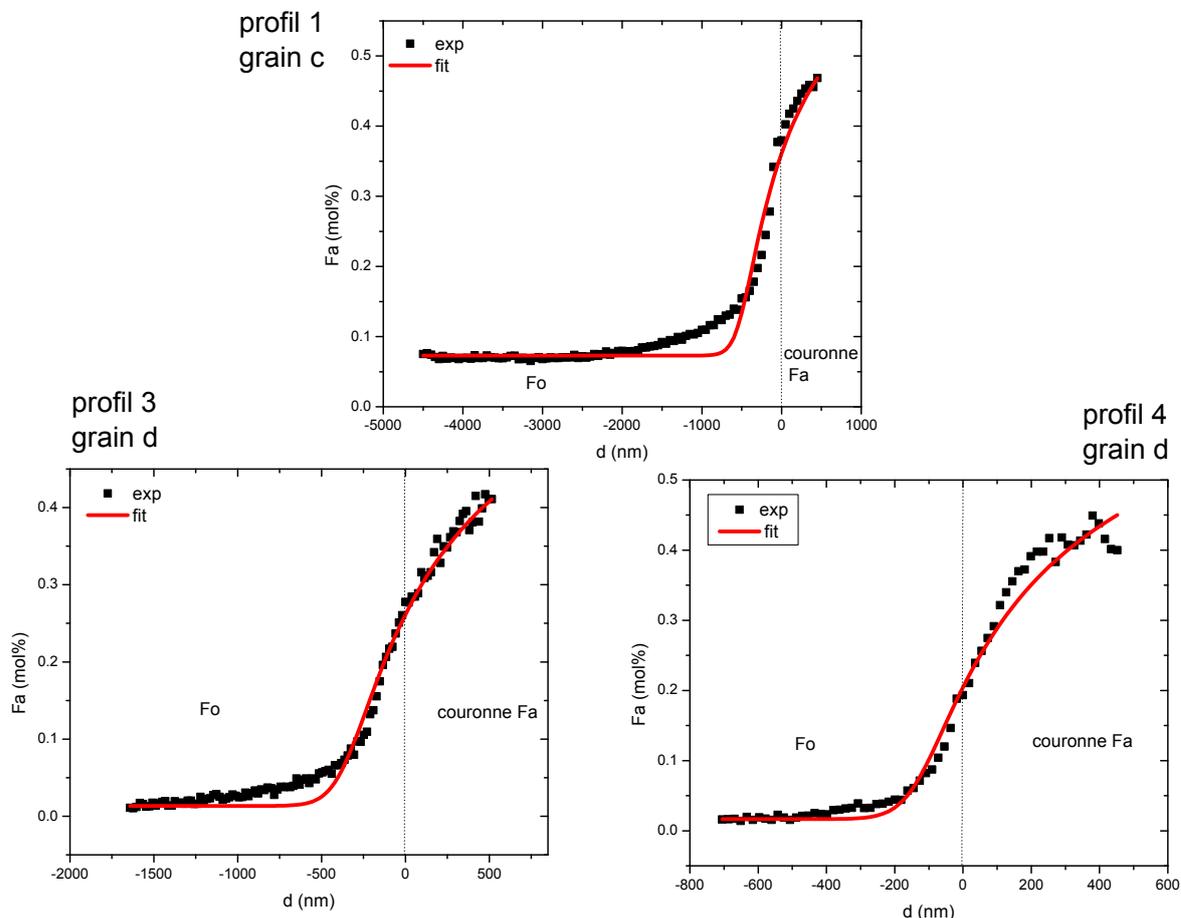


FIGURE 3.45 – Exemple de modélisation des profils de composition dans Acfer 094 (en Fa mol%). La modélisation du profil 1 grain (c) reproduit moins bien le profil dans la partie forstérite. Les profils du grain (d) montrent un meilleur accord.

En résumé, les modélisations avec les lois de Fick, par la méthode des différences finies, reproduisent moins bien la forme des profils mesurés comparé au cas d'Allende. Cela suggère que l'histoire thermique associée est plus complexe. Toutefois, l'anisotropie observée selon les axes a et c confirme bien que ces zonations sont la conséquence d'un processus d'interdiffusion Fe-Mg. En outre, en dépit de la complexité des zonations, les distances de diffusion apparentes entre les profils modélisés et les profils expérimentaux ne sont pas modifiées, seule la forme du profil change. C'est cette distance de diffusion qui est le paramètre d'intérêt dans la partie suivante pour l'interprétation de l'histoire thermique (couple temps-température) associée aux objets.

### 3.5.3.2 Histoire thermique des forstérites isolées

Les profondeurs de profils dans Acfer 094 montrent une grande variabilité. Elles vont de 0 nm dans les olivines non zonées (forstérites sub-micrométriques et la majorité des forstérites isolées) à plus de 900 nm dans certains grains. Cette observation indique qu'il n'y a pas eu de processus d'échange chimique par métamorphisme thermique entre la matrice et les olivines sur le corps parent d'Acfer 094. En particulier, les olivines non zonées témoignent de l'absence d'un effet mesurable du métamorphisme à l'échelle MET. Nos analyses montrent en outre que les trois grains zonés (avec ou sans couronne) ne sont pas en équilibre avec la matrice d'Acfer 094. En effet, les rapports  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  en bordure des grains zonés sont proches de 0.45, alors que ce rapport est en moyenne égal à 0.6-0.7 dans la matrice fine, en accord avec les études précédentes de Keller *et al.* (2009) et Keller & Messenger (2012). Le séjour sur le corps parent d'Acfer 094 n'a donc pas eu de conséquence sur les zonations observées. De ce fait, il faut donc en conclure que l'origine de la zonation est pré-accrétionnelle. À l'aide de la modélisation, nous avons estimé les couples temps-température associés à chaque profil. Ils ont été calculés pour des températures comprises entre 640 K et 1750 K sont reportés sur la figure 3.46. La température 1750 K est proche de la température de fusion de la fayalite  $\text{Fa}_{50}$ . C'est la température à partir de laquelle une couronne riche en  $\text{Fa}_{40-50}$  peut se former. La limite basse de la température, 640 K, a été fixée pour des durées de diffusion correspondant à  $10^6$  ans. Les échelles de temps varient de quelques minutes à 1750 K à quelques millions d'années vers 640 K. On constate qu'entre les deux olivines (c) et (d), les échelles de temps varient d'un ordre de grandeur pour une même température. Par exemple à 800 K, le temps correspondant au profil pour l'olivine (c) est de  $10^3$  ans et pour l'olivine (d) de  $10^2$  ans. Ces différents couples temps-température ainsi que la complexité de la forme des profils confirment que plusieurs populations de silicates magnésiens avec différentes histoires thermiques ont été accrétés sur le corps parent d'Acfer 094. Nous allons maintenant discuter des scénarios possibles pour expliquer l'origine de ces zonations.

Ces olivines zonées pourraient provenir d'autres corps parents, antérieurs à la formation de celui d'Acfer 094. Nous avons en effet montré, par l'étude d'Allende, que ce type de profil pouvait se développer pendant le métamorphisme thermique sur le corps parent. Toutefois, les caractéristiques des olivines zonées dans Allende montrant une zonation "corps parents", sont très différentes à celles rencontrées dans Acfer 094. Ceci est visible tant sur la forme des profils (plateau dans la surcroissance/saut de composition/zonation dans la forstérite dans Allende) que sur la microstructure des surcroissances (surcroissance très riches en défauts et de composition constante pour Allende). Par ailleurs, les différentes histoires thermiques des grains dans Acfer 094, attestées par la variabilité des profils, suggèrent différents corps parents pour chacune des olivines, rendant le scénario plus complexe encore. Ces observations ne semblent pas favoriser un scénario de zonation provenant d'un processus corps parents. Il ne peut toutefois être complètement exclu.

Pour expliquer une telle hétérogénéité, une zonation chimique héritée dans un environnement nébulaire reste l'hypothèse la plus probable. La condensation du fer sous sa forme oxydée (FeO) ne peut se faire que pour des environnements très oxydants ( $f(\text{O}_2) > 10^{-12}$  atm, Grossman *et al.*, 2008). Une étude de Grossman *et al.* (2012) sur la formation du fer

oxydé par condensation dans la nébuleuse estime la gamme de température de formation de l'olivine fayalitique entre 950 K et 550 K, pour une nébuleuse enrichie en eau par rapport à la valeur solaire d'un facteur dix. Les gammes de temps correspondant à cette température sont comprises  $10^0$  et  $10^1$  ans à 950 K et sont supérieures à plusieurs millions d'années en-deçà de 640 K. Toutefois, les teneurs en fer obtenues grâce à ce modèle, n'atteignent pas des teneurs en fayalite aussi élevées que les nôtres. Pour les obtenir, une condensation du fer hors équilibre ou dans des environnements encore plus oxydants que ceux prévus par les modèles est nécessaire.

Une zonation héritée de l'environnement de la formation des chondres de type II pourrait être une possibilité pour expliquer les olivines zonées dans Acfer 094. Toutefois, dans notre cas, la forstérite, préalablement existante n'a pas été fondue. La température et la pression devaient donc être moins élevées. Les couronnes qui entourent certains grains de forstérite pourraient témoigner d'un processus de condensation, dans un environnement oxydant, d'un gaz sur la surface des grains de forstérite. La composition de ce gaz serait proche de celle de la surcroissance,  $Fa_{45}$ , elle-même proche de la composition CI. Dans ce contexte, l'interdiffusion dans la forstérite se serait alors développée durant la croissance de la couche riche en fayalite. Si l'on se place à une température proche de la température de fusion de la  $Fa_{45} \approx 1700$  K (ou un peu en-dessous) on obtient des durées de l'ordre de quelques minutes à quelques heures, durées compatibles avec la formation des chondres.

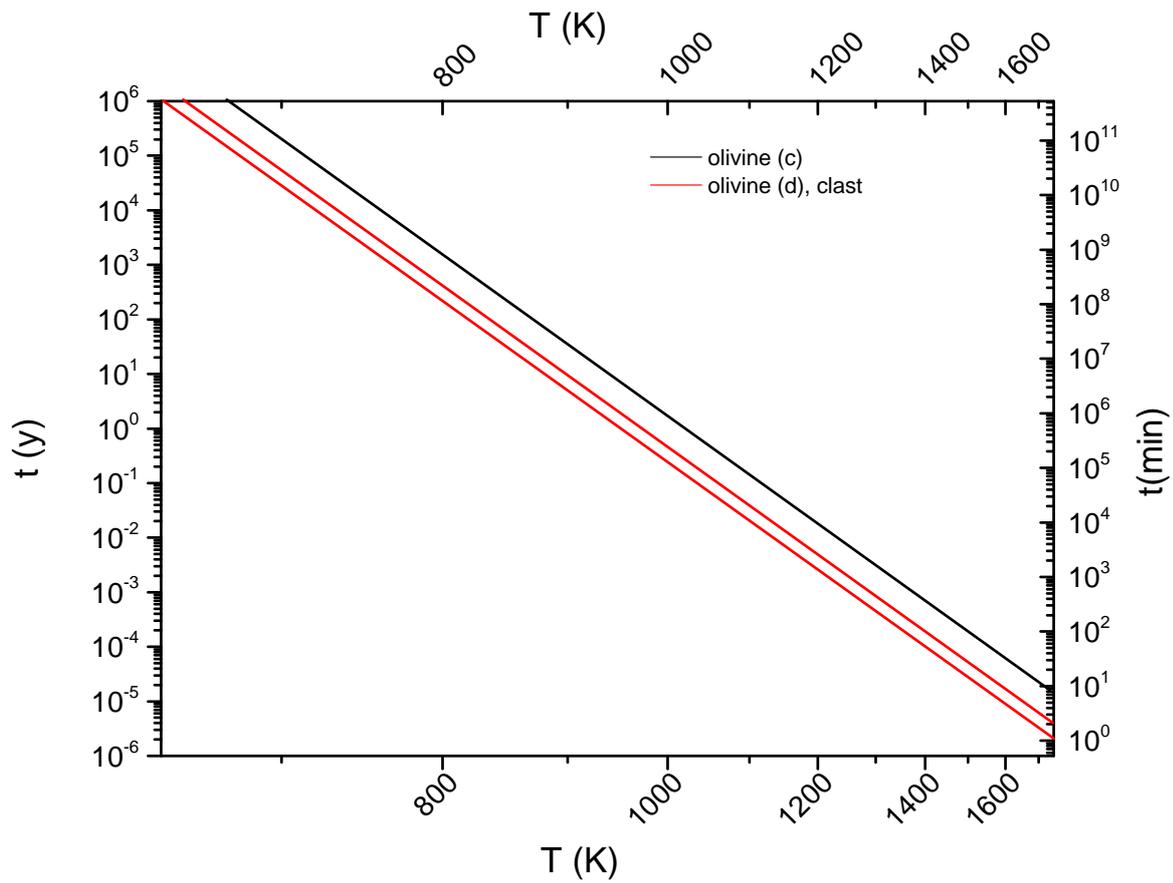


FIGURE 3.46 – Couples temps-température calculés pour plusieurs profils de compositions dans Acfer 094. La courbe noire correspond aux valeurs données par le profil (1) dans l'olivine (c) et les deux rouges correspondent aux gammes de valeurs données par les profils dans l'olivine (d). Les températures inférieures à 640K donnent des échelles de temps supérieures à  $1.10^6$  ans. Les échelles de temps varient de quelques minutes à 1750 K à plusieurs millions d'années vers 640K.

### 3.6 Acfer 094 : Conclusion

Dans un premier temps, nous avons étudié les hétérogénéités chimiques de la matrice fine d'Acfer 094. Cette matrice fine est principalement constituée de silicates amorphes contenant de nombreuses inclusions de sulfure. Le champ de composition de la matrice est plus homogène que celui des GEMS qui sont les probables précurseurs de la matière amorphe présente dans les chondrites primitives. Ceci témoigne d'un processus d'homogénéisation de la matière précurseur sur le corps parent d'Acfer 094. Toutefois, ce processus d'altération sur le corps parent reste de faible amplitude et la matière amorphe n'a pas subi de transformations autres qu'une modification de sa chimie initiale. Les premières étapes de transformation de la matrice fine des chondrites impliquent donc une tendance à l'homogénéisation chimique de la matrice, avec un appauvrissement en soufre et un enrichissement de la matière amorphe en fer provenant probablement de la dissolution et redistribution des éléments par des fluides à partir de l'altération du métal et des sulfures. Nos résultats ont aussi montré un début d'altération des grains d'enstatite avec la formation d'un "gel" amorphe enrichi en fer aux abords de ces grains.

Dans un second temps nous avons tenté de quantifier l'histoire thermique de la matrice d'Acfer 094 en étudiant les profils de diffusion au travers de forstérites isolées au sein de la matrice. Le résultat majeur de cette étude a été de constater que les bordures de ces forstérites présentent une grande variabilité tant au niveau de la forme des zonations chimiques que de la profondeur de ces zonations (certaines d'ailleurs ne sont pas zonées). Ces observations suggèrent que la zonation ne s'est pas mise en place sur le corps parent d'Acfer 094. Ce dernier n'a donc pas été modifié par un métamorphisme thermique (mais l'a été par un début d'altération aqueuse). La zonation, d'origine diffusive, s'est développée avant l'accrétion des grains de forstérite sur le corps parent d'Acfer 094. Si la zonation chimique de ces grains s'est produite dans la nébuleuse protosolaire et non dans un autre corps parents, ces profils de composition pourraient permettre de quantifier les événements thermiques dans la nébuleuse. Il reste encore à mieux contraindre l'environnement de formation de ces olivines pour réduire la gamme des couples temps-température possibles.



# Chapitre 4

## Exsolutions dans les pyroxènes calciques des chondres de type I de la météorite de Paris

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>113</b>
<b>4.1 Vitesse de refroidissement des chondres</b> . . . . .	<b>114</b>
4.1.1 État de l'art . . . . .	114
4.1.2 Projet THEODULE . . . . .	117
<b>4.2 Étude des chondres de type I de la météorite de Paris</b> . . . . .	<b>118</b>
4.2.1 La météorite de Paris . . . . .	118
4.2.2 Sélection des pyroxènes calciques . . . . .	118
4.2.3 Microstructure des pyroxènes calciques . . . . .	120
4.2.3.1 Description des pyroxènes calciques . . . . .	120
4.2.3.2 Microstructures d'exsolutions (non tweed) . . . . .	123
<b>4.3 Discussion</b> . . . . .	<b>129</b>
4.3.1 Formation des exsolutions . . . . .	129
4.3.1.1 Considérations thermodynamiques . . . . .	129
4.3.1.2 Mécanisme de formation . . . . .	130
4.3.2 Lien entre la composition et la microstructure . . . . .	132
4.3.3 Détermination des vitesses de refroidissement . . . . .	134
4.3.3.1 Microstructure d'exsolutions et histoire thermique . . . . .	134
<b>4.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>139</b>

---

### Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des exsolutions dans les pyroxènes calciques des chondres de type I de la météorite de Paris. L'objectif est de préciser la vitesse de refroidissement de ce type de chondre. Dans un premier temps, nous détaillons le contexte de ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR "Theodule", coordonné par Brigitte Zanda du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Ensuite, nous décrivons les différentes microstructures d'exsolutions observées dans les chondres. L'interprétation de ces microstructures et sa mise en relation avec l'histoire thermique est l'objet de la dernière partie.

## 4.1 Vitesse de refroidissement des chondres

L'étude présentée dans ce chapitre a été réalisée dans le cadre du projet ANR "Thermal history Of reDuced chondrULEs in the early solar system" (THEODULE) coordonnée par Brigitte Zanda (Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum (LMCM), Paris). Ce projet ANR a débuté le 1<sup>er</sup> décembre 2012 et se terminera le 30 novembre 2015. Il implique une collaboration avec l'UMET et le LMV (Laboratoire Magmas et Volcans) de Clermont-Ferrand. La problématique associée à ce projet concerne la détermination des vitesses de refroidissement dans les chondres de type I (chondres réduits) afin de les confronter aux différents modèles actuellement proposés pour la formation des chondres en comparant les vitesses prédites par les modèles avec les vitesses mesurées. Actuellement, les données sur les vitesses de refroidissement des chondres s'appuient majoritairement sur des études dans les chondres de type II (riches en FeO) et surtout présents dans les chondrites ordinaires. Au contraire, les chondres de type I sont présents plutôt dans les chondrites carbonées.

Dans un premier temps, nous présentons une revue des différentes études traitant des vitesses de refroidissement des chondres et exposons les différents modèles de formation actuellement proposés. Ensuite, nous présentons la méthode mise en œuvre, dans le cadre du projet THEODULE, pour contraindre et déterminer les vitesses de refroidissement des chondres de type I et nous expliquerons notre rôle dans cette étude.

### 4.1.1 État de l'art

Pour rappel (voir chapitre 1 partie 1.2.2.3), les chondres sont des objets qui ont été fondus (ou partiellement fondus) puis refroidis rapidement en condition d'impesanteur, ce qui explique leur forme plus ou moins sphérique. Plusieurs épisodes de fusion/cristallisation sont possibles dans le cas d'un recyclage successif des chondres. Ces observations impliquent des épisodes de chauffage brefs et intenses ( $T > 1000$  K, pendant quelques minutes/heures) suivis d'un refroidissement rapide.

**Vitesses de refroidissement des chondres :** Les études sur la vitesse de refroidissement dans les chondres se sont d'abord basées sur les textures des chondres de type I et II confondus, (e.g. Radomsky & Hewins, 1990; Connolly & Hewins, 1995; Lofgren, 1996). Les textures observées dans les chondres sont comparées à celle obtenues par des expériences de cristallisations dynamiques à différentes vitesses de refroidissement. Cependant, Radomsky & Hewins (1990) et Lofgren (1996) ont constaté que l'épisode de fusion (durée et température du pic de fusion) avait autant d'importance sur les textures que le taux de refroidissement. En effet, la nature de l'épisode de fusion va agir sur le nombre de sites de nucléation restants pour l'épisode de cristallisation qui suivra durant le refroidissement. En effet, la durée et la température de fusion vont influencer le nombre de sites de nucléation ("nuclei") et en conséquence la texture de cristallisation qui suivra durant le refroidissement. Par exemple, si l'épisode de fusion est incomplet, de nombreux nucléi sont encore présents ainsi que des cristaux reliques. Les textures induites seront de type porphyrique avec des cristaux automorphes, pour une large gamme de taux de

refroidissement. Pour les chondres plus fondus, les nuclei sont très petits (appelés alors "embryons") et moins nombreux, voire inexistantes. Les textures obtenues seront plutôt de types barré et radial. Plus l'épisode de refroidissement sera rapide plus les textures barrées et radiales seront fines. L'étude de la texture des chondres ne permet donc pas d'extraire directement les vitesses de refroidissement car plusieurs paramètres peuvent influencer le développement de ces textures. Dès lors, il s'est avéré essentiel de coupler les études sur les textures des chondres avec d'autres marqueurs de l'histoire thermique des chondres afin d'obtenir des résultats plus contraints et plus fiables.

Une autre méthode utilise les zonations chimiques Fe-Mg dans les olivines des chondres de type II (Jones, 1990; Radomsky & Hewins, 1990; Jones & Lofgren, 1993; Miyamoto *et al.*, 2009). Les études sur la zonation dans les chondres se sont attachées à modéliser les profils de concentration observés dans les olivines. Typiquement, ces olivines ont un cœur riche en MgO et une périphérie riche en FeO. Cette zonation, d'origine ignée, indique que le refroidissement était trop rapide pour que les olivines soient en équilibre avec le liquide durant la cristallisation. L'ampleur de la zonation est, quant à elle, en relation avec la vitesse de refroidissement. Elle peut également être modifiée par de la diffusion sub-solidus pendant le refroidissement, ce qui complexifie l'analyse quantitative de ces profils de concentration.

Par ailleurs, Weinbruch & Müller (1995); Weinbruch *et al.* (2001) ont aussi calculé des vitesses de refroidissement à partir des microstructures d'exsolution dans les pyroxènes calciques. Ces microstructures se développent pendant le refroidissement sub-solidus du pyroxène renseignant ainsi sur sa vitesse. Les vitesses ont été mesurées dans des clinopyroxènes riches et pauvres en fer provenant de chondres de chondrites ordinaires et carbonées.

Enfin, Humayun (2012) a développé une méthode s'appuyant sur les profils de diffusion des éléments modérément volatils (Cu et Ga) dans les grains de métal des chondres. Lors de l'épisode de refroidissement des chondres les éléments volatils vont se (re-)condenser en bordure des grains métalliques. Les espèces volatiles (Cu, Ga) vont alors diffuser dans le grains métalliques (Kong *et al.*, 1999; Connolly *et al.*, 2001; Hewins & Zanda, 2012). Les profils de diffusion alors observés seront caractéristiques de l'épisode de refroidissement du chondre.

Les vitesses de refroidissement estimées grâce au couplage des études sur les textures et les zonations chimiques dans les chondres se répartissent dans de larges intervalles : 1-1000°C/h pour des températures de pic de fusion variant de 1400 à 1850°C selon la durée de l'épisode de fusion (e.g., Hewins *et al.*, 2005). Les vitesses de refroidissement utilisant les microstructures d'exolutions dans les pyroxènes sont comprises entre 0.1 et 50°C/h pour des gammes de températures entre 1350 et 1200°C pour les clinopyroxènes pauvre en fer et 1100 et 900°C pour ceux riches en fer (Weinbruch & Müller, 1995; Weinbruch *et al.*, 2001). Les vitesses de refroidissement calculées grâce aux profils de diffusion dans les grains métalliques sont comprises entre des intervalles de 0.1-400°C/h pour des températures de pic entre 1200 et 1800 K.

Les études sur les vitesses de refroidissement sont majoritairement basées sur le couplage texture/zonation. Cependant, les olivines dont la zonation chimique est assez im-

portante pour être étudiée ne sont présentes que dans les chondres de type II. De fait, les études sur les vitesses de refroidissement dans les chondres de type I sont plus rares.

**Modèle de formation des chondres :** Quatre modèles principaux sont actuellement proposés pour la formation des chondres : le modèle de vent solaire X, le modèle d'éclairs, le modèle d'ondes de choc et le modèle de formation des chondres lors d'impacts entre planétésimaux.

Le modèle de Shu *et al.* (1996, 2001) propose d'une formation des chondres et CAIs dans des zones chaudes, très proches du proto-soleil ( $\approx 0.06$  UA), puis d'une éjection de ces objets dans des zones plus éloignées par le vent solaire X. Les vitesses de refroidissement des chondres dans ce modèle sont assez faibles et proches de  $10^\circ\text{C/h}$  (figure 4.1). Elles ne balayent pas toute la gamme des vitesses de refroidissement des chondres. De plus, Desch *et al.* (2010) ont montré que ce modèle présentait un certain nombre d'incohérences, comme par exemple le fait que les particules proches du soleil ( $<1$  UA) ne peuvent échapper à l'attraction solaire et donc être éjectées par le vent X.

Un autre modèle de formation des chondres invoque la fusion des précurseurs des chondres par des éclairs qui, comme sur Terre, sont dus des décharges électriques entre des zones chargées différemment (e.g. Pilipp *et al.*, 1998; Desch & Cuzzi, 2010). Ce modèle est efficace pour rendre compte des épisodes répétitifs de fusion des chondres. Néanmoins les vitesses de refroidissement par ce mécanisme bref et intense devraient être très élevées ( $>10^3$   $^\circ\text{C/h}$ , figure 4.1). Là encore, cela ne semble pas compatible avec les vitesses de refroidissement mesurées dans les chondres.

Jusque récemment, le modèle de formation des chondres reproduisant le mieux les vitesses de refroidissement mesurées dans les chondres (entre  $10$ - $1000^\circ\text{C/h}$ , figure 4.1) était celui d'un épisode de fusion/cristallisation rapide suite au passage d'ondes de choc dans un milieu riche en poussières, qui seraient les matériaux précurseurs des chondres (Connolly & Love, 1998; Desch & Connolly, 2002; Morris & Desch, 2010). Plusieurs hypothèses peuvent être à l'origine de ces ondes de choc comme par exemple des instabilités gravitationnelles, des phénomènes d'accrétion irréguliers de matière interstellaire dans le disque proto-planétaire ou encore le passage à grande vitesse de planétésimaux ou d'embryons planétaires (voir Desch *et al.*, 2005, et références incluses). Cependant, Fedkin *et al.* (2012) ont récemment montré que ce type de modèle pourrait induire des fractionnements isotopiques élevées ( $^{26}\text{Fe}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) au sein de la matière mais qui ne sont pas observés dans les chondres.

D'autres auteurs favorisent un modèle impliquant une formation des chondres dans un environnement planétaire lors des collisions entre planétésimaux (Krot *et al.*, 2005, 2010; Libourel & Chaussidon, 2011). Les impacts favoriseraient localement des zones très chaudes de vapeurs riches en eau (provenant des planétésimaux) et amenant à la fusion de la matière précurseur des chondres (matière provenant en partie des éjectas de l'impact). Les vitesses de refroidissement de ce modèle sont encore peu contraintes, mais une étude préliminaire de Johnson *et al.* (2014) semble indiquer des taux compris entre  $10$ - $1000^\circ\text{C/h}$ , comme pour le modèle des ondes de choc.

En conclusion, la formation des chondres est encore très mal comprise. La poursuite des études des vitesses de refroidissement doivent pouvoir apporter des contraintes temps-température qui doivent pouvoir aider à discriminer ces modèles. Une question sous-jacente importante est de savoir si les chondres sont issus d'une matière finement divisée pré-accrétionnelle du disque protoplanétaire ou qu'ils sont, au contraire, le fruit d'un recyclage de planétésimaux.

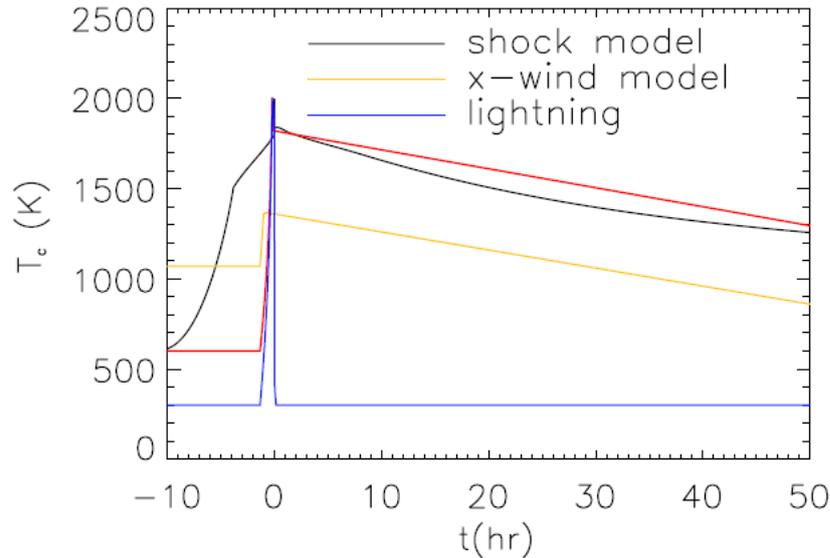


FIGURE 4.1 – Histoires thermiques des chondres selon les différents modèles de formation reprise de Desch *et al.* (2012). La courbe rouge est déduite des mesures expérimentales, la noire du modèle d'onde de choc (d'après Morris & Desch, 2010), la jaune du modèle de vent X (adapté de Shu *et al.*, 1996, 2001) et la bleue du modèle des éclairs (e.g. Desch & Cuzzi, 2010)

#### 4.1.2 Projet THEODULE

Les chondres de type I ne contiennent pas d'olivines zonées, qui est le marqueur thermique le plus utilisé jusqu'à présent pour la détermination des vitesses de refroidissement des chondres de type II. Il nous est donc nécessaire d'utiliser d'autres marqueurs de l'histoire thermique pour étudier les vitesses de refroidissement dans les chondres de type I. Deux méthodes, impliquant deux marqueurs thermiques différents, vont être utilisées et comparées dans le cadre du projet THEODULE pour contraindre les vitesses de refroidissement des chondres de type I. Les chondres de types I ont été sélectionnés dans trois météorites différentes, Renazzo (CR2), Paris (CM2) et Ysheyev (CH/CB) pour en comparer les résultats. Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la météorite de Paris.

La première méthode a été développée récemment par Munir Humayun et s'appuie sur les profils de diffusion des éléments modérément volatils (Cu et Ga) dans les grains de métal des chondres (Humayun, 2012). Dans le cadre de projet THEODULE, ce travail

a notamment été réalisé par l'étude de grains métalliques dans la chondrite de Renazzo (CR2) par Noël Chaumard, post-doctorant au LMCM. Cette méthode nécessite, dans un premier temps, que les chondres soient repérés en utilisant la technique du CT-scan pour déterminer les plans de coupe équatoriaux des grains de métal dans le chondre. Les profils de diffusion sont ensuite mesurés par LA-ICP-MS.

Notre contribution au projet THEODULE concerne l'étude des microstructures d'exsolutions dans les pyroxènes calciques. La méthode a été développée par McCallister (1978), Weinbruch & Müller (1995) et Weinbruch *et al.* (2001). Le marqueur thermique est ici le pyroxène calcique. Lors de la cristallisation, les pyroxènes calciques peuvent avoir des teneurs en Ca très variables. S'ils présentent une déficience en Ca, (on parle alors de diopside ou augite "sub-calciques"), ils entrent alors dans le domaine d'immiscibilité (figure 2.4, chapitre 2) et subissent une transformation sub-solidus. Cette transformation provoque la démixion du système qui conduira à la formation de lamelles, appelées lamelles d'exsolution. L'arrangement de ces lamelles d'exsolutions est caractéristique de la vitesse de refroidissement du pyroxène.

Pour cette étude, les chondres sélectionnés ont été d'abord étudiés au MEB pour repérer les pyroxènes calciques afin d'en prélever des lames FIB. La météorite sélectionnée pour faire cette étude est celle de Paris car elle est peu altérée et les chondres sont très bien préservés, hormis la mésostase qui est transformée en phyllosilicates.

## 4.2 Étude des chondres de type I de la météorite de Paris

### 4.2.1 La météorite de Paris

La météorite de Paris utilisée dans cette étude est une chondrite carbonée (CM) de 1.3 kg retrouvée dans un carton sous des statuettes africaines ayant appartenu à Jean Colonna-Cimera (ancien ingénieur des mines en Afrique et en Asie) puis ensuite acquise par Jacques Corré en 2001 lors d'une vente aux enchères à Paris. Devant la nature particulière de cette roche noire (figure 4.2), ce dernier décida de la faire expertiser par l'université de Nantes qui confirmera alors la nature extra-terrestre de l'objet. Elle a ensuite été acquise par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.

C'est une chondrite classée CM2, qui a donc été altérée. Elle contient toutefois des zones très peu altérées, faisant d'elle la météorite de type CM la plus primitive à ce jour (e. g. Bourot-Denise *et al.*, 2010; Hewins *et al.*, 2014; Leroux *et al.*, 2014). Cette chondrite contient environ 65% de matrice pour 45% de chondres (principalement des chondres de type I, donc pauvres en fer oxydé).

### 4.2.2 Sélection des pyroxènes calciques

Pour cette étude, deux chondres ont été sélectionnés (figure 4.3). Les chondres de type I, pauvres en fer oxydé (FeO), sont principalement constitués de silicates magnésiens

(enstatite et forstérite), de billes métalliques fer-nickel et de pyroxènes calciques, le tout cimenté par la mésostase (transformée en phyllosilicates). Deux chondres ont été ciblés dans le cadre de cette étude (figure 4.4). La figure 4.4 montre les cartographies MEB par EDX des deux chondres étudiés. Le code couleur RVB (Rouge=Ca, Vert=Mg, Bleu=Si) fait apparaître les forstérites en vert clair, les enstatites en bleu clair et les pyroxènes calciques en rose. Les chondres étudiés sont donc des chondres de type I riches en olivines et pyroxènes (type IAB) possédant une texture porphyrique.



FIGURE 4.2 – Météorite de Paris recouverte d'une croûte de fusion. En haut à gauche, l'intérieur de la météorite est visible. (Crédit photo Hewins *et al.*, 2014)

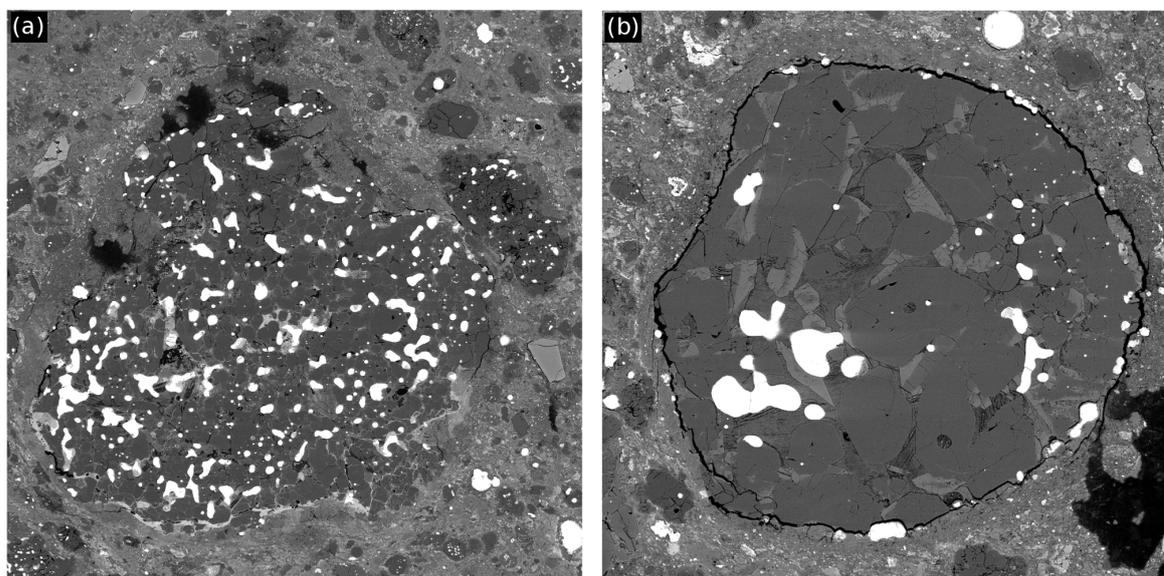


FIGURE 4.3 – Image MEB en électrons rétrodiffusés des deux chondres de type I étudiés (a) chondre 1 (b) chondre 2. Les enstatites et forstérites apparaissent en gris foncé. Les pyroxènes calciques sont en gris clairs. Les grains métalliques apparaissent en blanc. Images obtenues par N. Chaumard.

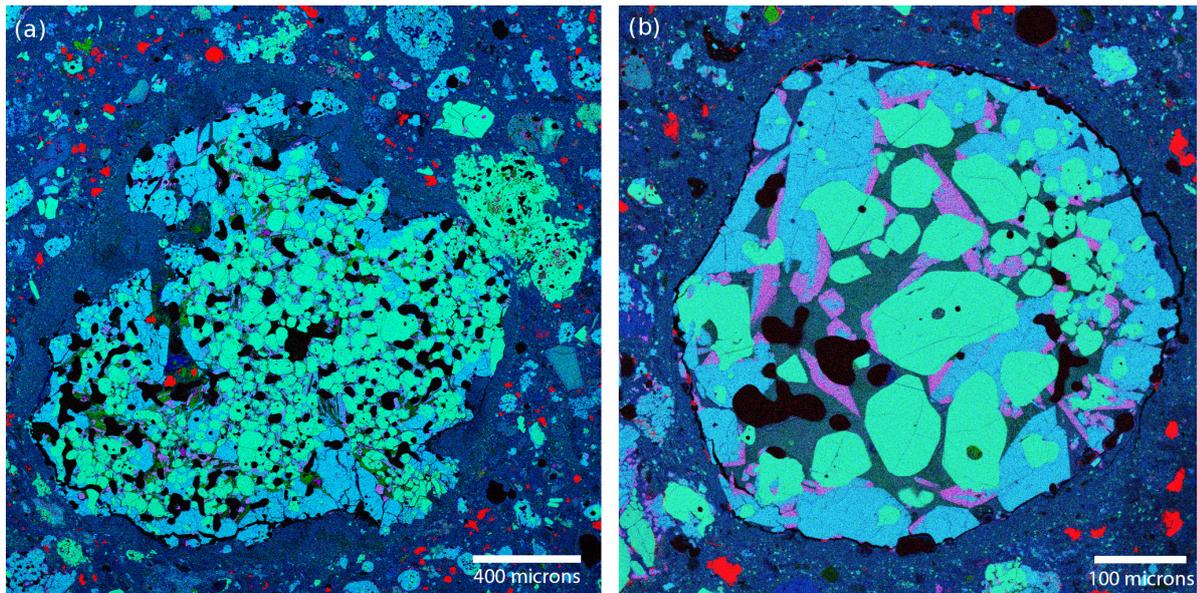


FIGURE 4.4 – Cartographie EDX-MEB (Rouge=Ca, Vert=Mg, Bleu=Si) des deux chondres de type I étudiés (a) chondre 1 (b) chondre 2. À l’intérieur des chondres, les forstérites sont en vert clair, les enstatites sont en bleu clair et les pyroxènes calciques en rose. Les grains métalliques (Fe,Ni) apparaissent en noir. Cartographies réalisées par N. Chaumard.

Pour étudier d’éventuelles microstructures d’exsolution dans les pyroxènes calciques, il est idéal de prélever les lames FIB dans une projection selon l’axe cristallographique  $b$  afin de pouvoir observer à la fois les lamelles orientées selon le plan (001) mais aussi la direction cristallographique  $a$  du pyroxène qui permettra de déterminer les différences sur le paramètre de maille  $a$  entre les deux phases impliquées (exsolution et matrice) ainsi que la différence  $\Delta\beta$  entre les angles des deux structures monocliniques correspondantes. N’ayant pu réaliser des expériences d’orientations préalables sur ces grains, nous avons prélevé les lames FIB dans la direction allongée des cristaux de pyroxènes, direction préférentielle de croissance, qui est généralement le long de l’axe  $c$ . De cette manière le plan de la lame FIB contient au moins l’axe cristallographique  $c$  qui a permis d’observer les lamelles d’exolutions (parallèles au plan (001)). Les lames FIB ont été prélevées dans au moins deux pyroxènes calciques chacun des deux chondres étudiés (exemple figure 4.5).

## 4.2.3 Microstructure des pyroxènes calciques

### 4.2.3.1 Description des pyroxènes calciques

Parmi les lames prélevées, la microstructure des pyroxènes est très variable. Au sein d’un même chondre, certains grains de pyroxène ne contiennent aucune exsolution alors que d’autres en sont très fournis. Cette variabilité de microstructure s’observe aussi au cœur d’un même grain. On distingue alors trois microstructures principales :

- absence de lamelles d’exsolution, figure 4.6a
- lamelles d’exsolution bien distinctes généralement selon le plan (001), figure 4.6b



FIGURE 4.5 – Exemple d’une lame FIB prélevée dans un pyroxène. La partie gauche du grain est constituée de clinoenstatites contenant des défauts plans selon (100). La partie droite est un pyroxène calcique présentant des microstructures d’exsolutions.

– structure "tweed" où l’on devine un début de processus d’exsolution, figure 4.6c

Du fait de l’épaisseur des lamelles d’exsolution ( $<15$  nm), il n’a pas été possible de mesurer la composition de chacune des lamelles et les compositions mesurées font donc la moyenne entre lamelles riches en calcium et pauvres en calcium.

Les compositions des grains de pyroxènes en fonction de leur microstructure sont reportées sur le quadrilatère de la figure 4.7. Les compositions moyennes des grains non exsolvés sont supérieures à  $Wo_{38}$  ou inférieure à  $Wo_{09}$ <sup>1</sup>. Les grains présentant des microstructures d’exsolution bien distinctes ont des compositions moyennes variant de  $Wo_{41}$  à  $Wo_{11}$ . Ces compositions correspondent au domaine d’immiscibilité. Les structures "tweed" ont des compositions en superposition à la fois sur les compositions non exsolvées et exsolvées, allant de  $Wo_{31}$  à  $Wo_{46}$ , ce qui correspond à des compositions proches des limites de solubilité.

L’un des grains étudiés présentait une forte variabilité de microstructure (figure 4.8a). Pour compléter l’étude de la relation entre la composition et la microstructure, un profil de composition a été réalisé au travers de ce grain (figure 4.8b). Ce profil de composition confirme la forte variabilité en composition des grains étudiés, ce qui explique la forte variabilité de microstructure d’exsolution, y compris au sein d’un même grain. Le profil de la figure 4.8b part d’une région pauvre en Ca ( $Wo_{09}$ ) et se termine dans une région riche en Ca ( $Wo_{40}$ ). Ces deux régions extrêmes sont toutes deux sans exsolution. Au début du profil, juste après la partie non exsolvée de l’enstatite, on peut observer des lamelles d’exsolution bien distinctes d’une longueur d’onde  $\lambda$  proche de 40 nm. Au fur et à mesure que l’on s’approche de la région riche en Ca non exsolvée, les lamelles ont une longueur d’onde plus petites, proche de 30 nm.

Sur la figure 4.9, on observe par ailleurs que les lamelles d’exsolution sont plus épaisses au niveau des défauts cristallins. Ces défauts n’ont pas pu être identifiés correctement du

1. Les compositions ne seront données ici que par la teneur de wollastonite (Wo) étant donné que les pyroxènes ne contiennent pas de fer

fait de la superposition avec les exsolutions mais il apparait clairement sur la figure 4.9 qu'ils ont servi de sites de nucléation préférentiels et les exsolutions se sont développées plus amplement par rapport aux régions sans défauts.

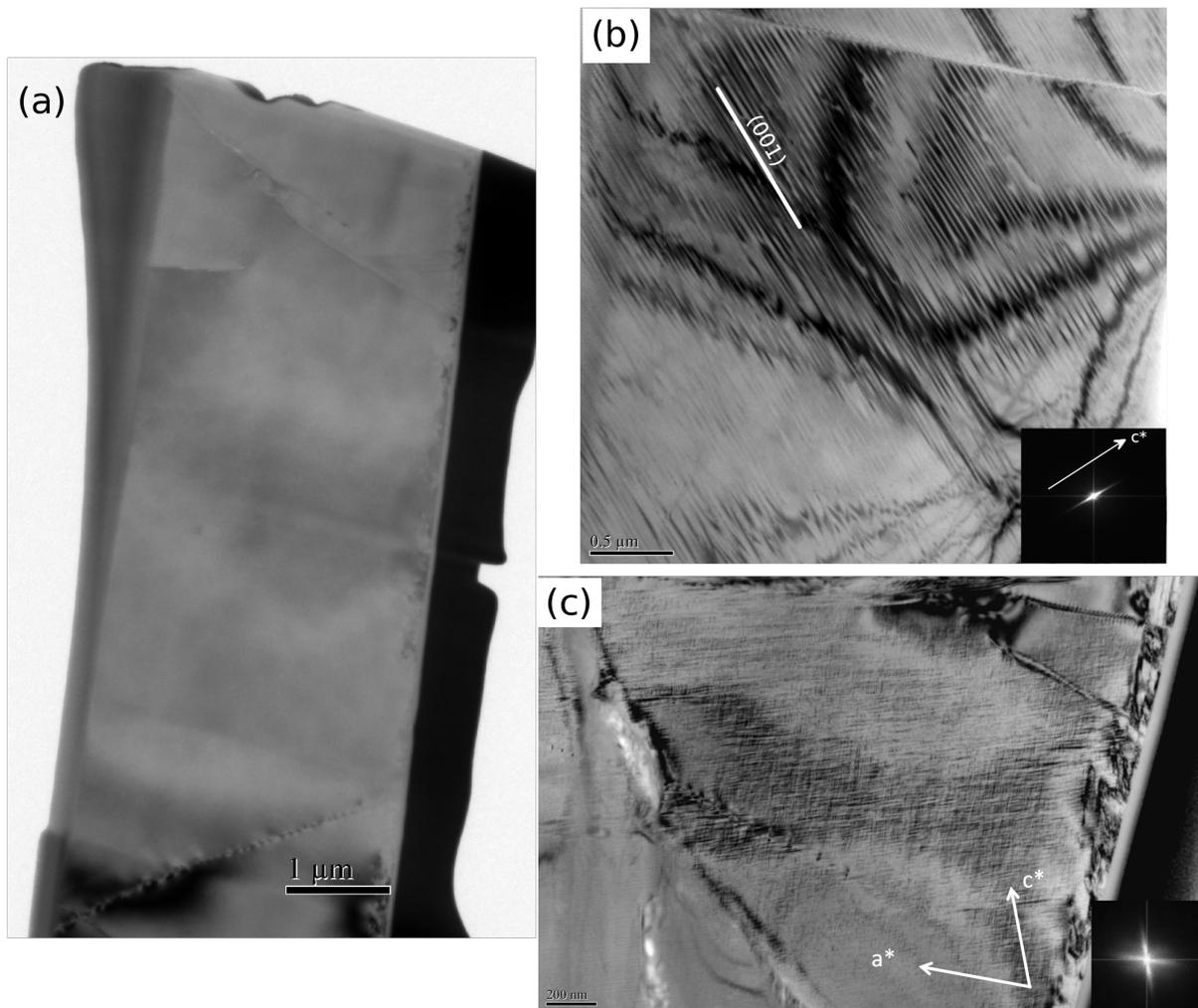


FIGURE 4.6 – Différentes microstructures rencontrées dans les pyroxènes calciques des chondres. (a) Grain de pyroxène sans exsolution. (b) Grain de pyroxène contenant des exsolutions bien distinctes. Elles sont orientées dans le plan (001). La transformée de Fourier sur cette zone est incluse en bas à droite de l'image et révèle la direction  $c^*$  perpendiculaire aux lamelles d'exsolution. (c) Microstructure "tweed", on devine un début de processus d'exsolution dans les directions perpendiculaires à  $a^*$  et  $c^*$  (transformée de Fourier incluse en bas à droite).

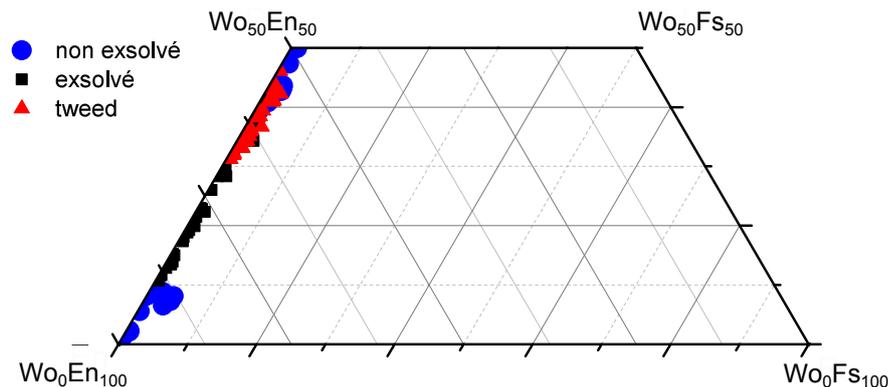


FIGURE 4.7 – Compositions en fonction de la microstructure, reportée dans le quadrilatère des pyroxènes. Les grains non exsolvés sont représentés en rond bleu, les grains exsolvés en carré noir et les grains "tweed" en triangle rouge. Les compositions des grains "tweed", entre Wo<sub>31</sub> à Wo<sub>46</sub>, se superposent à celles des grains non exsolvés (de composition supérieure à Wo<sub>38</sub> ou inférieure à Wo<sub>09</sub>) et exsolvés (compositions entre Wo<sub>41</sub> à Wo<sub>11</sub>).

#### 4.2.3.2 Microstructures d'exsolutions (non tweed)

La majorité des lamelles d'exsolutions sont orientées dans le plan (001). Quelques lamelles dans la plan (100) ont parfois été observées (figures 4.10 et 4.11). Les lamelles correspondent à de la pigeonite exsolvés dans de l'augite hôte. La longueur d'onde de ces lamelles d'exsolution est comprise entre 20 et 40 nm (nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante 4.3.3). Les figures 4.11 et 4.12 montrent des exemples de microstructure d'exsolution avec le cliché de diffraction associé.

Les clichés de diffraction (figures 4.11 et 4.12) montrent l'apparition de tâches de diffraction supplémentaires pour des indices  $h+k$  impair ainsi que le dédoublement des tâches dans la direction  $c^*$ . Il y a normalement extinction systématique des tâches de diffraction d'indice  $h+k$  impair dans l'augite du fait de son appartenance au groupe d'espace  $C2/c$ . En revanche, dans la pigeonite ces tâches ne sont pas éteintes et apparaissent ici sur le cliché de diffraction. Il y a donc superposition de deux phases, l'augite  $C2/c$  et la pigeonite  $P2_1/c$ . Par ailleurs le dédoublement des tâches de diffraction dans la direction  $c^*$  exprime la différence sur l'angle  $\beta$  (angle entre les directions  $a$  et  $c$  du cristal) qui existe entre ces deux phases. Cette différence  $\Delta\beta$  est comprise entre  $2^\circ$  et  $4^\circ$  maximum.

#### Lamelles d'exsolutions et transition de phase dans la pigeonite

Dans une des lames FIB, on a pu observer la présence d'augite exsolvée dans une pigeonite hôte (figure 4.13). Au moins deux générations d'exsolutions d'augite se superposent dans le grain de pigeonite hôte (figure 4.13a). Les lamelles les plus épaisses se sont probablement formées en premier, la longueur d'onde de ces lamelles est très irrégulière ( $\lambda$  proche de 80 nm). Les lamelles les plus fines, de seconde génération, ont elles une longueur d'onde d'exsolution proche de 25-26 nm. Les deux types de lamelles sont orientées selon le plan (001).

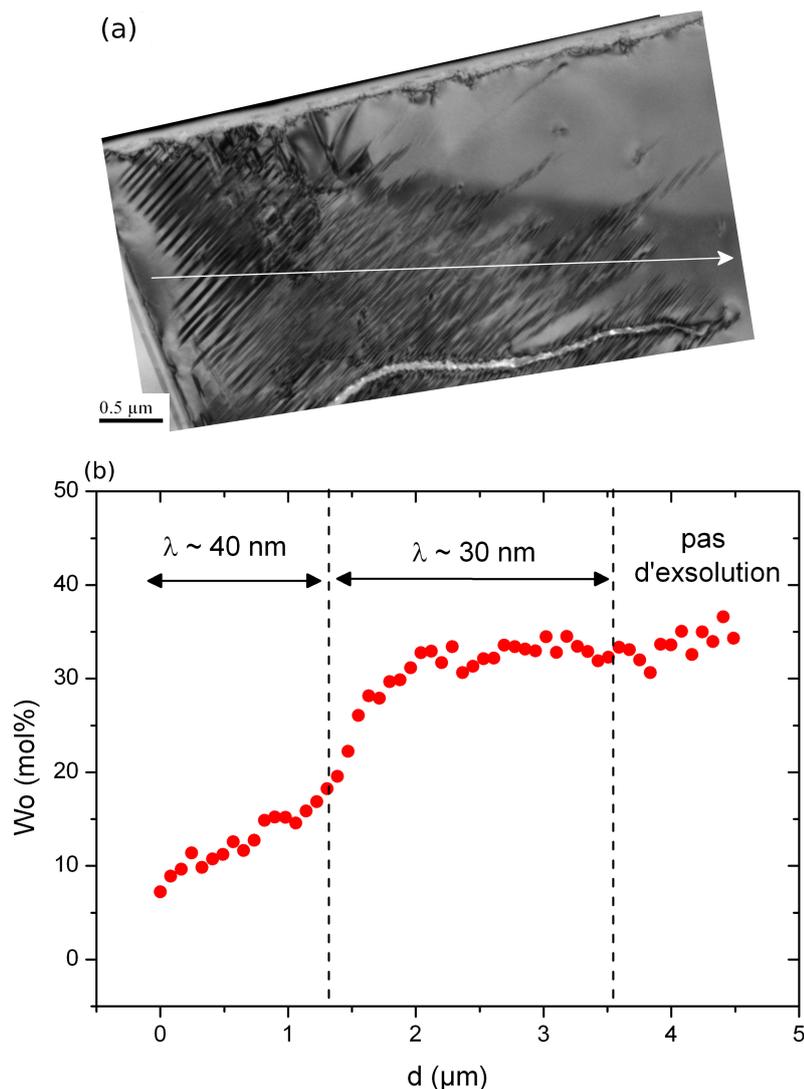


FIGURE 4.8 – (a) Grain de pyroxène présentant différentes microstructures selon sa composition locale. Le profil mesuré sur ce grain débute dans une zone pauvre en calcium non exsolvée (clinoenstatite) pour terminer dans de l’augite non exsolvée. Au fur et à mesure que le grain s’enrichit en calcium, la longueur d’onde des lamelles d’exsolution diminue de  $\lambda$  proche de 40 nm à 30 nm. Par souci de lisibilité, la partie du profil qui continue sur plusieurs microns dans la partie riche Ca (augite non exsolvée) n’est pas montrée. (b) Profil de composition au travers du grain. La partie entre environ 1 et 2 μm montre un enrichissement en calcium qui semble corrélé à une diminution de la longueur d’onde des lamelles.

Le diagramme de diffraction (figure 4.13b et 4.13c) révèle ici le dédoublement des tâches  $h+k$  pair dans la direction  $c^*$ , confirmant la superposition de la phase augite  $C2/c$  avec la pigeonite  $P2_1/c$ . La différence  $\Delta\beta$  entre ces deux phases est d’environ  $2,5^\circ$ .

L’imagerie en champ sombre de cette même zone (figure 4.14) révèle la présence dans la pigeonite de défauts cristallins identifiés comme étant des parois d’antiphase (PAP). Il s’agit de parois qui rompent la symétrie de translation entre deux parties d’un même cristal. Dans le cas de la pigeonite, elles sont dues à la transformation displacive de

la pigeonite  $C2/c$  de haute température à la pigeonite  $P2_1/c$  à basse température. La perte de l'équivalence entre les chaînes de tétraèdres, provoquant la perte de la symétrie centrée  $C$  de la pigeonite haute température, se fait par une distorsion des chaînes de tétraèdres qui peut se produire de deux manières différentes mais équivalentes. Si les distorsions de chaînes ne sont pas corrélées entre elles, cela va amener à la création d'une paroi d'antiphase entre les deux domaines. Dans le cas de la pigeonite, le vecteur de déplacement entre les domaines est égal à  $1/2(a+b)$ , où  $a$  et  $b$  sont les paramètres de maille de la pigeonite (Morimoto & Tokonami, 1969; Buseck *et al.*, 1980). Les PAPs sont préférentiellement orientées selon (100).

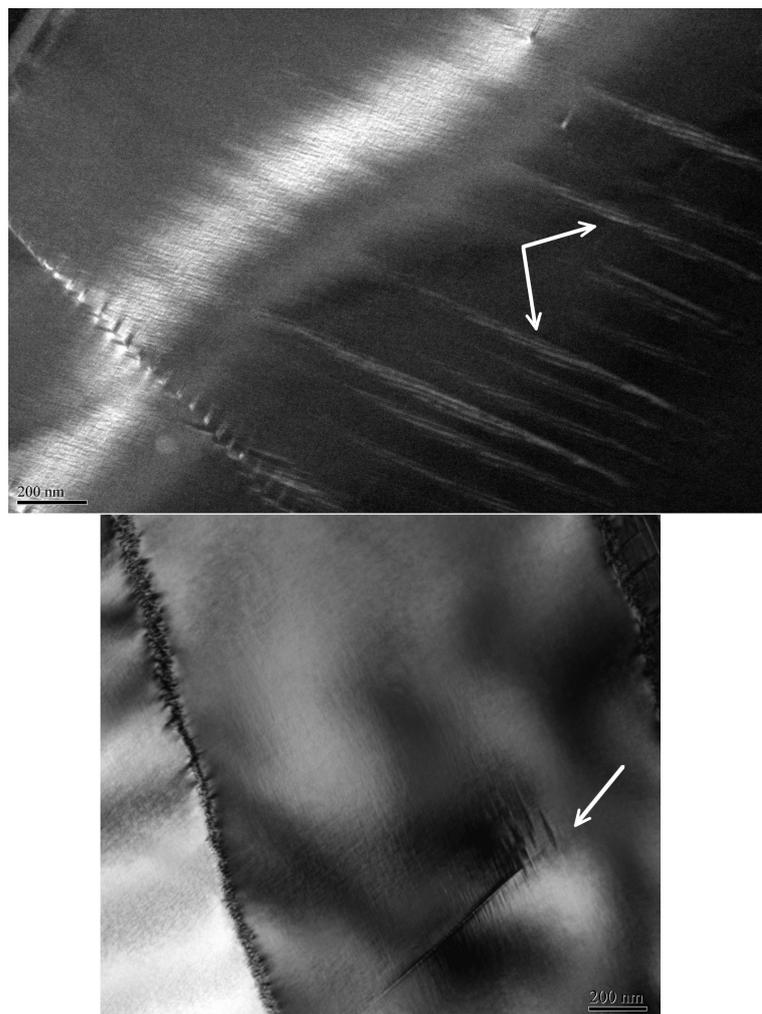


FIGURE 4.9 – *Haut* : Image champ sombre d'un grain présentant des structures "tweed". Au niveau de défauts cristallins sur la partie droite de l'image (flèches blanches), la croissance des lamelles est plus avancée. *Bas* : Image champ clair. Les structures tweed sont plus distinctes au niveau du défaut plan en bas du grain (flèche blanche) que dans le reste du grain.



FIGURE 4.10 – Lamelles d'exsolution orientées dans le plan (001) principalement. On observe une seconde orientation d'exsolutions dans le plan (100). En bas à droite de l'image, l'insert montre la transformée de Fourier de la zone au-dessus où l'on observe les deux directions d'exsolution. On voit apparaître les directions  $a^*$  et  $c^*$  perpendiculaires aux plans d'exsolution.

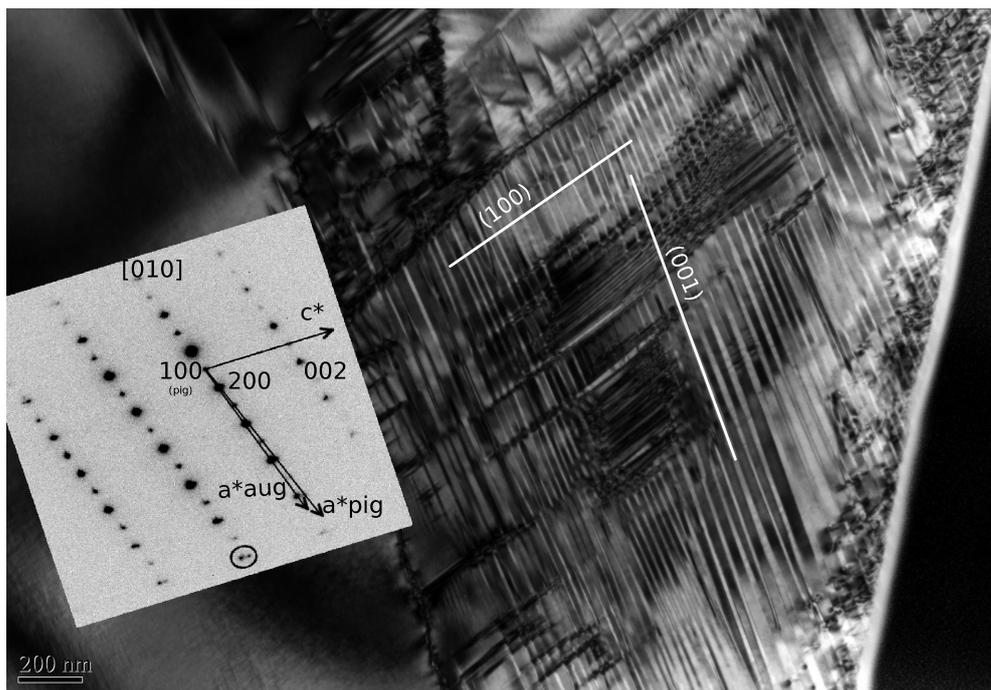


FIGURE 4.11 – Grain de pyroxène contenant des exsolutions alignées selon deux orientations. L'orientation principale est selon (001) et l'orientation secondaire selon (100). Le cliché de diffraction correspondant montre l'apparition de tâches supplémentaires (de type  $h+k$  impair) de la pigeonite  $P2_1/c$ . On observe un dédoublement des tâches selon la direction  $c^*$  du fait d'une variation de l'angle  $\beta$  (angle entre les directions  $a$  et  $c$  cristallographiques) entre les deux phases.

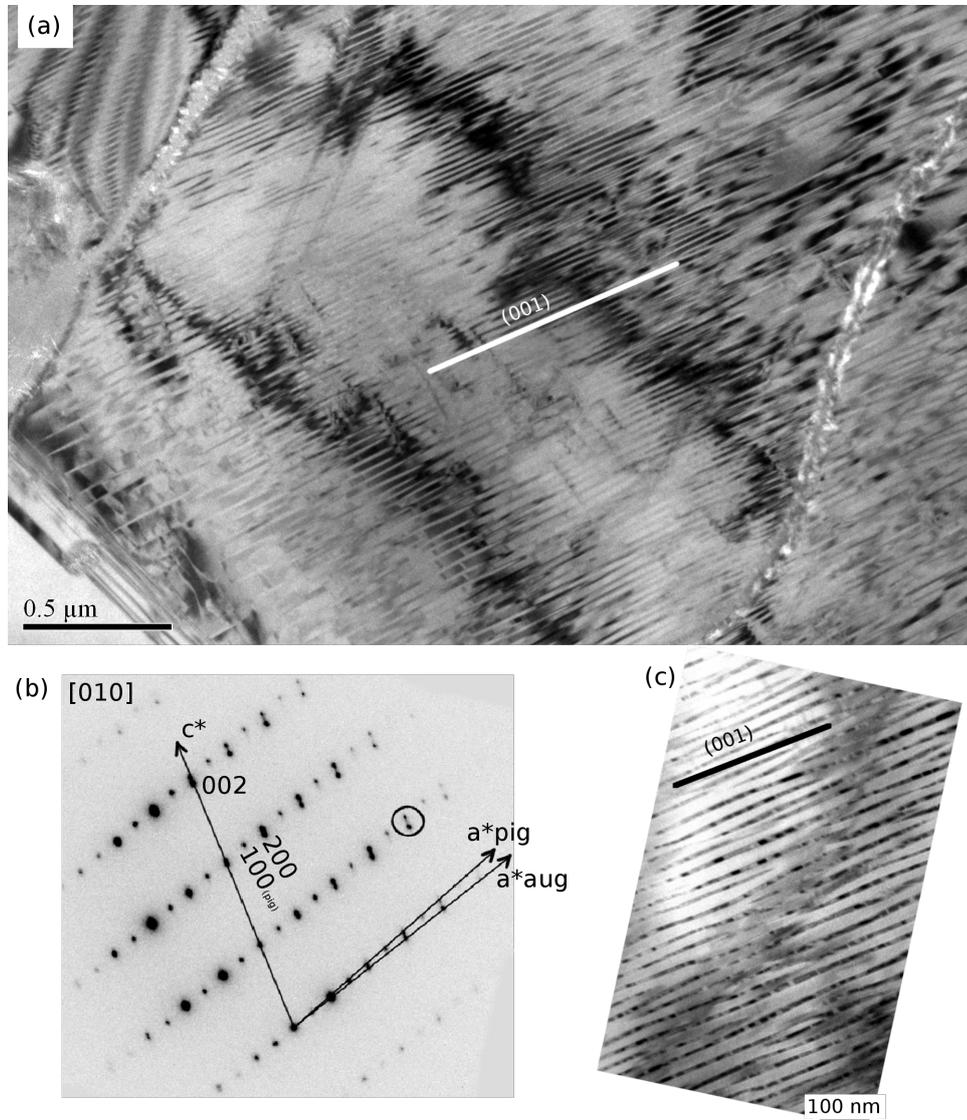


FIGURE 4.12 – (a) Grain de pyroxène contenant des exsolutions alignées selon le plan (001). (b) Cliché de diffraction correspondant qui montre l'apparition de tâches supplémentaires (de type  $h+k$  impair) de la pigeonite  $P2_1/c$ . On observe un dédoublement des tâches selon la direction  $c^*$  du fait d'une variation de l'angle  $\beta$  entre les deux phases. (c) Agrandissement sur les exsolutions, qui apparaissent ici en sombre car elles sont en condition de Bragg.

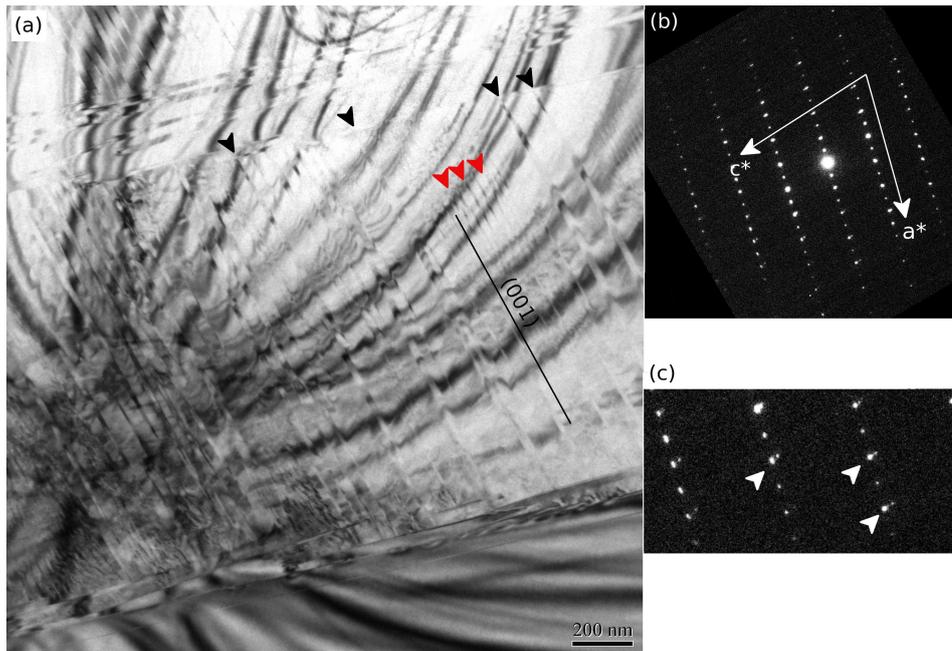


FIGURE 4.13 – Microstructure dans une région pauvre en Ca, de structure pigeonite  $P2_1/c$ . (a) Grain de pigeonite exsolvé, la première génération d'exsolution (lamelles épaisses, flèches noires) a une longueur d'onde très irrégulière, la seconde génération d'exsolution (les lamelles fines, flèches rouges) ont une longueur d'onde d'environ 25-26 nm. (b) Cliché de diffraction du grain de pigeonite, les lamelles d'exolutions sont perpendiculaires à la direction  $c^*$ . (c) Agrandissement sur le dédoublement des tâches de diffraction selon la direction  $c^*$ , indiquant la superposition des phases pigeonite et augite et la différence sur l'angle  $\beta$  entre ces deux phases.

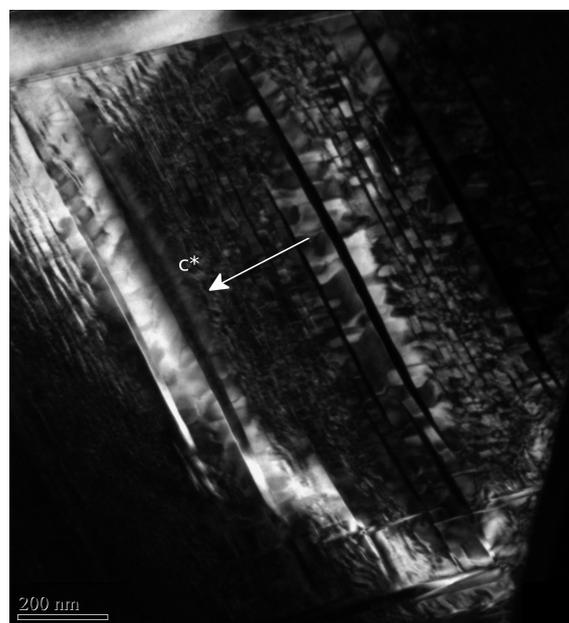


FIGURE 4.14 – Image champ sombre montrant des parois d'antiphase dans la pigeonite. Les lamelles d'augite apparaissant en noir (image obtenu avec un  $h+k$  impair) et les lamelles de pigeonite présentent un contraste variable du fait de la taille variable des domaines entre les PAs.

## 4.3 Discussion

### 4.3.1 Formation des exsolutions

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire le(s) mécanisme(s) de formation à l'origine des microstructures d'exsolution dans les pyroxènes. Cette description est basée sur les ouvrages suivants : Buseck *et al.* (1980); Putnis (1992). Nous présenterons ensuite les liens entre les microstructures d'exsolutions et l'histoire thermique des pyroxènes et les informations quantitatives que nous avons pu extraire sur les vitesses de refroidissement des chondres de la météorite de Paris.

#### 4.3.1.1 Considérations thermodynamiques

Les pyroxènes présentent de larges plages de solution solide mais aussi des domaines d'immiscibilité. Dans le cas général d'une solution solide, l'énergie libre du mélange de deux espèces A et B s'exprime comme suit :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (4.1)$$

où  $\Delta H_{mix}$  est l'enthalpie de mélange de la solution AB qui est positive (dans le cas d'une solution solide classique),  $\Delta S_{mix}$  l'entropie du mélange et  $T$  la température. L'énergie libre  $\Delta G_{mix}$  est donc la compétition entre un terme positif  $\Delta H_{mix}$  et négatif  $-T\Delta S_{mix}$ .

Ainsi, à une composition  $x$  donnée, et si la température est assez élevée relativement à la valeur de  $\Delta H_{mix}$ , l'énergie libre  $\Delta G_{mix}$  sera toujours négative. La solution solide sera donc complète et le système sera à l'équilibre pour n'importe quelle composition  $x$  initiale. En revanche, si la température est trop basse par rapport à la valeur de  $\Delta H_{mix}$ , l'énergie libre aura deux minima pour des compositions  $x_1$  et  $x_2$  (figure 4.15). Si la composition initiale  $x$  du système est entre ces deux minima  $x_1$  et  $x_2$ , le système minimisera son énergie libre en se "dé-mixant" en deux phases de composition  $x_1$  et  $x_2$ . Le domaine entre ces deux compositions  $x_1$  et  $x_2$  est appelé "domaine d'immiscibilité".

Dans le cas des pyroxènes calciques, il n'y a pas une solution solide complète. On constate la présence d'un domaine d'immiscibilité pour des compositions intermédiaire (figure 4.16). Bien que l'augite et la pigeonite cristallisent toutes deux dans une structure monoclinique  $C2/c$ , la très grande différence de rayons entre les cations Ca et les cations (Mg,  $Fe^{2+}$ ) va induire une enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  élevée et donc un domaine d'immiscibilité pour des compositions intermédiaires entre augite et pigeonite.

Pour un refroidissement très lent, le système co-cristallisera des grains d'augite et de pigeonite. Les grains vont suivre les compositions d'équilibre du diagramme de phase (flèches pleines sur la figure 4.16), puis à plus basse température la pigeonite  $C2/c$  se transformera en orthopyroxène  $Pbca$ , l'excès de calcium étant expulsé dans l'augite.

Lors d'un refroidissement plus rapide (flèches en tiret, figure 4.16), les deux phases ne peuvent plus suivre les courbes d'équilibre. Elles vont donc rentrer dans le champ biphasé augite + pigeonite. On observera alors dans la phase hôte (pigeonite ou augite, selon la composition de départ) une démixion sub-solidus "pigeonite + augite". Cette transformation sub-solidus de démixion conduira à la formation d'exsolutions. La géométrie

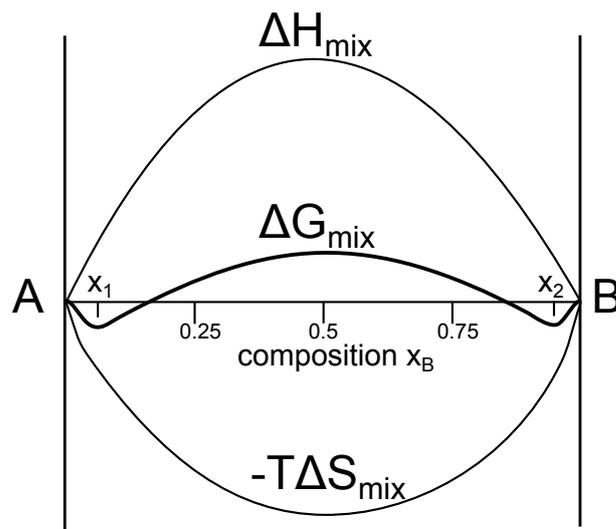


FIGURE 4.15 – Énergie libre  $\Delta G_{mix}$  d'un mélange AB. Le terme d'enthalpie  $\Delta H_{mix}$  est positif et le terme  $-T\Delta S_{mix}$  est négatif. L'énergie libre de mélange peut alors être positive pour des compositions intermédiaires du mélange AB. Le système AB va alors démixer et créer deux phases différentes, ici de compositions  $x_1$  et  $x_2$  car ces deux compositions correspondent aux minima de l'énergie libre.

en lamelle montre que la croissance des phases qui précipitent est fortement contrainte par la cristallographie du pyroxène. Du fait de cette cinétique rapide, la pigeonite ne se transformera pas en orthopyroxène à plus basse température. Elle subira, vers 1000°C, une transformation "displacive" (sans changement de composition) "high-low" pigeonite passant alors de la structure monoclinique C2/c de haute température à la structure monoclinique P2<sub>1</sub>/c de basse température.

Dans le cas de composition intermédiaires, fortement métasable, le processus d'exsolution débute très certainement juste après la cristallisation soit un peu en-dessous de 1380°C (flèches en pointillé sur la figure 4.16). En effet, à cette température, les grains entre directement dans le domaine biphasé "augite + pigeonite".

#### 4.3.1.2 Mécanisme de formation

Le mécanisme à l'origine des exsolutions est probablement celui d'un processus par nucléation/croissance. Les deux phases forment alors des lamelles d'exsolution, alternant des lamelles pauvres en calcium dans une matrice riche en Ca ou l'inverse selon la composition initiale. Les cations divalents Ca, Mg et Fe<sup>2+</sup> vont diffuser au travers des chaînes de silicates et l'orientation des deux phases augite/pigeonite sera approximativement parallèle. L'orientation principale de ces lamelles est proche des plans (001) qui est l'orientation pour laquelle l'énergie d'interface entre les deux phases sera minimale. La désorientation des lamelles par rapport au plan (001) sera fonction de la différence entre les paramètres de maille, ici les paramètres de maille  $a$  de l'augite et la pigeonite, qui vont s'accommoder à l'interface. Souvent, les processus de nucléation seront favorisés sur des défauts cristallins (dislocations, défauts plans, etc) présents initialement dans le système réduisant ainsi

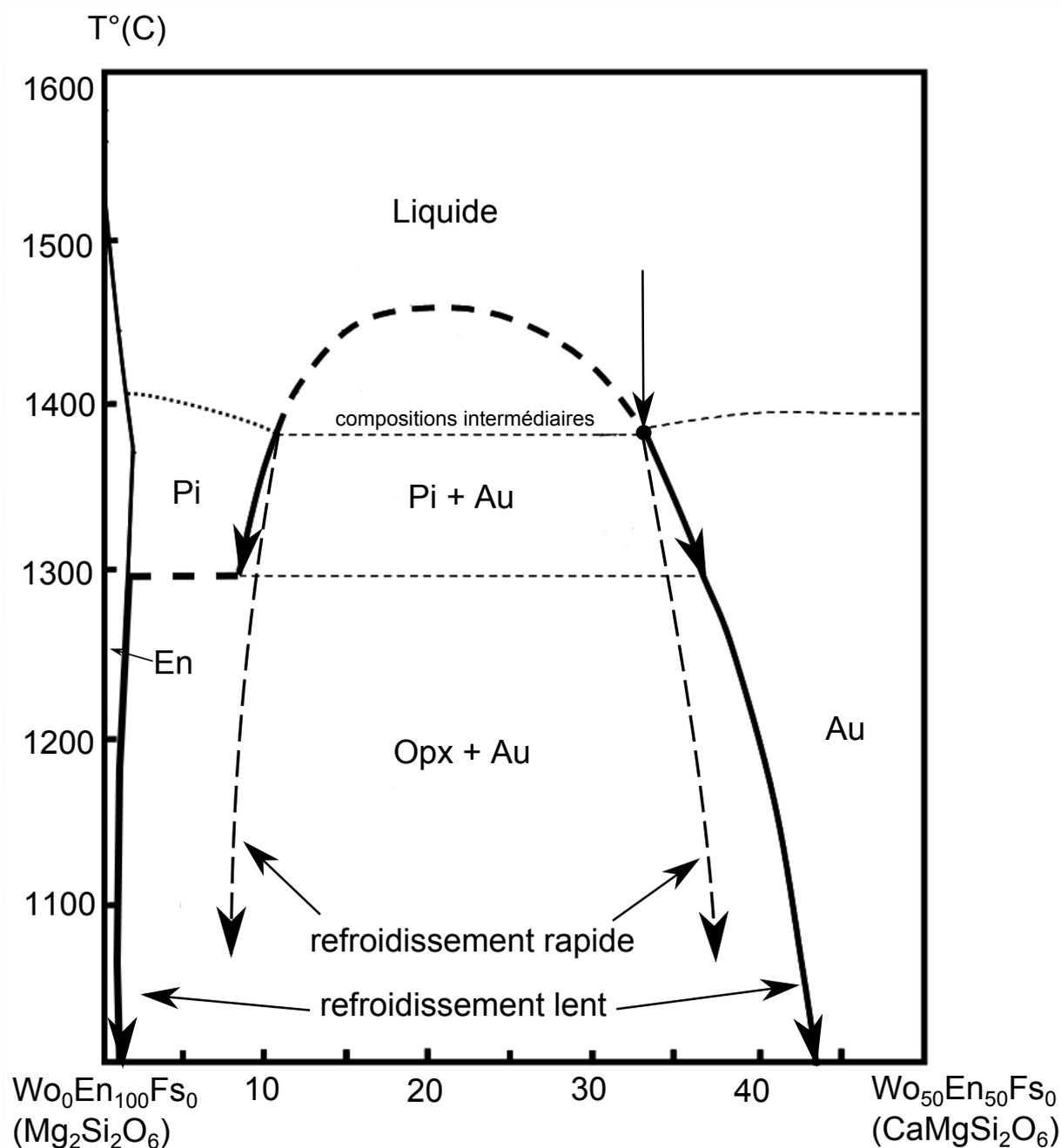


FIGURE 4.16 – Diagramme de phase simplifié entre les pôles  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (d'après Carlson, 1988). Lors d'un refroidissement lent, les grains cristallisés (augite et pigeonite) vont suivre les compositions d'équilibre (flèches en trait plein). Dans le cas d'un refroidissement rapide, les deux phases entreront dans le domaine bi-phasé et formeront des lamelles d'exsolutions. Elle ne suivront plus les courbes d'équilibre (flèches en tiret). Si la composition du cristal est intermédiaire (flèches en pointillé), donc très métastable, celui-ci va entrer dans le domaine d'immiscibilité vers 1380°C et le processus d'exsolution débutera un peu en-dessous de cette température.

l'énergie de nucléation (figure 4.9).

Dans le cas de refroidissement rapide, il n'est pas exclu que les exsolutions se forment par un mécanisme de décomposition spinodale. Si la phase se retrouve dans le domaine d'immiscibilité (figure 4.16), le processus de décomposition spinodale implique des fluctuations continues de la composition et sans nucléation. La figure 4.17 schématise l'évolution du système pour les deux mécanismes (décomposition spinodale et nucléation et croissance). Cette figure montre que la microstructure finale est comparable. En conséquence, il est souvent très difficile d'identifier le mécanisme qui a conduit à la formation d'exsolution dans les pyroxènes.

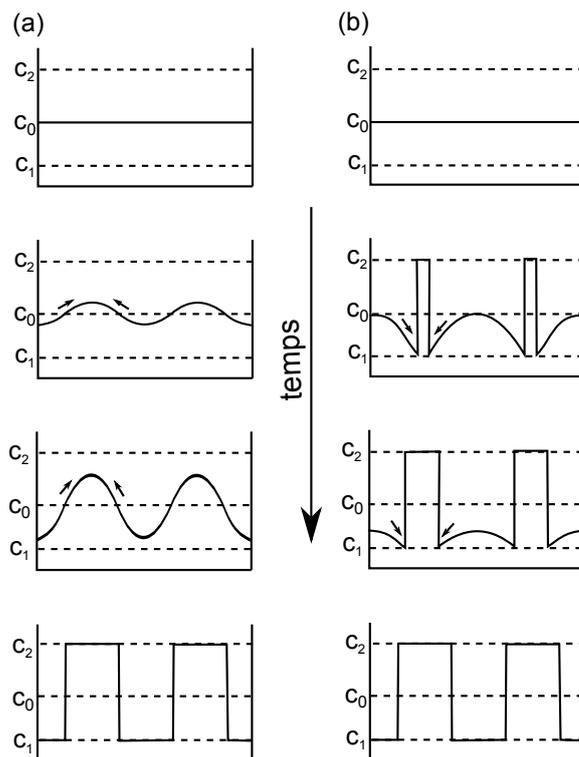


FIGURE 4.17 – Comparaison des deux mécanismes de formation de lamelles d'exsolution. (a) Décomposition spinodale. (b) Nucléation croissance. La composition initiale est  $C_0$  tandis que  $C_1$  et  $C_2$  sont les compositions des deux phases exsolvées. Les flèches indiquent le sens de la diffusion dans chacun des cas. D'après Putnis (1992).

### 4.3.2 Lien entre la composition et la microstructure

La grande variabilité de compositions et de microstructures observée au sein d'un même grain (figure 4.8) écarte l'hypothèse d'une histoire thermique différente pour chacune des microstructures décrites et montre que la cristallisation des pyroxènes calciques n'est pas équilibrée. Elle ne suit pas les chemins de cristallisation indiqués par le diagramme de phase (en trait plein sur le diagramme, figure 4.19). On a par ailleurs observé dans le grain figure 4.8 que la longueur d'onde des lamelles d'exsolution diminuait à mesure que le grain s'enrichissait en calcium. De plus, les structures tweed (très fines) sont en moyenne plus riches en calcium que les structures exsolvées (figure 4.7). Ces obser-

vations semblent indiquer que la différence de microstructure observée est fonction de la composition.

De fait, les compositions moyennes des zones exsolvées, comprises entre  $Wo_{11}$  et  $Wo_{33}$ , correspondent à des compositions intermédiaires très métastable. La température de formation des lamelles est un peu en-dessous de  $1380^{\circ}C$ , soit juste sous le solidus, dans le domaine d'immiscibilité (figure 4.16). En dehors de ces gammes de composition, la température de formation des exsolutions dans le pyroxène se fait à plus basse température, car l'accès au domaine d'immiscibilité se fait lui aussi à plus basse température. Les lamelles ainsi formées seront donc plus fines que celles cristallisées vers  $1380^{\circ}C$  et leur longueur d'onde sera plus petite. Les différences de microstructures observées sont donc bien reliées à la composition initiale du grain qui influe sur la température de formation des lamelles.

Les structures "tweed" témoignent d'un processus de décomposition spinodale où les exsolutions se forment par un processus de modulation locale de la composition au lieu d'un processus de nucléation/croissance (figure 4.17). Nous n'attribuons pas, dans notre cas, la décomposition spinodale comme étant due à un épisode de refroidissement très rapide car nous observons pour un même grain à la fois des structures tweed et des exsolutions bien distinctes. Dans ce cas, la croissance des structures modulées n'a pas été assez efficace pour permettre la formation de lamelles d'exsolution bien distinctes. La longueur caractéristique associée aux structures "tweed" est inférieure à 10 nm. Leur composition moyenne, entre  $Wo_{31}$  à  $Wo_{46}$ , est globalement plus riche en calcium que les grains exsolvés (mais moins que les grains non exsolvés). La formation des lamelles s'est donc faite à plus basse température, ne permettant pas la croissance des lamelles d'exsolution.

### Température de fermeture

La composition limite des pyroxènes non exsolvés nous renseigne sur la température de fermeture du système (température à laquelle les processus de diffusion s'arrêtent du fait d'une trop faible mobilité atomique ici, Ca, Fe, Mg). À cette température, les processus d'exsolution seront totalement inhibés (par nucléation/croissance ou décomposition spinodale), ne permettant pas la formation sub-solidus de deux phases.

La figure 4.18 montre les isothermes (d'après Lindsley, 1983) définissant limites de solubilité entre les deux pyroxènes concernés (augite et pigeonite) en fonction de leurs compositions. Dans nos échantillons, la composition limite des grains non exsolvés est de  $Wo_{38}$  sur le pôle calcique et de  $Wo_{09}$  sur le pôle enstatite. Ces compositions correspondent à la courbe à  $1200^{\circ}C$ . Cette température est donc la température de fermeture de système.

Par ailleurs, la coexistence de microstructures tweed (et/ou exsolutions) et des microstructures non exsolvées pour des compositions riches en calcium (typiquement supérieure à  $Wo_{38}$ ) peut s'expliquer par le fait que, la formation d'exsolution étant favorisée sur les défauts cristallins, il a été possible dans certains grains fautés de voir apparaître un début d'exsolution. Dans d'autres grains non fautés, ce processus n'a pas été favorisé (figure 4.9).

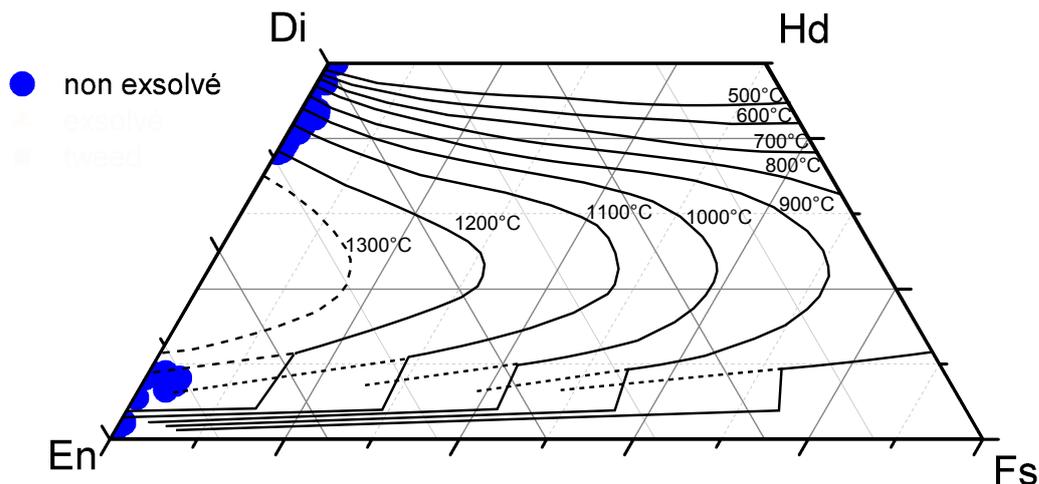


FIGURE 4.18 – Quadrilatère du pyroxène où sont représentés les isothermes (d'après Lindley, 1983) définissant les domaines d'immiscibilité du pyroxène selon la température (de 500°C à 1300°C) et la composition. Dans notre cas, les compositions mesurées correspondent à la limite de solubilité à 1200°C. Cette température correspond à la température de fermeture du système.

La figure 4.19 résume dans le diagramme de phase binaire  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  les grandes tendances de relation entre la microstructure et la composition des régions correspondantes. Les régions où les exsolutions sont bien exprimées sont dans l'intervalle de composition  $\text{Wo}_{11}$  et  $\text{Wo}_{41}$  (flèche rouge) et correspondant à une température de formation des exsolutions légèrement en-dessous de 1380°C. Les régions sans exsolutions (flèches vertes) sont très pauvres ( $< \text{Wo}_{09}$ ) ou très riches en calcium ( $> \text{Wo}_{38}$ ). Les structures tweed (flèche bleue) ont des compositions comprises entre  $\text{Wo}_{31}$  et  $\text{Wo}_{46}$  en chevauchement sur les zones exsolvées et non exsolvées. Étant donné la température de fermeture du système, estimée vers 1200 °C, il apparaît donc que la croissance des lamelles d'exsolution s'est principalement faite entre 1380°C, température de cristallisation, et 1200°C.

### 4.3.3 Détermination des vitesses de refroidissement

#### 4.3.3.1 Microstructure d'exsolutions et histoire thermique

Quel que soit le mécanisme à l'origine des exsolution (décomposition spinodale ou nucléation/croissance), les processus d'exsolution sont gouvernés par la diffusion. Leur étude renseigne donc sur les paramètres temps et température de l'histoire de refroidissement d'un pyroxène, depuis des domaines haute température comprise entre 1000°C et 1400°C. Selon la température à laquelle ces lamelles se forment et selon la température de fermeture où les lamelles cessent de croître, la taille des lamelles sera plus ou moins importante. Un refroidissement rapide, ne laissera pas le temps aux atomes pour diffuser et les lamelles seront donc fines. Un processus lent, laissera plus de temps aux atomes pour diffuser et faire croître les lamelles.

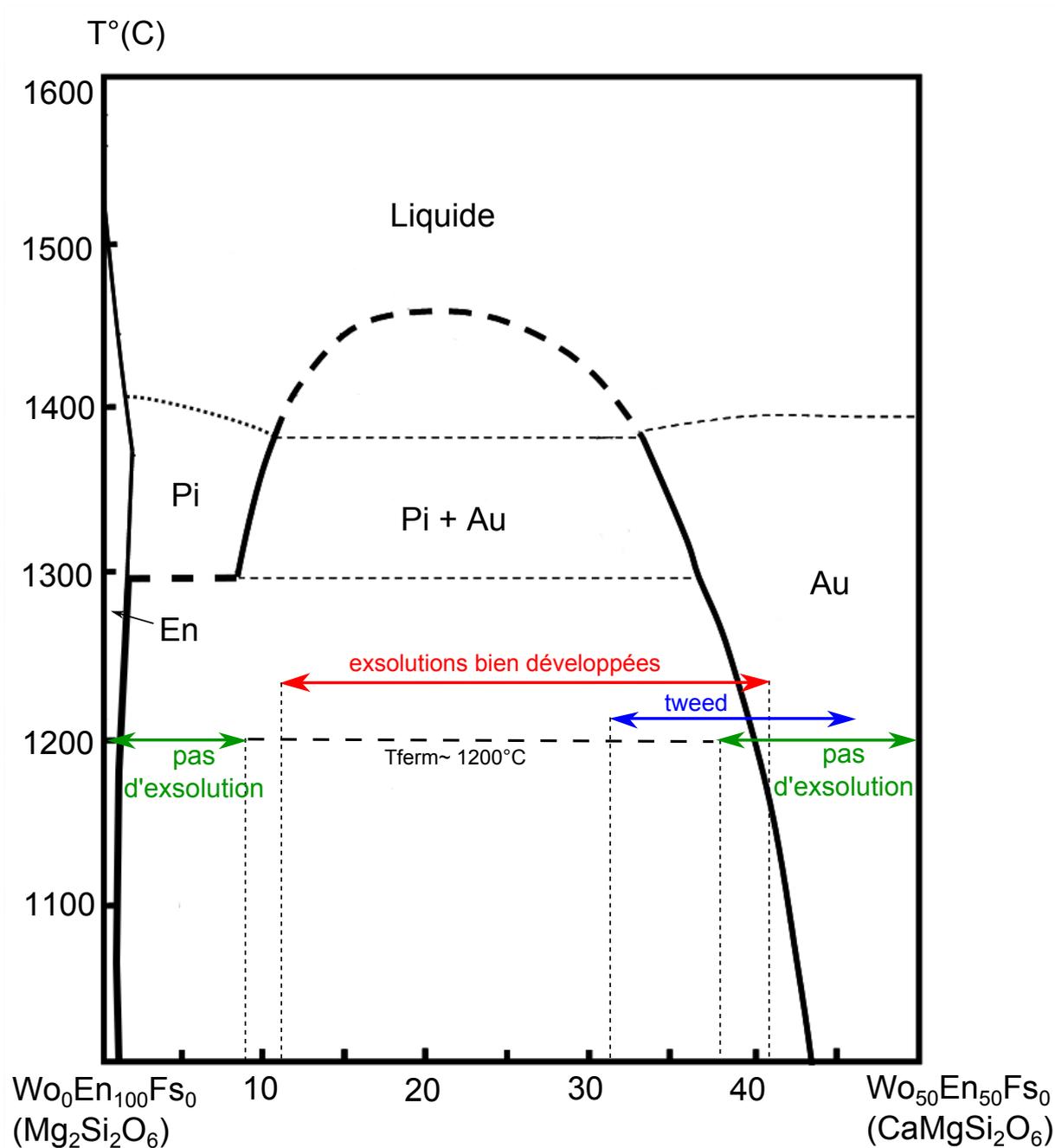


FIGURE 4.19 – Résumé de nos principales observations reporté sur le diagramme de phase binaire  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (simplifié et adapté d'après Carlson, 1988). En vert est reporté la composition limite des grains non exsolvés (pôle calcique et pôle magnésien), ces compositions indiquent une température de fermeture du système de  $1200^\circ\text{C}$  (estimée d'après la figure 4.18). En rouge est reporté la gamme des grains exsolvés cristallisant un peu en-dessous de  $1380^\circ\text{C}$ . En bleu est indiqué la gamme de composition où des structures "tweed" ont été observées.

McCallister (1978) a déterminé une relation empirique entre la longueur d'onde des lamelles d'exsolution et le temps. Cette relation a été mis en place pour des expériences de recuit sur un cristal de composition  $Wo_{27}En_{73}$ . La croissance des longueurs d'onde  $\lambda$  d'exsolution suit la relation suivante en fonction du temps  $t$  :

$$\lambda = \lambda_0 + kt^{1/3} \quad (4.2)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde moyenne au temps initial  $t_0$ , et  $k$  est la constante de cinétique de la réaction proche de  $99 \pm 2$  Kcal/mol.

La relation empirique déterminée par Weinbruch *et al.* (2003) (équation 4.3) est proche de la précédente pour des valeurs de longueur d'onde inférieure à  $\lambda = 40$  nm. Elle donne des vitesses de croissance plus rapide pour des valeurs  $\lambda$  supérieures à 40 nm.

$$\lambda_t^n - \lambda_0^n = n * k * \exp(-\delta H/RT) * (t - t_0) \quad (4.3)$$

où  $\lambda_t$  est la longueur d'onde moyenne à un temps  $t$ ,  $\lambda_0$  la longueur d'onde moyenne au temps initial  $t_0$ , et  $\Delta H$  est l'énergie d'activation proche de 80 kcal/mol et  $n$  et  $k$  des constantes expérimentales.

Étant donnée les valeurs de longueurs d'onde (entre 20 et 40 nm) que nous avons mesurés, nous utiliserons la calibration faite par Weinbruch & Müller (1995). Pour réaliser cette calibration, Weinbruch & Müller (1995) ont calculé le diagramme temps-température-transformation (TTT) associé à la croissance isotherme des lamelles d'exsolution de l'étude de McCallister (1978). Ce diagramme permet d'estimer les vitesses de refroidissement. Ils ont ensuite fait une modélisation en considérant une cristallisation dynamique des lamelles durant le refroidissement. Cette modélisation dynamique donne des résultats proches de la croissance isotherme.

La microstructure des pyroxènes pouvant varier en fonction de la composition initiale du grain, il est important de sélectionner les gammes de compositions qui pourront nous donner accès à une analyse quantitative de la vitesse de refroidissement. En effet, la calibration a été faite pour une composition proche de  $Wo_{27}$ . Müller *et al.* (1995) et Weinbruch & Müller (1995) l'ont extrapolée pour des compositions comprises entre  $Wo_{11}$  et  $Wo_{33}$ , compte tenu de l'isotherme de cristallisation à 1380°C pour cette gamme de composition. On peut considérer que le mécanisme d'exsolution sub-solidus démarre légèrement en dessous de cette température de cristallisation, vers 1350°C.

Le tableau 4.1 ci dessous, récapitule pour chacun des deux chondres les longueurs d'ondes des lamelles d'exsolutions et si elles sont comprises ou non entre  $Wo_{11}$  et  $Wo_{33}$  (température de cristallisation à 1380°C). Il est indiqué aussi la présence ou non de structure tweed dans les deux chondres. Dans le chondre 1 (figure 4.3a et 4.4a), on observe des exsolutions dont la gamme de longueur d'onde est 19-47 nm, pour des compositions comprises entre  $Wo_{11}$  et  $Wo_{33}$ . On n'observe pas d'exsolution dans cette gamme de composition pour le chondre 2 (figure 4.3b et 4.4b). Dans les deux chondres, on trouve des zones exsolvées pour des compositions supérieures à  $Wo_{33}$ . Les longueurs d'onde sont dans ce cas comprises entre 16 et 28 nm pour le chondre 1 et 36 et 42 nm pour le chondre 2. Les deux chondres montrent par ailleurs des structures "tweed".

	$\lambda$ (nm) ( $W_{O11}$ - $W_{O33}$ )	$\lambda$ (nm) ( $>W_{O33}$ )	$\lambda$ (nm) tweed
Chondre 1	19 - 47	16 - 28	<10
Chondre 2	-	36 - 42	<10

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des longueurs d’onde des lamelles d’exsolution dans chacun des deux chondres. Pour les lamelles bien développées, la gamme de composition correspondante est précisée.

Dans le chondre 1, les grains dont la composition correspond à l’épisode complet de refroidissement (donc à partir de 1380 °C) ont des longueurs d’ondes d’exsolution comprises entre 19 et 47 nm. Toutefois, cette distribution des longueurs d’ondes n’est pas homogène. En particulier, les longueurs d’ondes proches des valeurs les plus extrêmes (19 et 47 nm) sont peu abondantes en comparaison avec celles approximativement centrées vers 30 nm. Weinbruch *et al.* (2006) ont eux aussi constaté une distribution assez large dans leurs expériences de recuit. Nous avons tenté une analyse statistique de la distribution de ces longueurs d’onde, présentée dans le graphe 4.20. Pour construire ce graphe, nous avons découpé nos échantillons en surface de 500 nm<sup>2</sup> et nous avons mesuré pour chacun d’entre eux la longueur d’onde moyenne. Nous avons ensuite tracé une distribution en fréquence pour des intervalles  $\lambda$  de 10 nm.

Cette figure montre que plus de 70% des longueurs d’ondes sont comprises entre 25 et 35 nm. Pour la détermination des vitesses de refroidissement ne tiendrons compte que de ces valeurs comprises entre 25 et 35 nm. Cette courbe prend une forme de gaussienne déformée. Ces courbes ont la même forme que les courbes de distribution des longueurs d’onde mesurées par Weinbruch *et al.* (2006).

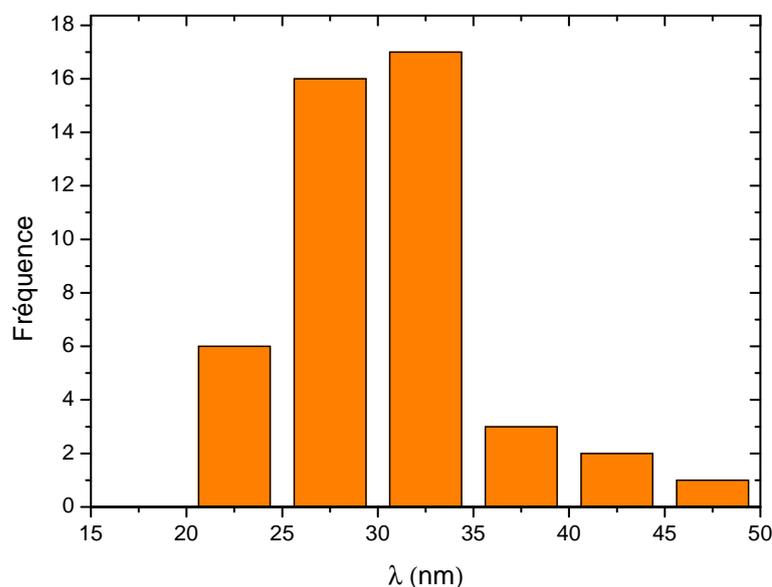


FIGURE 4.20 – Distribution des valeurs moyenne des longueurs d’ondes dans des surfaces de 500 nm<sup>2</sup> et pour des intervalles de 10 nm. Cette courbe a la forme d’une gaussienne déformée.

Dans le chondre 2, nous n'avons pas observé de grains dont la gamme de composition nous permettrait une estimation de tout l'épisode de refroidissement. Cependant les longueurs d'onde mesurées dans ce chondre (pour des composition  $Wo > 33\%$ ) sont entre 30 et 42 nm et sont comprises dans la gamme des longueurs d'onde trouvées pour les grains avec une composition entre  $11\% < Wo < 33\%$ . Cette observation est contre-intuitive, les lamelles observés dans le chondre 2 sont censées s'être formées à plus basse température et devrait donc présenter des longueurs d'onde plus fines du fait de croissance, plus court. Toutefois, le manque de statistique pour le chondre 2 (un seul grain exsolvé observé) peut expliquer cette observation. Ce grain 2 pourrait aussi avoir refroidit plus lentement mais les compositions des zones exsolvées ne nous permettent pas d'utiliser la calibration de Weinbruch & Müller (1995).

Dans le chondre 1, les vitesses de refroidissement correspondant aux longueurs d'onde mesurées entre 25 et 35 nm sont comprises entre 6-30°C/h (figure 4.21) pour des lamelles formées à 1350°C. La température de fermeture du système est de 1200°C, où la mobilité atomique n'est plus efficace pour la croissance des lamelles.

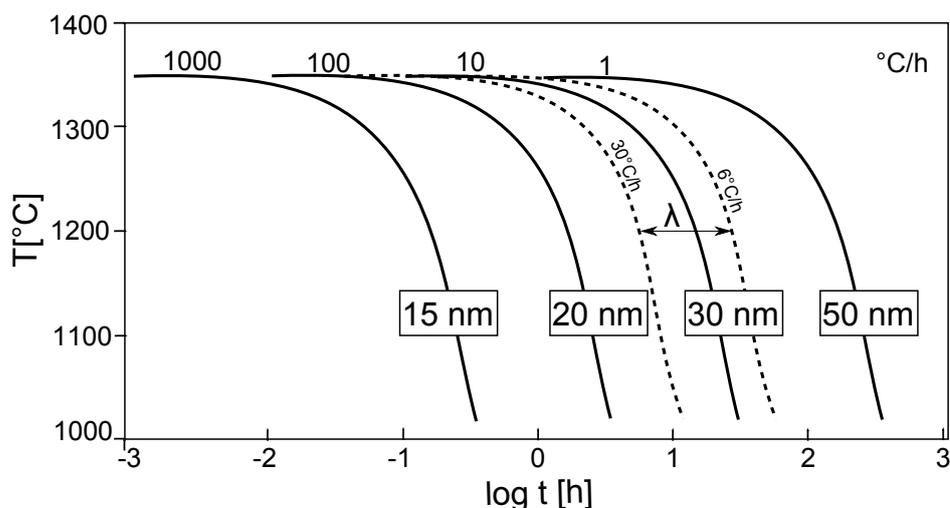


FIGURE 4.21 – Vitesses de refroidissement en fonction de la longueur d'onde des lamelles d'exsolution dans l'augite/pigeonite (d'après Weinbruch & Müller, 1995). Dans notre cas, les longueurs d'onde sont majoritairement comprises entre 25 et 35 nm, correspondant à des taux de refroidissement entre 6-30°C/h.

## 4.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons mesuré les vitesses de refroidissement dans les chondres de type I par une technique s'appuyant sur les microstructures d'exsolution observées dans les pyroxènes calciques.

Cette étude a tout d'abord mis en évidence la corrélation qu'il existe entre microstructure et composition initiale du pyroxène. La variabilité des microstructures au sein d'un même grain n'est pas due à une histoire thermique différente mais est fonction de la composition locale. Les gammes de composition montrant des exolutions bien développées, entre  $Wo_{11}$  et  $Wo_{33}$ , correspondent à une température de cristallisation proche de  $1380^{\circ}\text{C}$ . Les grains non exsolvés ont des compositions supérieures à  $Wo_{38}$  (pôle calcique) ou inférieures à  $Wo_{09}$  (pôle magnésien). Les structures "tweed", qui ont des compositions intermédiaires entre  $Wo_{33}$  et  $Wo_{38}$ , ont formé des lamelles d'exolutions à plus basse température, expliquant la finesse des lamelles observées.

La longueur d'onde des lamelles d'exsolution dans les pyroxènes renseigne sur les vitesses de refroidissement du grain. La grande majorité des longueurs d'onde se situe dans l'intervalle 25-35 nm qui correspondent à des vitesses de refroidissement comprises entre  $6\text{-}30^{\circ}\text{C}/\text{h}$  pour des températures entre  $1350$  et  $1200^{\circ}\text{C}$ . Ces vitesses de refroidissement sont dans la même gamme que les vitesses de refroidissement des chondres de type II ( $1\text{-}1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) (e.g., Hewins *et al.*, 2005). Ceci suggère un même mécanisme de formation des chondres dans la nébuleuse protosolaire. En outre, les vitesses calculées sont en accord avec un modèle d'onde de choc où les vitesses reproduites sont comprises entre  $10\text{-}1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$  (Morris & Desch, 2010). Enfin, notre étude confirme que les gammes de vitesses de refroidissement sont plutôt faibles ( $<100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) pour les chondres de type I (Weinbruch & Müller, 1995; Wick & Jones, 2012). Ceci pourrait indiquer un taux de refroidissement non linéaire ou bien la coexistence de plusieurs mécanismes de formation comme par exemple le modèle de vent X, bien qu'actuellement ce modèle montre de nombreuses incohérences avec les observations (revoir partie 4.1.1). Il serait utile à l'avenir de mieux contraindre les vitesses de refroidissement du modèle de formation par collisions entre planétésimaux afin de pouvoir le confronter avec les résultats expérimentaux.

Les pyroxènes sont donc un marqueur thermique efficace pour des épisodes de hautes températures compris entre  $1200^{\circ}\text{C}$  -  $1350^{\circ}\text{C}$  (correspondant à l'épisode de formation des chondres). Cependant, il faut tenir compte de différents paramètres dont notamment la composition initiale des grains qui joue sur la température initiale d'exsolution et donc sur les microstructures observées.



# Chapitre 5

## Ordre-Désordre des cations Fe-Mg dans les orthopyroxènes

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>141</b>
<b>5.1 Ordre-désordre dans les orthopyroxènes</b> . . . . .	<b>142</b>
5.1.1 Distribution des cations à l'équilibre . . . . .	142
5.1.2 Ordre-désordre, interdiffusion Fe-Mg et histoire thermique de l'orthopyroxène . . . . .	144
<b>5.2 Méthodologie</b> . . . . .	<b>145</b>
5.2.1 Amplitude, Intensité et Facteur de structure . . . . .	145
5.2.1.1 L'approximation cinématique . . . . .	145
5.2.1.2 Intensités dynamiques . . . . .	146
5.2.2 La précession électronique . . . . .	146
5.2.3 Présentation des échantillons . . . . .	148
5.2.4 Procédure expérimentale et traitement des intensités . . . . .	150
5.2.4.1 Conditions expérimentales . . . . .	150
5.2.4.2 Extractions des intensités . . . . .	151
5.2.4.3 Simulation des intensités et comparaison avec les données expérimentales . . . . .	152
<b>5.3 Résultats</b> . . . . .	<b>153</b>
5.3.1 Échantillon traité haute température . . . . .	153
5.3.2 Échantillon non traité (naturel) . . . . .	154
5.3.3 Discussion . . . . .	157
5.3.3.1 Influence de l'angle de précession . . . . .	157
5.3.3.2 Hétérogénéité des mesures sur l'échantillon naturel . . . . .	157
5.3.3.3 Affinement complet et nouveaux résultats . . . . .	160
<b>5.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>161</b>

---

### Introduction

Ce chapitre porte sur la répartition des cations Fe-Mg sur les sites octaédriques non équivalents de l'orthopyroxène. Cet arrangement cationique dépend de l'histoire thermique, et notamment de la vitesse de refroidissement depuis les domaines haute température de formation de l'orthopyroxène. Pour analyser la nature et la position des atomes au

sein de la maille élémentaire, il faut être en mesure d'étudier les intensités diffractées par l'échantillon. L'utilisation des électrons permet de gagner en résolution spatiale par rapport aux études menées en RX mais augmente la complexité de l'analyse car les intensités diffractées ne sont plus proportionnelles au facteur de structure au carré.

Le but de ce chapitre est de présenter une méthode d'analyse quantitative des intensités utilisant la précession électronique afin de déterminer l'arrangement cationique d'un cristal à l'échelle sub-micrométrique.

## 5.1 Ordre-désordre dans les orthopyroxènes

### 5.1.1 Distribution des cations à l'équilibre

De par la configuration des chaînes dans l'orthopyroxène, deux types de sites atomiques *non-équivalents* apparaissent : les sites M1 qui se situent entre les sommets de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  opposés et les sites M2, plus grands, qui sont entre les bases de ces tétraèdres (figure 5.1). Les cations  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  se répartissent sur ces sites de façon non équivalente. Ainsi, dans la configuration dite "ordonnée", les cations  $\text{Mg}^{2+}$ , plus petits, vont plutôt se placer sur les sites M1 tandis que les cations  $\text{Fe}^{2+}$ , plus gros, sur les sites M2. Cependant dans la configuration désordonnée à haute température, l'entropie l'emporte et magnésium et fer occupent les deux types de sites indifféremment.

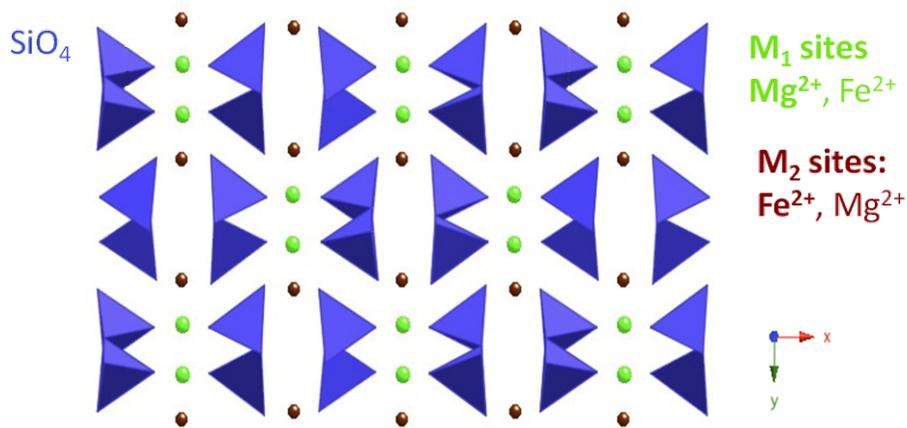
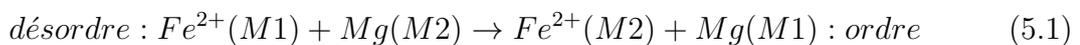


FIGURE 5.1 – Vue projetée d'un orthopyroxène selon l'axe c. Les sites M1, en vert, sont plus petits et vont préférentiellement être occupés par des cations  $\text{Mg}^{2+}$  à basse température. Les sites M2 plus gros, en marron, seront plutôt occupés par des cations  $\text{Fe}^{2+}$ .

La mise en ordre des cations Fe-Mg sur les sites M1-M2 est décrite par la relation suivante :



La répartition de fer se faisant préférentiellement sur les sites M2, l'enthalpie d'échange de cette réaction  $\Delta H_{exch}$  est négative. L'entropie de configuration  $\Delta S$  est égale à la différence d'entropie de mélange entre la configuration partiellement ordonnée et la configuration désordonnée. Dans notre cas, elle est telle que :

$$\begin{aligned} \Delta S = & -R[(X+x)\ln(X+x) + (1-X-x)\ln(1-X-x) \\ & + (X-x)\ln(X-x) + (1-X+x)\ln(1-X+x)] \\ & + 2R[(X\ln X + (1-X)\ln(1-X))] \end{aligned}$$

avec  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $X = X_{M1}^{Fe} + X_{M2}^{Fe}$  et  $x$  la fraction supplémentaire de fer (ou du magnésium) qui occupe les sites M2 (ou M1) du fait de la réaction de mise en ordre.

À l'équilibre, on a l'énergie libre de Gibbs qui est telle que :

$$\frac{dG_{ord}}{dx} = \frac{d}{dx}(x\Delta H_{exch} - T\Delta S) = 0$$

Cette énergie libre à l'équilibre s'écrit donc :

$$\frac{dG_{ord}}{dx} = \Delta H_{exch} + RT\ln \frac{(X+x)(1-X+x)}{(X-x)(1-X-x)} = 0$$

soit encore

$$\frac{dG_{ord}}{dx} = \Delta H_{exch} + RT\ln \frac{X_{M2}^{Fe} X_{M1}^{Mg}}{X_{M1}^{Fe} X_{M2}^{Mg}} = 0$$

Le terme  $(X_{M2}^{Fe} X_{M1}^{Mg}) / (X_{M1}^{Fe} X_{M2}^{Mg})$  est la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction 5.1. Cette constante exprime la distribution des cations à l'équilibre thermique. On peut donc écrire :

$$\Delta H_{exch} = -RT\ln K \quad (5.2)$$

La valeur d'enthalpie d'échange définit donc à une température donnée une distribution des cations à l'équilibre. Connaissant cette valeur on peut tracer les distributions des cations Fe-Mg à l'équilibre en fonction de la température et de la composition du cristal. La figure suivante 5.2 montre la distribution dans l'orthopyroxène pour une enthalpie d'échange constante approximée à 15kJ/mol (Putnis, 1992). Par exemple à 1000°C et pour un orthopyroxène contenant 50% de fer, le taux d'occupation du fer sur les sites M1 est de 33% alors qu'il est seulement de 17% à 300°C.

À noter que ce modèle simple fait l'hypothèse d'un mélange idéal où l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  est nulle. Ceci signifie que l'énergie interne du système ne dépend pas de la distribution des atomes. Par exemple dans notre cas, les liaisons Mg-Mg, Fe-Fe et Fe-Mg sont équivalentes en énergie et les distributions Fe-Mg à l'équilibre sont symétriques par rapport à la composition. Dans certains cas, et plus particulièrement à basse température, l'hypothèse d'un mélange idéal n'est plus adaptée et l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{mix}$  de la solution devient positive. Les énergies de liaison ne sont plus équivalentes et on observe une

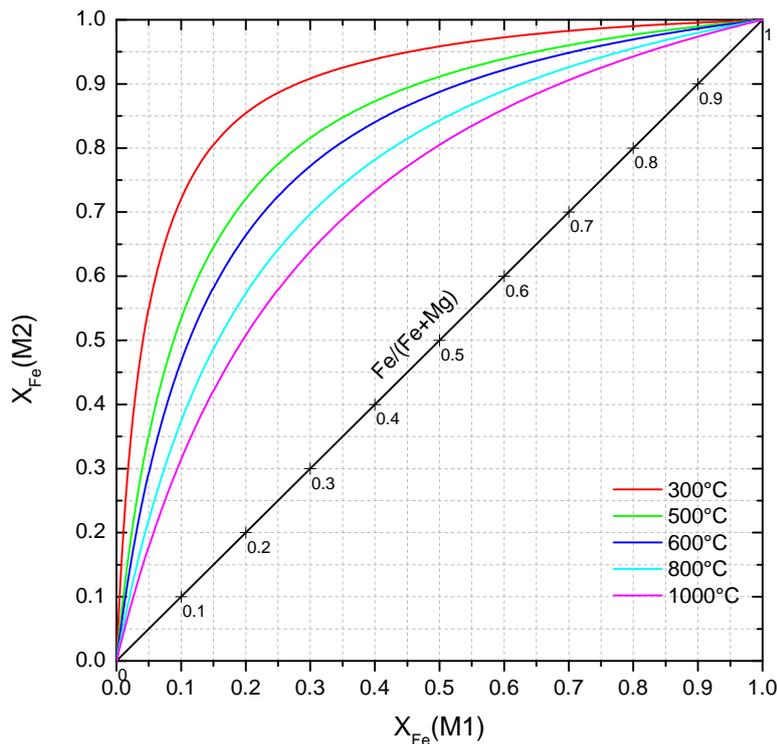


FIGURE 5.2 – Distribution du fer à l'équilibre dans un orthopyroxène en fonction de la composition. Chacune des courbes décrit, à une température donnée, la répartition du fer sur les sites M1 et M2 en fonction de la composition.

asymétrie dans la distribution des cations à l'équilibre en fonction de la composition. Pour rendre compte de cette asymétrie, il faut modifier, par des relations empiriques, les termes d'enthalpie afin de les faire varier en fonction de la température et de la composition.

### 5.1.2 Ordre-désordre, interdiffusion Fe-Mg et histoire thermique de l'orthopyroxène

En pratique, la distribution cationique *observée* à une température donnée ne correspond pas forcément à la distribution cationique d'*équilibre* à cette température. En effet, un refroidissement trop rapide peut empêcher l'équilibre thermodynamique de se produire, figeant le système dans un état plus ou moins désordonné. Cette température fictive correspondante, calculée à partir de la relation 5.2, est appelé "température de fermeture" du système.

Cette température de fermeture dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement du système (Ganguly & Tirone, 2009). Plus cette température de fermeture est élevée (vitesse de refroidissement rapide) plus le système est désordonné du fait de l'arrêt précoce des processus de diffusion dans l'histoire thermique du cristal. Une vitesse de refroidissement lente laissera plus de temps aux cations pour s'ordonner et induira une température de fermeture plus basse, correspondant à une distribution des cations plus ordonnée.

## 5.2 Méthodologie

Pour étudier la mise en ordre des Fe-Mg dans l'orthopyroxène, il nous faut déterminer le motif cristallin de l'orthopyroxène. Pour cela il faut étudier les intensités diffractées par le cristal. Les rayons X sont couramment employés pour déterminer la mise en ordre dans un cristal. En effet, dans ce cas, les intensités diffractées sont proportionnelles au facteur de structure au carré, donc au motif sur le réseau. Les rayons X ne peuvent cependant pas traiter des cristaux de taille sub-micrométrique contrairement à la diffraction électronique qui permet d'obtenir des informations plus locales (de l'ordre de la dizaine de nm). Cependant, il est plus difficile d'exploiter les intensités en diffraction électronique. En effet, les interactions de la matière avec les électrons sont des interactions plus fortes qu'en rayons X. Les phénomènes de multiples diffractions, c'est-à-dire d'interactions entre les faisceaux de différentes réflexions, sont nombreux. Les intensités de chaque réflexion ne sont alors plus "cinématiques" (c'est-à-dire simplement proportionnelles au carré du facteur de structure) mais elles deviennent "dynamiques".

Il est possible d'analyser des intensités dynamiques et de simuler leurs comportements mais il faut connaître avec précision les différents paramètres expérimentaux comme l'épaisseur de l'échantillon ou son orientation. La précession électronique est une technique de diffraction qui va permettre de diminuer l'importance de ces facteurs et donc de faciliter l'analyse des intensités. L'analyse quantitative des intensités s'appuie ici sur la comparaison des intensités expérimentales avec des intensités simulées. Dans un premier temps, cette comparaison a été faite par le biais d'une méthode de type "grid-search" qui permettra d'ajuster les paramètres expérimentaux et d'évaluer leurs influences dans ce type d'étude. Ce travail préliminaire menée en collaboration étroite avec Lukas Palatinus (Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque) est l'objet majeur de ce chapitre et a été le sujet de deux publications : Jacob *et al.* (2013); Palatinus *et al.* (2013).

Par la suite, la méthode a été automatisée. Un programme, développé par Lukas Palatinus et intégré au logiciel JANA2006 réalise maintenant l'affinement structural des taux d'occupation en utilisant la méthode des moindres carrés. Nous présenterons et discuterons de ces résultats à la fin de ce chapitre dans la section 5.3.3.3.

Dans cette partie, nous allons commencer par présenter les caractéristiques des intensités diffractés par un cristal ainsi que leur lien avec le motif cristallin. Ensuite, nous présenterons la précession électronique en diffraction, ainsi que la méthodologie utilisée pour traiter quantitativement les intensités diffractées.

### 5.2.1 Amplitude, Intensité et Facteur de structure

#### 5.2.1.1 L'approximation cinématique

Dans l'approximation cinématique on suppose qu'il n'y a que peu d'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon. Dans ce cas, les intensités diffractées sont faibles et leurs interactions entre elles sont négligeables. C'est généralement le cas en diffraction des rayons X. Dans l'approximation cinématique les intensités diffractées par un cristal sont

reliées au motif cristallin par le facteur de structure. L'intensité diffractée en  $\vec{g}_{hkl}$  (vecteur du réseau réciproque) est telle que :

$$I(\vec{g}_{hkl}) \propto F(hkl)^2 \cdot \left(\frac{\sin \pi s t}{\pi s}\right)^2 \quad (5.3)$$

où  $F(hkl)$  est le facteur de structure défini comme la somme de toutes les amplitudes diffusées par les atomes contenus dans la maille élémentaire,  $s$  est l'écart aux conditions de Bragg (voir chapitre 2 partie 2.3.4.2) et  $t$  l'épaisseur de l'échantillon. L'intensité diffractée est directement proportionnelle au facteur de structure au carré. Elle est donc directement reliée au motif cristallin. Avec les électrons, les interactions avec la matière sont fortes et cette approximation n'est valable que pour des échantillons très fins et pour des intensités diffractées faibles (peu d'interaction entre faisceaux) dues à des plans réticulaires diffractant peu denses ou lorsque l'on est loin des conditions exactes de diffraction.

### 5.2.1.2 Intensités dynamiques

Généralement, avec les électrons l'approximation cinématique n'est pas valable et les intensités diffractées ne sont plus directement proportionnelles au facteur de structure au carré. Si l'on veut avoir accès au motif cristallin il est alors nécessaire de traiter les fortes interactions qui existent entre les faisceaux diffractés et faire appel à la théorie "dynamique". Pour décrire le comportement dynamique des intensités, il faut résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des électrons de hautes énergies (i.e. accélérés). L'équation de Schrödinger prend dans notre cas la forme suivante :

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{8\pi m e}{h^2} [E + V(\vec{r})] \Psi = 0 \quad (5.4)$$

où  $\Psi$  décrit la fonction d'onde des électrons au travers du cristal,  $m$  la masse de l'électron,  $e$  sa charge,  $h$  la constante de Planck,  $E$  est la tension d'accélération des électrons et  $V(r)$  le potentiel périodique du cristal.

Les solutions de cette équation sont une combinaison linéaire d'ondes de Bloch décrivant les niveaux d'énergie accessibles au sein du cristal. Ces solutions rendent compte des différentes interactions dynamiques existant entre les faisceaux diffractés.

## 5.2.2 La précession électronique

La précession électronique est une technique développée par Vincent & Midgley (1994) qui permet de traiter plus facilement les intensités diffractées en atténuant leur caractère dynamique. En précession électronique, le faisceau transmis n'est plus fixe. Il décrit un cône dont l'axe est parallèle à l'axe optique (figure 5.3). Le cliché de diffraction est alors obtenu par balayage séquentiel du réseau réciproque.

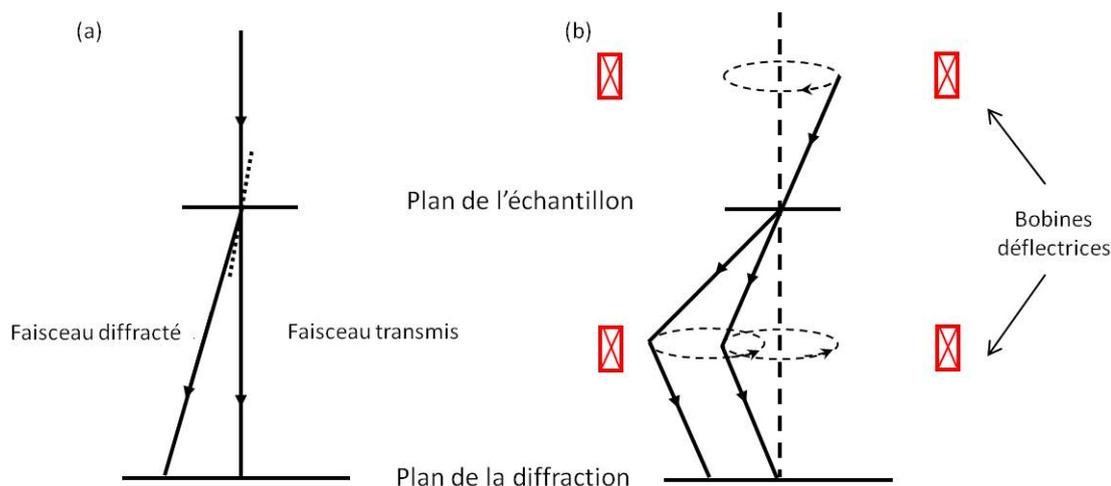


FIGURE 5.3 – (a) Diffraction électronique classique : le faisceau est fixe. (b) Principe de la précession électronique : au-dessus de l'échantillon, les bobines défectrices font parcourir au faisceau une trajectoire située sur un cône dont le sommet est sur l'échantillon ; en-dessous de l'échantillon, le balayage synchrone et opposé des bobines ramène les faisceaux dans le plan de la diffraction aux mêmes positions que dans le cas du faisceau fixe.

Cette méthode facilite l'analyse des intensités diffractées pour plusieurs raisons :

- elle limite tout d'abord les interactions dynamiques entre les faisceaux : le faisceau incident n'étant plus parallèle à l'axe de zone, le nombre de faisceaux diffractés simultanément est limité. Les interactions entre faisceaux sont donc réduites. Les intensités se rapprochent alors d'un comportement cinématique, elles sont donc plus liées au facteur de structure (Sinkler & Marks, 2010).  
Du fait de la diminution du caractère dynamique des intensités, la précession permet d'atténuer voire d'éliminer les effets de multiples diffractions qui font que certaines réflexions cinématiquement interdites (c'est-à-dire de facteur de structure nul  $F(hkl) = 0$ ) peuvent être présentes sur des clichés de diffraction. Par exemple, sur les figures 5.4 et 5.5 (cliché de diffraction en axe de zone [001] de l'orthopyroxène), on constate que la tache 010, cinématiquement interdite, est présente avec l'angle de précession  $0,8^\circ$  mais éteinte avec l'angle de précession  $2,8^\circ$ .
- les intensités recueillies sont des intensités intégrées le long des nœuds (bâtonnet d'intensité) du réseau réciproque (figure 5.6) et non plus des valeurs particulières d'intensités.
- du fait de la rotation du faisceau, les clichés de diffraction sont symétriques et ce même si l'échantillon n'est pas parfaitement orienté selon l'axe de zone. Le nombre de taches de diffraction accessibles est aussi plus élevé.

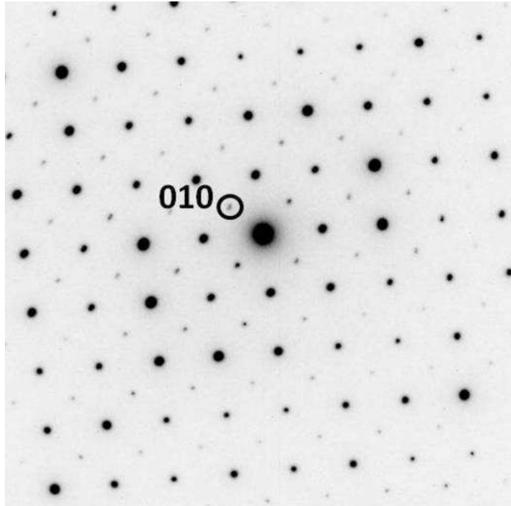


FIGURE 5.4 – Cliché en aire sélectionnée, axe de zone :  $[001]$ , échantillon d'orthopyroxène. Angle de précession :  $0,8^\circ$ . La tache 010 n'est pas éteinte malgré un facteur de structure nul, du fait de fortes interactions dynamiques entre les faisceaux.

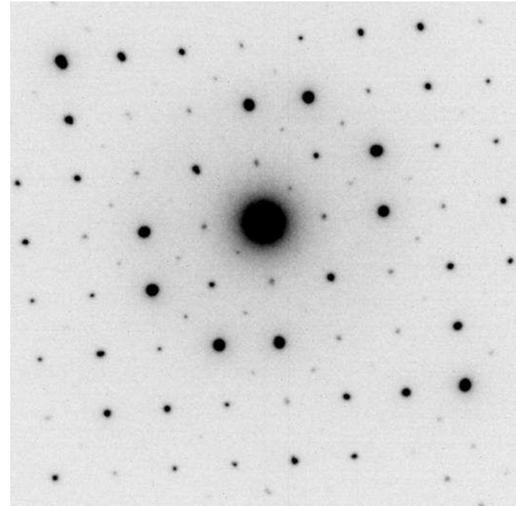


FIGURE 5.5 – Cliché en aire sélectionnée, axe de zone :  $[001]$ , échantillon d'orthopyroxène. Angle de précession  $2,8^\circ$ . La tache 010 est éteinte. Les intensités diffractées se rapprochent d'un comportement cinématique.

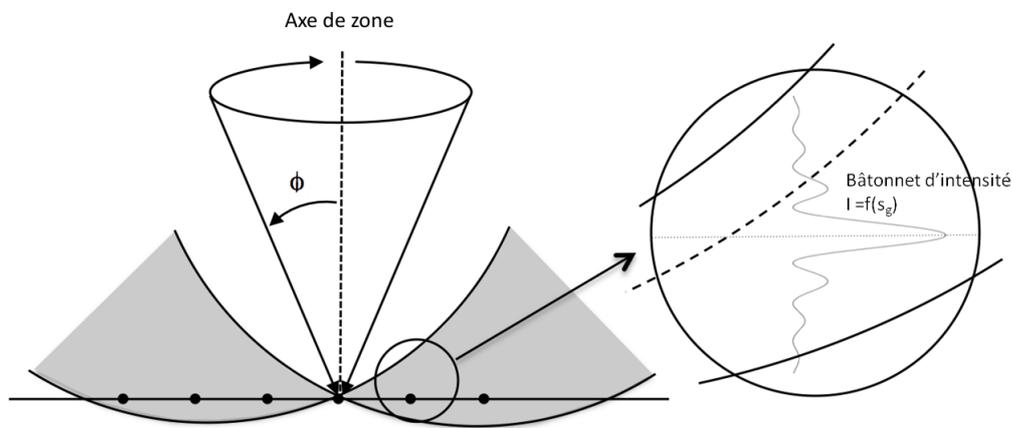


FIGURE 5.6 – Au fur et à mesure du balayage du réseau réciproque, la sphère d'Ewald intègre entièrement les nœuds (bâtonnets d'intensité  $I=f(s_g)$ ) du réseau réciproque.

### 5.2.3 Présentation des échantillons

Les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail proviennent d'un orthopyroxène métamorphique terrestre des Wilson Terrane en Antarctique (Tribaudino & Talarico, 1992) fourni par C. Domeneghetti (Università di Pavia, Italie). Du fait du caractère méthodologique de l'étude, les échantillons ont été analysés en rayons X afin de pouvoir comparer

les résultats d'affinement des taux d'occupation obtenus par rayons X avec nos résultats obtenus par diffraction électronique en précession. La composition de cet échantillon est connue  $Mg_{1.4}Fe_{0.6}Si_2O_6$  et a été obtenue par une analyse microsonde. Des éléments mineurs comme du Ca, Ti, Al, et Cr sont aussi présents mais non pris en compte dans l'étude.

Dans son état naturel, l'orthopyroxène étudié est bien équilibré avec une mise en ordre importante du fer sur les sites M2, en accord avec son origine métamorphique. Afin de tester notre méthode, un autre échantillon a été étudié, désordonné celui-ci, obtenu par traitement thermique à haute température (48h à 1000°C) suivi d'une trempe rapide (à l'eau) de l'échantillon ordonné. L'analyse de ces deux échantillons permettra de comparer les résultats et de vérifier la sensibilité de notre méthode à la répartition des cations avec l'histoire thermique. L'échantillon d'orthopyroxène chauffé a été scellé dans un tube de silice avec une fugacité de l'oxygène fixée sur le tampon "iron-wüstite". Des lames FIB ont été prélevées (figure 5.8) dans ces deux échantillons pour les analyses en microscopie électronique en transmission. Les résultats obtenus par rayons X et microsonde électronique sont récapitulés dans le tableau 5.1.

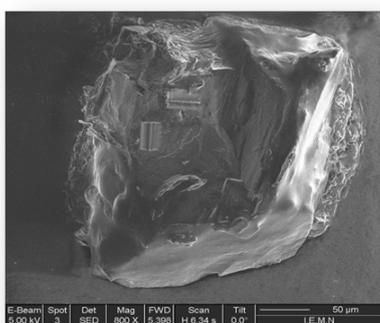


FIGURE 5.7 – Orthopyroxène des Wilson Terrane (Antarctique) utilisé dans notre étude. Les deux traits en haut à gauche correspondent à la zone d'extraction des lames FIB. Crédit : David Troadec.



FIGURE 5.8 – Exemple d'une lame FIB pour les analyses par microscopie électronique en transmission.

	ordonné non traité (naturel)	désordonné chauffé/trempé
$X_{Fe}M1$	0.029	0.155
$X_{Fe}M2$	0.554	0.438
$Mg/(Fe+Mg)$	0.709	0.704
paramètre de maille		
$a=1.8337$ nm	$b=0.8971$ nm	$c=0.5232$ nm

TABLE 5.1 – Taux d'occupation et paramètres de maille déterminés par rayons X (Tarrantino *et al.*, 2002)

## 5.2.4 Procédure expérimentale et traitement des intensités

### 5.2.4.1 Conditions expérimentales

Les clichés de précession électronique en transmission ont été acquis avec le microscope TECNAI G2-20 équipé du module de précession Nanomegas Digistar.

Nous avons utilisé des clichés obtenus en aire sélectionnée et microdiffraction (figures 5.9 et 5.10). Ils ont été pris sur trois zones différentes des deux lames FIB, l'une provenant de l'échantillon non-traité et l'autre de l'échantillon traité (figure 5.11 et 5.12). Ces zones sont situées dans les parties les plus minces de l'échantillon. Les clichés ont été pris pour plusieurs angles de précession allant de  $1,6^\circ$  à  $2,8^\circ$ . L'orientation est la même pour tous les clichés avec l'axe optique parallèle à l'axe de zone [001]. Cette projection est adaptée pour analyser la répartition des cations sur les sites cristallographiques M1 et M2 qui y sont bien séparés (figure 5.1).

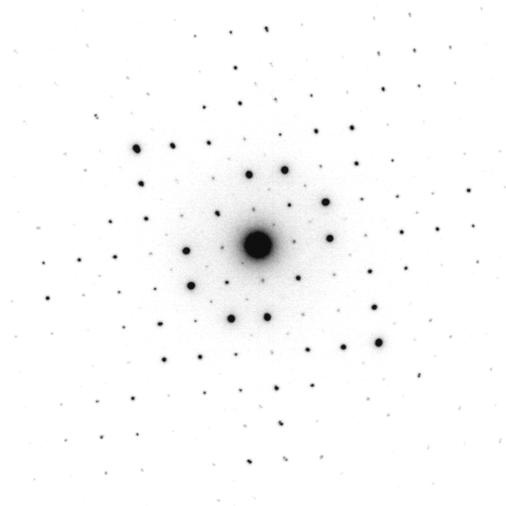


FIGURE 5.9 – Cliché de points en aire sélectionnée, axe de zone [001]. Angle de précession :  $2,8^\circ$ .

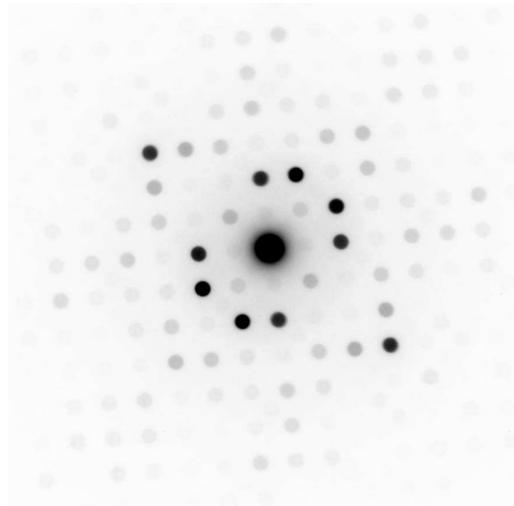


FIGURE 5.10 – Cliché de disques en microdiffraction, axe de zone : [001]. Angle de précession  $2,8^\circ$ .

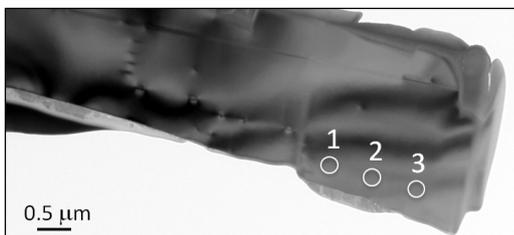


FIGURE 5.11 – Image de l'échantillon naturel non-traité. Les cercles indiquent les zones analysées (1, 2, et 3).

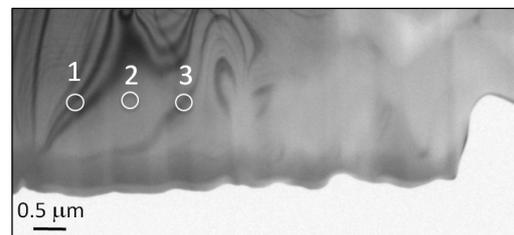


FIGURE 5.12 – Image de l'échantillon traité. Les cercles indiquent les zones analysées (1, 2, et 3).

### 5.2.4.2 Extractions des intensités

Pour extraire les intensités diffractées sur un cliché nous avons utilisé le logiciel PETS développé par Lukas Palatinus de l'Institut de Physique de République Tchèque à Prague (Palatinus, 2011; Palatinus *et al.*, 2013).

Le logiciel PETS fonctionne en complément du logiciel JANA2006 (<http://jana.fzu.cz/>) qui permet de déterminer les structures cristallines à partir d'un jeu d'intensités (obtenu à partir des rayons X, de neutrons ou d'électrons).

Le principe d'extraction des intensités est le suivant :

- Le réseau constituant le cliché en axe de zone est repéré manuellement en sélectionnant deux directions non colinéaires reliant les points les plus proches du centre du cliché (faisceau transmis).
- Le logiciel indexe ce réseau en le comparant avec les réseaux possibles obtenus à partir de la structure de référence bâtie sur les paramètres de maille théoriques. Il cherche ensuite les maxima d'intensité sur chaque nœud du réseau dans la limite théorique  $g_{max}$  (longueur maximum du vecteur de diffraction) définie par l'utilisateur.
- Il intègre l'intensité sur un disque de rayon  $r$  modifiable par l'utilisateur et centré sur le maximum trouvé précédemment (figure 5.13).

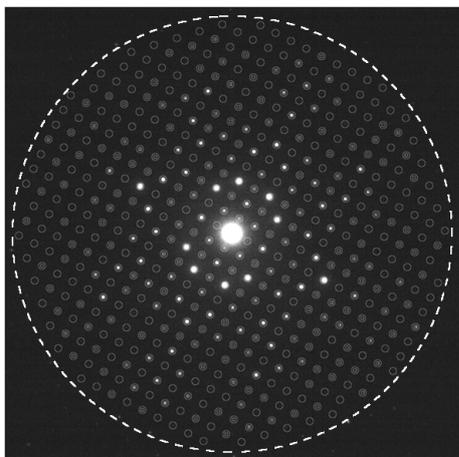


FIGURE 5.13 – Sur ce cliché de diffraction de l'orthopyroxène en axe de zone [001], les intensités ont été extraites dans la limite  $g_{max} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant au cercle en tiret. On voit sur ce cliché la taille des cercles choisie pour intégrer l'intensité autour d'un nœud.

Le programme fournit en sortie la liste de réflexions (hkl) avec leur intensité  $I$  correspondante et la déviation standard  $\sigma(I)$  (Palatinus *et al.*, 2013). Pour chaque pixel d'intensité  $p$ , la déviation standard est calculée en considérant deux contributions : le signal de diffraction lui-même et le bruit de fond du détecteur (CCD). Le signal de diffraction est assimilé à une distribution de Poisson et la déviation, pour chaque pixel d'intensité  $p$ , est donnée par  $\sigma_s(p) = \sqrt{p}$  tandis que le bruit de fond  $\sigma_d$  du détecteur est estimé loin du signal de diffraction, en considérant les variations moyennes autour du zéro d'intensité.

On a alors :

$$\sigma^2(p) = \sigma_s^2(p) + \sigma_d^2 = p + \sigma_d^2$$

L'intensité d'un pic est calculée comme la somme des intensités de chaque pixel, au nombre de  $N_s$ , dans le pic de diffraction (disque de rayon  $r$ ) à laquelle on soustrait le bruit de fond estimé dans une couronne entourant le signal de diffraction, dont le nombre de pixel est  $N_b$ .

$$I = \sum_{N_s} p_i - \frac{N_s}{N_b} \sum_{N_b} p_i$$

D'après la loi de propagation des erreurs, la déviation standard sur l'intensité est donc telle que :

$$\begin{aligned} \sigma^2(I) &= \sum_{N_s} \sigma^2(p_i) + \frac{N_s}{N_b} \sum_{N_b} \sigma^2(p_i) \\ \sigma^2(I) &= \sum_{N_s} (p_i + \sigma_d^2) + \frac{N_s}{N_b} \sum_{N_b} (p_i + \sigma_d^2) \end{aligned}$$

Les intensités ont été extraites jusqu'à un  $g_{max} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  où  $g_{max}$  est la longueur maximum du vecteur de diffraction. Le nombre de réflexions observées (filtrées de manière à ce que l'intensité  $I$  soit supérieure à  $3\sigma$ ) est d'environ 400 sur un total de 500 réflexions.

### 5.2.4.3 Simulation des intensités et comparaison avec les données expérimentales

Les intensités expérimentales sont comparées avec les intensités simulées jusqu'à obtenir la structure donnant le meilleur accord avec l'expérience. Les intensités sont simulées sur différents modèles de structure avec des taux d'occupation variables. Les autres paramètres structuraux sont fixes et n'interviennent pas dans l'affinement. Pour chaque orientation du faisceau incident (au nombre de  $N^{or}$  fixé par l'utilisateur) dans le cône de précession, un calcul en ondes de Bloch est effectué et l'intensité résultante correspond à la somme des  $N^{or}$  intensités (Palatinus *et al.*, 2013).

Pour chaque structure, les taux d'occupation du fer sur les sites M1 et M2 sont entrés manuellement. Les taux d'occupation du magnésium sont déduits de la manière suivante :  $X_{Mg}(M1) = 1 - X_{Fe}(M1)$  et  $X_{Mg}(M2) = 1 - X_{Fe}(M2)$ , en utilisant la relation de stœchiométrie du pyroxène  $(Mg_{2-x}Fe_x)Si_2O_6$  avec  $x = X_{Fe}(M1) + X_{Fe}(M2)$ . La composition de l'échantillon n'a pas été fixée. L'orientation du cône de précession par rapport au réseau cristallin est considérée, dans un premier temps, comme parfaitement parallèle à l'axe de zone  $[001]$  et n'est donc pas affinée. Le nombre de faisceaux diffractés pour la simulation est défini selon les paramètres  $g_{max}$  (longueur maximum du vecteur de diffraction) et  $S_{max}$  (vecteur d'excitation maximum d'écart aux conditions de Bragg) ajustés ici à 2 et  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$  respectivement et qui donnent un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats.

Dans ce travail, nous affinerons aussi l'épaisseur de l'échantillon en plus des taux d'occupation  $X_{Fe}(M1)$  et  $X_{Fe}(M2)$ .

Le meilleur accord entre intensités expérimentales et intensités simulées est donné par la plus basse valeur des résidus pondérés  $wR2$ , qui pour un vecteur de diffraction  $g$ , est tel que :

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w_g (I_g^{obs} - I_g^{sim})^2}{\sum w_g (I_g^{obs})^2}} \quad (5.5)$$

où  $w_g = \frac{1}{\sigma^2(I_g^{obs})}$  et  $I_g^{obs}$ ,  $I_g^{sim}$  sont les intensités expérimentales et simulées associées au vecteur de diffraction  $g$ , la somme se faisant sur toutes les réflexions expérimentales extraites.

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Échantillon traité haute température

Les clichés de diffraction ont été pris dans les trois zones montrées sur la figure 5.12 et pour trois angles de précession  $1,6^\circ$ ,  $2,4^\circ$  et  $2,8^\circ$  en aire sélectionnée. Les résultats de l'affinement donnant les plus basses valeurs de  $wR2$  sont reportés sur le tableau 5.2.

Sur la figure 5.14, on voit que les valeurs pour les angles de précession à  $1,6^\circ$  ne sont pas en accord avec les valeurs à  $2,4^\circ$  et  $2,8^\circ$ , qui elles sont proches de la valeur obtenue en XRD. De plus, avec l'angle à  $1,6^\circ$ , la dispersion des points et les barres d'erreur sont plus élevées. La dispersion des résultats s'explique grâce à la figure 5.15 où est représentée la courbe  $wR2$  en fonction des taux d'occupation. Pour le cas de l'angle de précession à  $1,6^\circ$ , on voit que la forme de la courbe  $wR2$  est très plate et que le minimum est moins clairement défini que pour la courbe correspondant à l'angle de précession  $2,8^\circ$  (figure 5.16), qui a un minimum beaucoup plus marqué.

Les erreurs sur les taux d'occupation sont estimées en considérant l'ensemble des valeurs donnant des variations de  $wR2$  s'écartant de  $0,1\%$  de la valeur minimum. Une courbe très plate, comme celle obtenue avec l'angle de précession  $1,6^\circ$ , mène donc à des erreurs plus élevées. La sensibilité de  $wR2$  aux valeurs de  $X_{Fe}(M1)$  et  $X_{Fe}(M2)$  est donc beaucoup moins grande dans ce cas.

Les valeurs obtenues avec les angles de précession  $2,4^\circ$  et  $2,8^\circ$  se chevauchent. Les résultats de l'affinement donnent ici, en moyenne, les taux d'occupation suivants (avec leur écart-type  $\sigma$  associé)  $X_{Fe}(M1) = 0.144(9)$  et  $X_{Fe}(M2) = 0.447(11)$ , avec une épaisseur moyenne de  $47(3)$  nm. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs des rayons X qui sont telles que  $X_{Fe}(M1) = 0.155(2)$  et  $X_{Fe}(M2) = 0.438(2)$ .

### 5.3.2 Échantillon non traité (naturel)

Les clichés de diffraction pour l'échantillon non traité (naturel) ont été pris dans les trois zones reportées sur la figure 5.11 et pour deux angles de précession  $2,4^\circ$  et  $2,8^\circ$  en aire sélectionnée et microdiffraction. Les résultats de l'affinement donnant les plus basses valeurs de  $wR2$  sont reportés sur le tableau 5.3.

Sur la figure 5.17, on voit que les valeurs obtenues sont plus dispersées que pour l'échantillon traité. Le cliché de microdiffraction à  $2,4^\circ$  se distingue assez fortement des autres clichés et de manière générale les clichés pris à  $2,4^\circ$  sont plus dispersés que ceux à  $2,8^\circ$ . Les résultats de l'affinement donnent ici, en moyenne, les taux d'occupation suivant  $X_{Fe}(M1) = 0.069(17)$  et  $X_{Fe}(M2) = 0.551(29)$ , avec une épaisseur moyenne de  $41(2)$  nm. Ces valeurs montrent un certain désaccord avec les valeurs obtenues grâce aux rayons X qui sont telles que  $X_{Fe}(M1) = 0.029(2)$  et  $X_{Fe}(M2) = 0.554(2)$ .

fichier	wR2	t (nm)	$X_{Fe}(M1)$	$X_{Fe}(M2)$	Mg/(Mg+Fe)
<b>Angle de précession : <math>1,6^\circ</math></b>					
opht1p1.6	12.88	52(2)	0.200(15)	0.420(15)	0.69
opht2p1.6	13.18	46(2)	0.235(15)	0.415(15)	0.68
opht3p1.6	20.58	49(2)	0.280(15)	0.420(15)	0.65
<b>Angle de précession : <math>2,4^\circ</math></b>					
opht1p2.4	6.77	49(2)	0.147(10)	0.430(10)	0.71
opht2p2.4	9.53	43(2)	0.134(10)	0.441(10)	0.71
opht3p2.4	12.30	49(2)	0.140(10)	0.452(10)	0.70
<b>Angle de précession : <math>2,8^\circ</math></b>					
opht1p2.8	7.38	49(2)	0.154(10)	0.442(10)	0.70
opht2p2.8	8.66	43(2)	0.134(10)	0.458(10)	0.70
opht3p2.8	11.04	46(2)	0.154(10)	0.458(10)	0.69

Nomenclature des fichiers : le premier numéro est correspond au numéro de la zone et le suivant à l'angle de précession.  
Tous les clichés ont été pris en aire sélectionnée.

TABLE 5.2 – Résultats d'affinement obtenus par diffraction électronique en précession pour l'échantillon traité.

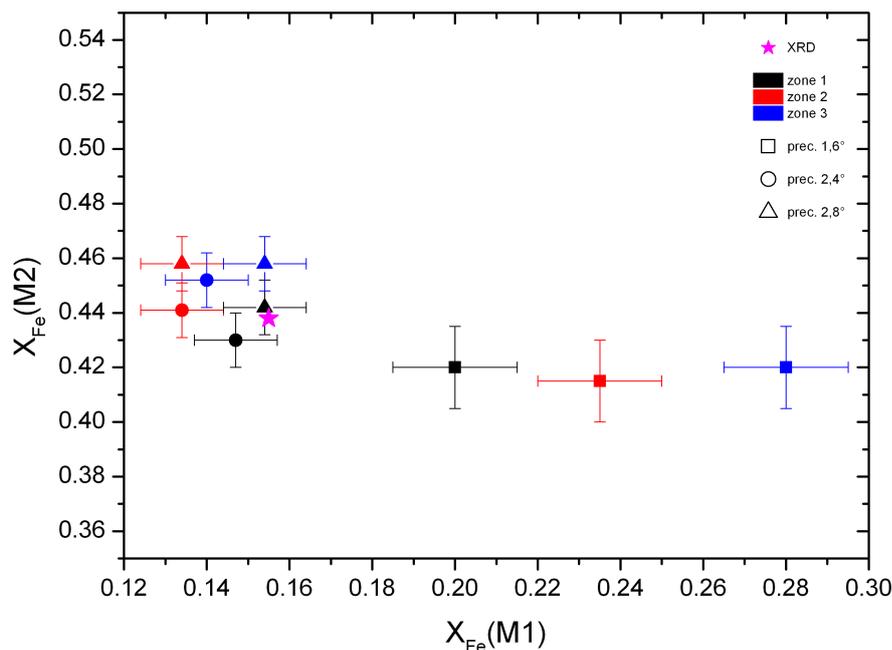


FIGURE 5.14 – Résultats de l’affinement structural sur l’échantillon traité. Les taux d’occupation  $X_{Fe}(M2)$  sont reportés en fonction du taux d’occupation  $X_{Fe}(M1)$ . Les symboles ”carré”, ”rond” et ”triangle” correspondent respectivement aux angles de précession 1,6°, 2,4° et 2,8°. Les couleurs ”noir”, ”rouge” et ”bleu” correspondent respectivement aux zones 1, 2 et 3 de l’analyse. L’étoile en rose est la valeur de l’affinement structural donnée par l’étude faite en rayons X.

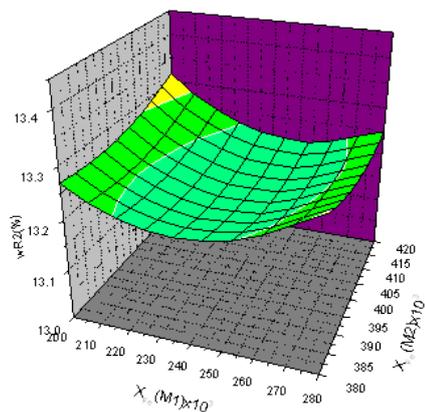


FIGURE 5.15 – Courbe représentant  $wR2$  en fonction de  $X_{Fe}(M1)$  et  $X_{Fe}(M2)$  pour un angle de précession de 1,6° et sur la zone 2 (pour l’échantillon traité).

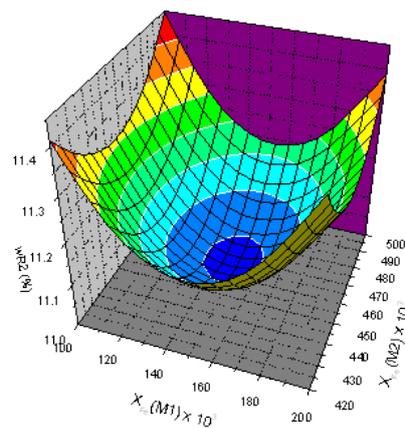


FIGURE 5.16 – Courbe représentant  $wR2$  en fonction de  $X_{Fe}(M1)$  et  $X_{Fe}(M2)$  pour un angle de précession de 2,8° et sur la zone 3 (pour l’échantillon traité).

fichier	wR2	t (nm)	$X_{Fe}(M1)$	$X_{Fe}(M2)$	Mg/(Mg+Fe)
<b>Angle de précession : 2,4°</b>					
oplt1Ap2.4 <sup>1</sup>	12.80	43(2)	0.030(10)	0.582(10)	0.69
oplt1Bp2.4	9.42	40(2)	0.067(10)	0.544(10)	0.69
oplt2p2.4	7.39	40(2)	0.092(10)	0.502(10)	0.70
oplt3p2.4	17.89	40(2)	0.081(10)	0.572(10)	0.67
<b>Angle de précession : 2,8°</b>					
oplt1Ap2.8 <sup>1</sup>	9.60	43(2)	0.072(10)	0.544(10)	0.69
oplt1Bp2.8 <sup>1</sup>	9.35	40(2)	0.072(10)	0.535(10)	0.70
oplt1Cp2.8	9.26	40(2)	0.067(10)	0.563(10)	0.69
oplt2p2.8	15.11	40(2)	0.072(10)	0.595(10)	0.67
oplt3p2.8	10.90	40(2)	0.072(10)	0.526(10)	0.70

Nomenclature des fichiers : le premier numéro est correspond au numéro de la zone et le suivant à l'angle de précession.

<sup>1</sup> Clichés pris en microdiffraction.

TABLE 5.3 – Résultats d'affinement obtenus par diffraction électronique en précession pour l'échantillon non traité (naturel).

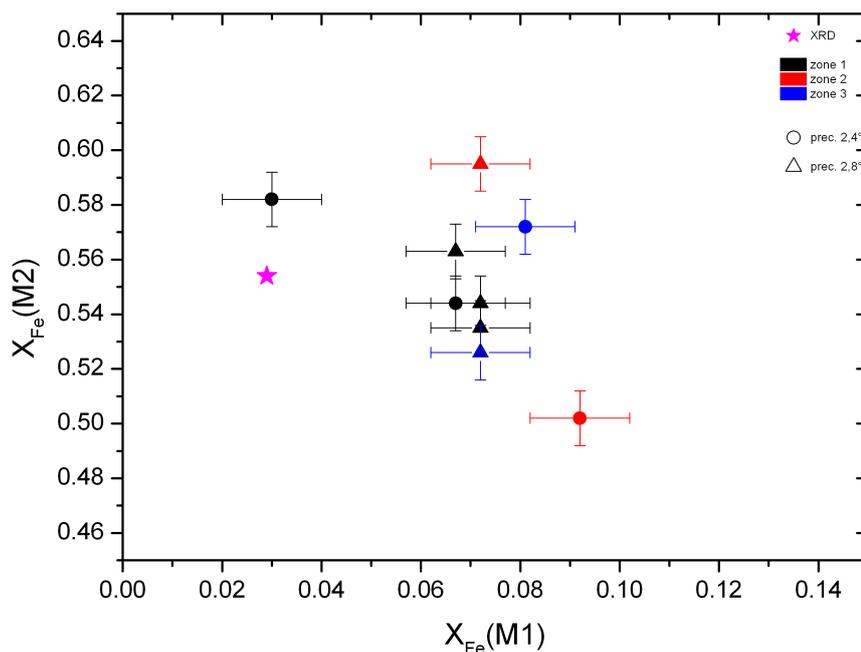


FIGURE 5.17 – Résultats de l'affinement structural sur l'échantillon non traité. Les taux d'occupation  $X_{Fe}(M2)$  sont reportés en fonction du taux d'occupation  $X_{Fe}(M1)$ . Les symboles "rond" et "triangle" correspondent respectivement aux angles de précession 2,4° et 2,8°. Les couleurs "noir", "rouge" et "bleu" correspondent respectivement aux zones 1, 2 et 3 de l'analyse. L'étoile en rose est la valeur de l'affinement structural donnée par l'étude faite en rayons X.

### 5.3.3 Discussion

Nous allons maintenant discuter des possibles causes de la dispersion des résultats que nous observons sur nos échantillons ainsi que de l'influence des paramètres expérimentaux. Nous présenterons, en dernière partie, les avancées récentes réalisées sur l'affinement structural par diffraction électronique en précession.

#### 5.3.3.1 Influence de l'angle de précession

On a vu dans la partie (partie 5.3.1) sur l'échantillon traité que l'angle de précession a une influence sur l'affinement structural. Les valeurs à  $1,6^\circ$  s'écartent fortement de celles obtenues à  $2,4^\circ$  et  $2,8^\circ$ . Ce paramètre ne devrait normalement pas avoir d'influence sur nos résultats car nous calculons les intensités diffractées en prenant en compte la valeur de l'angle de précession. Cependant, il est un paramètre que nous n'avons pas affiné ici et qui est l'orientation du faisceau incident par rapport à l'axe de zone du cristal. Nous avons considéré le faisceau incident comme parfaitement aligné le long de l'axe de zone. Cependant, une désorientation du faisceau peut influencer sur les intensités mesurées. La figure 5.18 illustre l'influence d'une désorientation  $\Phi$  sur les valeurs des intensités mesurées. Pour une orientation parfaite  $\Phi = 0$  (figure 5.18a), les valeurs d'intensités mesurées de part et d'autre de la sphère d'Ewald pour des vecteurs d'excitation  $S_{-g}$  et  $S_g$  seront les mêmes. Une désorientation du faisceau incident par rapport à l'orientation idéale en axe de zone va changer le vecteur d'excitation  $S_g$  et donc la valeur de l'intensité mesurée qui est fonction de ce vecteur d'excitation  $S_g$  (figure 5.18b).

La précession permet de réduire l'effet de ce paramètre expérimental auquel nous n'avons pas accès. En effet, du fait de la rotation du faisceau, l'intensité mesurée est une intensité intégrée (figure 5.18c) et non plus celle obtenue pour une valeur particulière du vecteur d'excitation  $S_g$ . Cependant, un angle de précession trop petit ne permettra pas de réduire complètement l'influence de la désorientation du faisceau car l'intégration des intensités peut ne pas être complète. C'est le cas des mesures réalisées avec l'angle de  $1,6^\circ$ . À l'opposé un angle de précession trop élevé peut conduire à des distorsions des taches de diffraction sur le cliché et n'est donc pas adapté non plus à un traitement quantitatif. Un angle de précession proche de  $2,8^\circ$  semble le mieux adapté pour les paramètres de maille de la structure d'orthopyroxène étudiée. Cette valeur variera en fonction des conditions expérimentales d'orientation et de la nature des échantillons (paramètres de maille) mais doit être élevée en regard de l'angle de désorientation  $\Phi$ .

#### 5.3.3.2 Hétérogénéité des mesures sur l'échantillon naturel

Pour les deux échantillons, les résultats sont réunis figure 5.19 (les valeurs à  $1,6^\circ$  n'ont pas été reportées). Ils montrent que l'on peut distinguer clairement l'échantillon ordonné (naturel, non traité) de l'échantillon désordonné (traité : chauffé pendant 48h, puis trempé). Pour l'échantillon ordonné, les taux d'occupation du site M2 par le fer sont plus importants que pour l'échantillon désordonné. La ligne de composition constante  $Mg/(Mg+Fe)=0.7$  a été tracée sur la figure en pointillés.

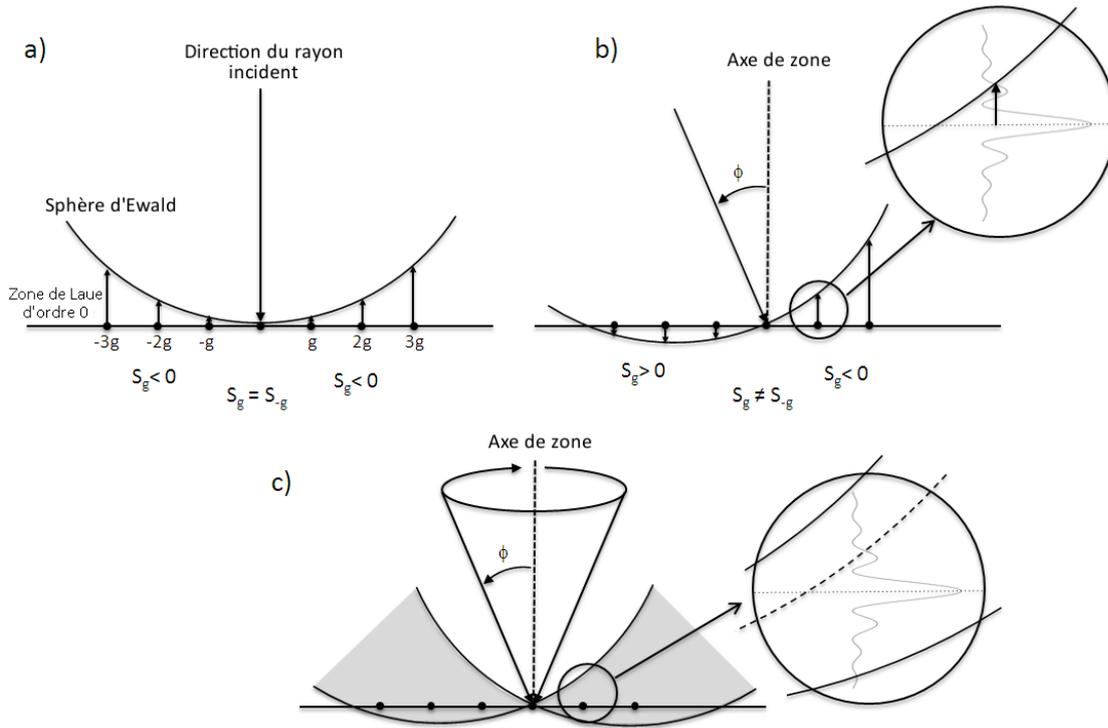


FIGURE 5.18 – Schéma montrant les variations de l'intensité d'un vecteur de diffraction  $\vec{g}$  en fonction de l'orientation du faisceau incident.  $S_g$  est le vecteur d'écart aux conditions de Bragg. (a) Le faisceau incident est parfaitement orienté selon l'axe de zone et  $S_{-g} = S_g$  (b) Le faisceau incident est désorienté par rapport à l'axe de zone d'un angle  $\Phi$ ,  $S_g \neq S_{-g}$ . (c) Dans le cas de la précession électronique, le faisceau incident décrit un cône autour de l'axe optique, les intensités sont alors intégrées pour toutes les valeurs de  $S_g$  si l'angle de précession est assez élevé par rapport à  $\Phi$ .

On constate par ailleurs une dispersion des résultats nettement plus marquée pour l'échantillon naturel que pour l'échantillon traité. L'hétérogénéité peut venir de la sensibilité de la méthode ou de l'échantillon lui-même. Le fait d'observer une dispersion moins grande sur l'échantillon traité fait pencher pour la deuxième hypothèse.

Cette hétérogénéité peut être de deux types, l'une étant une variation effective des taux d'occupation à l'échelle sub-nanométrique, la dispersion des points se faisant alors le long de la ligne de composition constante; et l'autre à une variation locale de la composition, la dispersion des points se faisant alors en décalage par rapport à la ligne de composition constante. Les deux types de dispersion semblent être présents pour l'échantillon naturel.

Concernant la composition, les variations seraient alors de l'ordre de 4% sur le rapport  $Mg/(Mg+Fe)$  (voir tableau 5.3). Cependant, les mesures par EDX ne montrent pas une telle variation du rapport  $Mg/(Mg+Fe)$ . La composition moyenne dans les trois zones de l'échantillon non traité montre une variation des rapports  $Fe/(Fe+Mg)$  inférieure à 2% (voir tableau 5.4), dans les incertitudes des mesures EDX.

Pour l'échantillon traité, les dispersions à la fois en composition et en taux d'occupation sont nettement moins fortes.

La dispersion des résultats plus élevée sur l'échantillon naturel par rapport à l'échantillon traité n'est donc pas due uniquement à des variations réelles de composition de l'échantillon. Le manque de reproductibilité des mesures peut également venir du fait que l'acquisition des clichés expérimentaux a été faite en plusieurs temps sur l'échantillon, avec des qualités de données différentes, tandis que celles sur l'échantillon traité ont été réalisées sur la même journée en une seule fois.

Pour la suite, un soin particulier sera porté à l'acquisition des données dans des conditions les plus maîtrisées possibles.

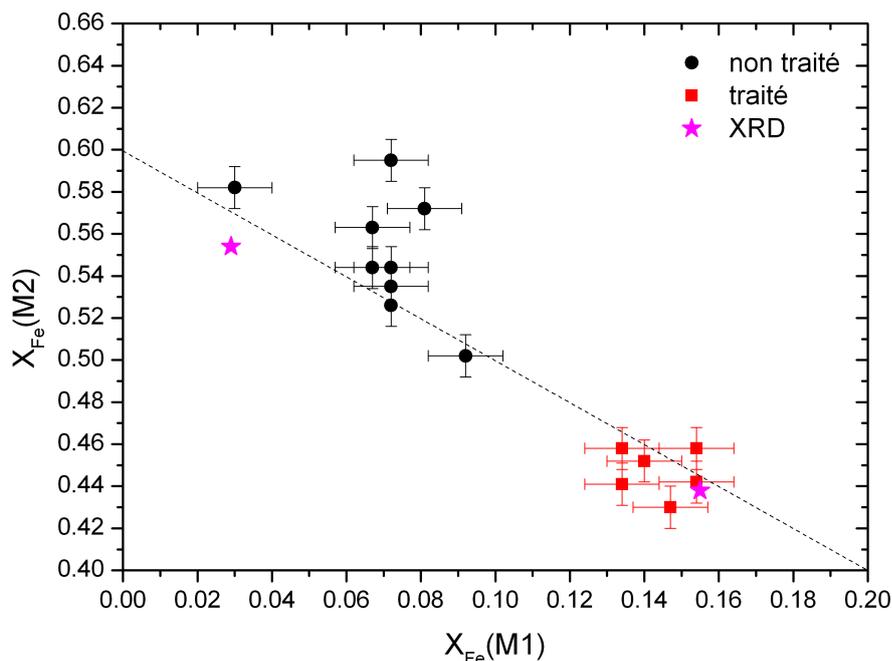


FIGURE 5.19 – Taux d’occupation  $X_{Fe}(M2)$  reportés en fonction du taux d’occupation  $X_{Fe}(M1)$  pour les échantillons traité (carrés noirs) et non traité (cercles rouges). La ligne de composition constante  $Mg/(Mg+Fe)=0.7$  est reportée en pointillé. Les résultats à l’angle de précession  $1,6^\circ$  n’ont pas été reportés sur ce graphe. Les résultats d’affinement par rayons X sont représentés par l’étoile en rose.

zone	$Mg/(Mg+Fe)$
zone 1	0.74(4)
zone 2	0.74(4)
zone 3	0.75(5)

TABLE 5.4 – Compositions mesurées par EDX dans les trois zones de l’échantillon non traité (naturel). À noter que les valeurs du rapport  $Mg/(Mg+Fe)$  sont légèrement supérieures à celles déterminées avec l’affinement structural, mais elles restent dans les incertitudes de mesure.

### 5.3.3.3 Affinement complet et nouveaux résultats

Suite à ce travail préliminaire concluant, le développement de la méthode a été poursuivi. L'affinement structural s'appuie maintenant sur une méthode des moindres carrés développée par Lukas Palatinus et intégrée à JANA2006. Avant l'affinement des taux d'occupation, on réalise un affinement de l'orientation du faisceau incident par rapport à l'orientation en axe de zone du cristal et un affinement de l'épaisseur de l'échantillon.

Pour l'échantillon naturel, une nouvelle lame FIB a été prélevée au cœur du grain après abrasion de la surface. Les résultats obtenus donnent maintenant des dispersions comparables pour l'échantillon ordonné et désordonné, figure 5.20. L'affinement de l'orientation réduit la dispersion des résultats. On constate que pour l'échantillon naturel, les résultats sont plus proches de la valeur moyenne obtenue en RX. Ceci confirme qu'avec ce type de mesure locales, les résultats peuvent varier d'un échantillon (lame mince) à l'autre par rapport aux valeurs moyennes mesurées à l'échelle des RX sur le grain dont sont issues les lames.

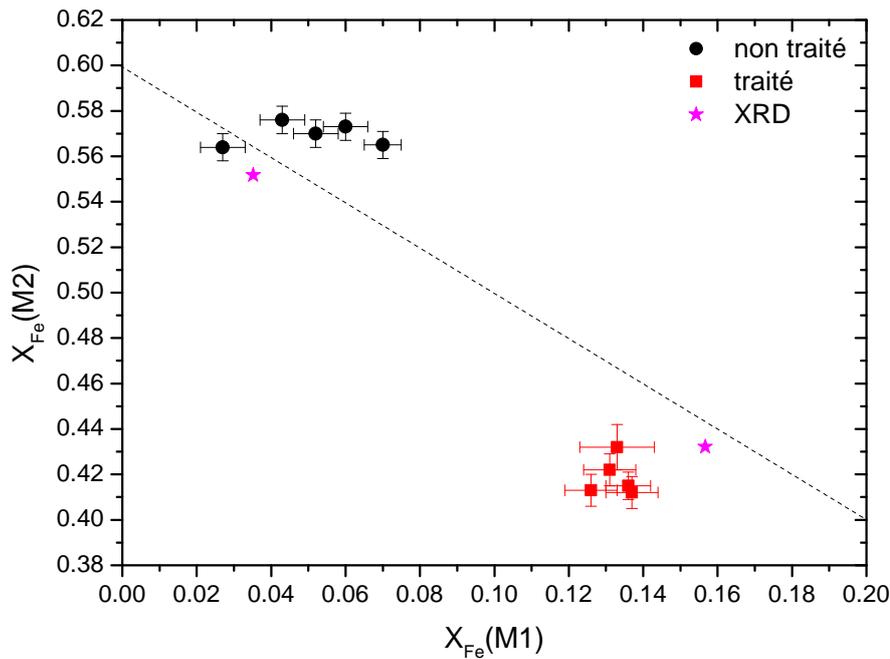


FIGURE 5.20 – Taux d'occupation  $X_{Fe}(M2)$  reportés en fonction du taux d'occupation  $X_{Fe}(M1)$  dans l'échantillon traité (carrés rouges) et non traité (cercles noirs). La ligne de composition constante  $Mg/(Mg+Fe)=0.7$  est reportée en pointillés. Les résultats d'affinement par rayons X sont représentés par l'étoile en rose.

## 5.4 Conclusion

Ce travail a permis de montrer que l'affinement structural à l'échelle sub-micrométrique grâce à la diffraction électronique en précession était possible. Dans une première approche, un affinement de type "grid-search" sur l'épaisseur de l'échantillon et les taux d'occupation a été réalisé pour analyser et évaluer l'importance des différents paramètres expérimentaux sur les mesures. Ce travail préliminaire a montré d'une part qu'il était nécessaire d'affiner, en plus de l'épaisseur et des taux d'occupation, l'orientation du faisceau incident par rapport à l'axe de zone et d'autre part qu'il était crucial d'utiliser la précession électronique en transmission pour obtenir des résultats d'affinement plus fiables et plus précis, avec des angles de précession suffisamment importants.

La qualité des données acquises en précession par rapport à celles acquises sans précession est due à plusieurs facteurs. D'une part, les clichés de diffraction en précession sont symétriques et l'on a accès à plus de réflexions, permettant un affinement structural plus précis. Mais surtout, le fait d'utiliser des intensités intégrées pour l'affinement des structures diminue la sensibilité aux paramètres expérimentaux mal connus comme l'orientation du faisceau incident qui influence énormément la qualité de l'affinement.

Cette méthode permet de réaliser des mesures locales. Ceci présente un intérêt pour l'analyse d'échantillons montrant des hétérogénéités structurales à l'échelle sub-micrométrique, comme c'est le cas pour les échantillons à grains fins présents dans les météorites. Dans ce cadre, il sera utile d'élargir son utilisation à d'autres phases pour lesquelles l'arrangement cationique est sensible à l'histoire thermique, comme les spinelles par exemple. Toutefois, ces mesures locales se révèlent encore assez dispersées, ce qui peut rendre leurs interprétations délicates. Les efforts à venir devront s'attacher à comprendre et à réduire l'origine de ces dispersions.



# Conclusion générale

Le disque protoplanétaire est le siège de multiples réactions conduisant à la transformation de la matière primitive. Des événements thermiques de différents types sont à l'origine de ces modifications. Certains de ces événements, notamment ceux de faible amplitude, sont peu contraints car les résolutions spatiales impliquées sont difficilement accessibles avec des techniques d'analyse classique. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié les transformations et évolutions de la matière primitive induites par les phénomènes de diffusion dans les chondrites, ceci afin d'en déduire leurs couples temps-température. Pour accéder à ces événements thermiques de faible amplitude et donc impliquant des distances de diffusion de courte portée (échelle micrométrique à submicrométrique), nous avons réalisé cette étude par microscopie électronique en transmission.

## **Transformations de faibles amplitudes dans les matrices fines : Allende et Acfer 094**

Le but de cette étude était de contraindre l'histoire thermique des matrices fines des chondrites faiblement métamorphisées/altérées afin de comprendre les premières étapes de transformation de cette matrice.

Notre travail a porté sur la matrice de deux chondrites possédant deux histoires thermiques différentes : Allende et Acfer 094. Allende a subi un épisode de métamorphisme dont l'intensité et la durée ont permis l'équilibrage de la matrice et réduit le champ de composition des olivines de la matrice dans la gamme  $Fa_{40-50}$ . Les profils de composition au travers des forstérites isolées ont par ailleurs tous la même forme et la même extension, confirmant ce processus d'équilibrage sur le corps parent dû à de l'interdiffusion Fe-Mg à l'état solide. L'analyse des profils de composition a permis de contraindre la température de l'épisode métamorphique dans l'intervalle de 400°C-465°C. Acfer 094, quant à elle, est très primitive et sa matrice n'a subi que peu de processus secondaires. L'étude comparative des champs de composition entre Acfer 094 et d'autres objets plus primitifs tels que les GEMS a permis de contraindre les premières étapes de modification de la matrice fine des chondrites. L'étude des profils de composition à l'interface entre des grains de forstérite isolés et la matrice a montré que ces derniers n'étaient pas en équilibre avec la matrice et qu'il n'y a donc pas eu de métamorphisme thermique sur le corps parent. Les zonations chimiques observées dans certaines olivines sont le fruit de processus pré-accrétionnels.

La suite de ce travail sera de reconstruire et de quantifier l'évolution du métamorphisme thermique dans les chondrites faiblement métamorphisées, en partant d'Acfer 094 (pas de métamorphisme) pour rejoindre Allende (type CV3.2-3.6). Il serait intéressant d'étudier

principalement des objets du même groupe d'Allende, à savoir les CV de type entre 3 et 3.6. Ceci permettrait une calibration temps/température des premières étapes du métamorphisme thermique se produisant dans les chondrites de type 3 qui, du fait de leur faible intensité, sont encore aujourd'hui peu contraints.

### **Vitesse de refroidissement dans les chondres de type I : Paris**

Il s'agissait ici de déterminer les vitesses de refroidissement dans les chondres de type I en utilisant les microstructures d'exsolution des pyroxènes y résidant.

Nous avons observé que les pyroxènes calciques montraient une grande variabilité de microstructures en fonction de leur composition initiale. On observe (1) des grains sans exsolution pour des compositions très riches ou très pauvres en calcium, (2) des grains avec des microstructures d'exsolution bien développées pour des compositions dans le champ d'immiscibilité du pyroxène et (3) des microstructures "tweed" pour des compositions intermédiaires entre compositions exsolvées et compositions non exsolvées. Ces observations témoignent d'un processus de cristallisation non équilibré, caractéristique d'un refroidissement rapide comme dans le cas des chondres. Nous avons mesuré des longueurs d'onde d'exsolution très majoritairement dans la gamme 25-35 nm correspondant à des vitesses de refroidissement dans l'intervalle de 6-30°C/h pour des température comprises entre 1350 et 1200°C. Ces vitesses sont dans le même ordre de grandeur que les chondres de type II (1-1000°C/h) et sont compatibles avec un modèle d'ondes de choc.

Dans le cadre du projet "THEODULE", la suite de ce travail consistera à mesurer les vitesses de refroidissement dans des chondres de type I de Renazzo et d'Ysheyev. Les vitesses de refroidissement dans les chondres de type I de la météorite de Renazzo ont déjà été mesurées par Chaumard *et al.* (2014) grâce à l'étude des profils de diffusion des éléments volatils Cu-Ga dans les grains métalliques en bordure des chondres. Ces vitesses sont comprises entre 0.1-520°C/h. La détermination des vitesses de refroidissement par l'étude des exolutions dans les pyroxènes calciques sera faite dans les mêmes chondres afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.

### **Ordre-désordre dans les orthopyroxènes**

L'étude portait sur la détermination du fractionnement cationique Fe-Mg associé à la mise en ordre dans les orthopyroxènes à une échelle sub-micrométrique.

Une méthode d'analyse quantitative des intensités diffractées en précession électronique a été développée en collaboration avec Lukas Palatinus (Institut de Physique de l'Académie des Sciences de République Tchèque) en prenant en compte le caractère dynamique de la diffraction des électrons. Il a été montré qu'un affinement structural était possible à l'échelle sub-micrométrique et ce grâce à l'apport de la précession électronique qui réduit la sensibilité des paramètres expérimentaux non maîtrisés (dont l'orientation exacte du faisceau incident par rapport à l'axe de zone).

Cette méthode donne accès à des analyses locales du fractionnement cationique. Après l'optimisation de la méthode pour réduire la dispersion des résultats, nous pourrions accéder à la mise en ordre dans des matériaux à grains fins comme ceux constituant la matrice des chondrites et dont l'histoire thermique est peu contrainte.

# Bibliographie

- Abreu N. M. & Brearley A. J. (2010). Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine cr3 carbonaceous chondrites, met 00426 and que 99177. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1146–1171.
- Akai J. (1994). Void structures in olivine grains in thermally metamorphosed antarctic carbonaceous chondrite B-7904. In *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, Volume 7, pp. 94–100.
- Allègre C. J., Manhès G., & Göpel C. (1995). The age of Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1445–1456.
- Amelin Y., Krot. A. N., Hutcheon. I. D., & Ulyanov A. A. (2002). Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* **297**, 1678–1683.
- Baker J., Bizzarro M., Wittig N., Connelly J., & Haack H. (2005). Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* **436**, 1127–1131.
- Barber D. J., Wenk H.-R., Hirth G., & Kohlstedt D. L. (2010). *Dislocations in Solids*, Volume 16, Chapter Dislocations in Minerals, pp. 171–232. Elsevier B.V.
- Bischoff A. & Geiger T. (1994). The unique carbonaceous chondrite acfer 094 : The first cm3 chondrite (?). In *25th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Bland P. A., Prior D. J., & Hough R. M. (2003). A rock fabric in chondrite matrix. In *66th Meeting of the Meteoritical Society*, Volume 38, pp. A100.
- Bonal L., Bourot-Denise M., Quirico E., Montagnac G., & Lewin E. (2007). Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1605–1623.
- Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M., & Montagnac G. (2006). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1849–1863.
- Bourot-Denise M., Zanda B., Marrocchi Y., Greenwood R. C., Pont S., Hewins R., Franchi I., & Cornen G. (2010). Paris : the slightly altered, slightly metamorphosed CM that bridges the gap between CMs and COs. In *41st Lunar and Planetary Science Conference*, Number 1683.
- Bradley J. P. (1994). Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust from Comets. *Science* **265**, 925–929.

- Brady J. B. & McCallister R. (1983). Diffusion data for clinopyroxenes from homogenization and self-diffusion experiments. *American Mineralogist* **68**, 95–105.
- Brearley A. J. (1993). Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307 : Origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1521–1550.
- Brearley A. J. (1997). Contrasting microstructures of fayalitic olivine in matrix and chondrules in the Allende CV3 chondrite. In *28th Lunar and Planetary Science Conference*, Number 1157.
- Brearley A. J. (1999). Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the Allende meteorite. *Science* **285**, 1380–1382.
- Brearley A. J. & Prinz M. (1996). Dark inclusions in the Allende meteorite : New insights from transmission electron microscopy. In *27th Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 161–162.
- Brownlee D., Tsou P., Aléon J., Alexander C. M. O., Araki T., Bajt S., Baratta G. A., Bastien R., Bland P., Bleuet P., Borg J., Bradley J. P., Brearley A., Brenker F., Brennan S., Bridges J. C., Browning N. D., Brucato J. R., Bullock E., Burchell M. J., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Chevront A., Chi M., Cintala M. J., Clark B. C., Clemett S. J., Cody G., Colangeli L., Cooper G., Cordier P., Daghlian C., Dai Z., D'Hendecourt L., Djouadi Z., Dominguez G., Duxbury T., Dworkin J. P., Ebel D. S., Economou T. E., Fakra S., Fairey S. A. J., Fallon S., Ferrini G., Ferroir T., Fleckenstein H., Floss C., Flynn G., Franchi I. A., Fries M., Gainsforth Z., Gallien J.-P., Genge M., Gilles M. K., Gillet P., Gilmour J., Glavin D. P., Gounelle M., Grady M. M., Graham G. A., Grant P. G., Green S. F., Grossemy F., Grossman L., Grossman J. N., Guan Y., Hagiya K., Harvey R., Heck P., Herzog G. F., Hoppe P., Hörz F., Huth J., Hutcheon I. D., Ignatyev K., Ishii H., Ito M., Jacob D., Jacobsen C., Jacobsen S., Jones S., Joswiak D., Jurewicz A., Kearsley A. T., Keller L. P., Khodja H., Kilcoyne A. D., Kissel J., Krot A., Langenhorst F., Lanzirotti A., Le L., Leshin L. A., Leitner J., Lemelle L., Leroux H., Liu M.-C., Luening K., Lyon I., MacPherson G., Marcus M. A., Marhas K., Marty B., Matrajt G., McKeegan K., Meibom A., Mennella V., Messenger K., Messenger S., Mikouchi T., Mostefaoui S., Nakamura T., Nakano T., Newville M., Nittler L. R., Ohnishi I., Ohsumi K., Okudaira K., Papanastassiou D. A., Palma R., Palumbo M. E., Pepin R. O., Perkins D., Perronnet M., Pianetta P., Rao W., Rietmeijer F. J. M., Robert F., Rost D., Rotundi A., Ryan R., Sandford S. A., Schwandt C. S., See T. H., Schlutter D., Sheffield-Parker J., Simionovici A., Simon S., Sitnitsky I., Snead C. J., Spencer M. K., Stadermann F. J., Steele A., Stephan T., Stroud R., Susini J., Sutton S. R., Suzuki Y., Taheri M., Taylor S., Teslich N., Tomeoka K., Tomioka N., Toppani A., Trigo-Rodríguez J. M., Troadec D., Tsuchiyama A., Tuzzolino A. J., Tylliszczak T., Uesugi K., Velbel M., Vellenga J., Vicenzi E., Vincze L., Warren J., Weber I., Weisberg M., Westphal A. J., Wirick S., Wooden D., Wopenka B., Wozniakiewicz P., Wright I., Yabuta H., Yano H., Young E. D., Zare R. N., Zega T., Ziegler K., Zimmerman L., Zinner E., & Zolensky M. (2006). Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science* **314**, 1711–1716.

- Brunner C. E., Ebel D. S., & Weisberg M. K. (2008). Abundances and sizes of clast types in the allende cv3 meteorite : new results from mapping analysis. In *71st Annual Meteoritical Society Meeting*, Number 5303.
- Buening D. K. & Buseck P. R. (1973). Fe-Mg lattice diffusion in Olivine. *Journal of Geophysical Research* **78**, 6852–6862.
- Buseck P. R., Nord G. L., Jr., & Veblen D. R. (1980). *Pyroxenes*, Volume 7 of *Reviews in Mineralogy*, Chapter Subsolidus Phenomena in Pyroxenes, pp. 117–211. Mineralogical Society Of America.
- Busemann H., Alexander C. M. O., & Nittler L. R. (2007). Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science* **42**, 1387–1416.
- Carkner L., Kozak J. A., & Feigelson E. D. (1998). An X-ray survey of very Young Stellar Objects. *The Astronomical Journal* **116**, 1933–1939.
- Carlson W. D. (1988). Subsolidus phase equilibria on the forsterite-saturated join mg<sub>2</sub>si<sub>2</sub>o<sub>6</sub>-camgsi<sub>2</sub>o<sub>6</sub> at atmospheric pressure. *American Mineralogist* **73**, 232–241.
- Chakraborty S. (1997). Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980°–1300°C. *Journal of Geophysical Research* **102**, 317–331.
- Chakraborty S. (2010). *Diffusion in Minerals and Melts*, Volume 72 of *Reviews in Mineralogy*, Chapter Diffusion Coefficients in Olivine, Wadsleyite and Ringwoodite, pp. 603–639. Mineralogical Society Of America.
- Chakraborty S., Farver J. R., Yund R. A., & Rubie D. C. (1994). Mg Tracer Diffusion in Synthetic Forsterite and as a Function of P, T and fO<sub>2</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals* **21**, 489–500.
- Champness P. E., Cliff G., & Lorimer G. W. (1982). Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals. *Ultramicroscopy* **8**, 121–131.
- Chaumard N., Devouard B., Delbo M., Provost A., & Zanda B. (2012). Radiative heating of carbonaceous near-Earth objects as a cause of thermal metamorphism for CK chondrites. *Icarus* **220**, 65–73.
- Chaumard N., Humayun M., Zanda B., & Hewins R. H. (2014). Cooling rate of a type I chondrule from the Renazzo CR2 chondrite inferred from Cu and Ga diffusion profiles in metal grains. In *45th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Clayton R. N., Grossman L., & Mayeda T. K. (1973). A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science* **182**, 485–488.
- Cliff G. & Lorimer G. W. (1975). The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy* **103**, 203–207.
- Cody G., Alexander C., Yabuta H., Kilcoyne A., Araki T., Ade H., Dera P., Fogel M., Militzer B., & Mysen B. (2008). Organic thermometry for chondritic parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 446–455.
- Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Åke Nordlund, Wielandt D., & Ivanova M. A.

- (2012). The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* **338**, 651–655.
- Connolly, Jr. H. C. & Hewins R. H. (1995). Chondrules as products of dust collisions with totally molten droplets within a dust-rich nebular environment : An experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3231–3246.
- Connolly, Jr. H. C., Huss G. R., & Wasserburg G. J. (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 4567–4588.
- Connolly, Jr. H. C. & Love S. G. (1998). The Formation of Chondrules : Petrologic Tests of the Shock Wave Model. *Science* **280**, 62.
- Crank J. (1975). *The mathematics of Diffusion*. Oxford University Press.
- Crovisier J., Leech K., Bockelée-Morvan D., Brooke T. Y., Hanner M. S., Altieri B., Keller H. U., & Lellouch E. (1997). 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**, 1904–1907.
- Dauphas N. & Chaussidon M. (2011). A Perspective from Extinct Radionuclides on a Young Stellar Object : The Sun and Its Accretion Disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **39**, 351–386.
- Davis A. M. & Richter F. M. (2003). *Meteorites, Comets, and Planets*, Volume 1 of *Treatise on Geochemistry*, Chapter Condensation and Evaporation of Solar System Materials, pp. 407–430. Elsevier Science.
- Davoisne C., Djouadi Z., Leroux H., d’Hendecourt L., Jones A., & Deboffle D. (2006). The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astronomy and Astrophysics* **448**, L1–L4.
- Desch S. J., Ciesla F. J., Hood L. L., & Nakamoto T. (2005). Heating of chondritic materials in solar nebula shocks. In Krot A. N., Scott E. R. D., & Reipurth B. (Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, Volume 341 of *ASP Conference Series*, pp. 286–316849–872.
- Desch S. J. & Connolly, Jr. H. C. (2002). A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks : Application to the cooling rates of chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* **37**, 183–207.
- Desch S. J. & Cuzzi J. N. (2010). The Generation of Lightning in the Solar Nebula. *Icarus* **143**, 85–105.
- Desch S. J., Morris M. A., Connolly, Jr. H. C., & Boss A. P. (2010). A Critical Examination Of The X-wind Model For Chondrule And Calcium-rich, Aluminum-rich Inclusion Formation And Radionuclide Production. *The Astrophysical Journal* **725**, 692–711.
- Desch S. J., Morris M. A., Connolly, Jr. H. C., & Boss A. P. (2012). The importance of experiments : Constraints on chondrule formation models. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 1139–1156.

- Dimanov A. & Wiedenbeck M. (2006). (Fe,Mn)-Mg interdiffusion in natural diopside : effect of pO<sub>2</sub>. *European Journal of Mineralogy* **18**, 705–718.
- Dobrica E., Engrand C., Leroux H., Rouzaud J.-N., & Duprat J. (2012). Transmission Electron Microscopy of CONCORDIA UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites (UCAMMs) :Mineralogical properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **76**, 68–82.
- Dohmen R., Becker H.-W., & Chakraborty S. (2007). Fe-Mg diffusion in olivine I : experimental determination between 700 and 1200°C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity. *Physics and Chemistry of minerals* **34**, 389–407.
- Dohmen R. & Chakraborty S. (2003). Mechanism and kinetics of element and isotopic exchange mediated by a fluid phase. *American Mineralogist* **88**, 1251–1270.
- Dohmen R. & Chakraborty S. (2007). Fe–Mg diffusion in olivine II : point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine. *Physics and Chemistry of minerals* **34**, 409–430.
- Duprat J., Dobrica E., Engrand C., Aléon J., Marrocchi Y., Mostefaoui S., Meibom A., Leroux H., Rouzaud J.-N., Gounelle M., & Robert F. (2010). Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow. *Sci* **328**, 742–745.
- Duprat J., Engrand C., Maurette M., Kurat G., Gounelle M., & Hammer C. (2007). Micrometeorites from Central Antarctic snow : The CONCORDIA collection. *Advances in Space Research* **39**, 605–611.
- Ebel D. S., Leftwich K., Brunner C. E., & Weisberg M. K. (2009). Abundance and size distribution of inclusions in CV-CK3 chondrites by X-ray image analysis. In *40th Lunar and Planetary Science Conference*, Number 2065.
- Fedkin A. V., Grossman L., Ciesla F. J., & Simon S. B. (2012). Mineralogical and isotopic constraints on chondrule formation from shock wave thermal histories. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **87**, 81–116.
- Fiegelson E. D. & Montmerle T. (1999). High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **37**, 363–408.
- Ganguly J. & Tazzoli V. (1994). Fe<sup>2+</sup>-mg interdiffusion in orthopyroxene : Retrieval from the data on intracrystalline exchange reaction. *American Mineralogist* **79**, 930–937.
- Ganguly J. & Tirone M. (2009). *Closure temperature, cooling age and high temperature thermochronology*, Chapter Closure Temperature, Cooling Age and High Temperature Thermochronology, pp. 89–99. Indian National Science Academy - Springer.
- Genge M. J., Engrand C., Gounelle M., & Taylor S. (2008). The classification of micrometeorites. *Meteoritics and Planetary Science* **43**, 497–515.
- Gooding J. L. & Keil K. (1981). Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics* **16**, 17–43.
- Greshake A. (1997). The primitive matrix components of the unique carbonaceous chon-

- drite acfer 094 : A tem study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 437–452.
- Grossman L. (1972). Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 597–619.
- Grossman L. (1980). Refractory inclusions in the Allende meteorite. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **8**, 559–608.
- Grossman L., Beckett J. R., Fedkin A. V., Simon S. B., & Ciesla F. J. (2008). Redox conditions in the solar nebula : Observational, experimental, and theoretical constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **68**, 93–140.
- Grossman L., Fedkin A. V., & Simon S. B. (2012). Formation of the first oxidized iron in the solar system. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 1–10.
- Guimon R. K., Symes S. J. K., Sears D. W. G., & Benoit P. H. (1995). Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII : The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics* **30**, 704–714.
- Henke S., Gail H., Trierloff M., Schwarz W. H., & Kleine T. (2011). Thermal evolution and sintering of chondritic planetesimals. *Astronomy and Astrophysics* **537**, A45.
- Hermeling J. & Schmalzried H. (1984). Tracerdiffusion of the Fe-cations in Olivine (Fe<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (III). *Physics and Chemistry of Minerals* **11**, 161–166.
- Hewins R. H. (1997). Chondrules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **25**, 61–83.
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Göpel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournède C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y., & Marty B. (2014). The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **124**, 190–222.
- Hewins R. H., Connolly, Jr. H. C., Lofgren G. E., & Libourel G. (2005). Experimental constraints on chondrule formation. In Krot A. N., Scott E. R. D., & Reipurth B. (Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, Volume 341 of *ASP Conference Series*, pp. 286–316.
- Hewins R. H. & Zanda B. (2012). Chondrules : Precursors and interactions with the nebular gas. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 1120–1138.
- Hoffman E., Seifu D., & Oliver F. W. (2000). Axtell and Allende : A Mossbauer spectroscopic study. *Meteoritics and Planetary Science* **35**, 431–434.
- Housley R. M. & Cirlin E. H. (1983). *Chondrules and their origins*, Chapter On the alteration of Allende chondrules and the formation of matrix, pp. 145–161. The Lunar and Planetary Institute.
- Howard K., Benedix G., Bland P., & Cressey G. (2010). Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5084–5097.
- Hua X., Adam J., Palme H., & El Goresy A. (1988). Fayalite-rich rims, veins, and halos around and in forsteritic olivines in CAIs and chondrules in carbonaceous chondrites :

- Types, compositional profiles and constraints of their formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1389–1408.
- Humayun M. (2012). Chondrule cooling rates inferred from diffusive profiles in metal lumps from the Acfer 097 CR2 chondrite. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 1191–1208.
- Huss G. R. & Lewis R. S. (1994). Noble gases in presolar diamonds II : Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics* **29**, 811–829.
- Imai H. & Yurimoto H. (2003). Oxygen isotopic distribution in an amoeboid olivine aggregate from the Allende CV chondrite : Primary and secondary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 765–772.
- Inoue M., Kimura M., & Nakamura N. (2004). REE abundances in the matrix of the Allende (CV) meteorite : Implications for the matrix origin. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 599–608.
- Jacob D., Palatinus L., Cuvillier P., Leroux H., Domeneghetti C., & Camara F. (2013). Ordering state in orthopyroxene as determined by precession electron diffraction. *American Mineralogist* **98**, 1526–1534.
- Jarosewich E. (1990). Chemical analyses of meteorites - A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323–337.
- Jäger C., Molster F., Dorschner J., Henning T., Mutschke H., & L.B.F.M.Waters (1998). Steps toward interstellar silicate mineralogy - IV. The crystalline revolution. *Astronomy and Astrophysics* **339**, 904–916.
- Johnson B. C., Minton D. A., & Melosh H. J. (2014). The Impact Origin of Chondrules. In *45th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Jones R. H. (1990). Petrology and mineralogy of Type II, FeO-rich chondrules in Semarkona (LL3.0) : Origin by closed-system fractional crystallization, with evidence for supercooling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1785–1802.
- Jones R. H., Grossman J. N., & Rubin A. E. (2005). Chemical, Mineralogical and Isotopic Properties of Chondrules : Clues to Their Origin. In Krot A. N., Scott E. R. D., & Reipurth B. (Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, Volume 341 of *ASP Conference Series*, pp. 251–285.
- Jones R. H. & Lofgren G. E. (1993). A comparison of FeO-rich, porphyritic olivine chondrules in unequilibrated chondrites and experimental analogues. *Meteoritics* **28**, 213–221.
- Jurewicz A. J. G. & Watson E. B. (1988). Cations in olivine, Part 2 : Diffusion in olivine xenocrysts, with applications to petrology and mineral physics. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **99**, 186–201.
- Keller L. P. & Messenger S. (2011). On the origins of GEMS grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 5336–5365.
- Keller L. P. & Messenger S. (2012). Formation and processing of amorphous silicates in

- primitive carbonaceous chondrites and cometary dust. In *43rd Lunar and Planetary Science Conference*, Number 1880.
- Keller L. P., Nakamura-Messenger K., Messenger S., & Walker R. M. (2009). Amorphous Silicates In Primitive Meteoritic Materials : Acfer 094 And IDPs. In *72nd Annual Meteoritical Society Meeting*.
- Kemper F., Molster F., Jäger C., & Waters L. B. F. M. (2002). The mineral composition and spatial distribution of the dust ejecta of NGC 6302. *Astronomy and Astrophysics* **394**, 679–690.
- Kemper F., Vriend W. J., & Tielens A. G. G. M. (2004). The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal* **609**, 826–837.
- Kleine T., Touboul M., Van Orman J. A., Bourdon B., Maden C., Mezger K., & Halliday A. N. (2008). Hf–w thermochronometry : Closure temperature and constraints on the accretion and cooling history of the h chondrite parent body. *Earth and Planetary Science Letters* **270**, 106–118.
- Kojima T. & Tomeoka K. (1996). Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body : Microtextures of a dark inclusion from Allende. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2651–2666.
- Kong P., Ebihara M., & Palme H. (1999). Distribution of siderophile elements in CR chondrites : Evidence for evaporation and recondensation during chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2637–2652.
- Krot A. N., Amelin Y., Cassen P., & Meibom A. (2005). Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System. *Nature* **436**, 989–992.
- Krot A. N., Nagashima K., Yoshitake M., & Yurimoto H. (2010). Oxygen isotopic compositions of chondrules from the metal-rich chondrites Isheyevo (CH/CBb), MAC 02675 (CBb) and QUE 94627 (CBb). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2190–2211.
- Krot A. N., Petaev M. I., & Bland P. A. (2004). Multiple formation mechanisms of ferrous olivine in CV carbonaceous chondrites during fluid-assisted metamorphism. *Antarctic Meteorite Research* **17**, 153–171.
- Krot A. N., Petaev M. I., Scott E. R. D., Choi B.-G., Zolensky M. E., & Keil K. (1998). Progressive alteration in CV3 chondrites : More evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics and Planetary Science* **33**, 1065–1085.
- Krot A. N., Scott E. R. D., & Zolensky M. E. (1995). Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites : Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics* **30**, 748–775.
- Krot A. N., Scott E. R. D., & Zolensky M. E. (1997). Origin of fayalitic olivine rims and lath-shaped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteoritics and Planetary Science* **32**, 31–49.
- Leroux H. (2012). Fine-grained material of 81P/Wild 2 in interaction with the Stardust aerogel. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 613–622.

- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., & Hewins R. (2014). Sub-micrometer composition fields of Acfer 094 and Paris matrices. In *45th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Levy E. H. & Lunine J. I. (Eds.) (1993). *Protostars and Planets III*. University of Arizona Press.
- Libourel G. & Chaussidon M. (2011). Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* **301**, 9–21.
- Libourel G. & Krot A. N. (2007). Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters* **254**, 1–8.
- Lindsley D. H. (1983). Pyroxene thermometry. *American Mineralogist* **68**, 477–493.
- Lodders K. (2010). Solar system abundances of the elements. In Goswami A. & Reddy B. E. (Eds.), *Principles and Perspectives in Cosmochemistry*, Astrophysics and Space Science Proceedings, pp. 379–417.
- Lofgren G. E. (1996). *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, Chapter A dynamic crystallization model for chondrule melts, pp. 187–196. Cambridge University Press.
- MacPherson G. J., Hashimoto A., & Grossman L. (1985). Accretionary rims on inclusions in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2267–2279.
- MacPherson G. J., Wark D. A., & Armstrong J. T. (1988). *Meteorites and the early solar system*, Chapter Primitive material surviving in chondrites - Refractory inclusions, pp. 746–807. University of Arizona Press.
- Mannings V., Boss A. P., & Russell S. (Eds.) (2000). *Protostars and Planets IV*. University of Arizona Press.
- Maurette M., Olinger C., Christophe Michel-Levy M., Kurat G., Pourchet M., Brandstätter F., & Bourot-Denise M. (1991). A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of antarctic blue ice. *Nature* **351**, 44–47.
- McCallister R. (1978). The coarsening kinetic associated with exsolution in an iron-free clinopyroxene. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **65**, 327–331.
- McKeegan K. D., Aléon J., Bradley J., Brownlee D., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Fallon S., Floss C., Gilmour J., Gounelle M., Graham G., Guan Y., Heck P. R., Hoppe P., Hutcheon I. D., Huth J., Ishii H., Ito M., Jacobsen S. B., Kearsley A., Leshin L. A., Liu M.-C., Lyon I., Marhas K., Marty B., Matrajt G., Meibom A., Messenger S., Mostefaoui S., Mukhopadhyay S., Nakamura-Messenger K., Nittler L., Palma R., Pepin R. O., Papanastassiou D. A., Robert F., Schlutter D., Snead C. J., Stadermann F. J., Stroud R., Tsou P., Westphal A., Young E. D., Ziegler K., Zimmermann L., & Zinner E. (2006). Isotopic Compositions of Cometary Matter Returned by Stardust. *Science* **314**, 1724–1728.
- McSween, Jr. H. Y. (1977a). Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1843–1860.

- McSween, Jr. H. Y. (1977b). Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1777–1790.
- McSween, Jr. H. Y. (1987). Aqueous alteration in carbonaceous chondrites : Mass balance constraints on matrix mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2469–2477.
- McSween, Jr. H. Y., Fronabarger A. K., & Driese S. G. (1983). *Chondrules and their origins*, Chapter Ferromagnesian chondrules in carbonaceous chondrites, pp. 195–210. The Lunar and Planetary Institute.
- McSween, Jr. H. Y. & Richardson S. (1977). The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1141–1161.
- Misener D. J. (1974). *Geochemical transport and kinetics*, Volume 634, Chapter Cation diffusion in olivine to 1400°C and 35 KB, pp. 117–129. Carnegie Institute Wash. Publ.
- Miyamoto M., Fujii N., & Takeda H. (1981). Ordinary chondrite parent body - an internal heating model. In *12th Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 1145–1152.
- Miyamoto M., Mikouchi T., & Jones R. H. (2009). Cooling rates of porphyritic olivine chondrules in the Semarkona (LL3.00) ordinary chondrite : A model for diffusional equilibration of olivine during fractional crystallization. *Meteoritics and Planetary Science* **44**, 521–530.
- Müller T., Dohmen R., Becker H. W., ter Heege J. H., & Chakraborty S. (2013). Fe–mg interdiffusion rates in clinopyroxene : experimental data and implications for Fe–mg exchange geothermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **166**, 1563–1576.
- Müller W. F., Weinbruch S., Walter R., & Müller-Beneke G. (1995). Transmission electron microscopy of chondrule minerals in the Allende meteorite : constraints on the thermal and deformational history of granular olivine-pyroxene chondrules. *Planetary and Space Science* **43**, 469–483.
- Montmerle T., Augereau J.-C., Chaussidon M., Gounelle M., Marty B., & Morbidelli A. (2006). Solar system formation and early evolution : the first 100 million years. *Earth, Moon, and Planets* **98**, 39–95.
- Morimoto N. & Tokonami M. (1969). Domain structure of pigeonite and clinoenstatite. *American Mineralogist* **54**, 1101–1117.
- Morris M. A. & Desch S. J. (2010). Thermal histories of chondrules in solar nebula shocks. *The Astrophysical Journal* **722**, 1474–1494.
- Murakami T. & Ikeda Y. (1994). Petrology and mineralogy of the Yamato-86751 CV3 chondrite. *Meteoritics* **29**, 397–409.
- Nakamura A. & Schmalzried H. (1983). On the Nonstoichiometry and Point Defects of Olivine. *Physics and Chemistry of Minerals* **10**, 27–37.
- Nakamura A. & Schmalzried H. (1984). On the Fe<sup>2+</sup> –Mg<sup>2+</sup>-Interdiffusion in Olivine (II). *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **88**, 140–145.
- Nakamura T., Noguchi T., Tanaka M., Zolensky M. E., Kimura M., Tsuchiyama A.,

- Nakato A., Ogami T., Ishida H., Uesugi M., Yada T., Shirai K., Fujimura A., Okazaki R., Sandford S. A., Ishibashi Y., Abe M., Okada T., Ueno M., Mukai T., Yoshikawa M., & Kawaguchi J. (2011). Itokawa Dust Particles : A Direct Link Between S-Type Asteroids and Ordinary Chondrites. *Science* **26**, 1113–1116.
- Newton J., Bischoff A., Arden J. W., Franchi I. A., Geiger T., Greshake A., & Pillinger C. T. (1995). ACFER 094, a uniquely primitive carbonaceous chondrite from the Sahara. *Meteoritics* **30**, 47–56.
- Nozawa J., Tsukamoto K., Kobatake H., Yamada J., Satoh H., Nagashima K., Miura H., & Kimura Y. (2009). AFM study on surface nanotopography of matrix olivines in Allende carbonaceous chondrite. *Icarus* **204**, 681–686.
- Palatinus L. (2011). *PETS – program for analysis of electron diffraction data*. Institute of Physics of the AS CR, Prague, Czech Republic.
- Palatinus L., Jacob D., Cuvillier P., Klementova M., Sinkler W., & Marks L. D. (2013). Structure refinement from precession electron diffraction data. *Acta Crystallographica Section A* **69**, 171–188.
- Palme H. & Fegley B. J. (1990). High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters* **101**, 180–195.
- Peck J. A. & Wood J. A. (1987). The origin of ferrous zoning in Allende chondrule olivines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1503–1510.
- Pilipp W., Hartquist T., Morfill G., & Levy E. (1998). Chondrule formation by lightning in the Protosolar Nebula? *Astronomy and Astrophysics* **331**, 121–146.
- Putnis A. (1992). *Introduction to Mineral Science*. Cambridge University Press.
- Radomsky P. M. & Hewins R. H. (1990). Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 34–75–3490.
- Reipurth B., Jewitt D., & Keil K. (Eds.) (2007). *Protostars and Planets V*. University of Arizona Press.
- Rietmeijer F. J. M. (2002). The Earliest Chemical Dust Evolution in the Solar Nebula. *Chemie der Erde - Geochemistry* **62**, 1–45.
- Rietmeijer F. J. M. & Mackinnon I. D. R. (1985). Poorly graphitized carbon as a new cosmo-thermometer for primitive extraterrestrial materials. *Nature* **315**, 733–736.
- Righter K. & Neff K. E. (2007). Temperature and oxygen fugacity constraints on CK and R chondrites and implications for water and oxidation in the early solar system. *Polar Science* **1**, 25–44.
- Roy-Poulsen H., Larsen L., Roy-Poulsen N. O., Vistisen L., & Knudsen J. M. (1981). Meteorites and the origin of water and reduced carbon on the earth. *Physica Scripta* **23**, 1113–1117.
- Rubin A. E., Trigo-Rodriguez J. M., Huber H., & Wasson J. T. (2007). Progressive aqueous alteration of cm carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2361–2382.

- Ruzicka A., Floss C., & Hutson M. (2008). Relict olivine grains, chondrule recycling, and implications for the chemical, thermal, and mechanical processing of nebular materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5530–5557.
- Ruzicka A., Hiyagon H., Hutson M., & Floss C. (2007). Relict olivine, chondrule recycling, and the evolution of nebular oxygen reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters* **257**, 274–289.
- Sandford S. A. (1987). The collection and analysis of extraterrestrial dust particles. *Fundamentals of Cosmic Physics* **12**, 1–73.
- Scott E. R. D., Barber D. J., Alexander C. M. O., Hutchison R., & Peck J. A. (1988). *Meteorite and the Early Solar System*, Chapter Primitive material surviving in chondrites - matrix, pp. 718–745. University of Arizona Press, Tucson Arizona.
- Scott E. R. D., Keil K., & Stöffler D. (1992). Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 4281–4293.
- Scott E. R. D. & Krot A. N. (2005). Thermal Processing Of Silicate Dust In The Solar Nebula : Clues From Primitive Chondrite Matrices. *The Astrophysical Journal* **623**, 571–578.
- Scott E. R. D. & Taylor G. J. (1983). Chondrules and other components in c, o, and e chondrites similarities in their properties and origins. *Journal of Geophysical Research* **88**, B275–B286.
- Shu F. H., Shang H., Gounelle M., Glassgold A. E., & Lee T. (2001). The Origin Of Chondrules And Refractory Inclusions In Chondritic Meteorites. *The Astrophysical Journal* **548**, 1029–1050.
- Shu F. H., Shang H., & Lee T. (1996). Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Science* **271**, 1545–1552.
- Sinkler W. & Marks L. D. (2010). Characteristics of precession electron diffraction intensities from dynamical simulations. *Zeitschrift fur Kristallographie* **225**, 47–55.
- Spandler C. & O'Neill H. S. (2010). Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1,300°C with some geochemical implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **159**, 791–818.
- Tarantino S. C., Domeneghetti M. C., Carpenter M. A., Shaw C. J., & Tazzali V. (2002). Mixing Properties of the enstatite-ferrosilite solid solution : I. A macroscopic perspective. *European Journal of Mineralogy* **14**, 525–536.
- Tribaudino M. & Talarico F. (1992). Orthopyroxene from granulite rocks of the Wilson Terrane (Victoria Land, Antarctica) : crystal chemistry and cooling history. *European Journal of Mineralogy* **4**, 453–463.
- Trieloff M., Jessberger E. K., Herrwerth I., Hopp J., Fiéni C., Ghélis M., Bourot-Denise M., & Pellas P. (2003). Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature* **422**, 502–506.
- Trieloff M. & Palme H. (2006). *Planet Formation - Theory, Observations, And Experi-*

- ments, Chapter The origin of solids in the early Solar System, pp. 64–89. Cambridge University Press.
- Tsuchiyama A. (2014). Asteroid Itokawa - A Source of Ordinary Chondrites and A Laboratory for Surface Processes. *Elements* **10**, 45–50.
- Urey H. C. & Craig H. (1953). The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 36–82.
- Van Cappellen E. (1990). The parameterless correction method in X-ray microanalysis. *Microscopy Microanalysis Microstructures* **1**, 1–22.
- Van Cappellen E. & Doukhan J.-C. (1994). Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy* **53**, 343–349.
- Varela M. E., Zinner E., Kurat G., Chu H., & Hoppe P. (2012). New insights into the formation of fayalitic olivine from Allende dark inclusions. *Meteoritics and Planetary Science* **47**, 835–852.
- Velbel M. A. & Palmer E. E. (2011). Fine-grained serpentine in CM2 carbonaceous chondrites and its implications for the extent of aqueous alteration on the parent body : a review. *Clays and Clay Minerals* **59**, 416–432.
- Villeneuve J., Chaussidon M., & Libourel G. (2009). Homogeneous distribution of al-26 in the solar system from the mg isotopic composition of chondrules. *Science* **325**, 985–988.
- Villeneuve J., Chaussidon M., & Libourel G. (2011). Magnesium isotopes constraints in the origin of Mg-rich olivines from the Allende chondrite : nebular versus planetary ? *Earth and Planetary Science Letters* **301**, 107–116.
- Waelkens C., Malfait K., & Waters L. (1998). ISO observations of isolated herbig AE/BE stars. *Astrophysics and Space Science* **255**, 25–33.
- Wasserburg G. J. (1987). Isotopic abundances : inferences on solar system and planetary evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 129–173.
- Waters L., Molster F., de Jong T., Beintema D., Waelkens C., Boogert A., Boxhoorn D., de Graauw T., Drapatz S., Feuchtgruber H., Genzel R., Helmich F., Heras A., Huygen R., Izumiura H., Justtanont K., Kester D., Kunze D., Lahuis F., Lamers H., Leech K., Loup C., Lutz D., Morris P., Price S., Roelfsema P., Salama A., Schaeidt S., Tielens A., N.R.Trams, Valentijn E., Vandenbussche B., van den Ancker M., van Dishoeck E., vanWinckel H., P.R.Wesselius, & Young E. (1996). Mineralogy of oxygen-rich dust shells. *Astronomy and Astrophysics* **315**, L361–L364.
- Watt L. E., Bland P. A., Prior D. J., & Russell S. S. (2005). Fayalitic olivine in Allende matrix : Evidence for a secondary origin. In *36th Lunar and Planetary Science Conference*, Number 1305.
- Watt L. E., Bland P. A., Prior D. J., & Russell S. S. (2006). Fabric analysis of Allende matrix using EBSD. *Meteoritics and Planetary Science* **41**, 989–1001.
- Weinbruch S., Armstrong J., & Palme H. (1994). Constraints on the thermal history of the Allende parent body as derived from olivine-spine thermometry and Fe/Mg inter-

- diffusion in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1019–1030.
- Weinbruch S. & Müller W. F. (1995). Constraints on the cooling rates of chondrules from the microstructure of clinopyroxene and plagioclase. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3221–3230.
- Weinbruch S., Müller W. F., & Hewins R. H. (2001). A transmission electron microscope study of exsolution and coarsening in iron-bearing clinopyroxene from synthetic analogues of chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 1237–1248.
- Weinbruch S., Palme H., Müller W. F., & El Goresy A. (1990). FeO-rich rims and veins in Allende forsterite : Evidence for high temperature condensation at oxidizing conditions. *Meteoritics* **25**, 115–125.
- Weinbruch S., Styrsa V., & Dirsch T. (2006). The size distribution of exsolution lamellae in iron-free clinopyroxene. *American Mineralogist* **91**, 551–559.
- Weinbruch S., Styrsa V., & Müller W. F. (2003). Exsolution and coarsening in iron-free clinopyroxene during isothermal annealing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 5071–5082.
- Weinbruch S., Zinner E., El Goresy A., Steele I., & Palme H. (1993). Oxygen isotopic composition of individual olivine grains from the allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2649–2661.
- Weisberg M. K. & Prinz M. (1998). Fayalitic olivine in CV3 chondrite matrix and dark inclusions : a nebular origin. *Meteoritics and Planetary Science* **33**, 1087–1099.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., & Mayeda T. K. (1997). Cv3 Chondrites : Three Subgroups, Not Two. In *60th Annual Meteoritical Society Meeting*, Number 5156.
- Wick M. J. & Jones R. H. (2012). Formation conditions of plagioclase-bearing type I chondrules in CO chondrites : A study of natural samples and experimental analogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **98**, 140–159.
- Williams D. B. & Carter C. B. (1996). *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science* (Second ed.). Springer.
- Zanda B. (2004). Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 1–17.
- Zanda B., Bourot-Denise M., & Hewins R. (1995). Condensate Sulfide and Its Metamorphic Transformations in Primitive Chondrites. *Meteoritics* **30**, 605.
- Zhang Y. (2010). *Diffusion in Minerals and Melts*, Chapter Diffusion in Minerals and Melts : Theoretical Background, pp. 5–59. Mineralogical Society Of America.
- Zhang Y. & Cherniak D. J. (Eds.) (2010). *Diffusion in minerals and melts*, Volume 72 of *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society Of America.
- Zolensky M., Barrett R., & Browning L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3123–3148.
- Zolensky M. E., Zega T. J., Yano H., Wirick S., Westphal A. J., Weisberg M. K., Weber

I., Warren J. L., Velbel M. A., Tsuchiyama A., Tsou P., Toppani A., Tomioka N., Tomeoka K., Teslich N., Taheri M., Susini J., Stroud R., Stephan T., Stadermann F. J., Snead C. J., Simon S. B., Simionovici A., See T. H., Robert F., Rietmeijer F. J. M., Rao W., Perronnet M. C., Papanastassiou D. A., Okudaira K., Ohsumi K., Ohnishi I., Nakamura-Messenger K., Nakamura T., Mostefaoui S., Mikouchi T., Meibom A., Matrajt G., Marcus M. A., Leroux H., Lemelle L., Le L., Lanzirrotti A., Langenhorst F., Krot A. N., Keller L. P., Kearsley A. T., Joswiak D., Jacob D., Ishii H., Harvey R., Hagiya K., Grossman L., Grossman J. N., Graham G. A., Gounelle M., Gillet P., Genge M. J., Flynn G., Ferroir T., Fallon S., Ebel D. S., Dai Z. R., Cordier P., Clark B., Chi M., Butterworth A. L., Brownlee D. E., Bridges J. C., Brennan S., Brearley A., Bradley J. P., Bleuet P., Bland P. A., & Bastien R. (2006). Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples. *Science* **314**, 1735–1739.

### **Analyse quantitative des phénomènes de diffusion dans des échantillons météoriques : Étude par microscopie électronique en transmission.**

Les météorites sont des objets dont la formation date du début du Système Solaire. Les constituants de certaines d'entre elles, en particulier les chondrites, n'ont été que peu modifiés postérieurement. Leur étude renseigne donc sur les conditions physico-chimiques de formation et d'évolution des matériaux primitifs du Système Solaire. Les études présentées portent sur le développement et l'application de méthodes de microscopie électronique en transmission analytique. À partir d'observations à l'échelle sub-micrométrique, il s'agit de contraindre de façon quantitative les paramètres physico-chimiques associées aux conditions de transformation de la matière, et notamment les couples temps-température liés aux processus diffusifs. Une partie du travail concerne les modifications induites par un métamorphisme thermique modéré afin d'étudier les premières étapes de transformation sur les corps parents. Les profils de concentration aux interfaces entre minéraux majoritaires (olivine et pyroxènes) ont permis de contraindre la température du pic métamorphique de la météorite d'Allende dans la gamme 400-465°C et de mieux comprendre les premières étapes de l'évolution de la matrice d'Acfer 094. Une seconde partie est consacrée aux événements de haute température liés à la formation des chondres de type I. L'étude de pyroxènes calciques de la météorite de Paris a permis de préciser leurs vitesses de refroidissement, estimées entre 6 et 30°C/h. Enfin, nous avons mis en place une méthodologie permettant d'affiner la répartition des ions Fe<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> dans les orthopyroxènes à partir de données de diffraction électronique, en relation avec les cinétiques de refroidissement.

**Mots Clés :** Chondrites, Diffusion, Silicates, Métamorphisme, Vitesses de refroidissement, Microscopie Électronique en Transmission, Microanalyse par émission X, Électrons - Diffraction, Système Solaire - Origines

---

### **Quantitative analysis of diffusion phenomena in meteoritic samples : Transmission electron microscopy study.**

Meteorites are objects formed in our early Solar System. Some of their components, especially in chondrites, have been subjected to little change afterwards. Their study gives thus access to the formation conditions of primitive material of the Solar System. This work concerns the development and the application of analytical transmission electron microscopy methods. The aim is to deduce from sub-micron observations the physical and chemical parameters associated to material transformation, and in particular the time-temperature couples related to diffusion phenomena. A first part of the work focuses on the modifications induced by moderate thermal metamorphism in order to study the first transformation steps on meteorite parent bodies. Concentration profiles at interfaces between major minerals (olivine and pyroxene) allow us to constrain the peak metamorphic temperature of the Allende meteorite between 400 and 465°C and to better understand the first evolution stages of the Acfer 094 matrix. A second part deals with the high temperature events associated to the type I chondrule formation. Within the Paris meteorite, their cooling rate has been estimated between 6 and 30°C/h from the study of calcic pyroxenes. At last, we implemented a method using electron diffraction to refine the Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> cations distribution in orthopyroxene, which is related to the cooling kinetics.

**Keywords :** Chondrites, Diffusion, Silicates, Metamorphism, Cooling rates, Transmission Electron Microscopy, X-ray Microanalysis, Electron - Diffraction, Solar System - Origins