



Ecole doctorale n°104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement-

-THÈSE DE DOCTORAT-

Approche expérimentale de l'évolution du silicate amorphe dans le système solaire primitif

présenté par

Maxime MORGANO

Thèse préparée et soutenue publiquement le 01 juin 2023

Pour obtenir le grade de :
Docteur en Chimie des matériaux

Présentée devant la commission d'examen composée de :

Pr.	Damien Jacob	Président	Université de Lille
DR.HDR	Cécile Engrand	Rapporteuse	CNRS
Dr.HDR	Zahia Djouadi	Rapporteuse	Université Paris-Saclay
Pr.	Mathieu Roskosz	Examineur	Muséum National d'Histoire Naturelle
Pr.	Hugues Leroux	Directeur de thèse	Université de Lille
Dr.	Corentin Le Guillou	Co-encadrant de thèse	CNRS

Unité Matériaux et Transformation (UMET)
-UMR 8207 Université de Lille 59000 Lille -

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement l'Université de Lille, la région Hauts-de-France, l'école doctorale SMRE ainsi que l'Unité Matériaux et Transformations pour avoir participé au financement de ces travaux de thèse ainsi qu'à mon accueil au sein de l'Université de Lille et au laboratoire durant ces trois dernières années.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement les membres de mon jury d'avoir accepté la lourde tâche de lire ces travaux de thèse. Merci à Zahia Djouadi et Cécile Engrand d'avoir accepté d'être les rapportrices de ces travaux et à Mathieu Roskosz ainsi que Damien Jacob pour l'intérêt porté à mon travail.

Pour les remerciements plus personnels, je souhaite dans un premier temps remercier toutes ces personnes qui ont été mes collègues durant ces dernières années. Aux membres de l'équipe MTP Jannick Ingrin, Sebastien Merkel, Nadège Hilairret, Francisco De La Peña, Julien Chantel et Adeline Marin. Vous avez tous été une source d'aide et de réponse aux différents obstacles qui ont pu survenir durant mes expériences, mes analyses ou les quelques questions bibliographiques qui se sont posées. Je remercie également l'équipe administrative Isabelle Samain et Corinne Henry pour le soutien apporté lors de l'établissement des ordres de mission, les quelques péripéties de voyage avec Cap5 lorsque le COVID nous a frappés. Je souhaite également remercier Maya pour son aide, son expertise et surtout sa patience lorsqu'il s'agit de microscopie qui m'ont permis de mieux appréhender cet instrument à la fois si complexe et si fascinant. Enfin, merci Ahmed Addad et Alexandre Fadel pour votre aide précieuse durant ces séances de MEB mais aussi pour vos conseils prodigués bien au-delà de cet aspect et votre soutien durant certains moments compliqués. Votre implication fut bien au-delà de celle d'ingénieurs du laboratoire.

Une pensée toute particulière s'adresse aux doctorants de l'UMET qui ont partagé ces moments de vie durant cette thèse. Merci à Pierre-Marie Zanetta, à Estelle Ledoux et à Shanshan Xu pour m'avoir accueilli au sein du bureau 210. Un énorme merci à Tomasso Mandolini, Konstantinos Thomaidis, Daniel Hallat et Jeffrey Gay. Ces cafés partagés

durant les pauses et ces moments passés en dehors des murs du laboratoire pour ce qu'ils ont pu m'apporter tant sur le plan scientifique et professionnel, que sur le plan personnel pour tous ces échanges qui ont su me faire grandir. Jeff, tes petits messages de soutien et ta bonne humeur contagieuse me manqueront beaucoup à l'avenir. À tous les polyméristes et chimistes en général pour qui les météorites ne sont que des cailloux, j'espère que la passion qui m'anime lorsque j'en parle a légèrement changé votre vision terre à terre si je puis dire, de ces objets qui sont pourtant si fascinants. Merci à Pauline, Hugo et Simon pour leur soutien. Merci à Liam pour tes dragibus, tes sollicitations parfois inattendues pour des fléchettes et cette volonté de parfois vouloir danser. Maxence et Vincent, vous n'êtes pas (ou plus) doctorants mais merci à vous deux pour l'apport personnel que vous avez pu amener avec vous me concernant. Carpenter Brut transportera maintenant des souvenirs plus personnels avec eux.

Merci à mes compagnons du bureau 210. Merci à Ho, Thibaut et Michelle. Je ne vous ai pas connus longtemps mais vous étiez de très bonne compagnie durant ces quelques mois passés ensemble. J'espère que votre aventure au sein du laboratoire se déroulera du mieux possible. Merci à Mouloud pour toute cette aide sur HyperSpy et sur la diffraction. J'espère que les météorites sont maintenant plus agréables pour toi qu'elles ne l'étaient au début ! Tu t'es peu à peu ouvert et ce fut un réel plaisir à la fois de travailler avec toi que de te côtoyer au quotidien depuis ton arrivée. Merci pour la patience que tu as su montrer lorsque je te posais des questions. Mélanie, merci de m'avoir expliqué les joies et le potentiel incroyable des matériaux piézoélectriques. De m'avoir accompagné lors de ces goûters et de ces cafés. Merci également pour ces rencontres hasardeuses certains dimanches au détour d'un thé qui s'éternisent plus que de raisons et qui nous ferait presque regretter la fougue qui nous anime (entretenu avec une facilité déconcertante par le Traquenard, il est vrai). Je continuerai à t'envoyer des vidéos de chats mignons. Sylvain, je te pardonne de m'avoir emprunté le tableau derrière mon bureau pour ce magnifique schéma d'un silicate intrigant découvert au gré de tes expériences et analyses. Il rajoutait du cachet au bureau le plus confortable du 210. Merci pour ces petits conseils lors des différents exercices que nous avons dû accomplir, ces questions scientifiques passionnantes qu'on a pu soulever ensemble (et qui obtiennent rarement des réponses tranchées) mais aussi pour ces repas partagés, ces frites goulûment avalées, ces matchs de volley auxquels tu m'as invité, ces parties de fléchettes que l'on a pu disputer (c'est grâce à toi si ce bruit de fléchettes qui se fichent dans la cible résonne de nouveau dans le bureau) et ces verres que l'on a pu échanger. Tu fus indubitablement ce binôme qui me manquait au début de cette thèse et ton arrivée au sein de l'équipe fut réellement très agréable et très appréciée de mon côté. Je ne doute pas un seul instant que tu réussiras brillamment et je ne doute

pas non plus que tu feras un bon usage du bureau que j'ai occupé durant ma thèse.

Enfin, les derniers remerciements que j'adresse aux membres du laboratoire vont bien évidemment à Hugues Leroux et Corentin Le Guillou. Vous m'avez donné l'opportunité de poursuivre la démarche expérimentale que j'apprécie tant dans la science et vous avez tous les deux revêtu des rôles que je ne pensais pas associés au rôle de chercheur. À vos côtés, j'ai grandi scientifiquement mais aussi personnellement. Hugues, merci de m'avoir accompagné tout au long de cette thèse. Ta façon d'aborder et d'expliquer les choses fut bienveillante et pédagogique. Ton implication et ton soutien dans les moments de doutes et de bas furent réellement agréables et cette figure presque paternaliste que tu as eue ont rendu les moments d'échanges très intéressants et bienveillants et les moments durs comme la période COVID, bien plus supportables. Corentin, ton implication à la fois dans la partie expérimentale en m'aidant activement lorsque le fluor envahissait mes expériences que dans la partie analytique pour toutes ces séances de MET passées à analyser les produits expérimentaux furent incroyables. Je ne pensais pas apprécier autant l'outil HyperSpy et grâce à toi, j'ai découvert que personnaliser des graphiques sous Matplotlib pouvait presque relever du plaisir coupable. La semaine passée au Houches et celle passée à Bochum furent des moments d'échanges à la fois scientifiques mais aussi humains sur des convictions, une idéologie et une vision du citoyen et de l'humain qui m'ont permis de grandir et d'avoir des visions sur certains sujets, hors de la vision très scolaire que l'on peut en avoir. Enfin, merci pour ta rigueur qui m'a permis de progresser et d'éviter certaines déconvenues.

Bien évidemment, merci à mes amis externes au laboratoire. Aux tamponnés pour leur soutien indéfectible lorsqu'il était nécessaire, à Alexandre pour m'avoir appris que les droits Miranda s'appelaient les droits Miranda et que Romain Gary avait obtenu deux prix Goncourt alors que normalement on ne peut en obtenir qu'un et à Louise pour ces débuts de rédaction de nos manuscrits de thèse respectifs agréables et salvateurs. J'aime toujours autant les pâtes au pesto, mais maintenant je mange aussi du Comté et je suis encore désolé pour ton four et ta prise lors de cette préparation laborieuse de tarte aux maroilles. Merci à mes amis de -très- longue date. Louis, Nicolas et Florian pour ces moments de détente, de discussion et de douceur qui furent ponctuels mais si salvateurs pour moi. J'ai de la chance de vous avoir depuis le lycée et j'espère que cela perdurera encore longtemps. Merci à Yann, Geoffrey et Nathaniel. Pour ces moments fort agréables lors de mes retours à Nancy et ces parties endiablées. Et un immense merci à Yann pour ces sessions Discord nocturnes qui m'ont permis d'être accompagné lors de sessions de travail nocturnes.

Merci à Lola, ma copine, qui fut d'un soutien immense lors des dernières phases de rédaction de thèse et de ses encouragements et cette énergie incroyable que tu as déployée pour moi. Jamais je ne te remercierai assez pour cela, je pense, et tu mérites que l'on souligne la personne incroyable que tu es.

Enfin, merci à ma famille. Vous êtes les personnes les plus importantes de ma vie. Merci à ma sœur Marine qui m'a toujours tendu la main lorsque j'en avais besoin et qui m'a permis de ne rien lâcher. Et enfin, merci papa et maman pour l'éducation, l'énergie, l'espoir et tous les efforts et sacrifices que vous avez faits pour que je sois aujourd'hui, en train de rédiger ces remerciements de thèse. Vous avez toujours été là pour moi et ce depuis ma naissance et si je suis aujourd'hui la personne que je suis, c'est grâce à vous.

Merci infiniment.

Résumé/Abstract

Les silicates amorphes font partie des premiers solides présents dans le système solaire. Une partie de ces solides sont hérités du nuage moléculaire géant tandis que d'autres se sont formés par condensation dans le disque proto-planétaire. Ils sont observés dans certaines chondrites ordinaires et dans les chondrites carbonées et ils ont pu être modifiés par des phénomènes thermiques pré-accrétion ou par altération aqueuse sur le corps parent. Un autre modèle existait invoquant des interactions vapeur d'eau-grains de forstérite mais fut peu à peu abandonné en raison de la durée des processus, jugés trop longs à l'échelle du disque proto-planétaire. Pourtant, depuis leur première observation dans une chondrite ordinaire en 1989, les silicates amorphes ne cessent d'être observés et s'imposent comme des précurseurs d'une partie de la minéralogie secondaire observée dans les chondrites et les micrométéorites, tandis que des études d'altération atmosphériques de verres silicatés montrent que l'altération par phase vapeur de matériaux amorphes est plus efficace que l'altération aqueuse.

Cette thèse a donc pour objectif d'étudier la modification du silicate amorphe dans le système solaire primitif par le biais de deux études expérimentales. Une première étude portera sur la condensation sur substrat chaud et le recuit de silicates amorphes de composition $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ et $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Elle montre que ces processus thermiques peuvent mener à la formation de phases similaires aux GEMS (excepté le sulfure) et que la réactivité des silicates amorphes est probablement sous-estimée. Ces derniers ont pu être modifiés lors d'événements thermiques intenses et très ponctuels.

La seconde étude reprend le modèle d'interaction gaz-grains en analysant les mécanismes et les lois cinétiques d'altération par phase vapeur de silicates amorphes de composition $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ et explore la possibilité de former des phyllosilicates dans différents environnements du disque proto-planétaire. Elle montre que l'énergie d'activation de la réaction d'altération de silicates amorphes de composition proche-CI par de la vapeur d'eau est suffisamment basse pour pouvoir envisager de telles modifications dans le disque proto-planétaire, la formation de ces phases hydratées venant appuyer le modèle de formation d'une terre non sèche.

Amorphous silicates are among the first solids present in the solar system. Some of them are inherited from the molecular cloud while some are formed by condensation in the proto-planetary disk. They are observed in some ordinary chondrites and in the carbonaceous chondrites and they could be modified by thermal events before the accretion or by aqueous alteration on the parent body. An other model theorized gaz-grains interactions between water vapour and forsterite but it was gradually forgotten because of too long processes and a poorly constrained activation energy. However, since their first observation in an ordinary chondrite in 1989, amorphous silicates have continued to be observed and are gradually considered as one of the precursors of part of the secondary mineralogy observed in chondrites and micrometeorites, while studies of atmospheric weathering of silicate glasses showed that atmospheric alteration of amorphous material is more efficient than aqueous alteration. This thesis therefore aims to study the modification of amorphous silicate in the early solar system through two experimental studies. The first one will focus on the condensation on a hot substrate and the annealing of amorphous silicates of composition $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ et $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. It shows that thermal processes can lead to the formation of phases similar to GEMS (except sulfides) and also shows that the reactivity of amorphous silicates is probably underestimated and could have been modified during intense and very short in time thermal events. The second study takes up the gas-grain interaction model by studying the mechanisms and the kinetics of water vapor alteration of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ amorphous silicates and explore the possibility of forming phyllosilicates in some environments in the proto-planetary disk. It shows that the activation energy of water vapor alteration of amorphous silicates close to CI amorphous silicates composition by water vapor is low enough to consider such modifications in the proto-planetary disk, the formation of these hydrated phases supporting the model of formation of a partially hydrated earth.

Table des matières

Résumé/Abstract	1
Table des matières	3
Introduction	7
1 Contexte de l'étude	10
1.1 Naissance et évolution du système solaire	11
1.1.1 Formation de l'étoile	11
1.2 Formation du disque proto-planétaire	11
1.3 Accrétion des premiers solides	15
1.4 Les météorites : témoins physiques de la formation et de l'évolution du système solaire	17
1.4.1 Classification des météorites	18
1.4.2 Les météorites différenciées	18
1.4.3 Les chondrites	19
1.4.4 Les micro-météorites et les interplanetary dust particles (IDPs)	20
1.4.5 Autres classifications des chondrites	22
1.4.6 La matrice des chondrites	24
1.5 Les silicates amorphes dans le système solaire	25
1.5.1 Composition des silicates amorphes dans le système solaire	26
1.5.2 Origine des silicates amorphes	27
1.6 La minéralogie secondaire dans les matrices des chondrites	28
1.6.1 Minéralogie secondaire hydratée	28
1.6.2 Les phyllosilicates dans les matrices des chondrites	29
1.6.3 Les échelles d'altération aqueuse	30
1.6.4 Modifications thermiques de la minéralogie primaire des chondrites	32

1.6.5	Les silicates amorphes dans les IDPs et micro-météorites : cas particuliers des GEMS	33
1.7	L'eau dans le système solaire	34
1.7.1	Répartition de l'eau dans le système solaire	34
1.7.2	Évolution de la ligne des glaces	35
1.7.3	Origine de l'eau dans le système solaire interne	36
1.7.4	La Terre : une planète anormalement riche en eau	40
1.8	Environnements, durées et conditions de formation ou de modification des minéraux et phases amorphes dans le système solaire	43
1.8.1	Altération aqueuse sur le corps parent	43
1.8.2	Les paramètres physico-chimiques de l'altération aqueuse sur les corps parents	46
1.8.3	Modification du silicate amorphe en milieu nébulaire	47
1.8.4	La théorie des collisions	48
1.9	Positionnement scientifique	49
1.9.1	Choix des précurseurs	53
2	Techniques expérimentales et de caractérisation	55
2.1	La synthèse d'échantillons par ablation laser pulsé	55
2.1.1	La technique	55
2.1.2	Le plasma	56
2.2	Substrats et compositions des cibles pour la synthèse des échantillons	58
2.3	Expériences d'hydratation, de condensation froide et de recuit	58
2.3.1	Les expériences d'hydratation	58
2.3.2	Expérience de condensation froide et de recuit de films silicatés amorphes	63
2.4	Méthodes analytiques : la microscopie	64
2.4.1	La microscopie électronique	64
2.4.2	La microscopie électronique à transmission (MET)	71
2.5	Le traitement de données EDX	77
2.5.1	Python et la suite HyperSpy	77
2.5.2	Quantification des données EDX	77
2.6	Les analyses complémentaires	79
2.6.1	L'analyse par réaction nucléaire	79
2.6.2	La spectroscopie infrarouge	79

3	Étude expérimentale des conditions thermiques de condensation et de recuit du silicate amorphe dans le système solaire primitif	81
I	Article : High reactivity at low temperature of consensed amorphous silicate and implication for dust accreted in chondrites	82
II	Impact de la nature et de la stabilité du précurseur silicaté sur les phases formées après recuit sous vide à différentes températures	84
3.1	Introduction	85
3.2	Synthèse et caractérisation des échantillons	85
3.3	Échantillons post-oxydation	86
3.3.1	Images STEM-HAADF	86
3.3.2	Analyses chimiques des échantillons	87
3.3.3	Hétérogénéités chimiques dans les échantillons	88
3.4	Effet de l'exposition à l'air sur la stabilité des précurseurs et sur la nature des phases formées	90
3.5	Conclusion	96
4	Altération en phase vapeur de silicate amorphe : étude expérimentale et application à différents environnements du système solaire primitif	97
4.1	Introduction	98
4.2	Synthèse, hydratation et caractérisation des échantillons hydratés	99
4.2.1	Synthèse des échantillons	99
4.2.2	Les expériences d'altération	99
4.2.3	La caractérisation des échantillons	101
4.2.4	Étude de la cinétique et des mécanismes d'hydratation	101
4.2.5	Dépendance en température et détermination de l'énergie d'activation	101
4.3	Résultats	102
4.3.1	Description des microstructures et de la minéralogie secondaire	102
4.4	Mécanismes, cinétique et dépendance en température	115

4.4.1	Contexte : l'altération en phase vapeur dans la littérature	115
4.4.2	Évolution temporelle des produits de la réaction	116
4.4.3	Rôle de l'humidité relative et synthèse de la séquence réactionnelle	120
4.5	Dépendance en température et énergie d'activation	123
4.5.1	Dépendance en température des produits formés	123
4.6	Détermination de l'énergie d'activation	126
4.7	Stabilité des phases formées	127
4.8	Apport des expériences d'hydratation dans la compréhension de la minéralogie secondaire des chondrites	128
4.8.1	Présentation du modèle	128
4.8.2	Principe et équations	128
4.9	Le modèle SCT appliqué à différents environnements de formation des phyl- losilicates	131
4.9.1	Mise en application de nos expériences : application du modèle SCT à différents environnements de formation au sein du disque proto- planétaire	131
4.9.2	Le disque proto-planétaire	132
4.9.3	Le cas des ondes de choc	133
4.9.4	Le cas des corps parents astéroïdaux	134
4.10	Hydratation des silicates amorphes dans le système solaire primitif	135
4.10.1	Implications cosmochimiques	135
4.11	Conclusion	139
5	Conclusions et perspectives	141
	Bibliographie	152
	Table des figures	183
	Liste des tableaux	193
	Annexe	194
	Article publié dans le journal ICARUS	194

Introduction

Le système solaire s'est formé il y a 4,55 à 4,56 milliards d'années à partir de l'effondrement gravitationnel d'une petite partie d'un nuage moléculaire géant. Autour de l'étoile naissante, qui a attiré la majeure partie de la masse impliquée dans l'effondrement, un disque de gaz et de poussière s'est constitué et a rapidement évolué. C'est au sein de ce disque proto-planétaire que se sont formés les planètes, les astéroïdes et les comètes. Les premières étapes d'évolution de ce disque se sont déroulées sur des temps brefs à l'échelle géologique. En effet, la majeure partie des transformations de la matière impliquées s'est opérée en moins de 10 millions d'années. Depuis cette époque, les petits corps du système solaire sont restés très froids, gardant ainsi la mémoire de cette période initiale très agitée.

Les travaux des astrophysiciens nous apprennent que l'essentiel de la matière solide, d'origine interstellaire et qui est venue nourrir le système solaire, était amorphe. Cette matière est largement dominée par les silicates. Pourtant, les observations des étoiles en formation révèlent que les disques proto-planétaires contiennent des silicates cristallins en abondance. De même, l'étude de fragments d'astéroïdes primitifs (les météorites) montre que les silicates cristallins sont très fréquents. Cela confirme que cette matière a largement été modifiée, à des degrés divers, durant les 10 premiers millions d'années.

Les météorites sont les réceptacles physiques de ces informations concernant la formation et l'évolution du système solaire. Si certaines nous donnent des informations sur les planètes (Mars), satellites (Lune) ou autres corps massifs différenciés du système solaire (comme le corps parent de certaines météorites différenciées notamment les météorites de fer ou les pallasites), la majorité de ces objets provient de petits astéroïdes de la ceinture principale d'astéroïdes formés par l'accrétion de la poussière et autres éléments solides (telle que la glace) présents dans le système solaire. Ces météorites, nommées chondrites en référence aux chondres qu'elles abritent, ont préservé une information pas ou peu modifiée sur le disque proto-planétaire à l'origine de notre système solaire actuel.

Les chondrites sont composées de plusieurs constituants d'origine et de nature variées dont les mécanismes et les conditions de formation diffèrent. On y retrouve des phases

de haute température dont les chondres (sphérules silicatées issues d'un refroidissement d'un liquide magmatique) qui se seraient formés à haute température lors d'évènements thermiques de haute intensité tandis les CAI (inclusions réfractaires) se seraient développées proche de l'étoile en formation. La matrice, liant de ces objets de haute température, est formée de matière organique, de volatils ainsi que des phases ayant subi un ensemble de phénomènes de basse à moyenne température ayant altéré une partie de la minéralogie primaire de la matrice composée principalement de silicates cristallins et amorphes, de phases métalliques et de sulfures.

Si les phénomènes qui ont pu modifier ces matériaux amorphes sont globalement bien identifiés, les mécanismes, les conditions de formation ou de modifications ainsi que les durées et les évènements responsables de celles-ci restent encore mal contraints et l'étude seule des météorites ne permet pas d'élucider clairement ces questions encore sans réponse. L'expérimentation ou la modélisation sont également souvent utilisées pour l'étude des paramètres impliqués dans ces transformations. Dans le cadre de cette thèse, c'est une démarche expérimentale qui a été choisie.

Quel est le devenir des silicates amorphes lorsqu'ils sont sollicités en température ? Est-il possible qu'une partie de ce matériel soit formée dans le disque proto-planétaire ? Comment ces silicates amorphes évoluent-ils en présence d'eau sous forme de vapeur ? Ces silicates amorphes ont-ils pu être les transporteurs de l'eau dans le système solaire interne alors que cette région devrait au contraire en être dépourvue ?

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette démarche d'apporter des contraintes expérimentales sur les conditions et les mécanismes qui ont permis de former les différentes phases que l'on retrouve dans les météorites afin de mieux contraindre certains évènements et phénomènes qui ont pu façonner notre système solaire. C'est pourquoi des travaux expérimentaux ont été entrepris afin d'explorer des transformations de phases qui pourraient mener à la formation de silicates amorphes thermiquement modifiés ou hydratés. Ces expériences ont ensuite été caractérisées de manière quantitative à l'aide de la microscopie électronique pour mieux mesurer l'ampleur des mécanismes qui régissent nos expériences.

Le premier chapitre de cette thèse posera le contexte en rappelant les grandes étapes de formation du système solaire puis les résultats majeurs obtenus à partir de l'étude des météorites, de l'observation de systèmes planétaires ou de simulation pour faire émerger les questions qui ont motivé ce travail de thèse.

Le second chapitre décrira le protocole de synthèse (Pulsed-Laser deposition), de modification et d'analyse des échantillons et les instruments qui ont permis l'ensemble

de ces études (microscopie électronique).

Le troisième chapitre sera consacré aux évènements thermiques du système solaire et de leur impact en expérimentant des recuits et des condensations réalisés à différentes températures et avec des précurseurs dont la composition ou la nature diffèrent avant les expériences de recuits.

Le chapitre quatre présentera une étude expérimentale visant à étudier les interactions entre de la vapeur d'eau et des silicates amorphes pour tenter de savoir si ces derniers ont pu être hydratés ou transformés dans le disque proto-planétaire, avant d'être accrétés dans un astéroïde.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

1.1 Naissance et évolution du système solaire

1.1.1 Formation de l'étoile

Le milieu interstellaire contient localement des nuages moléculaires géants constitués d'un mélange de gaz et de poussières. Ces nuages peuvent atteindre des tailles jusqu'à 10^{18} m de diamètre et contenir jusqu'à 10^6 masses solaires de matière (Larson, 2003; McKee et Ostriker, 2007). Ces structures sont relativement denses à l'échelle du milieu interstellaire (environ 10^{10} atomes par m^3) et froides ($T = 10-30$ K), ce qui permet à l'hydrogène d'être présent sous la forme de dihydrogène H_2 . Sous l'effet de turbulence magnétohydrodynamique, des zones plus concentrées (jusqu'à 10^{11} atomes par m^3), nommées cœurs denses, apparaissent (Gazol, 1998). Ces cœurs denses sont considérés comme les sites de formation privilégiés des étoiles qui se forment par effondrement gravitationnel de ceux-ci (Williams et Cieza, 2011).

1.2 Formation du disque proto-planétaire

Les cœurs denses possèdent un moment cinétique initial non nul (Goodman et al., 1993). Il en résulte la formation d'un disque de gaz et de poussières en rotation autour du noyau qui deviendra une étoile. Ce disque est appelé disque proto-planétaire et il s'étend sur plusieurs milliers d'unités astronomiques dans le cas de notre système solaire en formation (Williams et Cieza, 2011) (Figure 1.1).

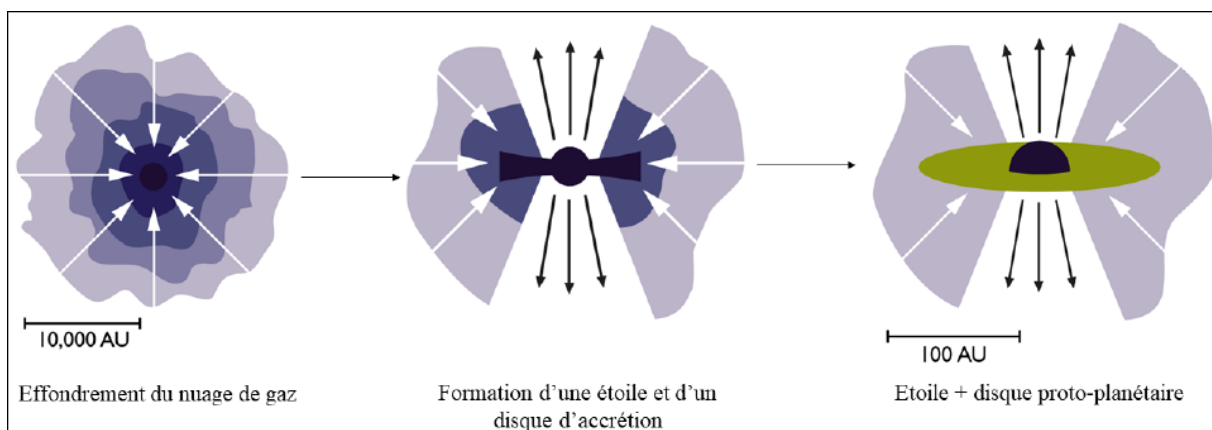


FIGURE 1.1 – Formation d'une étoile et d'un disque proto-planétaire autour de l'étoile. Lorsque l'étoile "s'allume" elle projette un rayon bipolaire à la perpendiculaire du disque d'accrétion.

Le disque proto-planétaire évolue rapidement (entre 200 000 et 1 000 000 d'années) pour atteindre sa taille et sa masse finale qui dépendent du temps de chute ainsi que des

propriétés de l'étoile (Basu, 1998). Au début de sa vie, le disque proto-planétaire possède une structure évasée. Une partie de la masse initiale du disque est consommée par accréation dans la proto-étoile et une autre partie par photo-évaporation à la suite de l'interaction avec les rayons ultraviolets lointains (FUV photo-évaporation) de l'étoile naissante (Figure 1.2) (Gorti et al., 2009). La poussière au sein du disque s'accrète pour former des agrégats de taille de plus en plus importante. La sédimentation de la poussière sur le plan équatorial va conduire à l'aplanissement du disque (Dullemond et Dominik, 2005). L'accréation va progressivement nettoyer le disque de ses poussières avec pour conséquence un disque plus perméable aux rayonnements de l'étoile, favorisant les processus de photo-évaporation. L'accréation va également conduire à la formation des planètes, astéroïdes et comètes.

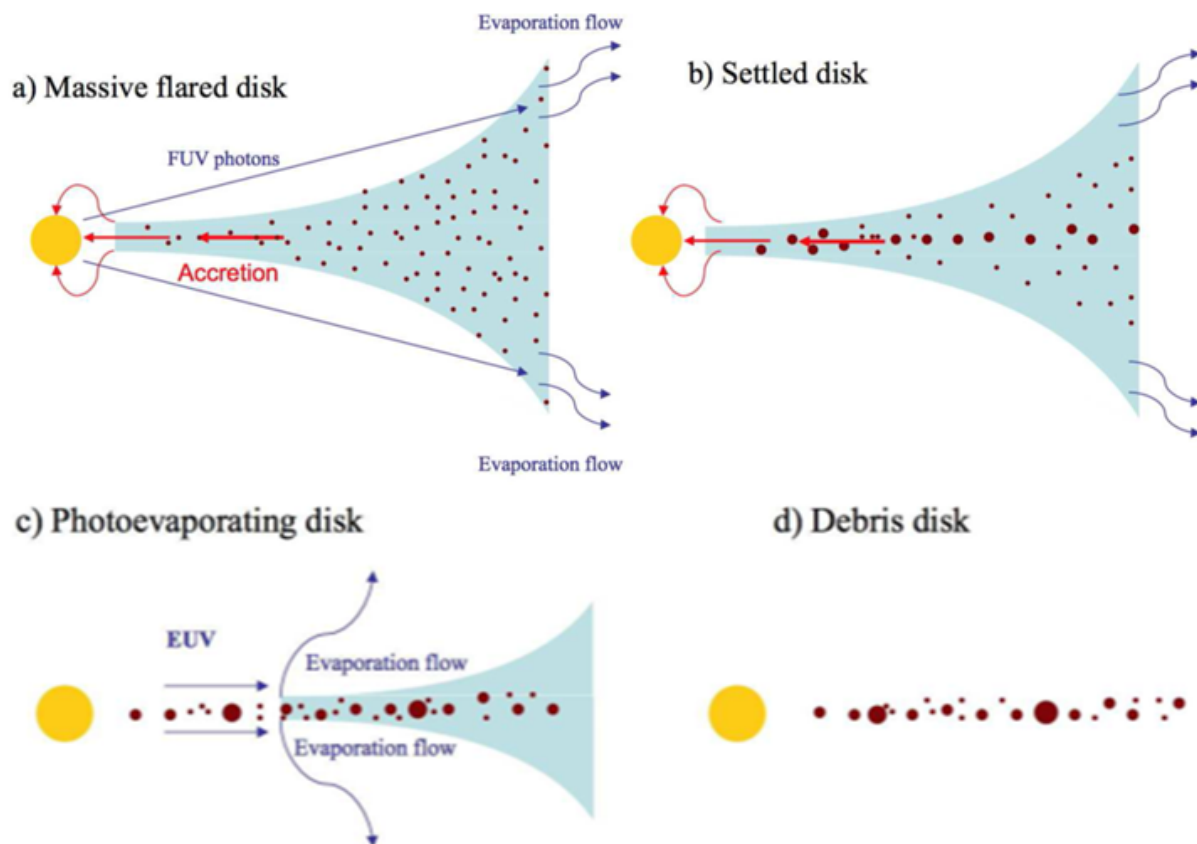


FIGURE 1.2 – Schéma des processus de photo-évaporation du disque et d'accréation des solides qui règnent au début de l'existence du disque (a,b) et de dissipation du disque jusqu'au stade final du disque où les processus d'accréation dominent l'évolution du disque proto-planétaire (c,d) (Williams et Cieza, 2011).

Dans les premiers instants du système solaire, les rayonnements générés par la proto-étoile induisent des températures pouvant atteindre 2000 K dans les régions les plus internes du disque (Yoneda and Grossman, 1995; Toppani et al., 2006). Ces fortes

chaleurs ont ainsi restreint la présence de glace d'eau au-delà de quelques UA. Au sein du disque proto-planétaire, la température et la pression varient radialement (en fonction de la distance au Soleil) et temporellement (refroidissement progressif de la nébuleuse proto-planétaire) (Garraud and Lin, 2007; Baillié and Charnoz, 2014) (Figure 3). En dessous d'environ 0,1 UA, l'ensemble de la matière solide est vaporisé (on appelle cette limite la ligne des silicates). L'eau est trouvée sous forme de glace au-delà de quelques UA (limite appelée ligne des glaces). En deçà de cette limite, l'eau est vaporisée et cette vapeur est chassée par les vents radiatifs émis par l'étoile en formation.

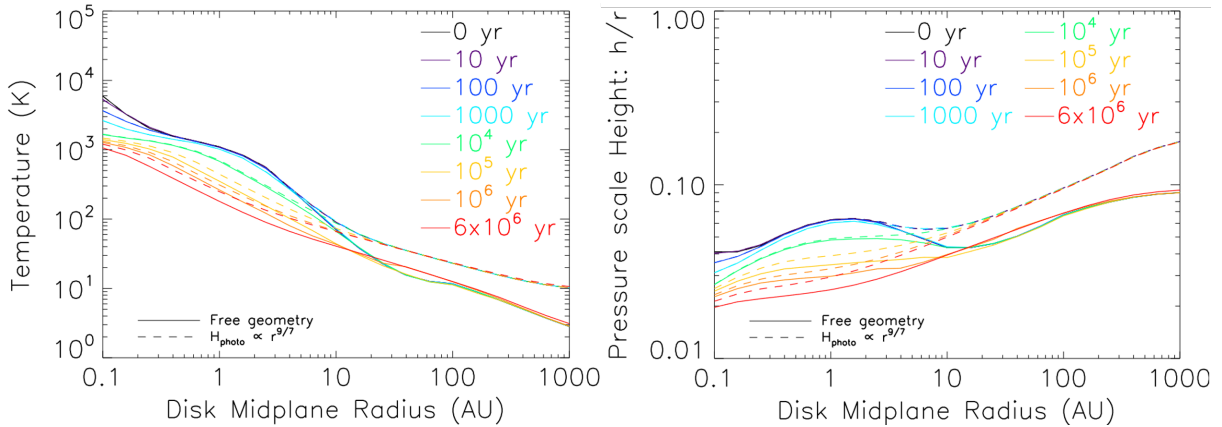


FIGURE 1.3 – Évolutions radiale et temporelle de la température (à gauche) et de la pression (à droite) au sein du disque proto-planétaire (Baillé et Charnoz, 2014)

La région la plus interne du disque était très chaude (aux alentours de 2000 K) et les poussières ont donc été vaporisées. Au cours du temps, cette région s'est refroidie avec pour conséquence une condensation de grains solides. Ces condensats se forment selon les champs de stabilité des solides formés en fonction des conditions de pression et de température et des quantités d'éléments disponibles dans les réservoirs considérés. Les condensations successives de ces solides forment une séquence de condensation qui fut calculée par Grossmann (1972). Elle est basée sur des calculs thermodynamiques et détermine la composition des grains qui vont se condenser à partir d'un gaz de composition solaire à une pression donnée selon la température (Figure 1.4) (Grossmann, 1972; Ebel, 2006).

Cette séquence de condensation permet de bien expliquer la présence de phases réfractaires dans les météorites et plus particulièrement les inclusions riches en calcium et aluminium. Les régions un peu plus lointaines ont été réchauffées à des degrés divers. Par ailleurs, le disque a également été traversé par des événements thermiques brefs et intenses qui ont formé les chondres que l'on retrouve dans les chondrites (Krot et al., 2001; Ciesla et Hood, 2002; Alexander et al., 2009; Conolly et Jones, 2016).

Enfin, de la matière solide n'a pas ou très peu été transformée, comme en témoigne la présence de grains présolaires (Hoppe et Ott 1997; Nittler et Alexander, 1999) dans les météorites (Lodders et Amari, 2005), dans les grains cométaires (Nguyen et al., 2007) et dans certaines micrométéorites échantillonnées en Antarctique (Yada et al., 2010). On retrouve aussi dans les météorites de la matière organique héritée du milieu interstellaire (Ott, 2001, Merouane et al., 2012) et potentiellement de silicates amorphes (Bradley 1994). La turbulence du disque a plus ou moins mélangé ces solides finement divisés avant l'accrétion. C'est pourquoi les chondrites primitives, celles qui ont été les moins modifiées sur leur corps parent, montrent toutes un mélange de phases de haute température et de basse température.

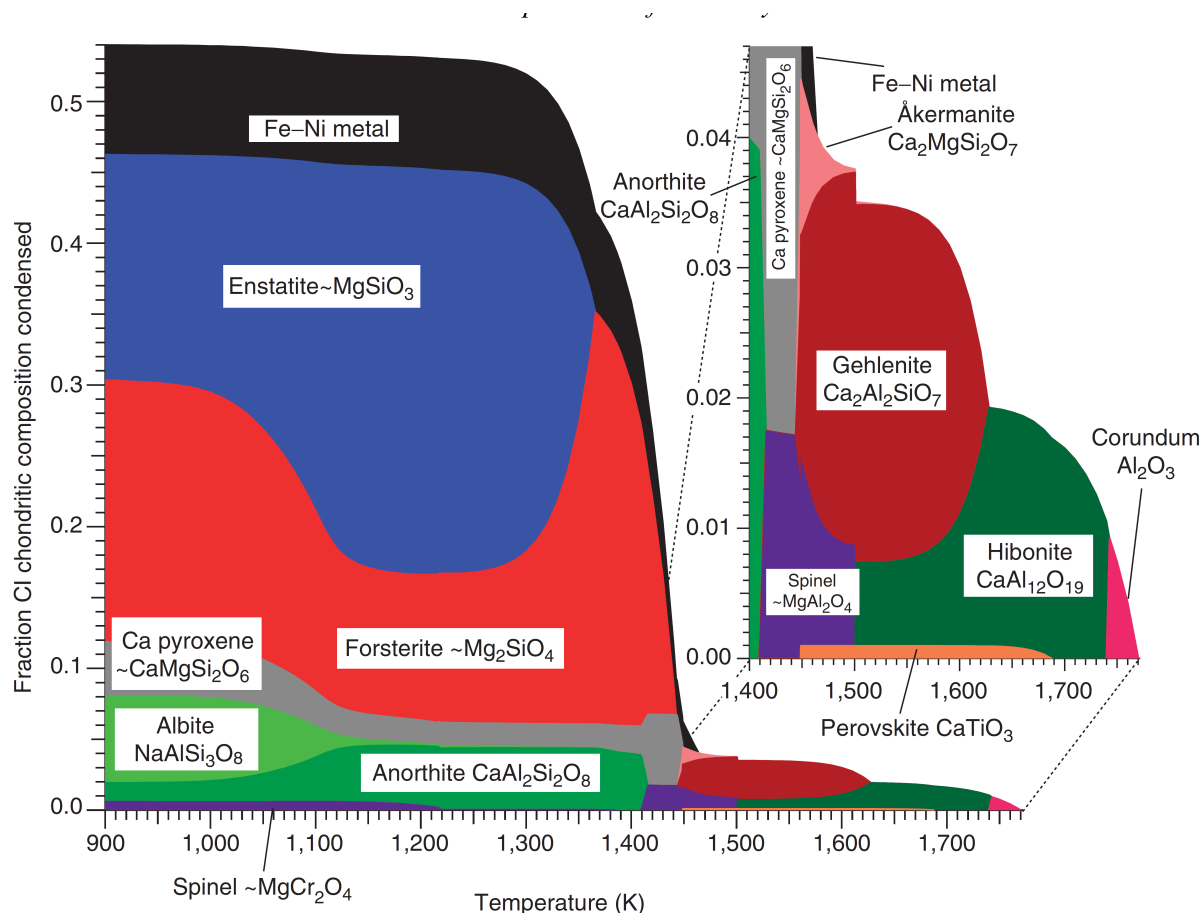


FIGURE 1.4 – Séquence de condensation des principaux minéraux composant les roches du système solaire à partir d'un gaz de composition solaire à une pression de 10^{-3} atm (David et Richter, 2005)

1.3 Accrétion des premiers solides

Le disque proto-planétaire (imaginé sur la figure 1.5 qui est une photo d'un disque proto-planétaire capturée par le télescope ALMA en 2014) évolue au fil du temps et disparaît peu à peu sous l'effet des vents solaires pour laisser place à des objets plus gros et plus ou moins différenciés (planétésimaux, astéroïdes . . .) (Drake et al., 2009). La poussière contenue dans le disque commence à s'accréter et à interagir lorsque la viscosité induite par les turbulences générées par les instabilités gravitationnelles est suffisante (Hawley et al. 1995 ; Fromang et Nelson 2006 ; Flock et al. 2011). Ces solides vont ensuite croître grâce à la gravité qu'ils génèrent sur la poussière et le gaz (Goldreich et Ward, 1973 ; Youdin, 2011 ; Youdin et Goodman, 2005). Ces mécanismes permettent de former des planétésimaux de la centaine jusqu'au millier de kilomètres de diamètre, ce qui semble concordant avec la population d'astéroïdes actuelle du système solaire (Morbidelli et al., 2009).

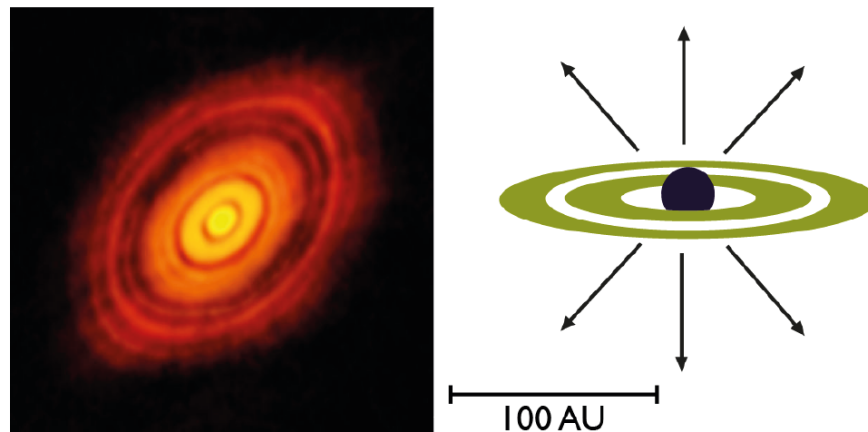


FIGURE 1.5 – Image d'un disque proto-planétaire avec des corps célestes en cours d'accrétion prise par le télescope ALMA en 2014. Les sillons sombres visibles au sein du disque rouge-orange sont probablement dus à des corps célestes qui se forment sur les orbites correspondantes à ces sillons. Le schéma montre ce phénomène sur un plan radial et de façon plus illustrée (observatoire de Paris). Les flèches qui émanent de l'étoile, symbolisent des jets bi-polaire qui émanent de l'étoile.

Lorsque les corps formés atteignent cette taille importante de la centaine au millier de kilomètres, deux types de processus vont former les embryons planétaires du système solaire :

1. Des processus de collision qui vont former les planètes telluriques du système solaire interne (Ida, 2010).
2. Une croissance importante des embryons planétaires (jusqu'à environ 10 masses solaires) puis accrétion du gaz ambiant qui s'effondre autour des embryons planétaires pour former les géantes de gaz du système solaire externe (Ida, 2010).

Cette dichotomie met en exergue une formation du système solaire scindé en deux régions distinctes : une zone interne appauvrie en éléments volatils et une zone externe enrichie en éléments volatils (Lichtenberg et al., 2017) avec des durées de formation différentes selon la région du système solaire considérée. Les interactions entre le disque proto-planétaire et les planétésimaux des géantes gazeuses les rendent susceptibles de migrer à travers le disque (Terquem, 2010). Ces migrations ne sont pas sans conséquence pour les régions internes du système solaire et inhibent le flux de matériel dans cette région. Ainsi, la migration de Jupiter (qui aurait très rapidement atteint une masse équivalente à 20 masses terrestres; Morbidelli et al., 2016) aurait stoppé la croissance de Mars et dispersé les planétésimaux en apportant du matériel dans les régions internes du disque (Walsh et al., 2011). Ce modèle du "Grand Tack" est néanmoins à nuancer car les rapports eau-roche attendus dans les chondrites CO et CV, la faible occurrence de veines minérales dans les chondrites altérées et les échelles de temps de formation des planètes telluriques (déduites des compositions Hf-W mesurées dans les chondrites, qui nécessiterait des processus de différenciation trop importants comparé aux 4-5 millions d'années de formation des planètes géantes (Walsh et al., 2011)) sous l'influence de la migration de Jupiter ne semblent pas compatibles avec les observations effectuées par la communauté scientifique (Doyle et al., 2015; Zube et al., 2019). Le modèle du "Grand Tack" évoque des temps de formation de la Terre de l'ordre de 40 millions d'années (Walsh et al., 2011) la ou les scénarios classiques de formation des planètes telluriques montre des temps médians de 64 millions d'années (Nimmo et al., 2010). Des temps de formation aussi courts que mentionnés dans le modèle du "Grand Tack" impliquent des facteurs de ré-équilibrage du rapport Hf/W compris entre $0,6 < k < 1$ alors que les modèles de ré-équilibrage les plus récents démontrent des facteurs de ré-équilibrage k compris entre $0,2 < k < 0,7$ et une moyenne observé à $k=0,4$ (Nimmo et Agnor, 2006; Nimmo et al., 2010; Rudge et al., 2010; Fischer et Nimmo, 2018). Cette nécessité d'avoir un facteur de ré-équilibrage k très élevé dans le modèle du "Grand Tack" pour que les contraintes temporelles de formation qu'il expose soit réalisable, ne sont pas compatibles avec les observations et les simulations effectuées et vient poser une limite à l'application du modèle du "Grand Tack" dans les scénarios de formation et d'évolution des planètes telluriques dans le système solaire. Certains autres modèles semblent aussi envisager la formation de ces embryons de géantes gazeuses avec des propriétés similaires à une Jupiter actuelle, qui aurait pu avoir une influence non négligeable sur l'apport de matériel nécessaire à la construction de planètes telluriques. Ces modèles seraient en adéquation avec les échelles de temps nécessaires à la formation de ces planètes rocheuses (Raymond et Izodoro, 2017; D'angelo et al., 2021). La migration de Jupiter pourrait être à l'origine des épisodes de bombardements

météoritiques tardifs qui ont façonné une partie de l'histoire des planètes rocheuses du système solaire (Kerr, 2004). Daté de 4,0 Ga à 3,8 Ga, cet évènement constitue l'ultime épisode de croissance des planètes telluriques en transportant une grande quantité de matériel qui vient impacter et apporter de nouveaux éléments aux planètes du système solaire interne (Gomes et al., 2005).

1.4 Les météorites : témoins physiques de la formation et de l'évolution du système solaire

Les astéroïdes sont des corps rocheux du système solaire que l'on retrouve principalement dans la ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter. Témoins de l'accrétion et de l'évolution chimique du système solaire, ils peuvent se fragmenter et voyager jusqu'à notre planète. Lorsque ces fragments d'astéroïdes pénètrent dans l'atmosphère, les frictions avec l'atmosphère les rendent très lumineux. Ils deviennent alors des météores (corps célestes rendus lumineux lors de sa pénétration dans l'atmosphère) (Figure 1.6)

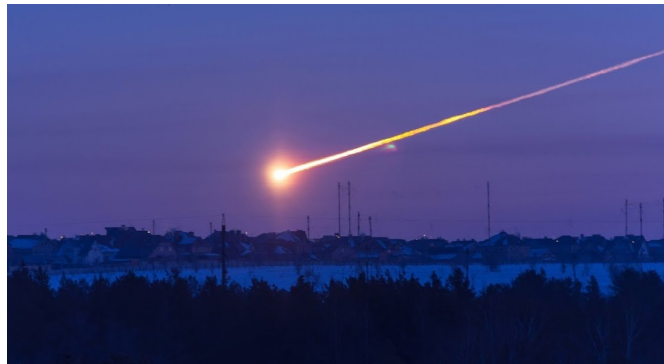


FIGURE 1.6 – Photographie de la chute de la météorite de Chelyabinsk en 2013, dans la ville éponyme en Russie. La météorite mesurait environ 20 mètres de diamètre.

Une partie de ces corps n'atteindra pas la surface terrestre et se désagrégeront dans l'atmosphère. Si le fragment d'astéroïde parvient jusqu'à la surface terrestre, on le nomme météorite. Certaines météorites peuvent être non-différenciées et avoir conservé le caractère primitif hérité de leur formation et sont appelées chondrites (86,2% des observations de météorites). D'autres météorites peuvent avoir subi des processus de différenciation qui vient modifier la structure de ces corps (13,8% des observations). L'essentiel des trouvailles sont effectuées dans des déserts chauds ou glacés, là où la croûte noire et lustré, caractéristique des météorites, est facilement discernable dans ces environnements très clairs. La découverte et l'étude de ces météorites et des autres corps

du système solaire (micro-météorites, interplanetary dust particles, poussières cométaires) ont permis d'étudier de plus près notre système solaire et les corps célestes qui le peuplent. Ce sont les seuls objets qui peuvent nous permettre de remonter et d'étudier jusqu'aux premiers instants du système solaire, géologiquement inactif depuis plusieurs milliards d'années. Le caractère primitif de certaines météorites, les caractéristiques de corps différenciés pour d'autres et tout le spectre des objets solides du système solaire qui existe entre ces deux extrêmes les érigent en support d'informations indispensables à la compréhension de la chimie du système solaire et de son évolution jusqu'à nos jours. Leur étude à différentes échelles, avec des techniques de caractérisation variées (mesures isotopiques, chimiques, structurales, spectrales...) et la mise en relation des différentes informations extraites permettent peu à peu de retracer l'histoire de notre système solaire, de sa naissance depuis un nuage moléculaire géant jusqu'à nos jours.

1.4.1 Classification des météorites

Les différentes météorites que les scientifiques ont peu à peu échantillonnées ont rapidement posé un problème de classification et de nomenclature, tant elles peuvent varier dans leur composition et dans leur structure. Les premières classifications ont d'abord classé ces corps célestes selon leurs caractéristiques physiques primaires (couleur, densité). L'amélioration des techniques d'analyse physique et chimique a permis d'établir une classification générale (Figure 1.7) (Clayton et al., 1973; Clayton et al., 1991; Clayton et al., 1996; Clayton et al., 1999, Bischoff, 2001; Jarosewich., 2006; Warren., 2011). Il existe deux grandes catégories de météorites : les météorites non-différenciées, aussi appelées chondrites, et les météorites différenciées.

1.4.2 Les météorites différenciées

Les météorites différenciées sont des corps qui ont connu des épisodes d'accrétion précoces, moins de 5 millions d'années après la formation des CAI (Horan et al., 1998) qui ont atteint une taille suffisamment importante lors de l'accrétion, pour pouvoir se différencier (séparation d'un corps en plusieurs portions minéralogiquement et chimiquement différentes les unes des autres). Ces corps sont généralement les astéroïdes les plus gros du système solaire comme l'astéroïde Vesta 4 qui serait à l'origine des météorites HED (Kelley et al., 2003; McSween et al., 2013; Mittlefehdt., 2015) ou des satellites et planètes de notre système solaire (comme les météorites lunaires et les météorites martiennes (Partie droite de la figure 1 7; Treiman et al., 2000).

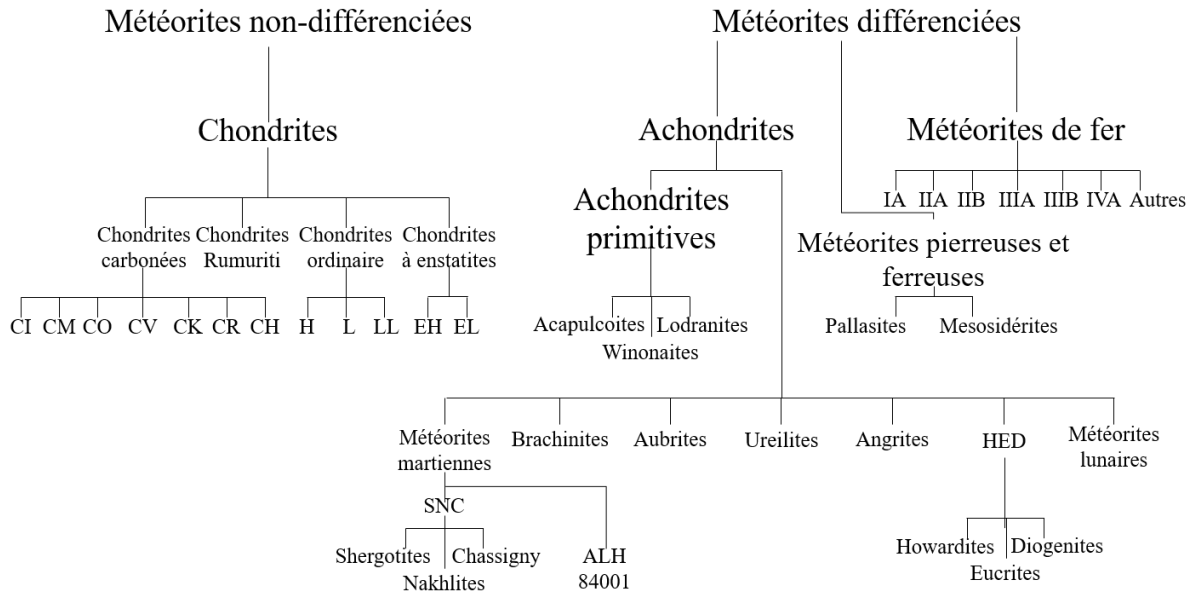


FIGURE 1.7 – Classification des météorites modifiée d'après Bischoff, 2001

1.4.3 Les chondrites

Les chondrites (partie gauche de la figure) sont des météorites issues de corps primitifs non-différenciés. Elles sont les témoins des premières étapes de la formation du système solaire et à ce titre, elles constituent les seuls supports matériels disponibles de l'évolution physico-chimique du disque proto-planétaire. Ces objets possèdent des compositions chimiques et minéralogiques variées dues à des altérations aqueuses et/ou thermiques sur leurs corps parents. Néanmoins, elles possèdent plusieurs caractéristiques communes. Les chondrites sont composées de trois constituants principaux :

- Les CAI (Calcium-Aluminium Rich Inclusion) sont des inclusions composées de minéraux réfractaires riches en aluminium et en calcium (figure 1.8). Ces inclusions sont trouvées en faible proportion (<10%) dans les chondrites. Les CAI sont considérées comme les objets les plus vieux du système solaire et se seraient formées il y a $4,568.14 \pm 0.38$ Ga à partir de condensats de haute température (Shahar et Young., 2007).
- Les chondres, sphères silicatées ignées de taille variable (<150 μm jusqu'à centimétrique), qui peuvent constituer jusqu'à 80% du volume total d'une chondrite. Ils sont principalement composés de minéraux ferromagnésiens entourés d'une mésostase vitreuse. Ces objets, relativement vieux à l'échelle du système solaire, se sont formés lors d'un évènement thermique de haute température (autour de 2000 K) bref et intense (Kleine et al., 2018; Hezel et al.,

2003; Libourel et al., 2006; Hewins et al., 2012; Hewins et Radomsky., 1990; Ciesla., 2003). L'origine de cet évènement thermique est encore débattue mais plusieurs hypothèses sont envisagées. Les plus discutées concernent des éclairs nébulaires dus à la friction gaz-grains, (Desch et conolly, 2002; Desch et al., 2012), des collisions entre astéroïdes (Urey et Craig, 1953; Urey, 1967; Sanders, 1996; Sanders et Taylor, 2005; Asphaug et al., 2011, Sanders et Scott, 2012) ou par ondes de choc générées par le Soleil en formation suite à des instabilités (Boss, 1996; Hewins, 1997; Conolly et Love, 1998; Ciesla et Hood, 2002).

- Une matrice à grains fins composée d'une minéralogie hétérogène et complexe. Elle présente de nombreuses variations suivant le type de chondrite. La matrice est un assemblage de minéraux primaires et secondaires.

La somme de l'ensemble de ces constituants détermine la composition chimique globale d'une chondrite qui permet de les positionner au sein de la classification des météorites du système solaire. Les chondrites peuvent être subdivisées en quatre sous-groupes, dont trois principaux :

- Les chondrites ordinaires : elles représentent environ 80% du flux de météorites arrivant sur Terre. Elles sont divisées elles-mêmes en trois sous-groupes en fonction de leur teneur en fer et leur degré d'oxydation (LL : Very low – Teneur très faible en fer ; L : Low - Faible teneur en fer ; H : High – enrichie en fer).
- Les chondrites à enstatite : majoritairement composées d'enstatite, elles sont elles aussi divisées en deux sous-groupes (EL : Enstatite Low – appauvries en fer ; EH – Enstatite High : enrichies en fer).
- Les chondrites carbonées : nommées historiquement à cause de leur enrichissement relatif en carbone, elles en contiennent une quantité variable sous forme de matière organique parfois insoluble (IOM : Insoluble Organic Matter – Alexander et al., 2017) et parfois soluble (SOM : Soluble Organic Matter).

Les chondrites Rumuruti sont un petit sous groupe de chondrites constitué de moins d'une dizaine de météorites. Elles peuvent être définies comme des brèches chondritiques riches en olivine et très oxydées.

1.4.4 Les micro-météorites et les interplanetary dust particles (IDPs)

Les micro-météorites et les poussières interplanétaires (IDP) sont des assemblages de minéraux (silicates, sulfures de fer), de phases amorphes et de matière organique dont la taille est comprise entre 30 et 200 μm . Les minéraux qui les composent se sont soit

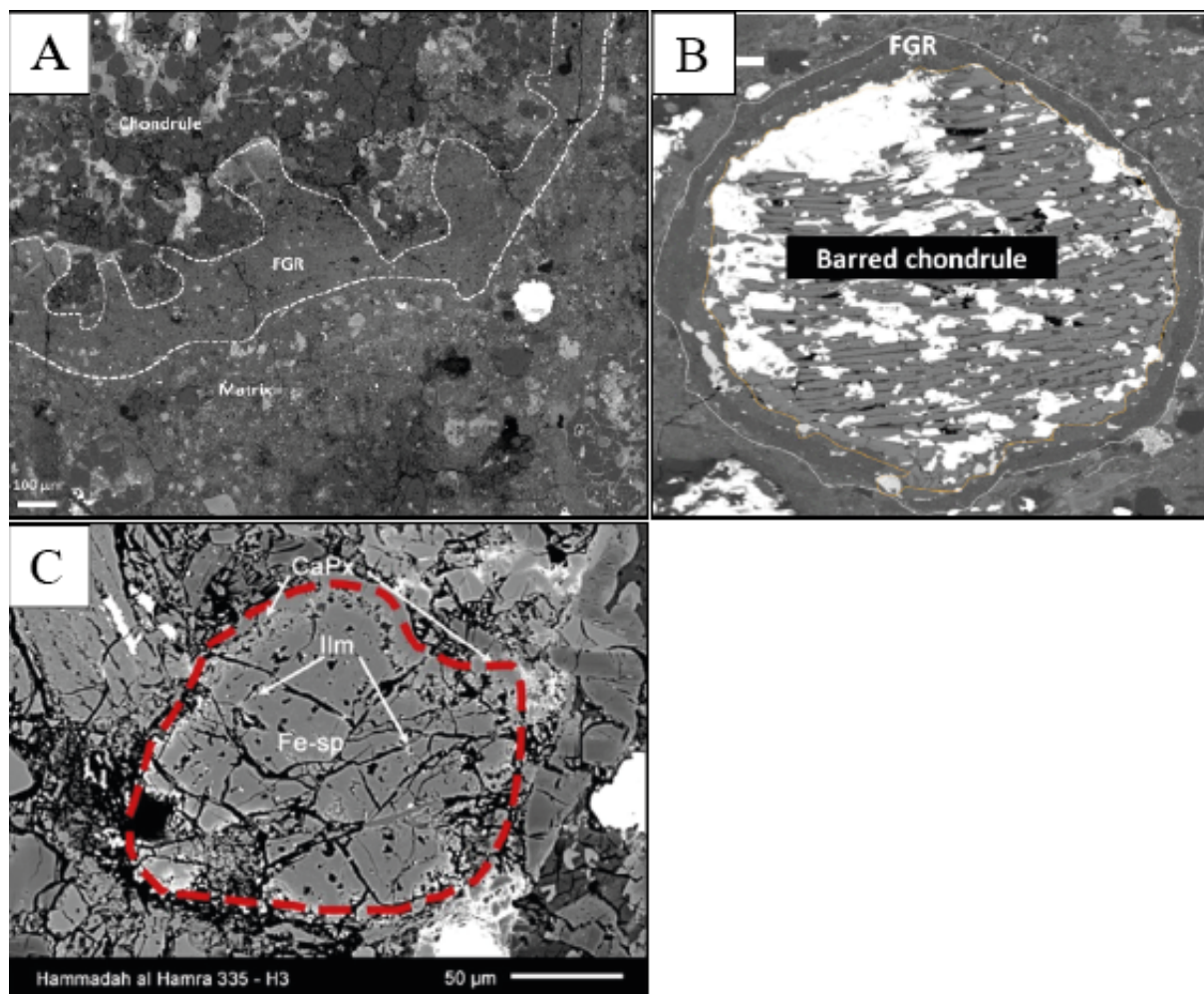


FIGURE 1.8 – Images MEB des principaux objets qui composent une chondrite. (A) Matrice et chondre au sein de la chondrite, Paris (Zanetta et al., 2021); (B) Chondre à olivine barré dans la chondrite, Paris (Zanetta et al., 2021); (C) CAI au sein de la chondrite (Ebert et al., 2018)

formés par condensation dans les premiers stades d'évolution du système solaire à partir du gaz du disque proto-planétaire, soit ont été hérités du nuage moléculaire pré-solaire qui a formé le système solaire (Gounelle et al., 2008; Engrand et al., 2005). Certaines sont des poussières de corps plus évolués ou qui ont clairement subi des transformations thermiques dans le disque ou sur un corps parent. Ces poussières ont survécu jusqu'à nos jours sans avoir été accrétées au sein d'objets plus gros. Ces micro-météorites et IDPs pourraient provenir de trois populations différentes :

1. Des comètes proches avec des compositions riches en silicates et en carbone (Flynn 1991; Genge 2003; Liou and Zook 1996; Love and Brownlee 1991; Duprat et al. 2003, 2005)

2. Des comètes lointaines provenant probablement du nuage d'Oort riches en éléments volatils et en carbone (les météorites ultra-carbonées) (Duprat et al., 2010 ; Dartois et al., 2013 ; Augé et al., 2016, Dartois et al., 2018)
3. D'astéroïdes situés entre Mars et Jupiter (Engrand et al. 1998, 2005 ; Herzog et al. 1999, Brearley and Jones 1998, Genge 2006)

Les micro-météorites ont franchi l'atmosphère terrestre et ont atterri sur la surface de la Terre. On retrouve principalement ces micro-météorites au niveau de Concordia ou de Dome C, deux stations d'échantillonnage des micro-météorites. Les micro-météorites qui n'atteignent pas la surface terrestre et restent en suspension dans l'atmosphère sont appelées interplanetary dust particles (IDPs). Les IDPs sont intrinsèquement transportées vers le Soleil (Dohnanyi, 1967) et constituent donc un flux de matériel extra-terrestre important chaque année sur Terre (Genge et al., 2007). Ces particules sont échantillonnées par avion dans la stratosphère et constitue un autre réservoir de poussières extraterrestres.

1.4.5 Autres classifications des chondrites

Classification isotopique des chondrites

L'atome d'oxygène est un atome très répandu dans le système solaire. Il possède trois isotopes stables : ^{16}O (99,758%) qui est le nucléide standard de l'oxygène, ^{17}O (0,038%) et ^{18}O (0,0204%). La différence de masse entre les isotopes ^{18}O (17,9992 u), ^{17}O (16,991 u) et ^{16}O (15,9949 u) va être affectée par les processus de formation des solides dans le système solaire ou sur les différents corps du système solaire (cristallisation, évaporation, condensation...). Ces processus sont sources de fractionnements isotopiques dépendant de la masse. Ainsi, la signature isotopique en oxygène d'un réservoir est caractéristique des conditions et des processus responsables de la formation des solides de ce réservoir. Cela permet de retrouver l'origine d'un échantillon en étudiant cette signature. Les corps rocheux issus d'astres différenciés (comme la planète Terre, la planète Mars ou les plus gros astéroïdes du système solaire) possèdent une signature isotopique en oxygène qui leur est propre. Pour la Terre, cette signature isotopique est nommée « TFL » pour « Terrestrial Fractionation Line » (Figure 1.9). Cette droite possède une pente de 0,51 entre la composition isotopique en ^{17}O et en ^{18}O des roches considérées.

Les chondrites ne sont pas soumises de la même manière que les roches terrestres à ce phénomène de fractionnement isotopique de l'oxygène dépendant de la masse (Clayton et al., 1999 ; 2003) et ne sont pas situées sur la TFL (Fig 1.9). Certaines de ces météorites sont situées sur une droite de pente 1 nommée Carbonaceous Chondrite Anhydrous

Mineral (CCAM) sur laquelle on trouvera également les composants comme les CAI et de nombreux chondres (Clayton et al., 1973 ; Marrochi et al., 2018).

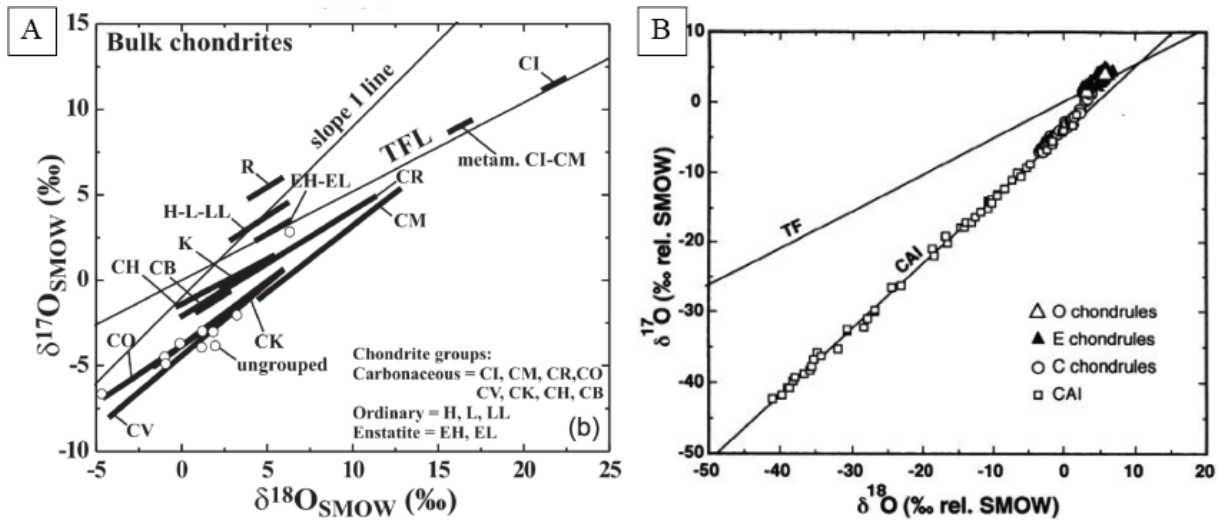


FIGURE 1.9 – Signature isotopique en oxygène de toutes les chondrites du système solaire. Les chondrites carbonées se retrouvent sur une droite nommée CCAM.

Classification pétrographique des chondrites

Urey et Craig (1953) ont étudié la spéciation du fer, (Fe^0 : forme métallique du fer ; Fe^{2+} : fer ferreux ; Fe^{3+} : fer ferrique) permettant de mettre en exergue l'existence d'un lien entre l'état d'oxydation du fer et les différents groupes de météorites (Figure 1.10). Les chondrites à enstatite sont les plus réduites avec une grande proportion de fer métal, tandis que les chondrites carbonées présentent de larges gammes d'oxydation qui peuvent être le résultat de processus secondaires (hydratation ou métamorphisme) affectant la minéralogie primitive de ces météorites.

C'est sur la base d'observations pétrographiques et chimiques que Van Schmus et Wood (1967) ont pu classer les différents groupes de chondrites selon ces processus secondaires. En quantifiant le degré

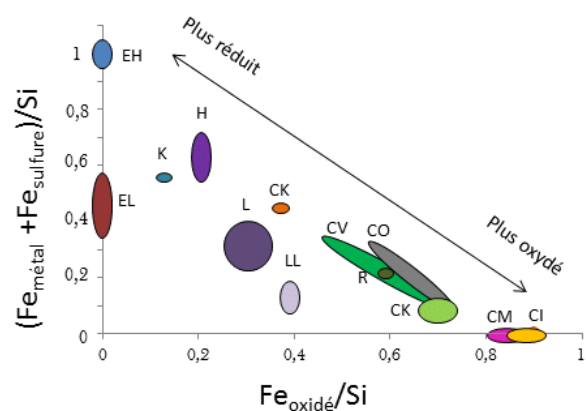


FIGURE 1.10 – Classification pétrographique des chondrites d'Urey-Craig basée sur l'état d'oxydation du fer qu'elles contiennent (Urey-Craig, 1953 ; Modifiée par Stephant, 2014)

d'altération aqueuse et l'intensité du métamorphisme qu'a pu subir le corps parent des chondrites, ces chercheurs attribuent un type pétrographique variant entre 1 et 6. Les chondrites classées de 1 à 3 sont les chondrites ayant subi un ou plusieurs épisodes d'altération aqueuse et les chondrites classées de 3 à 6 sont les chondrites ayant subi un métamorphisme thermique de moyenne à haute température (500°C - 900°C) provoquant la réorganisation structurale et chimique des minéraux (Huss et al., 2006 ; Weisberg, 2006). Les chondrites les plus primitives sont de type 3 et elles seules ont pu préserver des indices d'une minéralogie pré-accrétionnelle. Ces types pétrographiques permettent ainsi une première classification des processus secondaires affectant les chondrites (Figure 1.11).

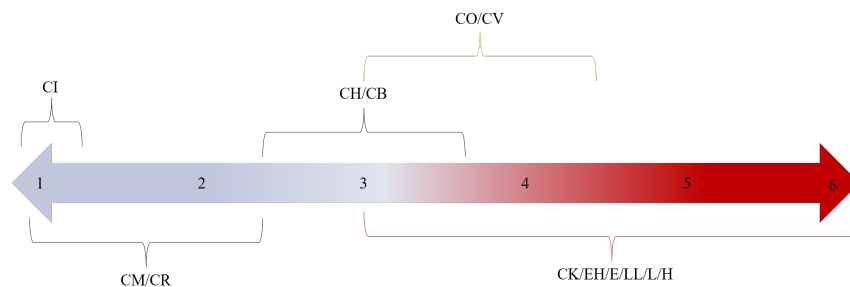


FIGURE 1.11 – Échelle des types pétrographiques des différents groupes de chondrites (D'après Van Schmus et Wood, 1967 ; Modifiée d'après Dodd, 1968 ; Ikramuddin et al., 1976 ; Dobrica et Brearley, 2020)

1.4.6 La matrice des chondrites

La matrice est un des principaux constituants des chondrites. Elle est présente en quantité très variable, allant de quelques % dans les chondrites ordinaires et jusqu'à 100% pour les chondrites CI. Sa minéralogie est complexe et présente un mélange de phases de haute température (phases métalliques, sulfures de fer, morceaux de chondres) et de basse température (silicates amorphes, phases d'altération secondaire, matière organique ; Zolensky et al., 1993) qui suggère un mélange radial de la matière (Nuth et al., 2001, Ciesla et Cuzzi, 2006, Fischer et al., 2018) (Figure 1.12).

La faible taille de grains et la présence de porosité rendent la matrice très sensible à l'altération. Dans les objets les plus proches des types 3 (Figure 1.18), la matrice des chondrites est dominée par des silicates amorphes ou cryptocristallins submicrométriques et des sulfures de fer. Parmi ces chondrites, les chondrites carbonées se distinguent par la taille et l'abondance des silicates au sein de leur matrice qui en font des matériaux très susceptibles à l'altération aqueuse (Brearley, 1993 ; Le Guillou et al., 2014 ; Le Guillou et al., 2015 ; Leroux et al., 2015). Les matrices ayant connu des épisodes

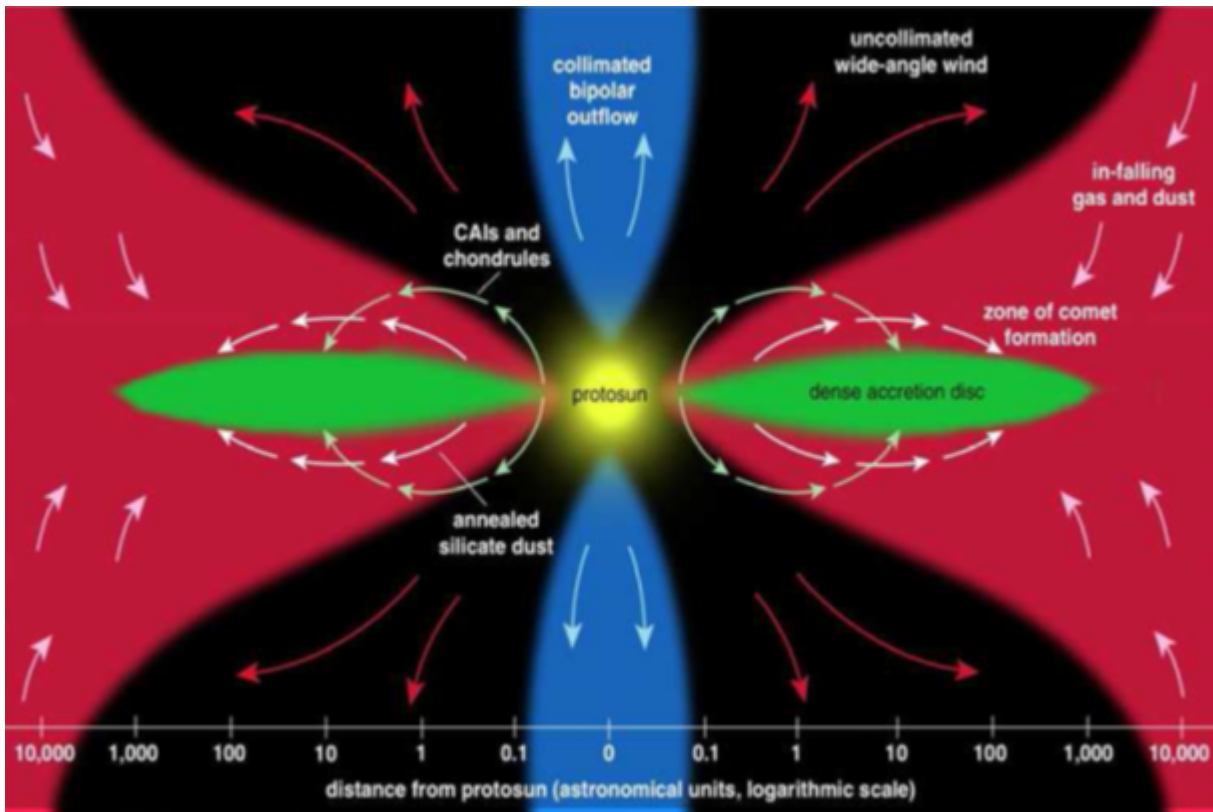


FIGURE 1.12 – Diagramme schématisé des processus de transport des phases d'accrétion au sein du disque proto-planétaire. Les grains de silicates les plus gros ne subiront pas de phénomène de cristallisation induit par les transports par onde de choc (Nuth et al., 2001).

d'altération aqueuse possèdent une minéralogie secondaire dominée par des phyllosilicates, des carbonates et de la matière organique (pour les chondrites carbonées) (Brearley 1993; Greshake 1997; Abreu et Brearley 2010; Le Guillou et al., 2014; Leroux et al., 2015), des TCI (Tochilinite – Cronstedtite Intergrowth; Zolensky et al., 1993). La composition moyenne de la matrice varie d'un groupe de chondrites à l'autre.

1.5 Les silicates amorphes dans le système solaire

Les silicates amorphes sont des solides récurrents et abondants dans les objets les plus primitifs du système solaire. La première détection fut réalisée par Alexander (1989) dans la chondrite ordinaire Bishunpur de type LL3. Depuis, les observations de silicates amorphes au sein des chondrites se sont multipliées (Brearley, 1993; Greshake 1997; Chizmadia, 2004; Chizmadia et Brearley, 2008; Abreu et Brearley, 2010; Le Guillou et Brearley 2014; Le Guillou et al., 2015a, 2015b; Leroux et al. 2015; Abreu, 2016, Hopp et

Vollmer, 2017; Vollmer et al., 2020; Dobrica et Brearley., 2020).

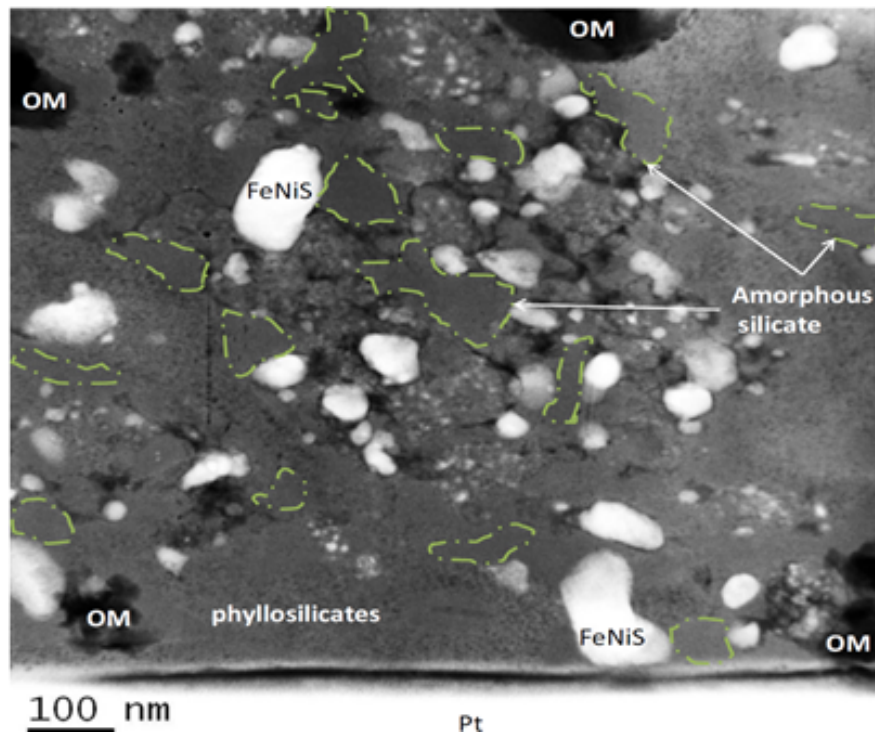


FIGURE 1.13 – Image HAADF d'une matrice de chondrite carbonée CR. Elle est composée d'un assemblage de phases métalliques (FeNiS), de matière organique (OM), de phyllosilicates et de silicates amorphes (Le Guillou et Brearley, 2014).

Ces silicates amorphes pourraient être les grains les plus primitifs du disque proto-planétaire qu'il est possible de retrouver au sein de la matrice. Leur haute susceptibilité à l'altération aqueuse en fait des précurseurs supposés des produits secondaires. Leur abondance relative dans la matrice d'une chondrite carbonée est un indicateur qualitatif du taux d'altération que la chondrite a pu subir. Les silicates amorphes sont également présents dans certaines poussières interplanétaires (IDP) et micro-météorites (e.g., Bradley 1994; Keller et Messenger 2011; Dobrica et al., 2012; Noguchi et al. 2015). Dans ces derniers cas, les silicates amorphes se présentent sous la forme de grains qui contiennent également des nano-inclusions de métal et de sulfures. Ces grains sont appelés « GEMS » (glass with embedded metal and sulfides) (Bradley 1994; Bradley et al. 2022).

1.5.1 Composition des silicates amorphes dans le système solaire

La composition des silicates amorphes est variable selon la chondrite ou les IDP dans lesquelles ils sont observés. Hormis dans quelques chondrites CR où les silicates amorphes peuvent présenter des enrichissements importants en fer (Abreu et Brearley, 2010; Vollmer

et al., 2020), les compositions des silicates amorphes des matrices des chondrites oscillent entre des compositions proches des olivines présentant des enrichissements en fer et des compositions proches des saponites présentant de légers enrichissements en Si (Dobrica et al., 2020). Les rapports atomiques Fe/Mg sont, en moyenne, voisins de 1, avec toutefois certains objets nettement enrichis en fer ou au contraire déplétés comme les GEMS des IDP. Les compositions des silicates amorphes des GEMS (Glass Embedded with Metal and Sulfides), des GEMS-like materials (retrouvés dans la chondrite Paris; Leroux et al., 2015) et des couronnes à grains fins (couronnes de matériaux à l'interface entre les chondres et la matrice ayant connu des épisodes thermiques intenses; Zanetta et al., 2021, 2022) se retrouvent entre des compositions olivine et pyroxènes (Figure 1.14). Ce constat a influencé le choix de la composition de nos précurseurs pour nos expérimentations.

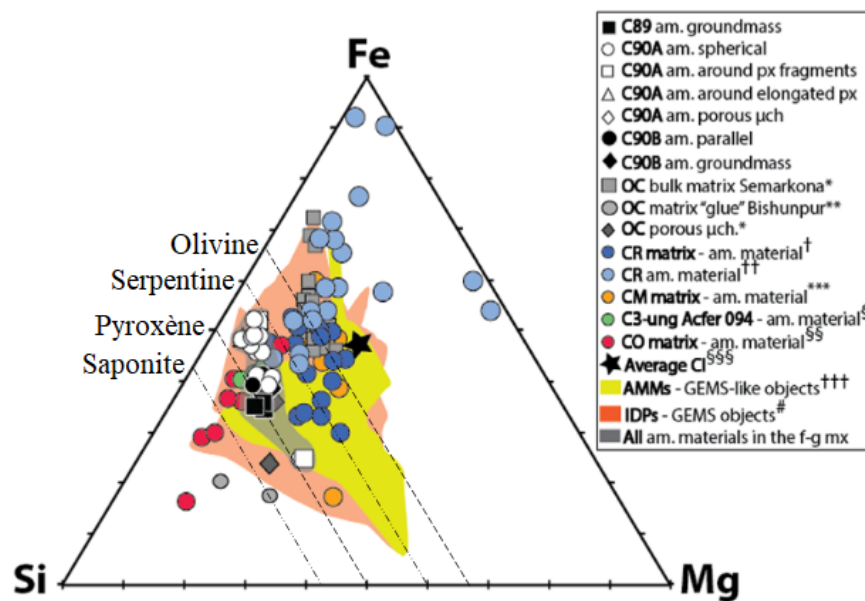


FIGURE 1.14 – Variation de composition des silicates amorphes présents dans différents objets primitifs du système solaire. Modifiée d'après Dobrica et al., (2020). Sur cette figure, les compositions sont en wt%.

1.5.2 Origine des silicates amorphes

L'origine de ces silicates amorphes est encore discutée et plusieurs possibilités sont encore ouvertes :

- Une origine interstellaire : les silicates du milieu interstellaire sont à 99% amorphes (Kemper et al. 2004). Ils auraient été amorphisés par des rayonnements de hautes énergies produits par des événements ponctuels tels que les supernovae (Demyk et

- al. 2001 ; Carrez et al., 2022). Ces précurseurs interstellaires étaient présents dans le nuage moléculaire qui a conduit à la formation du proto-soleil.
- Une formation par condensation : les silicates amorphes se seraient formés par condensation hors des conditions d'équilibre lors de l'évènement de formation des chondres (e.g., Brearley 1993 ; Keller et Messenger 2011). Les chocs, qui sont une hypothèse probable de ces évènements de haute température, pourraient aussi avoir vaporisé la poussière dans un premier temps (Desch et Connely, 2002 ; Ciesla et Hood, 2002 ; Ciesla et al., 2003) et être responsables de la cristallisation ou non des silicates amorphes lors de leur transport par l'onde de choc.
 - Selon Bradley et quelques co-auteurs (Bradley, 1994 ; Bradley et al., 1999 ; Bradley et Dai, 2009), l'abondance des silicates amorphes dans les IDP serait due à de la poussière circumstellaire modifiée dans le milieu interstellaire. Ils auraient ensuite été homogénéisés isotopiquement et chimiquement lors de leur intégration dans le système solaire.

Ces processus de chocs pourraient expliquer la population hétérogène de silicates amorphes dans les corps du système solaire selon leur lieu supposé de formation (Hallenbeck et al., 2000 ; Nuth, 2001 ; Nuth et al., 2005).

1.6 La minéralogie secondaire dans les matrices des chondrites

1.6.1 Minéralogie secondaire hydratée

Les phases secondaires dans les matrices des chondrites sont des solides cristallins issus de modifications induites par des phénomènes thermiques ou par altération aqueuse. Au sein des chondrites carbonées, ces phases secondaires sont exclusivement issues de phénomènes d'altération aqueuse. La diversité de ces produits d'altération est résumée dans le tableau 1.1.

Parmi ces différents produits d'altération, les phyllosilicates sont les plus abondants. Dans les chondrites carbonées, ils sont essentiellement présents sous la forme de serpentines riches en fer comme la cronstedtite, un des constituants des TCI (Tochilinite Cronstedtite Intergrowth) ou en magnésium quand le degré d'altération augmente (Beck et al., 2014 ; Howard et al., 2015). La quantité de ces phases secondaires au sein de la matrice des chondrites est intimement liée au degré d'altération des chondrites. Ces phases secondaires se forment progressivement par l'hydratation des silicates amorphes pour les phyllosilicates et par l'altération des phases métalliques pour les oxydes de fer et les TCI.

TABLE 1.1 – Récapitulatif des différents produits d'altération au sein des chondrites carbonées (Brearley, 2006 ; Rubin et al., 2007 ; Howard et al., 2010 ; Howard et al., 2011 ; Lee et al., 2014 ; Pignatelli et al., 2017)

Groupe	Silicates	Carbonates	Sulfates	Oxydes	Sulfure
CI	Serpentine, Saponite, Tochilinite	Calcite, Dolomite, Breunnerite, Sidérite	Gypse	Magnétite	Pyrrhotite
CM	Serpentine, Cronstedtite, Greenalite, Chrysotile, TCI	Calcite, Aragonite, Dolomite	Gypse, Anhydrite	Magnetite, Brucite, Goethite	Pyrrhotite
CO	Serpentine	-	-	-	-
CR	Serpentine, Saponite	Calcite	-	Magnétite	Pyrrhotite
CV	Serpentine, Fayalite	Calcite	-	Magnétite	Pyrrhotite

L'étude de ces dernières permet de donner une approximation du degré d'altération d'une chondrite. Les TCI vont progressivement s'appauvrir en S et FeO et s'enrichir en SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, MnO et CaO (Rubin et al., 2007 ; Howard et al., 2010, Howard et al., 2011, Palmer et al., 2011). Le soufre perdu par les TCI va être remobilisé pour former des sulfures FeNiS. Dans les chondrites les plus altérées, les TCI ont été intégralement consommés et il ne subsiste plus que des clusters de cronstedtite (Tomeola et al., 1985 ; Laurretta et al., 2000 ; Rubin et al., 2007 ; Howard et al., 2011).

1.6.2 Les phyllosilicates dans les matrices des chondrites

Les phyllosilicates ou silicates en feuillets (par rapport à leur structure caractéristique en feuillet) sont des minéraux du groupe des silicates. Ils sont construits par la succession de couches tétraédriques et octaédriques. Les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre en commun, le quatrième sommet étant libre ou occupé par d'autres cations (Figure 1.15).

Dans les météorites, ce groupe est principalement représenté par des minéraux de la famille des serpentines (cronstedtite, greenalite, chrysotile) et de la famille des smectites (saponite principalement). Ils constituent, avec les TCI, un des principaux réservoirs d'eau dans la matrice des chondrites (Barber, 1981 ; Barber, 1985 ; Tomeoka et Buseck, 1985 ; Howard et al., 2009, 2011a, 2015 ; King et al., 2017) et peuvent représenter

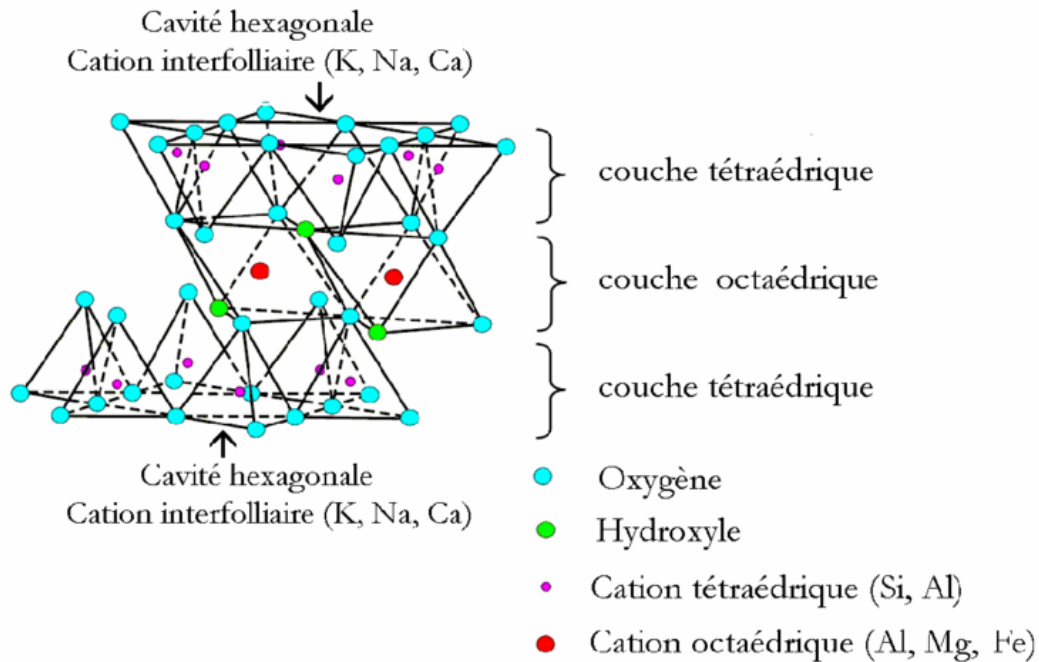


FIGURE 1.15 – Représentation d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 (Luckham et Rossi, 1999). Les cavités interfoliaires permettent de capturer des cations, des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau. Ces deux derniers vont contribuer à l'hydratation du minéral.

jusqu'à 90% de la matrice d'une chondrite. À l'échelle microscopique, ces phyllosilicates représentent des paquets de grains plus ou moins fins dispersés dans la matrice. À l'échelle nanoscopique, les phyllosilicates peuvent être plus ou moins fins selon le degré de compaction et d'altération qu'ils ont subi.

1.6.3 Les échelles d'altération aqueuse

Les processus d'altération aqueuse conduisent à des modifications plus ou moins profondes de la composition chimique et minéralogique globale de la matrice. Cette minéralogie secondaire au sein des matrices des chondrites représente un ensemble d'indicateurs du degré d'altération du corps parent, dont est issue la chondrite. Les chondrites les moins altérées présenteront une taille de grain importante et la minéralogie primaire sera en partie conservée. Au fur et à mesure de l'avancée de l'altération, les minéraux qui composent cette matrice seront de plus en plus fins, des traces de bréchification apparaissent (i.e. modification des propriétés physico-chimiques des minéraux induits par des processus aqueux) comme les chondrites CI qui montrent les

degrés d'altération les plus importants ainsi que la plus grande quantité d'eau (jusqu'à 15 wt% d'eau). Dans les chondrites CI, les chondres ont été complètement consommés. Entre ces deux stades d'altération, il existe tout un spectre de niveaux d'altération observables au sein des chondrites CM et que plusieurs auteurs ont décidé de déterminer. Pour cela, ils ont mesuré le rapport Fe/Si (McSween, 1979), le volume de minéraux silicatés et le taux de substitution du silicium et du fer ferrique (Browning et al., 1996), le volume de fer métal, de phyllosilicates, de la nature des silicates dans les chondres et des compositions chimiques des TCI (Rubin et al., 2007), le rapport phyllosilicates/silicates anhydres (Howard et al., 2009, 2011) ou encore la quantité d'ions hydrogène dans les phyllosilicates (Alexander et al., 2013). L'ensemble de ces échelles d'altération aqueuse sont résumées dans la figure 1.16

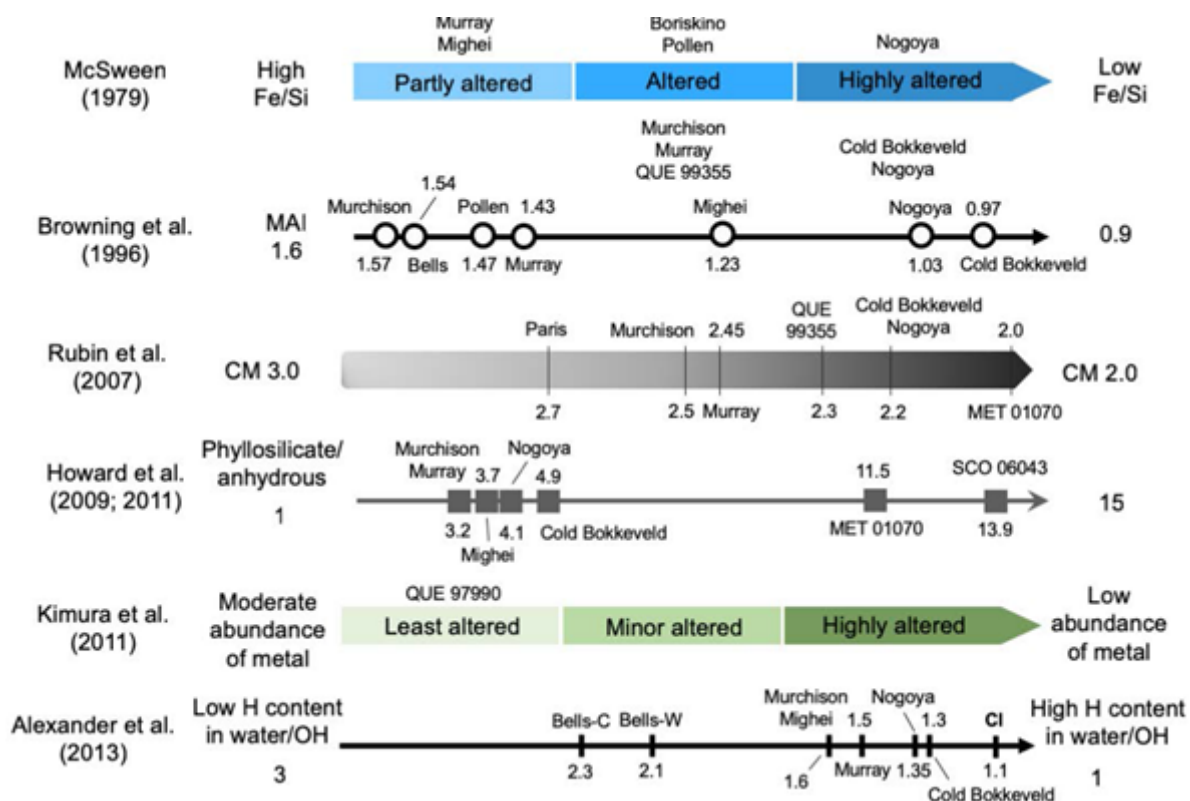


FIGURE 1.16 – Échelles de l'altération aqueuse des chondrites CM. Il s'agit d'une compilation par Vacher, 2018 d'après les données de McSween, 1979 ; Browning et al., 1996 ; Rubin et al., 2007 ; Howard et al., 2009, 2011 ; Kimura et al., 2011 ; Alexander et al., 2013)

Cependant, les transitions minéralogiques que subissent les différentes chondrites ainsi que les mécanismes qui en sont à l'origine ne sont pas mises en lumière par ces échelles, constituant donc une limite majeure à leur utilisation. Récemment, à partir des données publiées, Suttle et al (2021) se sont attachés à mieux préciser ces transitions

minéralogiques en fonction des précurseurs initiaux (Figure 1.17).

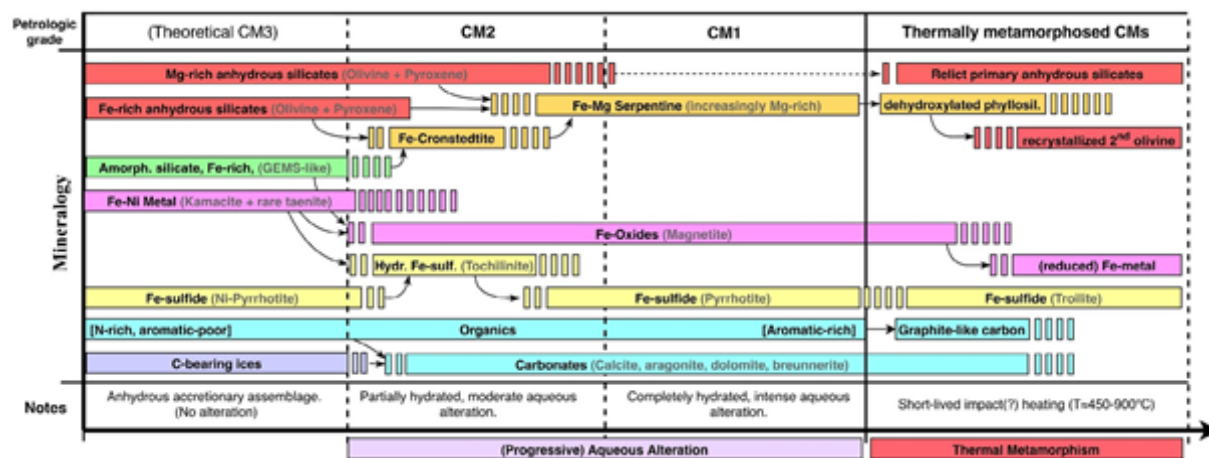


FIGURE 1.17 – Illustration des précurseurs et de la minéralogie secondaire associée à ces précurseurs si ceux-ci subissent de l'altération aqueuse à partir d'un protolithe de type CM3 (Suttle et al., 2021)

1.6.4 Modifications thermiques de la minéralogie primaire des chondrites

Au sein des chondrites, il est possible de retrouver des phases secondaires issues d'une modification thermique de la minéralogie primaire. Parmi elles, on retrouve les couronnes à grains fins qui sont composées d'un assemblage submicrométrique de phases non équilibrées (Brearley, 1993 ; Zolensky et al., 1993 ; Zega et Buseck, 2003 ; Zanetta et al., 2021) comparables à la matrice des chondrites mais plus compacté (Zolensky et al., 1993 ; Zega et Buseck, 2003 ; Zanetta et al., 2021). Cette structure se serait formée par accréation de poussières autour des chondres et aurait subi un réchauffement dans le disque protoplanétaire avant d'être incorporée à la matrice (Zanetta et al., 2021). Les silicates que l'on retrouve dans la matrice des chondrites ont aussi pu être modifiés thermiquement. Certains silicates magnésiens et silicates amorphes ont pu être le fruit d'une modification thermique pré-accréation lors de l'évènement de formation des chondres (Scott et Krot, 2005) ou être reprocessés et dispersés par les vents solaires au sein du disque (Scott et Krot, 2005). Une partie des enstatites formées par condensation à 1300 K - 1400 K à une pression de 10^{-3} atm (Yoneda et Grossmann, 1995) ont pu être remodifiées et cristallisées en forstérite lors d'évènements thermiques ponctuels intenses (Petaev et Wood, 1998). Des silicates amorphes ont pu être recuits en périphérie de ces évènements thermiques pour former des silicates magnésiens (Harker et Desch, 2002). Tout ce matériel silicaté thermiquement

reprocédé a ensuite été redistribué sous l'effet des vents solaires (Scott et Krot, 2005). Enfin, parmi les CAS, les particules nommées GEMS-like materials sont observées dans la matrice de certaines chondrites (Paris ; Hewins et al., 2014 ; Leroux et al., 2015 ; Acfer094). Ces matériaux sont composés de silicates amorphes de quelques centaines de nanomètres séparés entre eux par une grande porosité. Ces silicates amorphes englobent des grains de quelques nanomètres de sulfures de fer et possèdent une composition globale chondritique.

1.6.5 Les silicates amorphes dans les IDPs et micro-météorites : cas particuliers des GEMS

Les GEMS sont des particules, décrites pour la première fois par Bradley (1994), composées de silicates amorphes qui englobent des phases métalliques et des sulfures. On les retrouve dans les IDPs et dans les météorites ultra-carbonées (Ou UCAMM pour ultracarbonaceous antarctic micrometeorites) (Bradley et al., 2022). Certains de ces GEMS possèdent des anomalies isotopiques que l'on attribue à des phénomènes de condensation froide (<50K) dans le milieu interstellaire (Messenger et al., 2003 ; Floss et al., 2006), d'autres semblent être condensés à partir d'un gaz chaud de composition solaire (Keller et Messenger, 2011). Des travaux expérimentaux de condensation de matériel de composition moyenne similaire aux GEMS (Keller et Messenger, 2011) dans le système Si-Mg-Fe-S-O ; Si :Mg :Fe :S = 1 :0.7 :0.6 :0.3 tentent de retrouver les conditions de formation des GEMS en étudiant la fugacité d'oxygène de ces objets (Enju et al., 2022), les températures de formation (Matsuno et al., 2021 ; Kim et al., 2021) et les transformations de phases possibles qui mènent à la formation des GEMS (Kim et al., 2021, Matsuno et al., 2021 ; Enju et al., 2022).

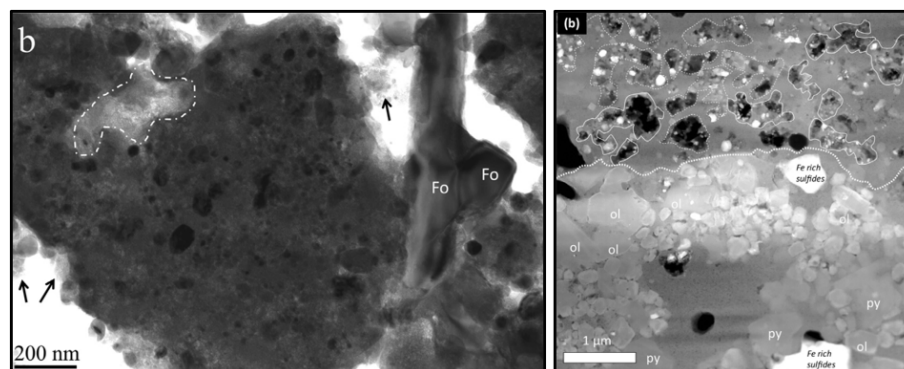


FIGURE 1.18 – Image MET de CAS (ou GEMS Like materials) à gauche et de couronnes à grains fins (FGR) à droite. Ces deux composants des chondrites contiennent des silicates amorphes qui ont subi des processus de recuit ou ont été obtenus par condensation (Leroux et al., 2015 ; Zanetta et al., 2022).

1.7 L'eau dans le système solaire

1.7.1 Répartition de l'eau dans le système solaire

Au sein de l'environnement très dynamique que représente le disque proto-planétaire, l'eau est une des molécules majeures dans le système solaire. Elle est présente sous différents états selon sa position dans le système solaire notamment sous forme de vapeur d'eau lorsqu'elle est proche du Soleil ou de glaces dans les régions externes du système solaire. Dans le système solaire interne, elle fut détectée en très faible quantité (< 1 ppb d' H_2O) sous forme de vapeur d'eau et de glace dans les cratères polaires de la planète Mercure (Slade et al., 1992; Lawrence et al., 2013) et sous forme de vapeur d'eau dans la haute atmosphère de Vénus (Cottini et al., 2012). Sur la planète Mars, l'eau est présente sous forme de glace localisée au pôle sud ainsi que des évidences d'anciennes circulations d'eau liquide sur sa surface, détectées par les différentes missions spatiales qui ont été lancées pour étudier la planète (Titus, 2003; Matsubara et al., 2015). Les planètes rocheuses ne représentent pas les corps les plus riches en eau du système solaire. Au-delà de la ceinture principale d'astéroïdes, la ligne des glaces (où des comètes possèdent une masse jusqu'à 50% wt d' H_2O , Morbidelli et al., 2012), Ganymède et Titan, les lunes de glace de Jupiter et Saturne, et les astéroïdes primitifs ($> 10\%$ wt H_2O ; ; Stevenson, 1992; Alexander et al., 2012) sont des corps massifs et très enrichis en eau comparés aux planètes et corps rocheux du système solaire interne. Il existe ainsi une dichotomie entre la région interne du système solaire, appauvrie en eau et la région externe du système solaire, enrichie en eau (Figure 1.19).

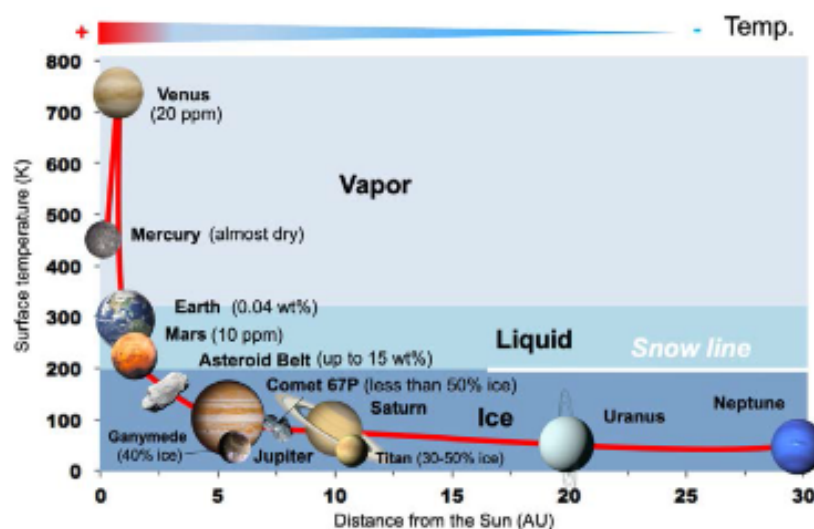


FIGURE 1.19 – Teneur en eau des différents corps du système solaire en fonction de leur distance au Soleil (Vacher, 2018)

1.7.2 Évolution de la ligne des glaces

La ligne des glaces (ligne isotherme au-delà de laquelle l'eau est présente sous forme de glace) est une limite physique qui varie spatialement en fonction de l'évolution de la température au sein du disque proto-planétaire. Cette évolution de la température a joué un rôle déterminant dans la répartition de l'eau dans le disque : proche de l'étoile, l'eau est présente sous forme de vapeur et n'est pas accrétée aux corps rocheux, tandis qu'au-delà de la ligne des glaces, l'eau est présente sous forme de glace et peut être accrétée au sein des planétésimaux qui se forment dans cette région plus lointaine.

Au cours de l'évolution du disque, la diminution de la température au fil du temps a permis de faire progresser la ligne des glaces des régions externes vers les régions internes du système solaire (Garaud et Lin, 2007 ; Oka et al., 2011 ; Bitsch et al., 2015) s'accompagnant d'une accumulation de matériel dans celles-ci. En effet, l'évaporation, la diffusion de vapeur vers l'extérieur de la ligne des glaces suivie d'une recondensation de ce matériel augmentent localement l'abondance de solides glacés à l'extérieur de la ligne des glaces, contribuant à l'accumulation de planétésimaux riches en glaces qui dérivent plus lentement, provoquant une augmentation de la concentration de poussières dans la partie interne du disque (Drazkowska et Alibert, 2017). Cette accumulation de matériel dense et glacé au sein de la ligne des glaces, s'accompagne d'une grande quantité de vapeur d'eau et de poussières vers les régions internes du disque proto-planétaire (Ciesla and Cuzzi, 2006 ; Garaud and Lin, 2007 ; Jacquet and Robert, 2013) ayant pour conséquence l'augmentation de la pression de vapeur d'eau au sein des régions du disque affectées par ces déplacements (Figure 1.20).

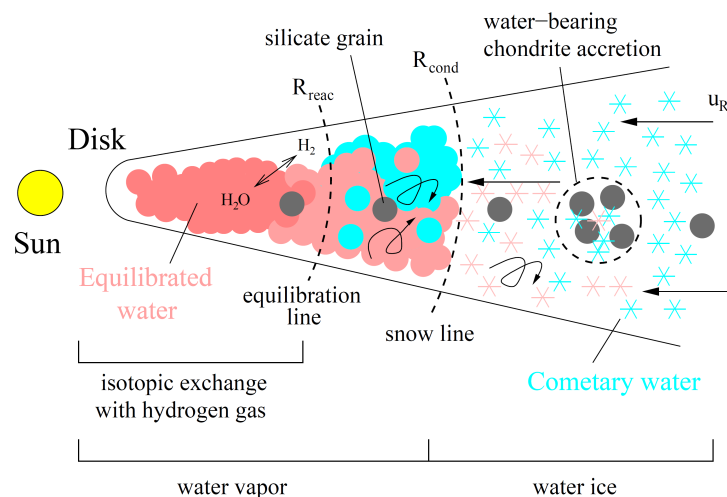


FIGURE 1.20 – Schéma illustrant l'apport de matériel des régions externes vers les régions internes du disque proto-planétaire (Jacquet et Robert, 2013)

1.7.3 Origine de l'eau dans le système solaire interne

L'origine de l'eau présente dans le système solaire interne est encore soumise à débat (Drake et al., 2005 ; Alexander et al., 2012 ; Alexander et al., 2017). De nombreuses études isotopiques, expérimentales et numériques portant sur ce sujet permettent d'esquisser plusieurs scénarios pour l'expliquer.

Adsorption de molécules d'eau à la surface des grains silicatés

Une des pistes est d'envisager la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface des grains avant l'accrétion, permettant ainsi le transport de l'eau dans les régions internes.

1. La chimisorption de l'eau à la surface de grains d'olivine (Muralidharan et al., 2008 ; King et al., 2010 ; Stimpfl et al., 2006).
2. La dissociation de la molécule d'eau suite à la chimisorption (Assaduzaman et al., 2013 ; Muralidharan et al., 2008 ; Assaduzaman et al., 2015) qui conduit à la formation de radicaux -OH qui sont ensuite intégrés à la structure des minéraux. Ce mécanisme est le plus efficace pour la cinétique d'adsorption (Muralidharan et al., 2013).

Les sites d'adsorption préférentiels sont localisés au niveau des atomes possédant des sites de liaisons pendantes (Stimpfl et al., 2006). Dans le système solaire, l'adsorption est un phénomène qui peut survenir sur de larges champs de températures. Elle est optimale à des températures comprises entre 300 K et 500 K où la surface du grain est complètement recouverte d'une couche d'eau adsorbée (Angelo et al., 2019). Ce phénomène semble être très lié à la pression de vapeur d'eau (qui doit être faible), à la température et à la taille de grain qui doit être la plus homogène possible pour optimiser l'adsorption de molécules d'eau (Angelo et al., 2019). Cette théorie fut aussi appliquée à des phyllosilicates qui seraient venus enrichir les régions internes du système solaire par un transport radial (Ciesla et al., 2004 ; Ciesla et Cuzzi, 2006). Les silicates amorphes sont des phases capables d'adsorber une grande quantité d'eau et d'hydrogène. Les propriétés de surface de ces phases (considérées comme des absorbants d'espèces oxydées) dépendent de la présence de groupements silanols qui rendent la surface hydrophile si ceux-ci sont suffisamment présents (Zhuralev et al., 2000). La concentration de ces groupements est dépendante de la surface disponible : Plus elle est petite, plus la concentration de ces groupements silanols augmente (Zhuralev, 2000). Plus les phases sont petites, plus leur capacité de concentration de ces groupements silanols est grande et plus la quantité d'eau qu'ils peuvent incorporer dans leur structure est importante (Zhuralev et al., 2000).

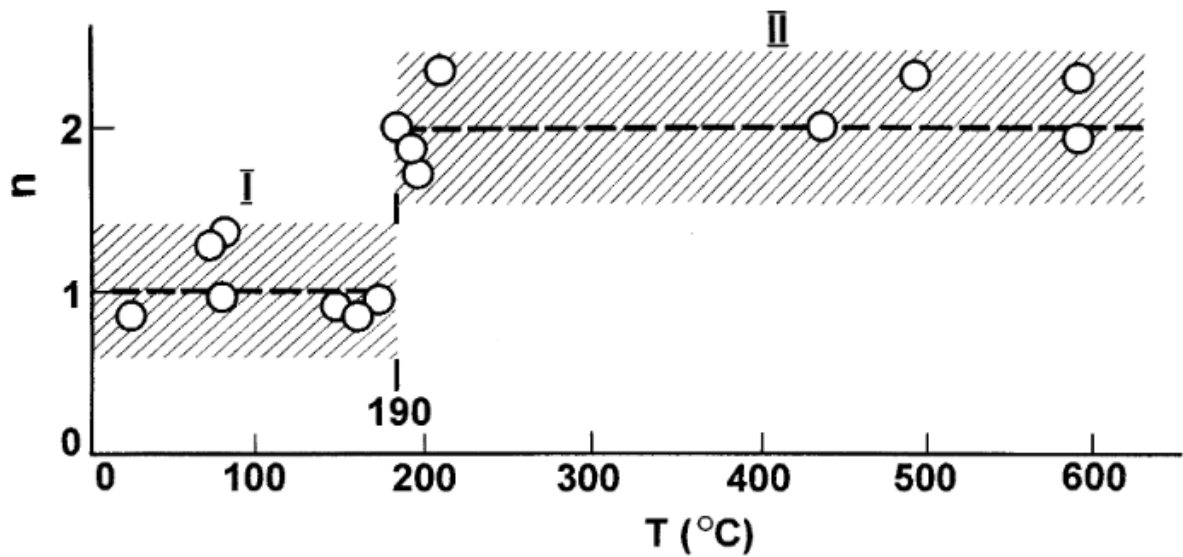


FIGURE 1.21 – Diagramme représentant la quantité d'eau désorbée de la surface d'un grain de silicate amorphe selon la température (Zhuralev et al., 2000)

La désorption de ces molécules d'eau est optimale à des températures supérieures à 200°C (Figure 1.21, Zhuralev et al., 2000).

Dans les contextes de systèmes stellaires et du milieu interstellaire, He et al. (2011) ont montré que la capacité de désorption par traitement thermique (entre 10 et 50 K) après un temps d'adsorption d'atomes d'hydrogène ou de molécules par irradiation (entre 30 secondes et 4 minutes) est bien plus élevée pour un silicate amorphe que pour un silicate cristallin (Figure 1.21). L'énergie d'activation de la désorption de l'hydrogène est plus élevée pour les silicates amorphes que pour les silicates cristallins, induisant une migration de la température de désorption de l'hydrogène et de l'H₂ sur des températures de formation de l'H₂ plus efficace (Perets et al., 2007, Vidali et al., 2008). Les silicates amorphes ont pu être des réservoirs de quantités d'eau insoupçonnables au sein du système solaire. Ils auraient voyagé par le biais des processus de transports radiaux (Ciesla et al., 2004; Ciesla et Cuzzi, 2006). Parfois issus du milieu interstellaire, certains silicates amorphes ont pu transporter une quantité difficile à estimer de groupements hydrogènes et d'eau lors de la formation du système solaire.

Apport d'eau tardif par transport astéroïdal

Un autre scénario permettant d'expliquer l'origine de l'eau dans le système solaire interne ressort de l'étude des rapports isotopiques Deutérium/Hydrogène (D/H) des corps les plus massifs du système solaire et des météorites afin de déterminer la provenance de

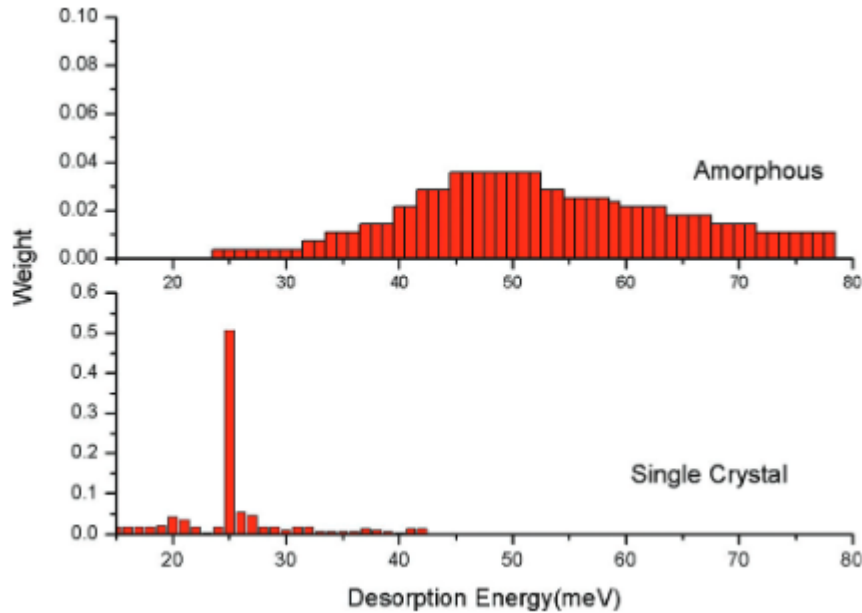


FIGURE 1.22 – Désorption de groupements hydrogène et deutérium d'un silicate amorphe et d'un silicate cristallin par traitement thermique (He et al., 2014)

l'eau qu'ils contiennent (Alexander, 2017). Les isotopes de l'hydrogène sont facilement fractionnés par des processus physiques et chimiques. C'est par exemple le cas de Vénus (Figure 1.23) qui montre un enrichissement extrême en deutérium dû à la photodissociation de l'eau contenue dans son atmosphère dans les premiers stades d'évolution du système solaire interne (Donahue et al., 1982). Les autres corps du système solaire internes ont des rapports D/H similaires entre eux, notamment les chondrites carbonées, la Terre, la Lune et Mars qui possèdent des rapports D/H assez proches, ce qui laisse envisager que l'eau sur ces différents corps aurait pu être apportée tardivement par des astéroïdes lors d'évènements comme le bombardement météoritique tardif (Morbidelli et al., 2000 ; Drake et al., 2005). Deux mécanismes sont proposés pour expliquer l'accrétion de l'hydrogène sur ces corps :

1. L'adsorption de l'hydrogène ou de molécules d'eau sur les grains dans la nébuleuse qui a fait l'objet de nombreuses études numériques et expérimentales (Drake et al., 2005 ; Stimpfl et al., 2006 ; Muralidharan et al., 2008 ; King et al., 2010 ; Assaduzaman, 2013 ; Angelo et al., 2019).
2. La dissolution de H_2 lors d'épisodes d'océans magmatiques (Sasaki, 1990 ; Ikoma et Genda, 2006).

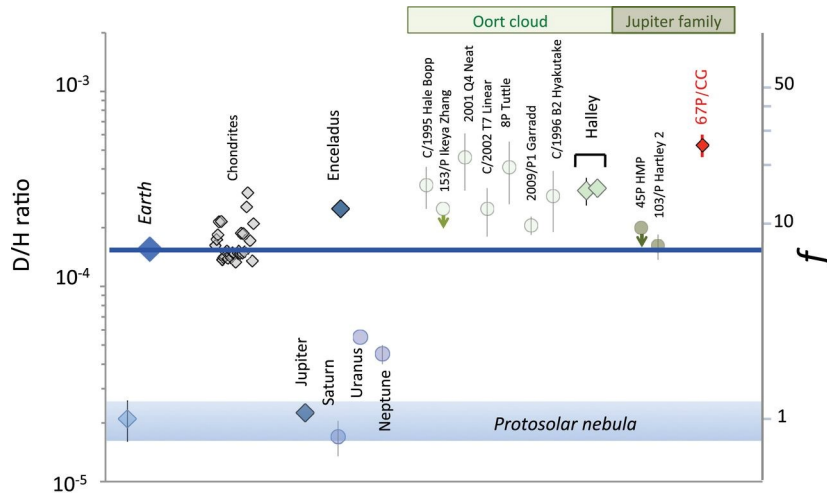


FIGURE 1.23 – Rapports D/H des différents corps du système solaire comparés à ceux de la Terre, des astéroïdes et du disque proto-planétaire. Le disque proto-planétaire ainsi que les géantes gazeuses, principalement composées d'hydrogène, ont un rapport D/H plus faible que les corps rocheux qui ont intégré moins de gaz lors de leur formation (Altwegg et al., 2014).

Transport radial de matériel par migration des planétésimaux des géantes gazeuses

La nébuleuse solaire est grandement appauvrie en deutérium comparée aux corps du système solaire (Figure 1.21). Elle ne peut être considérée comme la principale source d'eau des planétésimaux à l'origine des planètes et corps massifs du système solaire interne. Il est impossible d'imaginer un enrichissement du disque proto-planétaire par un apport de glace interstellaire puisqu'une quantité d'eau relativement faible est requise pour expliquer la composition non solaire en hydrogène des corps du système solaire (Alexander et al., 2017). La composition isotopique des planètes du système solaire interne étant assez éloignée de la composition de la nébuleuse solaire mais proche de celle des chondrites CI et CM, il est très probable que ces dernières soient la source principale d'éléments volatils (Alexander et al., 2013; Sarafiane et al., 2014. Sasaki et al., 1990) qui seraient issus d'un transport des régions externes vers les régions internes par adsorption sur la surface de silicates amorphes. Ces matériaux proviendraient de complexes astéroïdaux de type C formés au-delà de la ligne des glaces (3-7 UA; Alexander et al., 2017) qui seraient apportés dans la partie interne du système solaire par la migration de Jupiter lors du « Grand Tack » (Walsh et al., 2011).

Un dernier scénario décrit par Raymond et Izodoro (2017) suggère que l'eau du système solaire interne, les astéroïdes de type C (probables corps parents des chondrites carbonées) et l'eau terrestre sont des produits de la croissance des planètes géantes. Elles auraient éjecté des planétésimaux des régions externes vers les régions internes du système solaire qui auraient été capturés par la ceinture d'astéroïdes principale ou sur l'orbite des planètes telluriques en formation. Ce phénomène se produirait à chaque formation d'une planète géante permettant d'imaginer jusqu'à quatre apports successifs de matériel hydraté des régions externes vers les régions internes du système solaire.

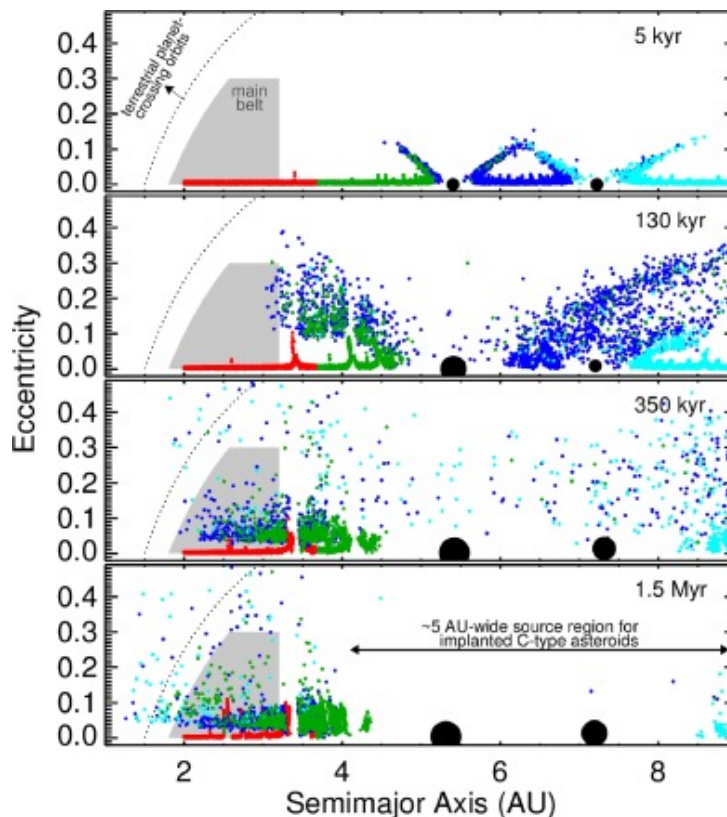


FIGURE 1.24 – Simulation numérique de l'accrétion du gaz ambiant et de la dispersion des planétésimaux au voisinage des embryons planétaires des géantes (Raymond et Izodoro, 2017)

1.7.4 La Terre : une planète anormalement riche en eau

Malgré la dichotomie observée dans le système solaire, la Terre fait figure d'exception parmi ces corps relativement secs. Au sein du système solaire, les corps les plus proches du Soleil sont les plus appauvris en eau, et plus on s'éloigne du Soleil, plus les corps s'enrichissent en eau. Ainsi, les astéroïdes de type E (corps parents supposés des chondrites à enstatite) sont appauvris en eau (0,05 – 2 wt% d'H₂O, McSween, 1999; Hutson et Ruzicka, 2000) et sont très proches de la Terre (1,5 – 2 UA) et donc du Soleil. Les astéroïdes de type S contiennent jusqu'à 1% d'eau (McSween, 1999, Alexander et al., 2012) et se forment à une distance moyenne de la Terre (2 – 3 UA) alors que les astéroïdes de type C contiennent des quantités variables d'eau (jusqu'à 13%, Alexander et al., 2012) et sont localisés à des distances comprises entre 2,5 et 3 UA (Burbine et al., 2002). Si l'on en croit ce gradient, la Terre devrait être un corps anhydre au regard de sa position

par rapport au Soleil (1 UA) (Morbidelli et al., 2012). Il n'en est rien puisque la Terre possède une quantité d'eau certes faible (0,04%wt H₂O; (Anders and Owen, 1977)) mais non négligeable et surtout bien plus importante que suggérée par la corrélation dérivée du contenu en eau des astéroïdes.

Sur Terre, l'eau est présente dans tous les états possibles puisqu'on la retrouve sous forme d'eau liquide où elle recouvre près de 70% de la surface de la planète, sous la forme de glace dans les glaciers ou au niveau des pôles et sous la forme de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Elle est recyclée au sein d'un cycle de l'eau qui contribue à échanger le contenu en eau des différents réservoirs et à le répartir ainsi sur les masses continentales. Si les masses d'eau des différents réservoirs présents sur Terre sont variables ($2,8 \cdot 10^{-4}$ masse terrestre pour la croûte; $0,8 - 8 \cdot 10^{-4}$ masse terrestre pour le manteau (Lecuyer et al., 1998; Morbidelli et al., 2012)), la quantité globale de l'eau sur Terre est estimée à $4 \cdot 10^{-4}$ ce qui est supérieur aux astéroïdes de type E (Javoy et al., 2010) et comparable aux astéroïdes de type S (Morbidelli et al., 2012). Plusieurs hypothèses existent pour expliquer cette anomalie :

1. L'eau terrestre posséderait une origine nébulaire (Ikoma et Genda, 2006) : la Terre aurait terminé sa formation dans une zone du disque proto-planétaire où de l'hydrogène subsisterait et la gravité terrestre aurait capturé une grande quantité d'hydrogène. À la suite d'une oxydation de l'atmosphère issue d'un épisode magmatique, l'hydrogène capturé se serait associé à l'oxygène pour former de l'eau. Le rapport D/H devrait donc être identique à celui du Soleil mais il peut être accru par des épisodes de dégazage et d'apports de gaz successifs (Genda et ikoma, 2008).
2. Un bombardement cométaire aurait apporté l'eau terrestre (Delsemme, 1992). Toutefois, les rapports D/H mesurés dans la queue des comètes lorsqu'elles passent aux abords du Soleil sont deux fois plus importants que ceux observés sur Terre (Balsiger et al., 1995; Eberhardt et al., 1995; Meier et al., 1998; Bockelee-Morvan et al., 1998). Aucun processus terrestre n'est connu pour faire décroître le rapport D/H. L'hypothèse d'un apport cométaire est donc très peu probable.
3. La Terre aurait accrété de l'eau issue d'embryons primitifs ou de planétésimaux provenant des régions externes de la ceinture d'astéroïdes (Morbidelli et al., 2000; Raymond et al., 2004, 2007; O'Brien et al., 2006; Lunine et al., 2007). Cette hypothèse fait sens d'un point de vue isotopique puisque les rapports D/H de la Terre sont proches de celui des astéroïdes de type C (Dauphas et al., 2000; Marty, 2012; Marty et al., 2016) (Figure 1.25). Ces apports ont pu être effectués à partir d'un bombardement météoritique tardif (Morbidelli et al., 2012). Ces événements permettent de reproduire le bilan des volatils terrestres (H,C,N) et d'expliquer

la composition isotopique du xénon de l'atmosphère terrestre en faisant un bilan de masse où l'apport chondritique est exprimé à hauteur de 2-4% d'astéroïdes carbonés et à 30% d'apports cométaires. Néanmoins, de récentes études viennent entacher cette théorie puisque l'essentiel de l'eau sur Terre (70-95%) serait plus âgé que l'impact ayant généré la Lune (Greenwood et al., 2018)

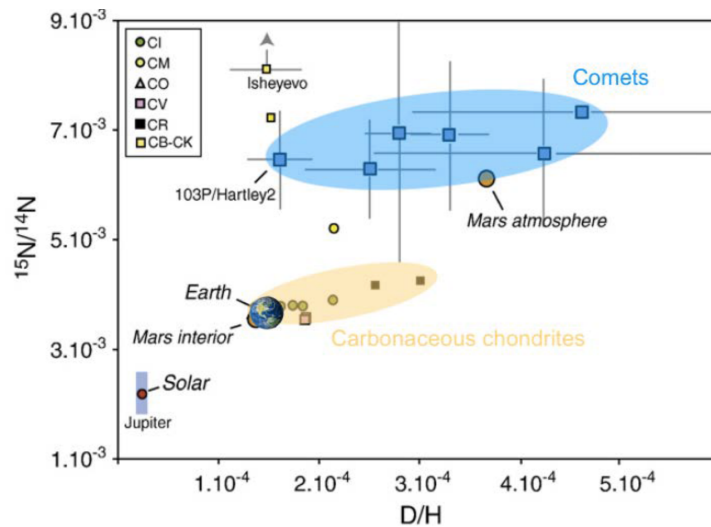


FIGURE 1.25 – Rapports et variations isotopiques D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ des différents corps massifs du système solaire (Vacher et al., 2018)

- Le contenu en eau des astéroïdes de type E aurait été sous-estimé : des analyses récentes des rapports isotopiques D/H des chondrites à enstatites (Piani et al., 2020) montrent qu'elles contiennent suffisamment d'eau pour en avoir apporté la quantité nécessaire, expliquant la présence d'eau sur les planètes du système solaire interne (Mercure au sein de ses cratères, la Terre parmi ses différents compartiments et Mars au pôle et possiblement à sa surface). Si aucune durée n'est indiquée pour dater et quantifier le temps nécessaire pour apporter toute l'eau présente sur les planètes du système solaire interne, ces nouvelles analyses simplifient le scénario d'évolution du système solaire en oblitérant des événements externes comme celui du « Grand Tack » (Walsh et al., 2011), de plus en plus remis en question par des études récentes (Greenwood et al., 2018; D'Angelo et al., 2019).

Si la réponse n'est pas encore établie malgré de très nombreuses études sur le sujet, un des éléments de réponse réside dans l'étude des minéraux hydratés ou des minéraux porteurs d'eau. Ils pourraient porter le contenu en eau qui a pu enrichir la Terre afin d'obtenir la planète hydratée que l'on connaît aujourd'hui.

1.8 Environnements, durées et conditions de formation ou de modification des minéraux et phases amorphes dans le système solaire

Décrire les mécanismes et les conditions d'hydratation ou de modification des précurseurs anhydres et relier ces paramètres à des environnements retrouvés dans le système solaire primitif sont indispensables si l'on veut appréhender l'ensemble des scénarios menant à la formation des solides hydratés présents dans les chondrites. Différentes hypothèses de formation de ces solides hydratés ont été recensées dans la littérature. Certaines impliquent de l'altération aqueuse (au contact d'un fluide aqueux sur le corps parent final ou sur un corps parent intermédiaire), tandis que d'autres impliquent de l'altération nébulaire (directement au sein du disque proto-planétaire).

1.8.1 Altération aqueuse sur le corps parent

Le modèle du corps parent fut initialement présenté par Zolensky et McSween (1988). Il émet l'idée que de la glace d'eau contenue dans un astéroïde pourrait fondre suite à un dégagement de chaleur qui peut être induit par deux phénomènes :

- Par décroissance radioactive de $L^{26}\text{Al}$ en ^{26}Mg accrété sur l'astéroïde (Urey, 1955 ; Ghosh et McSween, 1998 ; Hevey and Sanders, 2006 ; Shrader et al., 2010). Ce radionucléide possède une demi-vie de 710 000 ans, très courte à l'échelle du système solaire (Norris et al., 1983), l'érigeant en source de chaleur probable dans les astéroïdes. La température atteinte par ce phénomène serait comprise entre 200 et 450 K (Fujiya et al., 2012).
- Par des phénomènes de collision responsables de la croissance des astéroïdes et planétésimaux lors de l'accrétion. Ces collisions ont libéré de grandes quantités d'énergie conduisant à une augmentation brutale et intense de la température au sein des corps parents qui varie entre 400 K et 1000 K selon la porosité du corps parent et la taille de l'impacteur (Davison et al., 2010). Les temps de refroidissement sont intrinsèques à la porosité et à la température du corps parent au moment de l'impact mais peuvent s'étendre jusqu'à 4 millions d'années (Davison et al., 2010, 2012). Ces sources de chaleur auraient mis en contact de l'eau liquide avec les phases initialement anhydres de l'astéroïde, entraînant des phénomènes d'altération aqueuse (Figure 1.26).

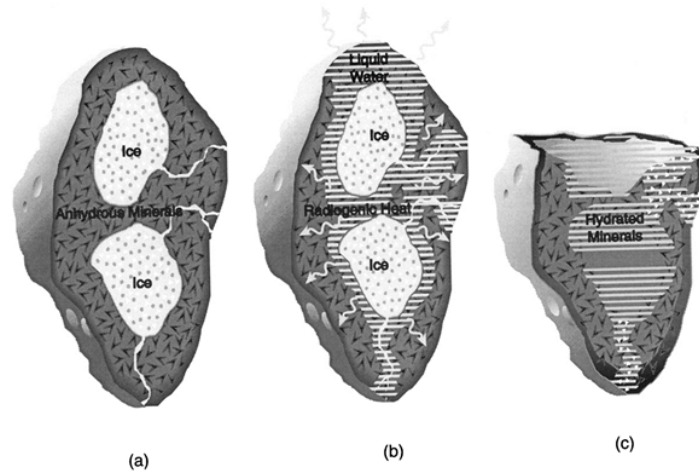


FIGURE 1.26 – Déroulement possible de l'altération aqueuse au sein d'un corps parent (Rosenberg et al., 2001). La source de chaleur représentée sur ce schéma est radiogénique.

Circulation de l'eau sur le corps parent

L'eau liquide présente dans le corps parent est beaucoup plus mobilisable que la glace d'eau initialement présente. La porosité et la microporosité au sein de l'astéroïde permettent un déplacement de l'eau liquide au sein de l'astéroïde. Le déplacement de ces masses d'eau est différent selon que l'on considère l'astéroïde comme un système fermé ou un système ouvert. Ces deux modèles ont été étudiés par Young et al. (1999, 2001, 2003).

En système fermé, la surface de l'astéroïde est imperméable car l'eau est présente sous forme de glace (Figure 1.27). Il n'y a donc pas d'eau liquide au contact du vide spatial et de pertes par dégazage. En 1979, McSween émet l'hypothèse que l'altération aqueuse au sein des astéroïdes est isochimique et

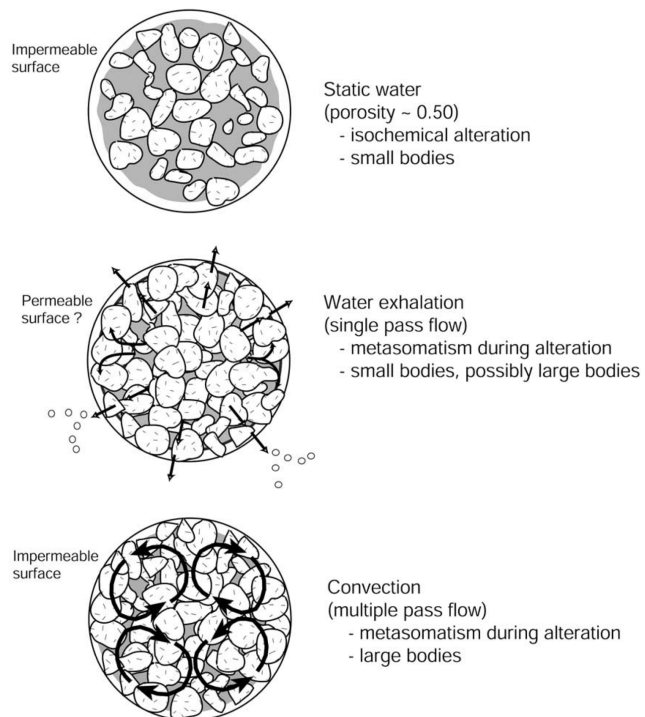


FIGURE 1.27 – Mode de transport modélisé dans un astéroïde. Le système ouvert est un modèle non conforme avec les observations pétrographiques (Young et al., 2001).

implique un transport d'éléments solubles sur de faibles distances (McSween, 1979; Kerridge et al., 1979). L'étude des isotopes de l'oxygène des matériaux anhydres dans les chondrites a montré que ces composants ont probablement interagi avec un fluide statique au sein de l'astéroïde, impliquant un rapport eau/roche variable selon la quantité de glace d'eau incorporée dans l'astéroïde, néanmoins toujours élevée. L'importante imperméabilité des corps parents ne permet le déplacement de fluides que sur des distances inférieures à la centaine de micromètres (Brearley, 2006; Bland et al., 2009; Doyle et al., 2015; Pignatelli et al., 2016). La faible occurrence de veines et les importants rapports eau/roche nécessaires à l'altération de certaines phases conduisent à plébisciter majoritairement ce modèle.

En système ouvert, la surface de l'astéroïde est perméable et l'eau est transportée sur de grandes distances (>10 km) par des mécanismes d'exhalation (le fluide est transporté de l'intérieur vers l'extérieur du corps par une forte pression du gaz) (Young et al., 1999; McSween et al., 2002; Figure 1.27) ou par des cellules de convection (Grimm et McSween, 1989; Young et al., 1999; Travis et Schubert, 2005, Palgutta et al., 2010; Figure 1.27). Cela induit un fractionnement des éléments solubles, une possible évaporation de l'eau et une altération non isochimique dans l'astéroïde si des éléments solubles, mis en solution lors de l'altération par le fluide aqueux, sont dégazés de l'astéroïde en même temps que l'eau. Ces implications sont incompatibles avec les observations pétrographiques et chimiques des phases d'altération au sein des chondrites (Bland et al., 2009) qui traduisent des interactions entre le matériel de l'astéroïde et un fluide aqueux quasi statique et aucune perte massive d'éléments solubles.

Les durées d'altération aqueuse sur les corps parents

L'isotopie des minéraux secondaires des chondrites permet aussi d'utiliser des chronomètres (parfois appelée "géochronomètres") pour quantifier les échelles de temps des processus géologiques. L'utilisation du couple $^{53}\text{Mn}/^{47}\text{Cr}$ permet de dater les processus secondaires responsables de la formation de la minéralogie secondaire des chondrites grâce à son abondance dans les chondrites, sa sensibilité à l'altération aqueuse ainsi que sa demi-vie courte (3,7 Ma) (Krot et al., 2006; Petit et al., 2011; Fujiya et al., 2013). Les mesures isotopiques du couple $^{53}\text{Mn}/^{47}\text{Cr}$ dans les carbonates des CM (Fujiya et al., 2013) et dans les fayalites des CV (Doyle et al., 2015) montrent que les processus d'altération aqueuse sur les corps parents ont débuté 2 à 4 millions d'années après l'accrétion des premiers solides (4567., +/- 0,16 Ma) et se sont étalés sur des durées comprises entre 3 et 7 millions d'années (Fujiya et al., 2012; Fujiya et al., 2013; Doyle et al., 2015).

1.8.2 Les paramètres physico-chimiques de l'altération aqueuse sur les corps parents

Température et pression au sein du corps parent

Les températures de l'altération aqueuse au sein du corps parent, bien qu'elles ne fassent pas l'objet d'un consensus, sont bornées par les domaines de stabilité des phases secondaires formées à la pression qui règne dans le corps parent. Elle peut être décrite selon le type de chondrite et la minéralogie secondaire considérée dans ce type de chondrite. Dans les chondrites CM, les températures d'altération ont d'abord été estimées entre 0 et 25°C (Clayton et Mayeda, 1984; Zolensky et al., 1989) pour ensuite être réévaluées à des températures de l'ordre de 150°C pour les chondrites CM ayant subi des épisodes d'altération plus intenses (CM2; Zolensky et al., 1997). Plus récemment ces températures ont été de nouveau bornées entre 20°C et 300°C grâce à des mesures isotopiques de l'oxygène sur les carbonates des CM2 réalisées par Verdier-Paloetti et al. (2017a). Pour les phyllosilicates, principaux représentants de la minéralogie secondaire des chondrites carbonées, les études montrent des températures d'altération plus élevées comprises entre 200°C et 300°C (Brealey, 2006). Des études basées sur de la diffraction X effectuée sur une ligne synchrotron montrent une déstructuration progressive des pics des radicaux -OH au fur et à mesure que la température augmente, permettant de borner à un maximum de 500°C les températures d'altération des phyllosilicates (Nakamura, 2005).

Le rapport eau/roche

Quelles que soient les températures atteintes au sein du corps parent, une source d'eau est nécessaire à l'altération des minéraux anhydres en minéraux hydratés. Le rapport eau/roche dans les chondrites se définit comme la quantité d'eau initialement accrétée sur l'astéroïde sous forme de glace. En étudiant la composition isotopique en oxygène des silicates anhydres et des phyllo-silicates, le rapport eau/roche des chondrites carbonées est estimé à 0,2 - 0,7 pour les chondrites CM et jusqu'à 1,1 - 1,2 pour les chondrites CI et les CR (Kalleyman et Wasson, 1981; Clayton et Mayeda, 1999; 2001; Zolensky et al. 1997. Marrocchi et al., 2018). La forte variabilité de ces rapports s'explique par une accréation hétérogène des glaces, une porosité et une perméabilité variables des corps parents (Bland et al., 2009; Rubin, 2012). Les rapports eau/roche initiaux peuvent également fortement évoluer du fait de dégazages progressifs plus ou moins intenses de vapeur d'eau (e.g., Clayton et Mayeda, 1999; Zolensky et al., 1997), qui ont pu enrichir localement des régions appauvries en vapeur d'eau. L'hydratation des précurseurs, par les réactions d'oxydation associées, conduit également à un dégazage de H₂ (e.g., Le Guillou et al., 2015; Vacher

et al., 2020).

1.8.3 Modification du silicate amorphe en milieu nébulaire

Dans le disque proto-planétaire, l'eau est initialement présente sous forme de glace. Cette glace peut toutefois être chauffée et s'évaporer à la ligne des glaces ou suite à des événements thermiques locaux. Il y a donc un enrichissement significatif en vapeur d'eau dans les régions concernées. Cette vapeur d'eau peut interagir avec le gaz et la poussière, notamment avec les silicates, pour former des nouvelles phases. Les conditions de pression et de température de ces interactions sont dictées par l'environnement du disque proto-planétaire dans lequel elles se déroulent ainsi que par l'intensité de l'évènement thermique qui vient vaporiser la glace d'eau initialement présente.

Pression, température et vapeur d'eau au sein du disque proto-planétaire

La pression et la température sont deux paramètres très importants pour étudier l'amplitude et la cinétique des processus qui se déroulent dans le disque proto-planétaire. La température et la pression varient radialement (Chambers et Halliday, 2007 ; Garaud et lin, 2007 ; Williams et Cieza, 2011 ; Baillé et Charnoz, 2014). La température diminue également au cours du temps au fur et à mesure que la quantité de matériel disponible pour transmettre la chaleur diminue (Figure 1.5). Plusieurs scénarios peuvent expliquer une augmentation importante de ces deux paramètres au sein du disque :

1. Le modèle des ondes de choc : il fut d'abord proposé pour expliquer la formation des chondres (Urey et Craig, 1953 ; Urey, 1967 ; Sanders, 1996 ; Boss 1996, Hewins 1997, Connolly et Love 1998, Ciesla et Hood, 2002 ; Sanders et Taylor, 2005 ; Asphaug et al., 2011). Il fut étendu par Ciesla et al. (2003) à la formation de minéraux hydratés dans la nébuleuse. La propagation d'une onde de choc, générée par des instabilités gravitationnelles (Boss et Durisen, 2005), engendre une augmentation significative de pression et de température entraînant la vaporisation des glaces. Cela induit une augmentation significative de la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz. Dans ces conditions P-T, qui sont transitoires, la réaction d'hydratation serait facilitée (Figure 1.28).
2. Les instabilités magnétorotationnelles (Modèle du X-wind) : à l'endroit où la magnétosphère du proto-soleil tronque le disque proto-planétaire, les interactions entre le disque et les champs magnétiques du Soleil donnent une géométrie en forme de X aux champs magnétiques. Ces interactions généreraient des chaleurs suffisamment importantes permettant d'atteindre des températures susceptibles

de fondre des silicates. Cet endroit se situerait à moins de 0,1 UA du Soleil, dans la région interne du disque possiblement enrichie en vapeur d'eau suite à un apport de matériel de la région externe du disque.

3. Le modèle du Nebular Lightning : la séparation des charges dans le disque proto-planétaire conduirait à une augmentation des champs électriques, entraînant une hausse exponentielle du nombre de collisions entre électrons, générant une élévation très brève et très intense de Nebular lightning suivie d'une décroissance très rapide (Desch et Connoly, 2002, Desch et al., 2012).

1.8.4 La théorie des collisions

Le modèle « Simple Collision Theory » (SCT) est un outil issu de la théorie des collisions et repris par Bruce Fegley Jr à la fin des années 1980 (Fegley, 1988; Fegley et Prinn, 1989, Fegley, 2000). Il permet de modéliser l'évolution des cinétiques de réactions gaz-grains en fonction de la température permettant ainsi une étude exhaustive des interactions gaz-grains dans le disque proto-planétaire. Ce modèle quantifie le nombre de collisions entre une particule gazeuse et une phase solide ayant suffisamment d'énergie pour entretenir une réaction d'hydratation. Il permet de déterminer le temps nécessaire pour altérer une quantité X de matériel en fonction des conditions du milieu. L'équation permettant de calculer ce temps de réaction chimique est la suivante :

$$t_{chem} = \frac{[i]}{f_i} = t_{coll} * exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec :

- t_{chem} , le temps de réaction nécessaire pour altérer une quantité X de matériel, en log(s)
- $[i]$, la densité moléculaire du gaz c
- f_i , la fraction de collision réactive
- t_{coll} le temps de collision.
- E_a , l'énergie d'activation de la réaction, en joules
- R, la constante des gaz parfaits
- T, la température en kelvin

L'utilisation de ce modèle a permis à Prinn et Feley (1989) et ensuite à Fegley (2000) de déterminer le temps d'altération nécessaire pour les différents types de minéralogie secondaire des chondrites altérées (Figure 1.28). Les modélisations ont été principalement conduites en utilisant la réaction de serpentinisation de la forsterite, celle de l'oxydation du métal en magnétite ou encore la réaction de sulfurisation du fer métal en troilite.

Les énergies d'activation utilisées sont $70,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la réaction de serpentinisation de la forstérite (Bratton et Brindley, 1965; Layden et Brindley, 1963), $80,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la réaction d'oxydation du fer métal en magnétite (Turkdogan et al., 1965) et $104,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la réaction de sulfurisation du fer métal en troïlite (Worrel et Turkdogan, 1968).

Les résultats de ce modèle sont présentés dans le diagramme de la Figure 1.28. Ce dernier expose le temps de réaction chimique nécessaire en fonction de la température à laquelle se déroulent les réactions. Les températures de stabilité des phases secondaires considérées à une pression de 10^{-8} bar qui est la pression canonique du disque ainsi que le temps de vie du disque qui est compris entre 1 et 10 millions d'années sont indiqués. Selon Fegley (2000) l'altération du métal en (1) magnétite et (2) troïlite par des interactions gaz-solides est possible à l'échelle du disque proto-planétaire contrairement à la formation de serpentine qui peut se dérouler à des températures plus basses.

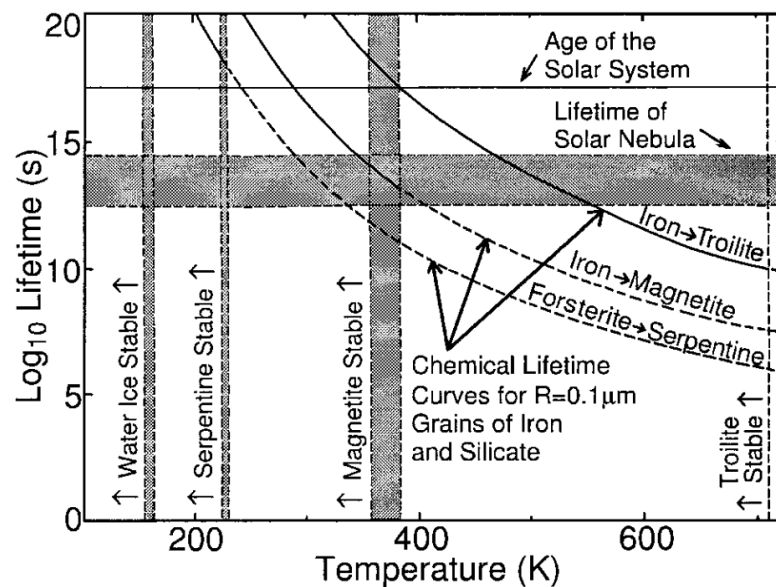


FIGURE 1.28 – Diagramme temps/température des phases formées par hydratation d'un précurseur anhydre. L'échelle en $\log(s)$ permet de replacer sur un même graphique des durées qui s'étendent de 100 000 ans à 10 000 000 d'années (Fegley, 2000). Les champs de stabilité des phases formées sont indiqués pour une pression de 10^{-8} bar.

1.9 Positionnement scientifique

Dans la partie interne du système solaire, les silicates amorphes peuvent être modifiés par des changements brutaux de pression et de température du milieu ou par un apport massif de matériel hydraté combiné à des événements thermiques de

haute intensité qui enrichissent localement en eau certaines zones du système solaire interne, modifiant aussi la pression partielle d'eau dans ces régions. Ces événements thermiques peuvent (1) modifier le matériel amorphe déjà existant dans l'environnement local ou (2) initier la condensation de nouveaux matériaux amorphes à partir du gaz du disque proto-planétaire à des températures inférieures à 1000°C en périphérie des événements thermiques de formation des chondres. Pour explorer cela, nous avons réalisé des expériences de condensation hétérogène sous vide (condensation de matériel sur un substrat) ainsi que des expériences de recuit sous vide à 450°C (température intermédiaire) et 700°C, température symbolique située 50°C degrés en dessous de la cristallisation d'olivine à partir de précurseurs amorphes de composition Fo50 et En50. Ces travaux se basent sur ceux initiés par Davoisne et al. (2006) et sur ceux d'une équipe japonaise (Matsuno et al., 2021; Kim et al., 2021; Enju et al., 2021) et visent à préciser les contraintes thermiques et les mécanismes qui pourraient mener à la formation des silicates amorphes ou d'objets particuliers comme les GEMS dans les différents corps du système solaire. Des expériences supplémentaires de recuit à partir de ces mêmes précurseurs ont été menées. Après condensation à température ambiante, ces précurseurs ont été stabilisés à l'air libre pendant cinq minutes avant de reproduire les mêmes expériences de recuit sous vide à 450°C et 700°C afin de savoir si la nature et la stabilité du précurseur modifiaient les phases formées après un recuit. L'ensemble de ces résultats seront présentés dans le chapitre 3.

Ces événements thermiques associés à un apport de matière hydratée dans le système solaire induisent l'existence de matériaux anormalement riches en eau par rapport à leur distance au Soleil. Avant d'être accrétée au sein des planétésimaux qui ont peu à peu formé les planètes telluriques du système solaire, l'eau amenée sous forme de glace depuis la partie externe du disque proto-planétaire a pu être vaporisée par des événements thermiques survenus dans le système solaire. La vapeur d'eau générée par ces événements thermiques a pu interagir avec la poussière de ces zones du disque proto-planétaire. Si les premiers travaux effectués par Fegley et d'autres collaborateurs pour vérifier cette hypothèse montrent que ce mode de formation de phases silicatées riches en eau n'est pas viable sur le temps de vie du disque proto-planétaire, plusieurs points peuvent être nuancés :

1. Le modèle SCT initialement publié par Fegley et Prinn (1988) et Fegley (1989) considère une énergie d'activation de 70,3 kJ/mol⁻¹ (serpentinisation à partir d'une forsterite). Celle-ci a été calculée avec des données issues de travaux expérimentaux sur des oxydes de magnésium (Bratton et Brindley, 1965; Layden et Brindley, 1963). Ganguly et Bose (1995) ont remis en cause l'utilisation de cette énergie

d'activation en prenant en compte des travaux expérimentaux effectués par Enrst et Wegner (1983) qui ont étudié l'hydratation d'une forstérite en brucite et serpentine et la déshydratation d'une serpentine et d'une brucite en forstérite. Ils ont extrait une énergie d'activation de $32,5 \text{ kJ/mol}^{-1}$, c'est-à-dire une valeur bien inférieure à celle publiée par Fegley et ses collaborateurs. L'énergie d'activation de formation de phyllosilicates par interaction entre un matériau silicaté et de l'eau en phase gazeuse est finalement très peu contrainte. Par ailleurs il est important de noter que depuis les travaux d'Alexander et al. (1989) et Brearley (1993), il est maintenant établi que les précurseurs silicatés du disque proto-planétaire sont largement amorphes. Cet état structural hors équilibre doit certainement conduire à une énergie d'activation d'hydratation relativement basse mais qui reste à ce jour inconnue. La détermination de ce paramètre clé du modèle des collisions permettrait de préciser les possibilités de formation de phases hydratées dans le disque proto-planétaire.

2. Le modèle SCT se base sur des paramètres canoniques du disque (pression = 10^{-8} bar ; température variable selon la localisation au sein du disque proto-planétaire) qui ne sont pas constants à l'échelle du disque proto-planétaire. Certains évènements thermiques qui ont pu survenir dans le système solaire seraient responsables de l'évaporation des glaces d'eau, induisant une très forte augmentation locale de la pression, au-delà des valeurs canoniques considérées (Ciesla et Hood., 2002 ; Ciesla, 2003). L'augmentation de la pression totale de l'environnement induit une hausse de la température de stabilité des phyllosilicates qui permet d'envisager la formation de phyllosilicates à de plus hautes températures.
3. Le modèle de Fegley se base sur l'hydratation de minéraux. Depuis les observations initiales d'Alexander (1989), de nombreux travaux ont montré que les silicates amorphes sont abondants dans les chondrites ordinaires et carbonées primitives. La cinétique d'altération des minéraux et celle des amorphes sont différentes. Les observations de Nakamura-Messenger et al., (2011) ont montré que les matériaux amorphes sont très sensibles à l'altération aqueuse, tendant à repenser le modèle en considérant des précurseurs silicatés amorphes plutôt que cristallins.
4. De récentes études (Alloteau et al., 2017, 2019 ; Narayanasami et al., 2019 ; O'Majerus et al., 2020) montrent que les verres de composition silicatée s'altèrent mieux en conditions atmosphériques (par interaction avec une phase vapeur) qu'en conditions d'immersion (Figure 1.29). Ces études relancent une nouvelle fois la nécessité de déterminer l'énergie d'activation de la formation de silicates

- hydratés comme la serpentine dans une configuration d'interactions gaz-grains.
- Enfin, Fegley a arbitrairement choisi une épaisseur de matériel hydraté de $0,1 \mu\text{m}$ pour considérer la formation d'une phase suffisante de matériel. Les plus récentes études sur les matrices des chondrites (Dobrica et al., 2012, 2016, 2020) et sur les IDPs montrent que la taille de ces grains est souvent en dessous de $0,1 \mu\text{m}$. Une taille plus faible augmente la surface utile lors des réactions d'hydratation. Cette surface joue un rôle important dans l'hydratation d'un volume de matériel. Plus la surface utile est importante, plus les phases secondaires apparaîtront rapidement. Ce phénomène est plus rapide en présence d'une phase vapeur qu'en présence d'une phase liquide (Abrajano et al., 1986 ; Majerus et al., 2020).

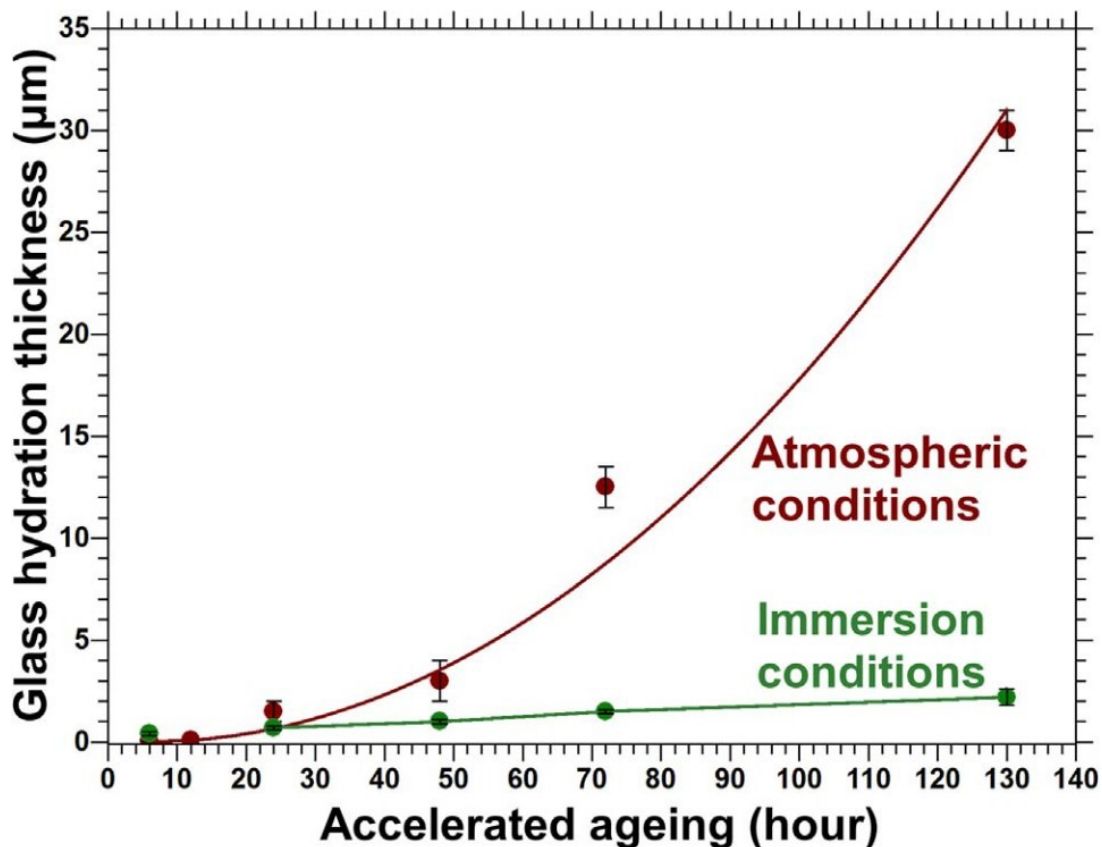


FIGURE 1.29 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'altération formée en fonction du temps pour un verre borosilicaté en conditions atmosphériques ou en conditions d'immersion (Alloteau et al., 2017)

C'est sur ces différents postulats que la volonté d'effectuer une étude expérimentale des interactions entre de la vapeur d'eau et un silicate amorphe s'est basée. Pour réaliser l'étude, nous avons choisi de conduire des expérimentations en utilisant des silicates amorphes (de compositions Forsterite 50 et Enstatite 50). Il a été choisi de travailler

à des pressions plus élevées (14 bars) que celle du disque proto-planétaire afin d'accélérer les réactions d'hydratation et d'augmenter la température de stabilité des phases formées. Plusieurs expériences ont été conduites avec pour objectif d'étudier (1) la cinétique d'altération et les mécanismes de formation de produits d'hydratation (2) l'influence de la pression sur la cinétique et les températures de stabilité de ces phases et (3) l'énergie d'activation associée aux réactions d'hydratation. L'objectif global est d'examiner si l'hydratation ou le transport d'eau par des silicates amorphes sont envisageables dans une situation d'interactions gaz-silicates dans la nébuleuse proto-planétaire, avant l'accrétion sur les corps parents. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 4.

1.9.1 Choix des précurseurs

Pour effectuer une étude expérimentale de ces deux aspects du silicate amorphe, il est nécessaire de se baser sur des compositions de précurseurs expérimentaux, cohérentes avec celles des objets naturels (Figure 1.30).

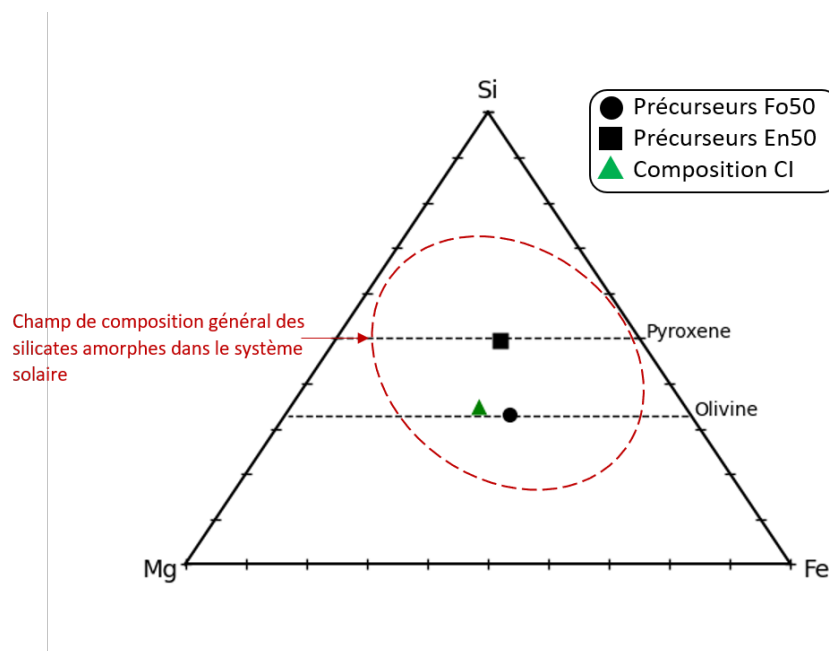


FIGURE 1.30 – Compositions des précurseurs amorphes condensés. Le champ de composition général des silicates amorphes et la composition moyenne des CI (issue d'Orgueil; Lodders et al., 2009) sont indiqués à titre indicatif.

Les silicates amorphes que l'on peut retrouver dans les différents corps du système solaire possèdent un champ de composition assez large qui s'étend majoritairement entre une composition de pyroxène et d'olivine. La composition CI qui est la composition élémentaire du Soleil, à l'exception des volatils, se trouve elle aussi dans cette gamme

de composition. Nous avons donc choisi de partir sur des précurseurs de composition Forsterite 50 et Enstatite 50 (Figure 1.30) afin d'obtenir des silicates amorphes dont la composition est représentative de celles des silicates amorphes des objets naturels.

Chapitre 2

Techniques expérimentales et de caractérisation

2.1 La synthèse d'échantillons par ablation laser pulsé

2.1.1 La technique

Historique de la technique

Le dépôt par ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition ou PLD) est une technique de synthèse d'échantillons de films fins de matériaux qui connaît une utilisation grandissante depuis la fin des années 1980. Dans le cadre d'une étude pilote, Dijkkamp et al. (1987) ont prouvé que l'ablation laser crée des conditions hors équilibre extrêmes permettant la préparation de films fins de matériaux supraconducteurs. Cette dynamique fut étendue à la synthèse d'autres matériaux comme la pérovskite (Hubler, 1992), des matériaux HTS (High Throughput Screening) artificiels, des matériaux oxydés pour l'électronique (Lowndes et al., 1996), des alliages métalliques (Sankur and Hall, 1985, Cheung and Sankur, 1988; Cheung et al., 1994) et des films minces amorphes de compositions silicatées (Dohmen et al., 2002). L'utilisation de la technique appliquée à des thématiques minéralogiques, que ce soit pour l'étude de la cinétique, des mécanismes de cristallisation ou de transformation de phases, est récente.

Principe de la technique

Nous avons utilisé un laser pulsé excimer ArF de 193 nm de longueur d'onde généré par l'excitation du gaz par un influx électrique. Le pulse laser est focalisé à l'aide de lentilles afin de l'orienter convenablement vers la cible qui est située à l'intérieur

d'une chambre sous vide inférieure à 10^{-5} mbar. La cible est positionnée sur un porte-échantillon rotatif. La chambre contient aussi un emplacement pour positionner des substrats qui vont recueillir la matière ablatée, placés à 90° de la cible. Le laser pénètre dans la chambre en franchissant une fenêtre de composition CaF_2 et va venir frapper la cible (Figure 2.1). L'interaction entre le laser et la cible va produire un plasma composé des éléments chimiques extraits de la cible lors de l'ablation de l'échantillon. À noter que le support réceptionnant les produits d'ablation a la possibilité d'être chauffé, ce qui permet d'effectuer des dépôts à haute température. Le dispositif est schématisé sur la figure 2.1. Pour nos dépôts, nous avons utilisé le dispositif de l'Université de Bochum, Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik.

La vitesse de dépôt est fonction de l'énergie, de la fréquence du laser et de la pression de gaz. Elle peut être mesurée en utilisant des tampons en carbure de silicium sur lesquels on va exercer un dépôt d'une durée déterminée. Une fois le dépôt effectué, son épaisseur peut être mesurée en utilisant une table de biréfringence pour estimer la distance optique. On obtient ainsi l'épaisseur grâce à l'équation suivante :

$$t = \frac{OD}{4 * RI}$$

avec :

- t , l'épaisseur du dépôt réalisé
- OD , la distance optique en micromètres
- RI , l'indice de réfraction du matériau

Si la pression de gaz au sein de la chambre de l'échantillon est élevée, cela va induire une énergie cinétique plus faible permettant la synthèse d'un film cristallin. Une pression de gaz peu élevée à l'intérieur de la chambre de l'échantillon va conduire à l'extraction de particules de haute énergie qui vont se déposer trop rapidement pour former une structure cristalline et ainsi générer un film fin de matériel amorphe. Connaître la vitesse de dépôt permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur de matériau souhaitée et de s'assurer de la structure du film obtenu.

2.1.2 Le plasma

En physique, le plasma est défini comme un gaz complètement ionisé. Deux populations coexistent au sein d'un plasma : (1) Les électrons qui sont arrachés à la cible lors de l'ablation et portés à une température très élevée à basse pression et (2) les éléments chimiques extraits lors de l'ablation et portés à une température inférieure d'un à deux ordres de grandeur par rapport à la température électronique. Au sein du système PLD,

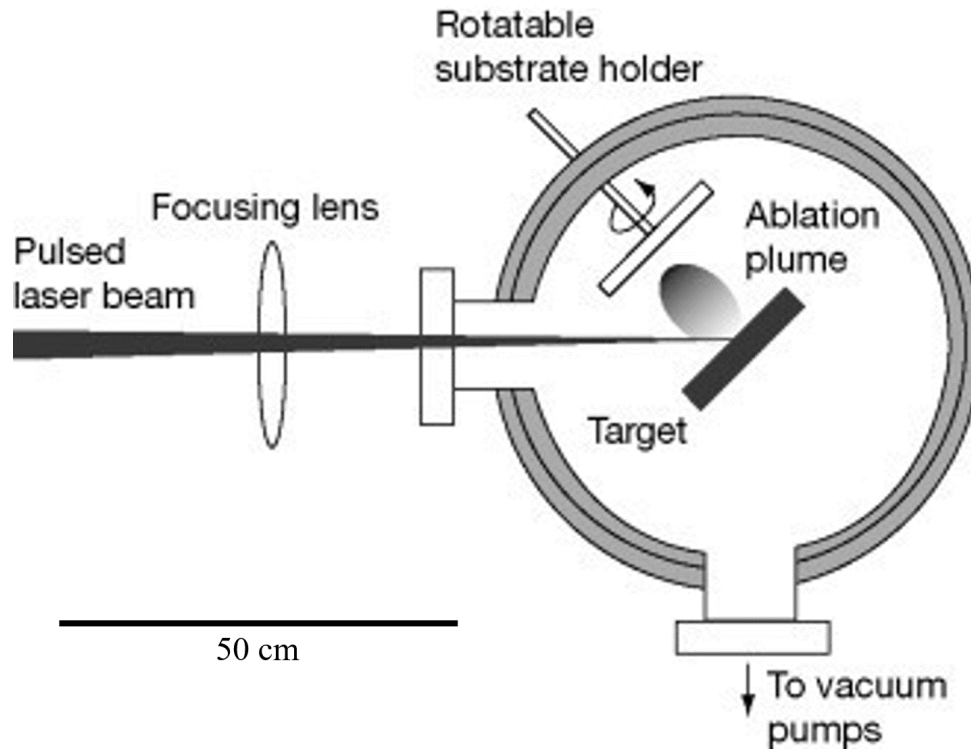


FIGURE 2.1 – Schéma du processus de dépôt par PLD. Le plume symbolise le plasma obtenu par ablation de la cible. Le substrat est disposé parallèlement à la cible afin que l'épaisseur du dépôt soit la plus uniforme possible (Ashfold et al., 2004).

l'interaction laser-cible crée une élévation importante de la température à la surface de la cible qui est dépendante de la puissance incidente du laser. Si l'élévation de la température est grande par rapport à la capacité de diffusion de la chaleur de la cible, l'interaction laser-cible va générer un plasma. Dans les pressions d'utilisation du système PLD pour ces expériences, l'expansion du plasma est considérée comme adiabatique à une vitesse d'environ 30 000 m/s (Ojeda et al., 2018) et les éléments qu'ils transportent vont être projetés à des vitesses comprises entre 15 et 90 km/s selon la masse des particules considérées. Les particules qui composent le plasma sont des atomes, des ions et des électrons extraits lors de l'ablation ainsi que des molécules formées au sein du panache par des collisions intra-plasma qui peuvent générer des liaisons chimiques entre les espèces atomiques (Ojeda et al., 2018; Mitra et al., 2012). Le panache agit à la fois comme un catalyseur d'associations chimiques où les éléments vont rapidement former des molécules et comme un piston qui va pousser les éléments extraits et les molécules formées sur le substrat. Il en résulte la croissance d'un film mince de composition identique ou très proche de la cible.

2.2 Substrats et compositions des cibles pour la synthèse des échantillons

Deux types de substrats ont été utilisés lors de la synthèse pour ces expériences. Les échantillons ayant pour but d'être hydratés par des expériences d'interaction eau – silicates ont été synthétisés sur des substrats TiO_2 polis sur une seule face (100). Les substrats ont été préalablement coupés en carré de 5 mm de côté. Les cibles utilisées étaient une olivine de composition MgFeSiO_4 (Forstérite 50 ou Fo50) et un pyroxène de composition $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_3$ (Enstatite 50 ou En50). L'épaisseur du dépôt était d'environ 1 micromètre. Les échantillons ayant pour objectif d'étudier le recuit dans différentes conditions ou des dépôts à différentes températures, des films minces de silicates amorphes de faible épaisseur (<100 nm) ont été déposés sur des grilles de MET en cuivre avec un film ultra-mince de carbone (20 nm d'épaisseur) de type Holey (film de carbone parsemé de trous plus ou moins circulaires). Les compositions des cibles sont identiques à celles utilisées pour les expériences d'hydratation (Fo50 et En50). Les condensations et recuits post-condensation ont été effectués à 20°C (température ambiante), 450°C et 700°C. La possibilité de synthétiser des condensats hydratés à partir de cibles de minéraux hydratés a aussi été explorée. Ces dépôts ont été effectués sur des grilles de MET Holey. Ces cibles hydratées étaient une montmorillonite $((\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O})$, une nontronite $\text{Na}_0,3\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (sous forme de poudre cristalline ou sous forme de gel) et une serpentine magnésienne $\text{Mg}_3\text{OSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

2.3 Expériences d'hydratation, de condensation froide et de recuit

2.3.1 Les expériences d'hydratation

Paramètres expérimentaux

Les expériences d'hydratation des films minces consistent à mettre en contact une phase vapeur (ici de l'eau) et un film mince de composition forstérite50 ou enstatite50 sur une durée déterminée afin d'étudier la cinétique, l'énergie d'activation et l'influence de la pression sur les différents échantillons. Au sein d'une enceinte vide de volume limité, la vaporisation d'un corps pur s'effectue lorsqu'on observe la coexistence d'une phase vapeur avec une phase liquide à une température T. Après un temps plus ou moins long, l'équilibre s'établit entre la phase liquide et la phase vapeur, caractérisé par une pression

de vapeur constante. Le diagramme de phase de l'eau permet de montrer les changements d'états de l'eau en fonction de la pression et de la température (Figure 2.2). Pour nos expériences, la quantité d'eau a été introduite telle que la pression de vapeur d'eau se situe toujours en dessous de la courbe de pression de vapeur saturante. La vaporisation étant un phénomène endothermique, ainsi :

$$\frac{d \ln(P_{eq}/P^0)}{dT} > 0$$

Une augmentation de la température ($dT > 0$) induit donc une augmentation de la pression de vapeur saturante ($d \ln P_{eq} > 0$). À haute température, la vaporisation d'un liquide est limitée par le point critique. En étant suffisamment éloignée du point critique, la pression de vapeur saturante d'un fluide à une température T est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P^{sat} \Delta_{vap} H}{RT^2}$$

Avec :

- P^{sat} , la pression de vapeur saturante du corps pur
- R , la constante universelle des gaz parfaits

Pour vaporiser une masse d'eau X , il est nécessaire d'apporter une quantité d'énergie déterminée appelée chaleur latente de vaporisation ou enthalpie de vaporisation. Les expériences d'hydratation sont toutes conduites en dessous de la pression de vapeur saturante. En considérant que :

$$dP^{sat} = P^{sat} d \ln P^{sat}$$

Et en considérant la chaleur latente de vaporisation dans un système fermé de 2257 kJ/kg à pression atmosphérique, on obtient :

$$P^{sat} = \frac{P^0 * eL_v}{(R/M) * ((1/T^0) - (1/T))}$$

La valeur de pression de vapeur saturante sur une large gamme de température est visualisée sur la figure 2.2. Cela permet de connaître la pression maximale à laquelle il est possible de mener les expériences d'hydratation en présence d'une phase vapeur seulement. Les différents paramètres expérimentaux (pression et température) de nos expériences sont indiqués par des triangles rouges sur la figure 2.2.

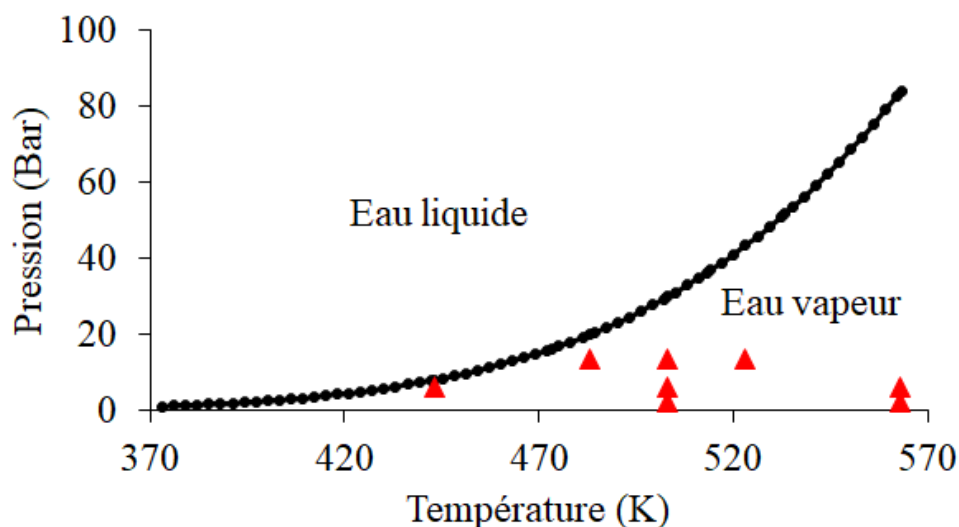


FIGURE 2.2 – Courbe de Clausius-Clapeyron qui détermine la pression de vapeur saturante d'un corps en fonction de la température. Les triangles rouges représentent les pressions et températures auxquelles ont été conduites les expériences d'hydratation.

Systèmes expérimentaux pour les expériences d'hydratation

Deux types d'enceintes expérimentales ont été utilisées pour les expériences d'hydratation. Les premières enceintes sont constituées de récipients en téflon (22 et 33 mL) (Figure 2.3C). Ces enceintes sont fermées par des capuchons en téflon et l'étanchéité est assurée par un boulon ou un pas de vis (Figure 2.3B).

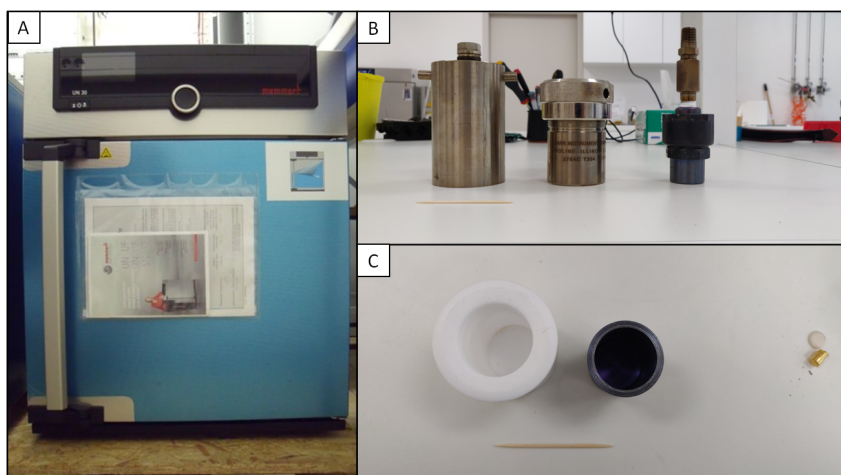


FIGURE 2.3 – Les fours (A) utilisés peuvent atteindre et maintenir une température de 300°C. Sur la photo B, de gauche à droite figure la première enceinte expérimentale qui accueille un contenant en téflon. La seconde enceinte contient elle aussi un contenant en téflon. Enfin, la dernière enceinte est entièrement composée de titane et permet d'éviter d'avoir un contenant supplémentaire.

Ces systèmes expérimentaux conviennent à des expériences de courte durée. Pour des longues durées (supérieures à 40 jours), le téflon se détériore et le fluor qu'il contient est libéré et envahit l'enceinte expérimentale. Le téflon vient s'associer au magnésium contenu dans les échantillons pour former des cristaux de MgF_2 qui viennent perturber l'ensemble de la réaction d'hydratation. Les enceintes du second type sont en titane et sont équipées d'un disque de rupture Au-Ni. Le disque de rupture préserve l'enceinte des variations de pression. Le disque se rompt lorsqu'une pression supérieure à 55 bars survient durant l'expérience. Ces enceintes peuvent être associées à des systèmes de flux dynamiques car elles sont équipées d'une valve sur la partie supérieure de l'objet pour permettre de faire circuler un fluide gazeux à l'intérieur du système expérimental. La fermeture de ces systèmes s'effectue à l'aide d'un bouchon plat équipé d'un joint circulaire en téflon ou en graphite. Un couvercle vient cercler et verrouiller l'enceinte expérimentale et sa partie supérieure. Les enceintes en titane peuvent être modifiées et simplifiées en supprimant les valves afin de limiter les points de fuite. L'étanchéité au niveau des valves se fait à l'aide d'un joint téflon qui permet d'assurer une étanchéité jusqu'à 15 bars et $260^\circ C$.

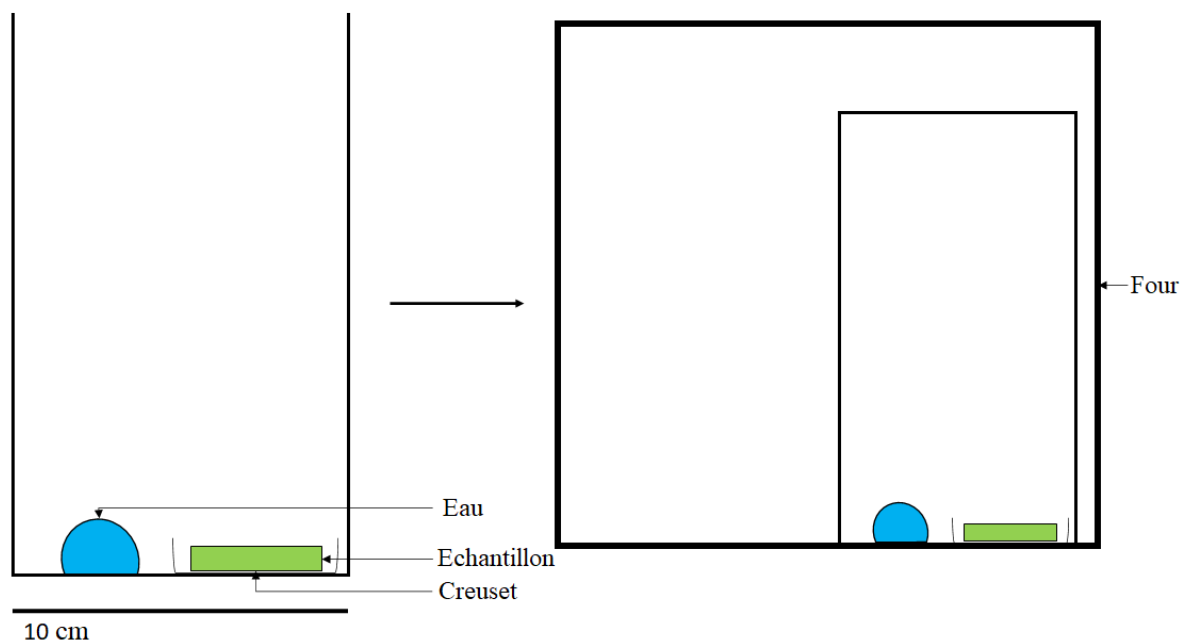


FIGURE 2.4 – Schéma descriptif du déroulement des expériences. Les échantillons sont déposés avant d'être introduits au sein des enceintes préalablement nettoyées. L'eau est ensuite introduite à l'aide d'une micropipette. Les enceintes expérimentales (Figures 2.3B,C) sont remplies d'argon à l'aide d'une boîte à gants avant d'être scellées puis mises au four. Le four est paramétré à une température souhaitée qui est elle-même contrôlée à l'aide d'un thermocouple située au fond du four.

Dans l'ensemble de ces systèmes expérimentaux, les échantillons sont placés dans des creusets en alumine ou en or, choisis pour leur résistance à ces gammes de température et pour leur absence de réaction avec l'eau, afin de les isoler de l'eau avant la montée en température des expériences. Le chargement de l'échantillon dans l'enceinte se fait dans une boîte à gants afin de remplacer l'air présent dans les enceintes par de l'argon (gaz chimiquement inerte). Après cette étape, les enceintes sont insérées dans des fours afin de les chauffer aux températures souhaitées (Figure 2.3A ;2.4).

Contrôle des paramètres expérimentaux

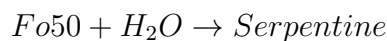
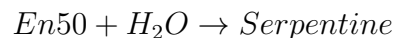
La température du four est contrôlée par un thermocouple placé au fond de l'enceinte. La pression est déterminée par le volume d'eau inséré dans le système expérimental. Elle est dépendante du volume de l'enceinte ainsi que de la température à laquelle l'expérience est menée. Le volume d'eau nécessaire pour atteindre la pression souhaitée est déterminé selon la formule suivante :

$$V_{liq} = \frac{P_{tot} * V_{reac} * M}{R * T * \rho_{eau}}$$

Avec :

- $P_{(tot)}$, la pression totale du système en bar
- $V_{(reac)}$, le volume du réacteur en L
- M , la masse molaire de l'eau
- R , la constante des gaz parfaits
- T , la température en Kelvin
- $\rho_{(eau)}$, la masse volumique de l'eau en kg/L

L'ensemble de ces paramètres permet de connaître virtuellement la pression du système si aucune eau n'est consommée lors de l'hydratation de l'échantillon. Il est possible d'estimer la quantité d'eau absorbée par un échantillon en émettant l'hypothèse que l'échantillon s'hydrate et se transforme en serpentine selon la réaction suivante :



Une serpentine contient environ 10 wt% d'eau. En considérant que l'ensemble de l'échantillon est hydraté, la quantité d'eau nécessaire pour hydrater totalement l'échantillon varie selon la masse initiale de l'échantillon. Le volume d'eau nécessaire pour hydrater totalement l'échantillon doit être très inférieure au volume d'eau nécessaire

pour atteindre une pression donnée, afin d'éviter que la perte de pression engendrée par la consommation d'eau modifie la cinétique et les domaines de stabilité des phases produites à l'issue de l'hydratation du film. Même en considérant une hydratation maximale de nos échantillons, cette quantité d'eau nécessaire pour les hydrater reste très inférieure au volume d'eau inséré dans l'enceinte pour atteindre la pression voulue. Ainsi la pression de vapeur d'eau dans les enceintes peut être considérée comme constante au cours des expériences.

2.3.2 Expérience de condensation froide et de recuit de films silicatés amorphes

La synthèse des échantillons est majoritairement menée à température ambiante et sous vide pour obtenir un échantillon de film uniforme de composition très proche de la cible initiale. À température ambiante (considérée comme une basse température), les films déposés sont amorphes. Afin de tester l'influence de la température sur la formation ou l'évolution post-dépôt des films, nous avons réalisé trois types d'expériences.

Processus 1 : Influence de la température du substrat pendant le dépôt

Des échantillons de composition Fo50 et En50 ont été condensés sur des grilles de MET à l'aide du support chauffant. Nous avons réalisé 12 dépôts au total à température ambiante, 450°C et 700°C dans un vide poussé. Le temps de dépôt est de cinq minutes pour une épaisseur estimée de 60 nm.

Processus 2 : Recuit de films amorphes condensés à basse température

Les échantillons de composition Fo50 et En50 sont synthétisés à température ambiante dans un premier temps puis, cinq minutes après la fin du dépôt du matériel initial, ils ont été recuits à 450°C ou 700°C pendant cinq minutes grâce au support chauffant. Le temps de dépôt du matériel initial est de cinq minutes pour une épaisseur estimée de 60 nm.

Processus 3 : Recuit post-oxydation de films amorphes condensés à basse température

Les échantillons de composition Fo50 et En50 sont synthétisés à température ambiante dans un premier temps puis, cinq minutes après la fin du dépôt du matériel initial, ils sont mis à l'air libre pour une durée de cinq minutes pour tester l'effet d'une oxydation rapide directement après la synthèse des films minces. Ils ont ensuite été recuits sous vide

à 450°C ou 700°C pendant cinq minutes grâce au support chauffant. Le temps de dépôt du matériel initial est de cinq minutes pour une épaisseur estimée de 60 nm.

2.4 Méthodes analytiques : la microscopie

La microscopie est un système d'observation qui repose sur l'utilisation de lentilles (optiques ou électromagnétiques) permettant de contrôler un faisceau interagissant avec un échantillon afin de former une image agrandie de l'objet analysé. Dans cette étude, la microscopie optique a été utilisée pour vérifier l'état de surface des échantillons et la microscopie électronique pour imager les échantillons et effectuer des analyses chimiques et des analyses structurales par diffraction.

2.4.1 La microscopie électronique

La microscopie électronique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons monocinétiques focalisé sur un échantillon pour l'illuminer. Elle fut inventée en 1931 par des ingénieurs allemands menés par Ernst Ruska, prix Nobel de physique en 1986, sur la base des travaux de Louis de Broglie (De Broglie, 1924) qui théorisa le comportement ondulatoire des électrons. La longueur d'onde associée à ces électrons est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible. Cela fut confirmé trois ans plus tard par Davisson et Germer (Davisson et Germer, 1927) et Thomson et Reid (Thomson et Reid, 1927), deux duos de scientifiques qui déterminèrent expérimentalement la plus petite distance δ théoriquement résolvable par l'utilisation d'électrons et définie par le critère de Rayleigh :

$$\delta = \frac{0,61 * \lambda}{\mu \sin \beta}$$

Avec :

- λ la longueur d'onde
- μ l'indice de réfraction du milieu
- β le demi-angle de collection

L'utilisation d'électrons permet donc théoriquement d'atteindre des distances inférieures à la taille d'un atome (la longueur d'onde minimale associée à un MET à une tension d'accélération de 300 kV est de $2*10^{-12}$ m). Néanmoins, la nature et le comportement d'un électron étant différents de ceux de la lumière, les outils de focalisation de la microscopie optique ne sont pas transposables à la microscopie électronique. Les électrons sont focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques.

Ces lentilles ne peuvent être parfaites, rendant ainsi la résolution théorique maximale inatteignable en pratique. La source d'électrons (si elle est déjà monochromatée ou non) et la qualité des lentilles sont autant de sources d'aberrations qui peuvent être corrigées en partie avant que le faisceau n'atteigne l'échantillon, permettant ainsi d'atteindre la résolution atomique.

L'interaction électron-matière

La caractérisation des matériaux par microscopie électronique repose sur les interactions rayonnement-matière, que l'on peut classer en 2 catégories :

- **Interaction élastique** : le faisceau interagit avec la matière sans perte d'énergie. C'est avec ces électrons que se forment les figures de diffraction, permettant une étude structurale de l'échantillon.
- **Interaction inélastique** : les électrons incidents vont interagir avec le matériau en perdant de l'énergie. Cette perte l'énergie sera très utile pour étudier les caractéristiques chimiques de l'échantillon.

Les interactions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon, ainsi que leurs conséquences sur le trajet électronique sont résumées par la figure 2.5. Ces rayonnements peuvent ainsi être captés par différents récepteurs pour ensuite être analysés et en déduire des informations sur l'échantillon selon le rayonnement considéré.

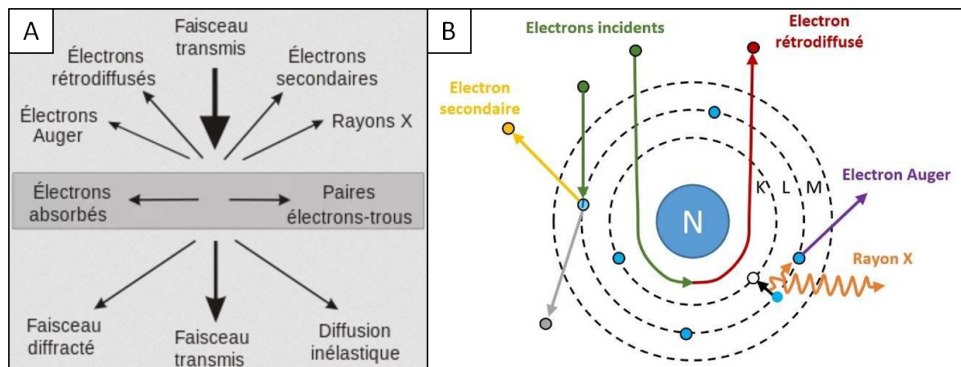


FIGURE 2.5 – Récapitulatif des trajets électroniques suite à l'interaction électrons-matière (5A) et récapitulatif de ces interactions à l'échelle de l'atome (5B)

- **Électrons secondaires** : il s'agit des électrons arrachés à la surface de l'échantillon lors du processus d'ionisation engendré par l'interaction entre les électrons incidents et les atomes. Les électrons secondaires portent une faible énergie (aux alentours de 25-30 eV) et ont par conséquent un faible parcours moyen. Ils sont sensibles à la topographie de l'échantillon qu'ils permettent d'imager convenablement en MEB.

- **Électrons rétrodiffusés** : les électrons rétrodiffusés interagissent de façon quasi-élastique avec le noyau des atomes de l'échantillon et sont dotés d'une énergie voisine de l'énergie incidente. Ils sont réémis en arrière. L'intensité d'émission de rétrodiffusion est dépendante du numéro atomique de l'atome rencontré. L'image obtenue permet donc d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon. Les éléments les plus lourds apparaîtront en clair sur l'image tandis que les éléments plus légers apparaîtront en sombre.
- **Électrons d'Auger** : lorsqu'un atome est ionisé, un électron peut être éjecté d'une couche interne de l'atome. La place laissée vacante va être comblée par un électron d'une couche supérieure de l'atome ce qui va engendrer un dégagement d'énergie lors de la relaxation (baisse d'un état d'énergie « excité » à un état d'énergie simple). Cette énergie peut être transmise à un autre électron qui sera éjecté de l'atome. Cet électron éjecté est appelé électron d'Auger.
- **Photons X** : l'ionisation des atomes de l'échantillon peut impliquer la création d'une lacune électronique au sein d'une couche interne de l'atome. L'atome va entrer dans un état excité caractérisé par une énergie supérieure à l'état fondamental. La désexcitation va impliquer des transitions entre couches électroniques, accompagnées de l'émission de photons X dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques de l'atome concerné. Par ailleurs, les électrons incidents peuvent être déviés lorsqu'ils passent à proximité d'un noyau atomique à cause de l'attraction coulombienne générée par celui-ci (Figure 2.6). Cela va induire un rayonnement X de freinage (Bremsstrahlung). L'intensité de ce phénomène est fonction du numéro atomique moyen du milieu. Le rayonnement de freinage est un fond continu en énergie, présent et visible sur l'ensemble d'un spectre (Figure 2.6). Sur les spectres EDX, dont le principe de mesure sera décrit ultérieurement, il est nécessaire de déconvoluer ce fond continu des pics caractéristiques pour obtenir l'information chimique la plus pertinente.

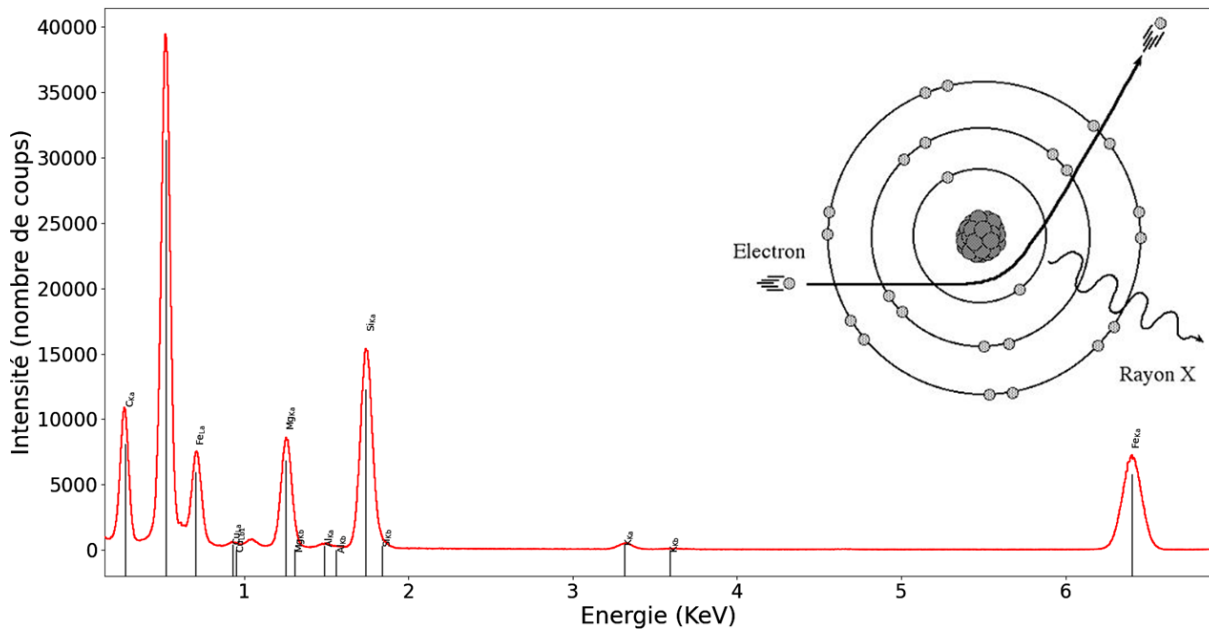


FIGURE 2.6 – Illustration du phénomène physique du rayonnement de freinage accompagnée d'un spectre EDS. Le spectre EDX est constitué des pics d'énergie caractéristiques des éléments qui constituent l'échantillon (ici un silicate amorphe). Le Bremsstrahlung est un rayonnement électrique à spectre large créé par le ralentissement des charges. Le bremsstrahlung est surtout visible aux faibles énergies car le rayonnement de freinage est important et la capacité de détection aux faibles énergies est faible. Il est moins perceptible aux plus hautes énergies où la capacité de détection des détecteurs est optimale et où le rayonnement de freinage est plus faible. Il se matérialise par le fond continu visible sur le spectre. L'EDX ne permet pas d'identifier les pics d'énergie caractéristiques d'éléments trop légers comme l'hydrogène.

L'analyse par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

Les microanalyses EDX se basent sur les interactions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon afin d'extraire une information chimique. Les photons X émis sont dotés d'une énergie caractéristique de l'atome rencontré. Ils sont collectés par un détecteur placé au-dessus de l'échantillon avec un angle de collection défini. Ce détecteur mesure l'énergie de chaque photon X collecté. Le comptage et l'accumulation de ces photons X permettent de produire un spectre avec des pics caractéristiques dont les intensités respectives sont directement corrélées à la quantité d'éléments présents. Les pics des éléments rencontrés sont répartis en raies d'énergie (K, L ...) qui sont dépendantes de la structure électronique des atomes concernés. La forme de ces pics devrait théoriquement être très resserrée autour de la raie d'énergie concernée. Toutefois, le détecteur EDS ne permet pas une mesure précise de l'énergie des RX, ainsi les pics en question sont proches d'une gaussienne. L'analyse EDX

permet donc une analyse chimique rapide mais dont la résolution spectrale est limitée. Elle est toutefois suffisante pour extraire quantitativement la composition chimique des échantillons analysés. Elle permet de réaliser des cartographies chimiques qualitatives ou quantitatives des échantillons. Pour réaliser une cartographie chimique, une zone d'intérêt est balayée par le faisceau électronique et un spectre EDS est enregistré pour chaque point (pixel sur la carte chimique). Des passages successifs vont permettre de cumuler un nombre de coups de plus en plus important, améliorant le signal de la cartographie et des spectres qu'elle contient. L'image chimique est ensuite construite suite à l'intégration du pic principal de chaque élément analysé sur le pixel considéré. Il est ainsi possible de faire des cartographies chimiques pour chaque élément contenu dans l'échantillon. La combinaison de ces cartographies permet de mettre en exergue une hétérogénéité chimique éventuellement présente dans les échantillons.

La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise des électrons pour obtenir des informations sur la surface des échantillons observés. Elle permet d'étudier des matériaux avec une résolution spatiale en imagerie allant jusqu'à quelques nanomètres pour les meilleurs MEB. Les MEB sont constitués des éléments principaux suivants (schématisés sur la figure 2.7) :

- **Un canon à électrons** : il produit une source d'électrons dont l'énergie peut varier entre 1 et 40 kV. La source d'émission peut être thermo-électronique, souvent grâce à un filament en tungstène ou en hexaborure de lanthane. L'émission peut aussi être générée par effet de champ (source FEG pour Field Emission Gun) où les électrons sont arrachés par effet tunnel. Les électrons générés par le canon sont accélérés en appliquant un champ électrique dans l'enceinte du canon.
- **Des lentilles électromagnétiques et bobines défectrices** : le faisceau est focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques (condenseur) qui vont dévier la trajectoire des électrons émis pour les faire converger en un point. Une fois le faisceau focalisé, une série de bobines défectrices va venir le dévier afin qu'il puisse balayer l'échantillon. Des lentilles objectives vont permettre de gérer la focalisation du faisceau et le grossissement de l'objet observé.
- **Des détecteurs** : ils sont positionnés à des angles et des positions donnés selon le type d'électrons qu'ils sont chargés d'analyser. Les MEB ont deux types de détecteurs : le détecteur d'électrons secondaires et celui d'électrons rétrodiffusés.

L'échantillon est placé sur un porte-échantillon mobile. Il permet de le déplacer latéralement afin de modifier la région d'observation. Des rotations sont aussi possibles et

permettent d'observer de manière plus précise le relief présent à la surface de l'échantillon.

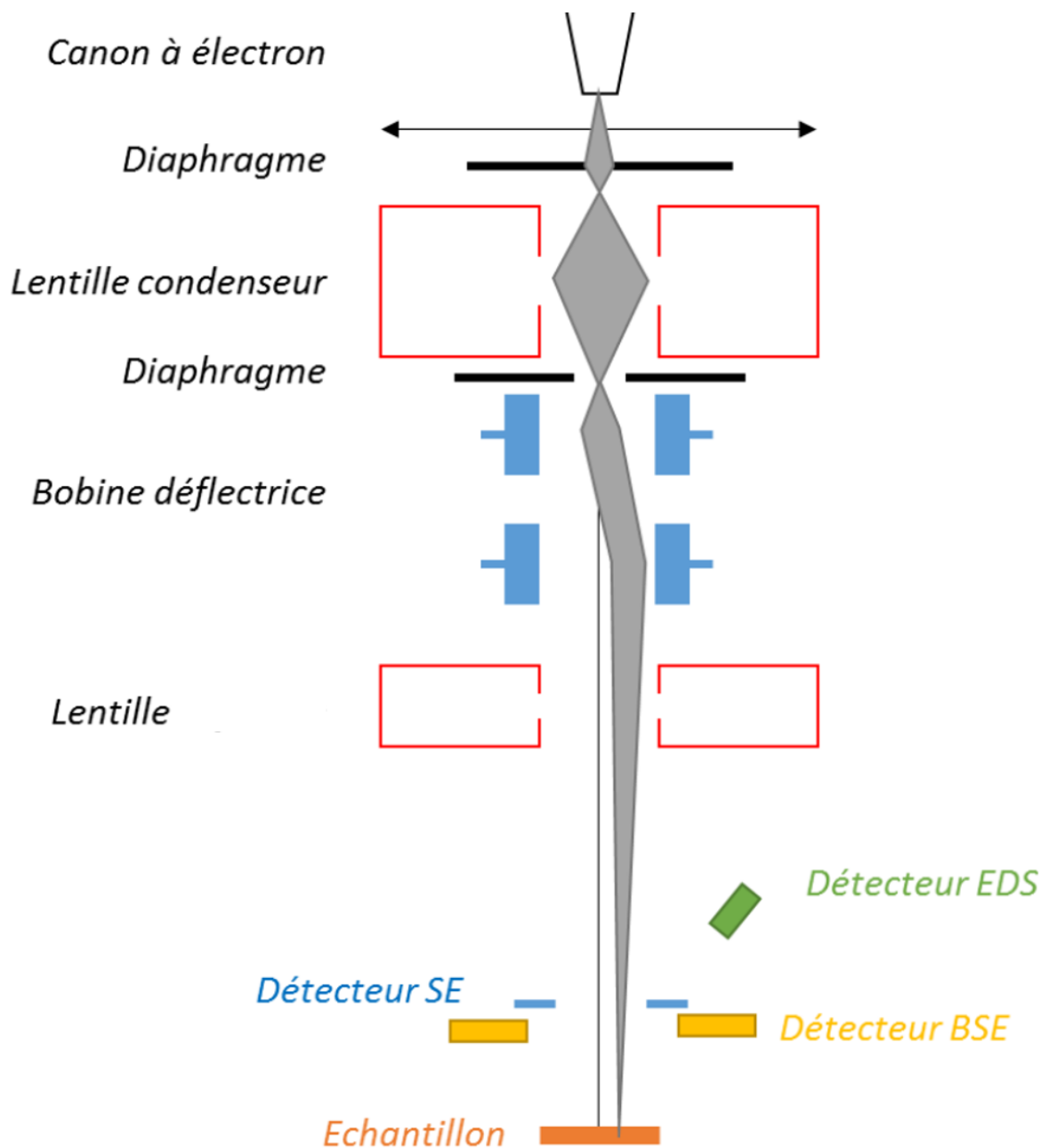


FIGURE 2.7 – Schéma récapitulatif des éléments constitutifs d'un MEB (5B). Le détecteur EDS (Pour Energy Dispersive Spectroscopy) permet d'effectuer des analyses chimiques. Le détecteur SE (Electron Secondaires) et le détecteur BSE (Back-Scattered Electron ou électrons rétro-diffusés) permettent d'effectuer des photos de la surface des échantillons.

L'imagerie MEB et l'analyse chimique au MEB

Avec le MEB, des échantillons macroscopiques (roches, films minces...) peuvent être observés à l'échelle du nanomètre. L'imagerie peut être basée sur l'utilisation des électrons secondaires qui permettent d'obtenir une image topographique de l'échantillon, avec une résolution spatiale variable en fonction de la tension d'accélération (plus la tension d'accélération choisie est faible plus la résolution spatiale de l'image obtenue est grande). Des images peuvent également être réalisées avec les électrons rétrodiffusés. L'émission des électrons rétrodiffusés est sensible au numéro atomique moyen et permettent ainsi d'obtenir une information sur la chimie de l'échantillon. Dans ces travaux, les deux types d'imagerie ont été utilisés de façon conjointe pour obtenir des informations topographiques et chimiques. Les images obtenues en utilisant les électrons secondaires ont été réalisées à 4 kV en routine. Quelques images ont été effectuées à 1 kV pour les échantillons présentant les structures les plus fines.

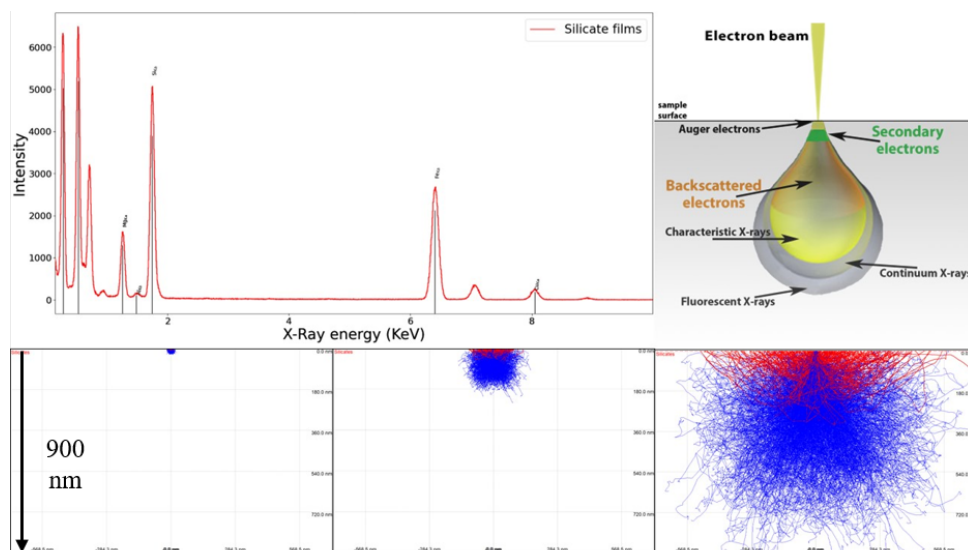


FIGURE 2.8 – Schéma de la poire d'interaction générée par l'interaction entre le faisceau électronique et un échantillon. Les modélisations de pénétration des électrons à 1kV (à gauche) 4 kV (au centre) et 10 kV (à droite) montrent la progression des électrons dans un échantillon de densité 3.3.

Au MEB, la tension d'accélération va définir une fourchette d'énergie collectable par le détecteur et va déterminer la poire d'interaction du faisceau qui correspond au volume de matière analysé lors de l'observation d'un échantillon. Plus la tension d'accélération est élevée, plus les intensités d'émission des électrons secondaires ou rétrodiffusés sont importantes et plus la poire d'interaction est grande (Figure 2.8). Les analyses chimiques au MEB ont été obtenues par microanalyse EDX. Ces analyses ont été majoritairement

réalisées à 4 kV afin de minimiser la profondeur de la poire d'interaction et de n'observer que les 250 premiers nanomètres d'épaisseur des échantillons. Le fer a été quantifié en utilisant la raie $L\alpha$ qui correspond à une énergie de 710 eV. Deux MEB ont été utilisés dans le cadre de cette étude : le MEB Jeol JSM-7800F LV (imagerie et analyse chimique) et le MEB Hitachi SU-5000 (analyse chimique). Ces deux instruments sont localisés au sein du pôle de microscopie électronique de l'Université de Lille et sont hébergés par l'Institut Chevreul.

2.4.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) utilise plusieurs dispositifs identiques à la microscopie électronique à balayage. Néanmoins, la faible épaisseur des échantillons (de l'ordre de la centaine de nanomètres) permet d'étudier les électrons ayant traversé l'échantillon après interaction avec celui-ci. La microscopie électronique à transmission permet de dépasser la résolution nanométrique du MEB pour atteindre une résolution atomique. Elle permet une imagerie du volume tandis que le MEB ne fournit que des images de la surface. Elle permet en outre de faire de la microanalyse sur des volumes de matière bien plus faibles que le MEB.

Les supports d'échantillons MET

La microscopie électronique à transmission nécessite une préparation poussée des échantillons. En effet, ceux-ci doivent être très fins (de l'ordre de la centaine de nanomètres) afin qu'ils puissent être traversés par le faisceau incident. Pour notre étude, deux types de supports ont été utilisés. Pour les expériences sur l'évolution des films amorphes en fonction de la température (chapitre 3), nous avons utilisé des grilles de MET en cuivre recouvertes d'un film carbone de quelques nanomètres d'épaisseur. Elles ont alors servi de substrats des dépôts PLD et sont directement utilisables pour des observations en MET si l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de la centaine de nanomètres ou moins. Pour les expériences d'hydratation (chapitre 4), les dépôts avaient une épaisseur typique de 1 μm . Dans ce cas, nous avons utilisé la technique d'extraction d'une section ultrafine par FIB (Focused Ion Beam). Les lames FIB sont des échantillons micro-usinés à l'aide d'un faisceau d'ions Ga^+ . Les échantillons préparés avaient une surface d'environ 10 x 20 micromètres. Ils ont été préparés avec l'instrument FEI Strata DB 235 à l'IEMN (Université de Lille et CNRS).

Principes de la microscopie électronique à transmission

La figure 2.9 représente un schéma simplifié de la structure d'un MET. Comme pour le MEB, la source d'électrons peut être thermo-électronique ou FEG. Les électrons sont accélérés à plusieurs centaines de kV (200 et 300 kV pour notre étude). Le faisceau peut ensuite être filtré en énergie à l'aide d'un monochromateur qui permet aussi de contrôler son intensité.

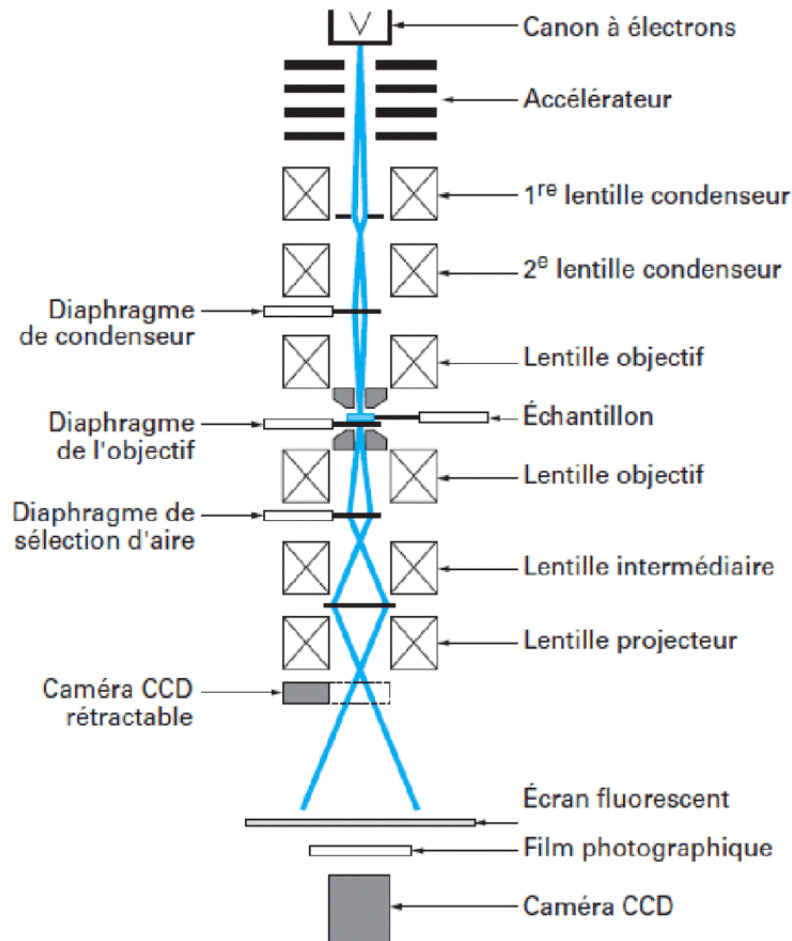


FIGURE 2.9 – Schéma simplifié d'un microscope électronique à transmission. Le monochromateur (absent sur ce schéma) se trouve entre le canon à électrons et les lentilles condenseur.

Les électrons sont focalisés à l'aide d'une série de lentilles condenseur. Dans un MET, l'échantillon est placé au sein des lentilles objectif. D'autres lentilles électromagnétiques (lentilles intermédiaires et de projection) permettent de projeter le plan image ou le plan focal de la lentille objectif (plan de la diffraction électronique) sur un écran constitué

d'une caméra CCD. Deux diaphragmes sont disponibles. L'un est associé au plan image et est utilisé pour sélectionner les régions d'intérêt sur lesquelles on souhaite obtenir un cliché de diffraction. L'autre est positionné dans le plan focal de la lentille objectif. Il est utilisé pour sélectionner le spot de diffraction qui servira à générer l'image. La tâche de diffraction centrale sera sélectionnée pour générer une image en champ clair et un spot de diffraction sera sélectionné pour une image en champ sombre.

La résolution d'un microscope électronique à transmission est elle aussi limitée par les aberrations des lentilles électromagnétiques. Les innovations effectuées sur le contrôle du vide, les systèmes optiques et les sources électroniques ont permis d'améliorer d'année en année la résolution des MET. Si les travaux de développement de sources froides à effet de champ (cold FEG) permettent d'obtenir des tailles de sondes après focalisation très fines (de l'ordre de l'Angström) et de caméras permettant de diminuer le temps de faisceau par pixel (caméra à électrons directe), des améliorations supplémentaires sur les systèmes optiques, couplées à des aides logicielles doivent être encore effectuées afin de s'approcher petit à petit de la résolution ultime théoriquement permise par la microscopie électronique.

L'imagerie MET

L'imagerie MET utilise les électrons transmis ou diffractés pour obtenir une image de l'échantillon. L'échantillon est illuminé uniformément. Deux contrastes peuvent être obtenus par l'imagerie MET.

- **Contraste masse-épaisseur** : le contraste est dépendant de la densité et de l'épaisseur de l'échantillon. Plus la densité de l'échantillon ou de la phase observée est élevée, plus la quantité d'électrons transmis à la caméra sans être diffusés sera faible et plus l'image obtenue sera sombre.
- **Contraste de diffraction** : le réseau cristallin d'un échantillon diffracte les électrons selon un angle caractéristique décrit par la relation de Bragg. Ainsi, si pour l'imagerie on sélectionne le faisceau transmis, les zones en position de diffraction apparaîtront sombres (imagerie en champ clair). Ce contraste permet d'identifier si l'échantillon étudié est cristallin ou amorphe. Dans le cas d'un cristal, ce contraste permet aussi d'étudier les défauts cristallins car ceux-ci induisent une perturbation du réseau et donc modifient localement les conditions de diffraction.

L'imagerie STEM, HAADF et l'analyse chimique

Le mode STEM (pour Scanning Transmission Electron Microscopy) utilise un faisceau convergent qui balaie une zone choisie pour en obtenir une image. Il permet d'acquérir des images et des cartographies chimiques EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Le signal transmis est sélectionné en capturant le faisceau central et permet d'obtenir une image en champ clair de la zone analysée. Une partie du signal diffracté et diffusé peut être collectée par des détecteurs annulaires, permettant alors de générer des images en champ sombre. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le détecteur annulaire nommée HAADF (High Angle Annular Dark Field) qui permet de s'affranchir du contraste de diffraction et de conserver le contraste de masse afin d'obtenir une image qui retranscrit une information chimique qualitative.

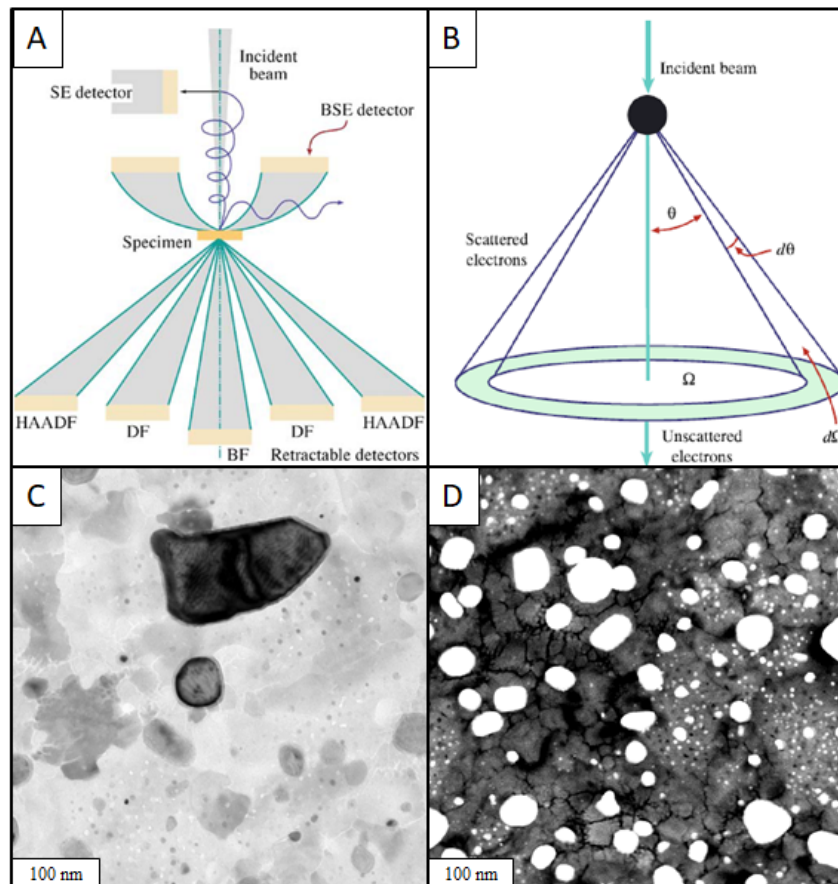


FIGURE 2.10 – (A) Schéma montrant la répartition des détecteurs dans un MET ; (B) Schéma montrant la récupération des électrons inélastique (BF) et élastique (HAADF) ; (C) Image en champ clair d'un échantillon de Fo50 recuite à 700°C ; (D) Image HAADF d'un échantillon de Fo50 recuit à 700°C

A l'instar du MEB, il est aussi possible d'analyser et de cartographier chimiquement les échantillons en utilisant le mode STEM et l'EDS. Les principales différences se situent dans la résolution du microscope et le faible volume d'interaction (jusqu'à $10^{-6} \mu\text{m}^3$ contre quelques μm^3 pour le MEB). Cela permet de faire des analyses chimiques à des échelles spatiales bien plus faibles. L'application prolongée du faisceau sur un échantillon fragile tels que les matériaux amorphes peut endommager l'échantillon et provoquer la destruction de phases d'intérêt (comme les phases porteuses de radicaux -OH). Pour cela, il est nécessaire d'adapter le temps de passage du faisceau sur chaque pixel. Plus le temps passé sur un pixel par le faisceau est faible, plus le nombre de passages devra être élevé pour avoir un signal suffisant pour l'analyse chimique.

La diffraction électronique

La diffraction électronique se base sur les interactions élastiques et le comportement ondulatoire des électrons. Les solides cristallins possèdent un arrangement ordonné des atomes qui le composent. Cette périodicité de la maille cristalline est appelée réseau de Bravais. Lorsque ces électrons rencontrent un réseau cristallin, ils sont diffractés selon un angle caractéristique de ce réseau. Ce phénomène est décrit par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n.\lambda$$

Avec :

- d , la distance interréticulaire
- θ , l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation du faisceau
- n , l'ordre de diffraction
- λ , la longueur d'onde des électrons

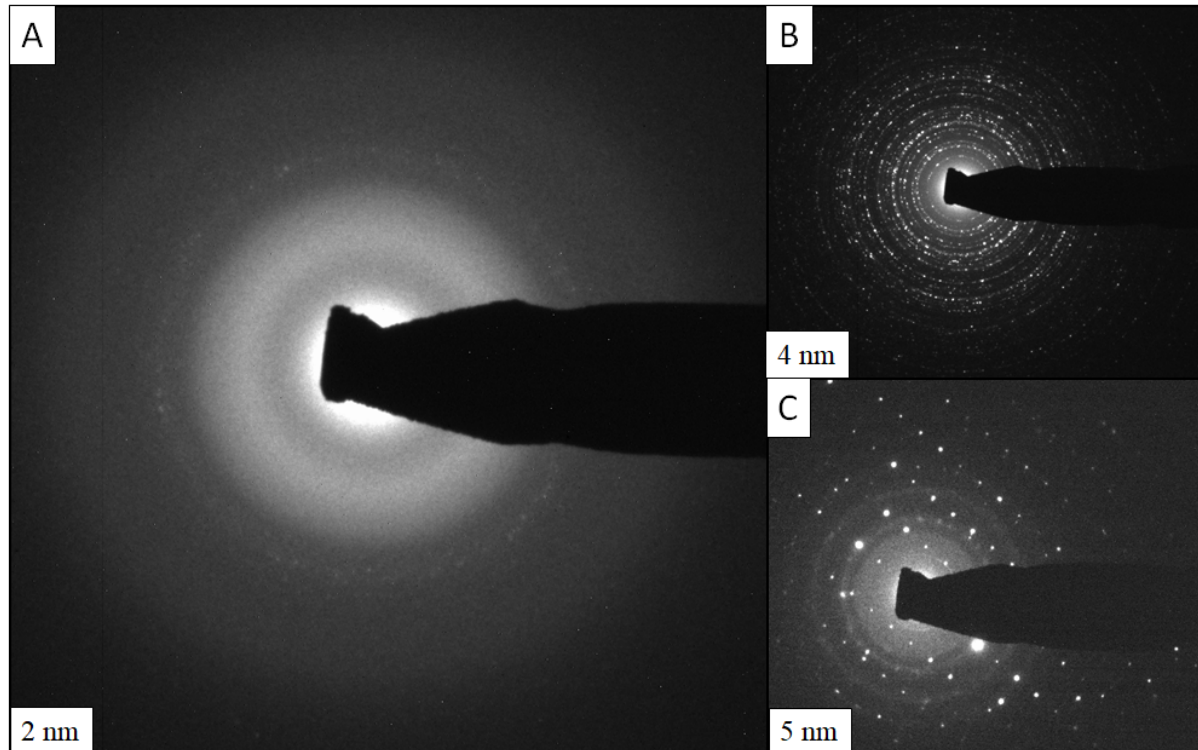


FIGURE 2.11 – Clichés de diffraction réalisés au MET. (A) Cliché de diffraction d'un échantillon amorphe présentant un anneau central très diffus. (B) Cliché de diffraction d'un échantillon totalement cristallisé présentant de nombreux anneaux. La distance entre le centre de la tâche centrale et l'anneau permet de déterminer la distance inter-atomique et de déterminer une nature minéralogique du minéral observé. (C) Cliché en axe de zone d'une particule de fer. Le pattern qui se répète à l'infini est caractéristique d'un grain de fer métal.

La figure de diffraction qui résulte de ces interactions est formée dans le plan focal de la lentille objectif et est projetée sur une caméra CCD. L'étude des clichés de diffraction permet d'identifier la structure cristalline des phases présentes dans l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la diffraction en aire sélectionnée. Dans le cas de matériaux amorphes, la figure de diffraction comporte un halo diffus caractéristique de cet état structural (figure 2.11).

Dans cette étude, l'imagerie en HAADF et l'analyse chimique EDS ont été conduites sur un MET à balayage FEI TITAN Themis 300 en utilisant un porte-échantillon double tilt. L'imagerie en champ clair et les clichés de diffraction ont été effectués sur un MET FEI TECNAI G2-20 twin. Les distances interatomiques ont été mesurées à l'aide d'un profil radial intégré à partir du cliché de diffraction et identifiées grâce à la fonction peakutils de Pyxem (Johnstone et al., n.d.). Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction ont été mesurées par ce même module.

2.5 Le traitement de données EDX

Les données EDX sont des signaux qu'il faut quantifier de manière systématique en utilisant un certain nombre de paramètres physiques et en l'appliquant à chaque pixel. Le grand nombre de pixels nécessite l'utilisation de logiciels ou de supports de programmation adaptés.

2.5.1 Python et la suite HyperSpy

Python est un langage de programmation interprété (exécuté ligne par ligne) particulièrement utilisé comme langage de script pour automatiser des tâches simples. Il est accompagné de deux bibliothèques (ensemble de fonctions et de modules Python dédiés à une tâche spécifique) de base : Numpy qui permet de manipuler des matrices ou des tableaux à X dimensions et Matplotlib qui permet de visualiser et tracer des données sous forme de graphiques. Pour quantifier les données EDS, nous avons utilisé la bibliothèque nommée HyperSpy qui regroupe des outils et fonctions utiles pour traiter les données HyperSpectrale issues de la microscopie électronique (de la Peña et al., 2017).

2.5.2 Quantification des données EDX

En EDX, l'intensité des pics d'un spectre est directement corrélée à la concentration des éléments présents, à l'intensité du courant d'électrons incidents, à la section efficace d'ionisation et à la probabilité du niveau d'émission de la désexcitation électronique considérée. Pour déterminer la concentration d'un élément à partir de ces paramètres, il est nécessaire d'intégrer l'intensité des pics du spectre et d'y soustraire le fond continu issu du rayonnement de freinage. Il faut rajouter à cela une correction d'absorption et de k-facteurs.

La correction d'absorption

Après leur émission dans l'échantillon, une partie des photons X émis est absorbée dans l'échantillon lui-même avant d'atteindre le détecteur. Cette absorption est dépendante de la densité de l'échantillon et de l'énergie du photon X (donc de l'élément considéré). Cette absorption suit la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu_m x}$$

Avec :

- I_0 , l'intensité générée
- I , l'intensité émergente du milieu
- μ_m le coefficient d'absorption linéique
- x , l'épaisseur traversée de l'échantillon

L'absorption est particulièrement importante pour les photons X faiblement énergétiques issus d'éléments légers comme l'oxygène. Cette correction a également une influence sur l'estimation des rapports Mg/Fe et Si/Fe, particulièrement centraux pour notre étude.

Les k-facteurs

Les k-facteurs sont des corrections à apporter et qui sont propres à chaque élément, par rapport à un élément de référence (ici le silicium). Pour un élément donné, le k-facteur est fonction de la section efficace d'ionisation et de désexcitation de l'élément en question, ainsi que des caractéristiques intrinsèques du détecteur. Les k-facteurs sont déterminés à partir d'échantillons standards (de compositions connues). Expérimentalement, ils sont déterminés avec des échantillons d'épaisseur variable ce qui permet d'extrapoler les compositions mesurées à une épaisseur nulle (pour laquelle l'absorption est nulle elle aussi) selon l'équation ci-dessous. Les k-facteurs utilisés dans le cadre de notre étude ont été déterminés expérimentalement avec des standards de quartz, fayalite et forstérite.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{A/B} * \frac{I_A}{I_B}$$

Avec :

- C_A , la concentration de l'élément A
- C_B , la concentration de l'élément B
- $k_{A/B}$, le k-facteur de l'élément A, par rapport à l'élément B
- I_A , l'intensité mesurée de l'élément A, extrapolée à épaisseur nulle
- I_B , l'intensité mesurée de l'élément B, extrapolée à épaisseur nulle

Quantification d'intensité relative entre deux éléments

La quantification d'un spectre mesuré se base lui aussi sur un principe relatif à un élément de référence. Les données sont ainsi normalisées à 100% (Williams, 1984, Williams and Carter, 2009 ; Watanabe and Williams, 2006). La quantification inclue les deux facteurs correctifs (k-facteur et absorption).

$$\frac{C_a}{C_b} = k_{abs} * k_{a/b} * \frac{I_a}{I_b}$$

Et :

$$C_a + C_b = 100\%$$

2.6 Les analyses complémentaires

2.6.1 L'analyse par réaction nucléaire

Une collaboration avec Ralf Dohmen (IMG, Rhur-Universität Bochum) fut initiée durant ces travaux de thèse pour mesurer la diffusion de l'hydrogène à travers nos échantillons. Une explication succincte du fonctionnement de ce type d'analyse est donc nécessaire.

L'analyse par réaction nucléaire ou NRA (Nuclear Reaction Analysis) est une technique basée sur l'étude de particules émises lors de l'interaction entre le noyau des atomes ciblés et un faisceau incident d'azote ^{15}N de haute énergie (Figure 2.12). Elle permet d'analyser à l'échelle de l'angström le profil de diffusion d'un élément donné dans un espace profond de 5 nm à 1 μm selon le type de matériau étudié. Elle permet l'étude d'éléments légers (comme l'hydrogène) dans des échantillons solides. Ce type d'analyse nécessite d'utiliser des étalons qui servent de références. Ici, l'Olivine et le quartz ont été utilisés en guise d'étalon de références.

La NRA a été utilisée sur les échantillons de condensats de matériel hydraté à basse température pour étudier le transfert de l'hydrogène de la cible au condensat.

2.6.2 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une analyse in situ non-destructive permettant d'identifier des groupements fonctionnels. Son fonctionnement repose sur la détection de fréquences vibrationnelles des molécules qui composent un matériau. Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière infrarouge qui sera absorbé par une molécule à différentes longueurs d'onde. Cela va se traduire par des vibrations des molécules (Figure 2.13), générant des absorptions caractéristiques situées dans les gammes d'énergie de l'infrarouge proche et moyen (2 – 20 μm). Les énergies de vibration donnent des informations sur les molécules ou groupements moléculaires présents et l'intensité de l'absorption nous renseigne sur la concentration de ces molécules ou groupements identifiés. Un échantillon de référence est analysé en parallèle selon le même principe

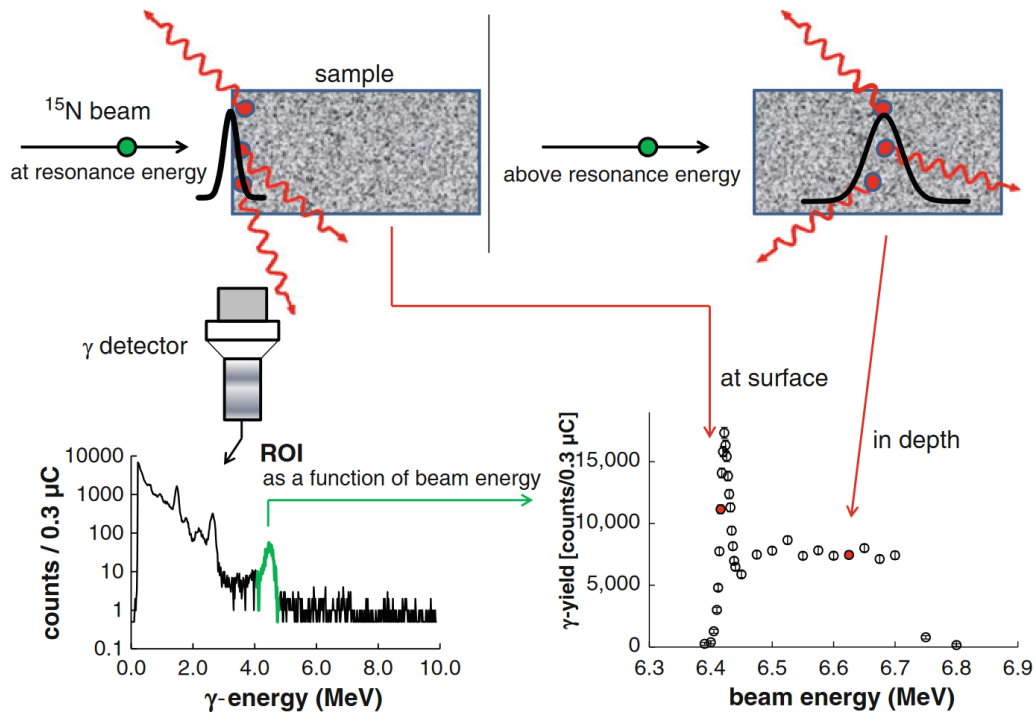


FIGURE 2.12 – (A) Schéma d'une analyse NRA et profil de diffusion de l'hydrogène en fonction de la profondeur

permettant d'éviter les fluctuations de sortie de source et la prise en compte d'effets de substrats (Figure 2.13).

Ces analyses ont été conduites afin de détecter la présence d'une bande OH/ H_2O située aux alentours de 3500 cm^{-1} de longueur d'onde (Hanna et al., 2019).

Chapitre 3

Étude expérimentale des conditions
thermiques de condensation et de recuit
du silicate amorphe dans le système
solaire primitif

Première partie

Article : High reactivity at low
temperature of consensed amorphous
silicate and implication for dust
accreted in chondrites

Cette première partie de l'étude des modifications thermiques des silicates amorphes fait l'objet d'un article qui se trouve à la fin du manuscrit.

Dans cet article des échantillons de silicate amorphe de composition Enstatite 50 et Forsterite 50 synthétisés par pulsed laser déposition sont soumis à deux types d'expériences :

1. Des expériences de condensation sur substrat chauffés soit à 450°C soit à 700°C
2. Des expériences de recuit à 450°C ou 700°C sur des échantillons condensés à température ambiante

Ces expériences montrent qu'à partir de 450°C, et quelque soit le type d'expérience menée, de nouvelles phases métalliques riches en fer se forment à la surface des grains. Ces phases se retrouvent aussi dans les échantillons recuit ou condensé à 700°C.

Ces observations de modification des films à basse température semblent témoigner de conditions expérimentales propices à la modification des silicates amorphes (environnement réducteur, évaporation d'une partie de l'oxygène) qui permettrait de catalyser les réactions se déroulant à l'intérieur du film ainsi que la formation de nouvelles phases.

Dans des contextes cosmochimiques, ces phases se rapprochent des silicates amorphes des chondrites ainsi que des GEMS (glass embedded with metal and sulfides) permettant de contraindre des températures de formation possible de ces phases en périphérie des évènements thermiques de haute intensité qui ont pu mener à la formation des chondres.

L'ensemble de ces résultats et des discussions sont présentes en détail dans l'article publié dans le journal ICARUS situé en annexe de ce manuscrit de thèse.

Deuxième partie

Impact de la nature et de la stabilité
du précurseur silicaté sur les phases
formées après recuit sous vide à
différentes températures

3.1 Introduction

Dans la précédente section, j'ai présenté l'étude concernant la condensation et le recuit sous-vide de films silicatés amorphes à différentes températures. Ces expériences ont permis d'étudier la cinétique de ces processus, les mécanismes de transformation des films et de formation de nouvelles phases ainsi que l'influence de la température sur la composition des produits expérimentaux indépendamment de la nature et de la stabilité des précurseurs. Ces expériences ont permis de montrer que les réactions se produisant lors de condensations sur des substrats chauds ont une cinétique plus rapide. L'échantillon de composition Fo50 recuit à 700°C présente, quant à lui, des figures de recristallisation en forstérite avec des joints de grains riches en silice. Dans ces échantillons, un déficit d'oxygène entre la composition initiale du film condensé et la composition des films condensés ou recuits à différentes températures a été constaté. Ce déficit d'oxygène a été interprété comme étant principalement dû à une évaporation post-condensation, bien qu'un appauvrissement dans le plasma avant condensation puisse également y avoir contribué. Notre principale hypothèse est que cette perte d'oxygène ainsi que la forte réactivité globale sont dues à l'existence de liaisons pendantes. Afin de tester expérimentalement cette hypothèse, un troisième protocole expérimental a été mis en place. Il s'agit de condenser à froid les films, puis de les mettre à l'air en rompant le vide de la chambre de dépôt. Ainsi, nous pensons que l'atmosphère ambiante oxydante stabilise chimiquement les films et les éventuelles liaisons pendantes. Enfin, les films sont replacés sous vide et sont recuits aux mêmes températures que les expériences précédentes.

3.2 Synthèse et caractérisation des échantillons

Le protocole de synthèse des échantillons P3 est presque similaire au protocole de synthèse des échantillons à température ambiante ou du processus P2. Le processus P3 introduit une étape supplémentaire entre la synthèse et le recuit sous vide des échantillons (10^{-6} mbar). Une fois la synthèse sous vide effectuée, le vide à l'intérieur de la chambre de dépôt est cassé ce qui permet d'exposer à l'air ambiant, durant cinq minutes, l'échantillon qui vient d'être synthétisé. Le but de cette manoeuvre est de valider ou d'infirmier l'hypothèse d'une réactivité dépendante de liaisons pendantes présente à la surface des échantillons. Après cet épisode d'exposition à l'air, le vide est de nouveau effectué et le recuit est lancé. Les produits expérimentaux sont caractérisés par imagerie HAADF et cartographie EDX réalisées à l'aide d'un MET TITAN Themis 300.

3.3 Échantillons post-oxydation

3.3.1 Images STEM-HAADF

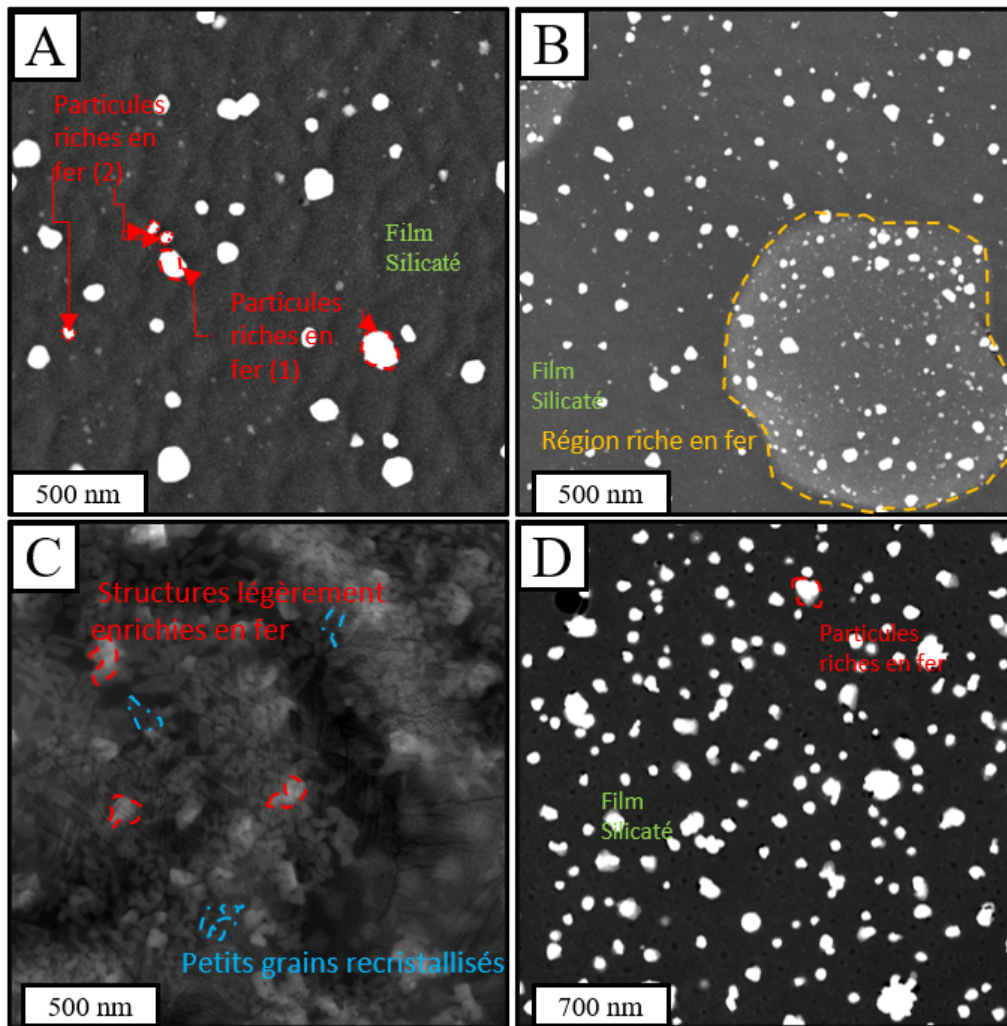


FIGURE 3.1 – Image STEM HAADF des échantillons recuits post-oxydation. Échantillon de En50 oxydé puis recuit à 450°C (A) et 700°C (C). Échantillon de Fo50 oxydé puis recuit à 450°C (B) et 700°C (D). Les films silicatés ne présentent pas de trace de cristallisation hormis l'échantillon de En50 recuit à 700°C (D) qui présente des grains riches en fer. Les particules riches en fer sont indiquées en rouges.

Le contraste HAADF révèle la présence de particules riches en fer sur l'ensemble des échantillons excepté l'échantillon de composition En50 stabilisé à l'air puis recuit sous vide à 700°C. Ces particules ressemblent à celles retrouvées sur les produits expérimentaux obtenus à l'aide du processus P1 et du processus P2. L'échantillon de composition En50 remis à l'air puis recuit à 450°C présente un film silicaté avec un aspect

homogène et finement rugueux (Figure 3.1). Le film condensé sur la grille de MET semble ondulé. Plusieurs populations de particules riches en fer sont présentes sur l'échantillon. Une première population est composée de grains dont la taille est inférieure à 50 nm (Figure 3.1A). Une seconde population présente des grains de forme ovoïde d'une taille comprise entre 50 et 70 nm (Figure 3.1A)).

L'échantillon de composition En50 exposé à l'air puis recuit à 700°C présente un film silicaté remanié avec des grains de différentes natures qui semblent être présents à la surface du film et en son sein (Figure 3.1C). Ces grains sont plus contrastés que le reste du film silicaté et doivent donc être enrichis en fer. Il n'est pas possible d'effectuer un seuillage suffisamment fin lors du traitement de données pour avoir des informations plus précises sur la nature chimique de ces grains.

L'échantillon de composition Fo50 exposé à l'air puis recuit à 450°C présente un film silicaté homogène et lisse. Il contient deux populations de particules riches en fer. Une première population de petits grains d'une taille inférieure à 50 nm que l'on retrouve sous forme de clusters autour de la seconde population de grains dont la taille est comprise entre 50 et 100 nm. Cet échantillon présente des régions aux contours mal définis qui semblent être plus enrichies en fer. Au sein de ces régions, la densité de particules de fer est plus importante. Les populations de grains ne diffèrent pas entre ces régions et le reste du film silicaté (Figure 3.1B).

L'échantillon de composition Fo50 exposé à l'air puis recuit à 700°C présente un film silicaté homogène et une rugosité fine. Deux populations de particules de fer sont présentes à la surface de l'échantillon. La première population est composée de grains d'une taille inférieure à 50 nm qui sont répartis de façon homogène sur l'échantillon. La seconde population correspond à des grains de formes plus aléatoires, d'une taille supérieure à 100 nm, également répartis de façon homogène sur l'échantillon.

3.3.2 Analyses chimiques des échantillons

Les spectres EDS des particules riches en fer (Figure 3.2A) montrent qu'elles contiennent plus de fer et d'oxygène que la matrice silicatée. Ces particules contiennent également du magnésium et du silicium. L'oxygène et le silicium sont plus intenses dans les échantillons traités à 700°C que dans les échantillons traités à 450°C. Les spectres des fractions silicatées (Figure 3.2B) témoignent que le fer et le magnésium sont moins abondants dans les échantillons traités à 700°C que dans les échantillons traités à 450°C. Le fer est absent du film silicaté dans l'échantillon de Fo50 traité à 700°C. Le pic de l'oxygène est plus intense à 450°C qu'à 700°C.

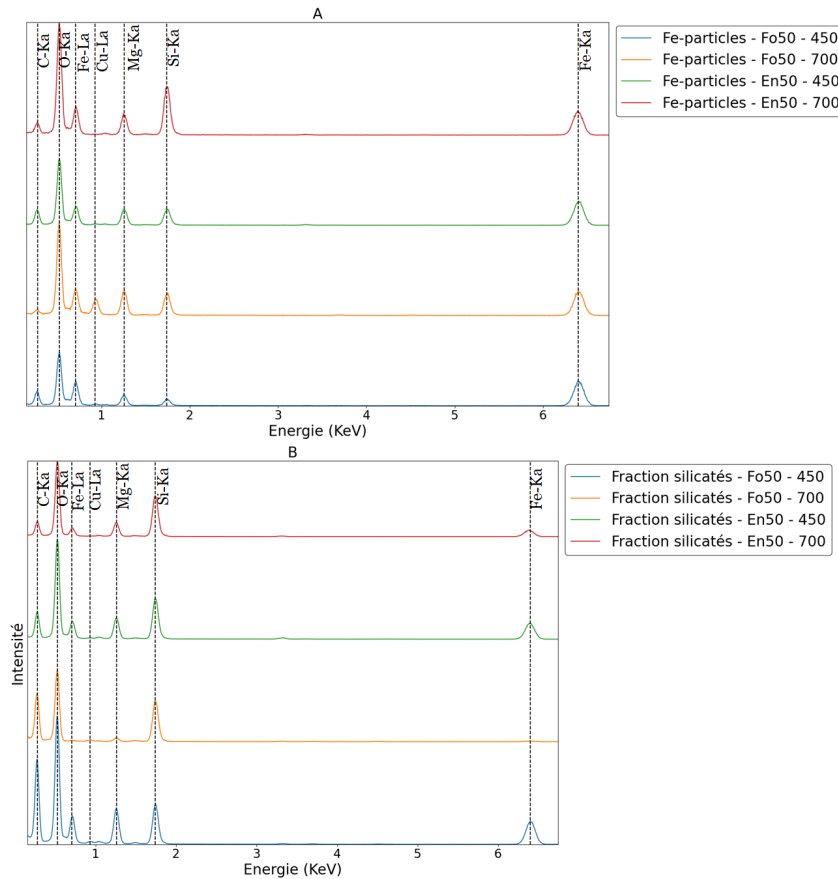


FIGURE 3.2 – Spectre moyen de chaque composant analysé. Les spectres sont normalisés aux pics d'intensité du fer pour les spectres relatifs aux particules de fer et au silicium pour les spectres relatifs à la fraction silicatée.

Les cartographies chimiques révèlent que le silicium est présent sur l'ensemble de l'échantillon tandis que le fer, le magnésium et l'oxygène sont enrichis au niveau des particules (Figure 3.3). À l'instar des échantillons formés à partir des processus 1 et 2, ceci indique que ces particules sont présentes à la surface de l'échantillon et superposées sur le film silicaté.

3.3.3 Hétérogénéités chimiques dans les échantillons

Des champs de composition globale sans sélection de phases au préalable ont été réalisés sur les produits expérimentaux. Les échantillons de composition En50 et Fo50 évoluent de façon similaire (Figure 3.4). Concernant les fractions silicatées, à 450°C, l'échantillon de composition initiale En50 a peu évolué et présente un champ de composition similaire à celui d'un pyroxène. La fraction silicatée de l'échantillon Fo50 a évolué vers une stœchiométrie de pyroxène. Les particules oxydées forment un mélange

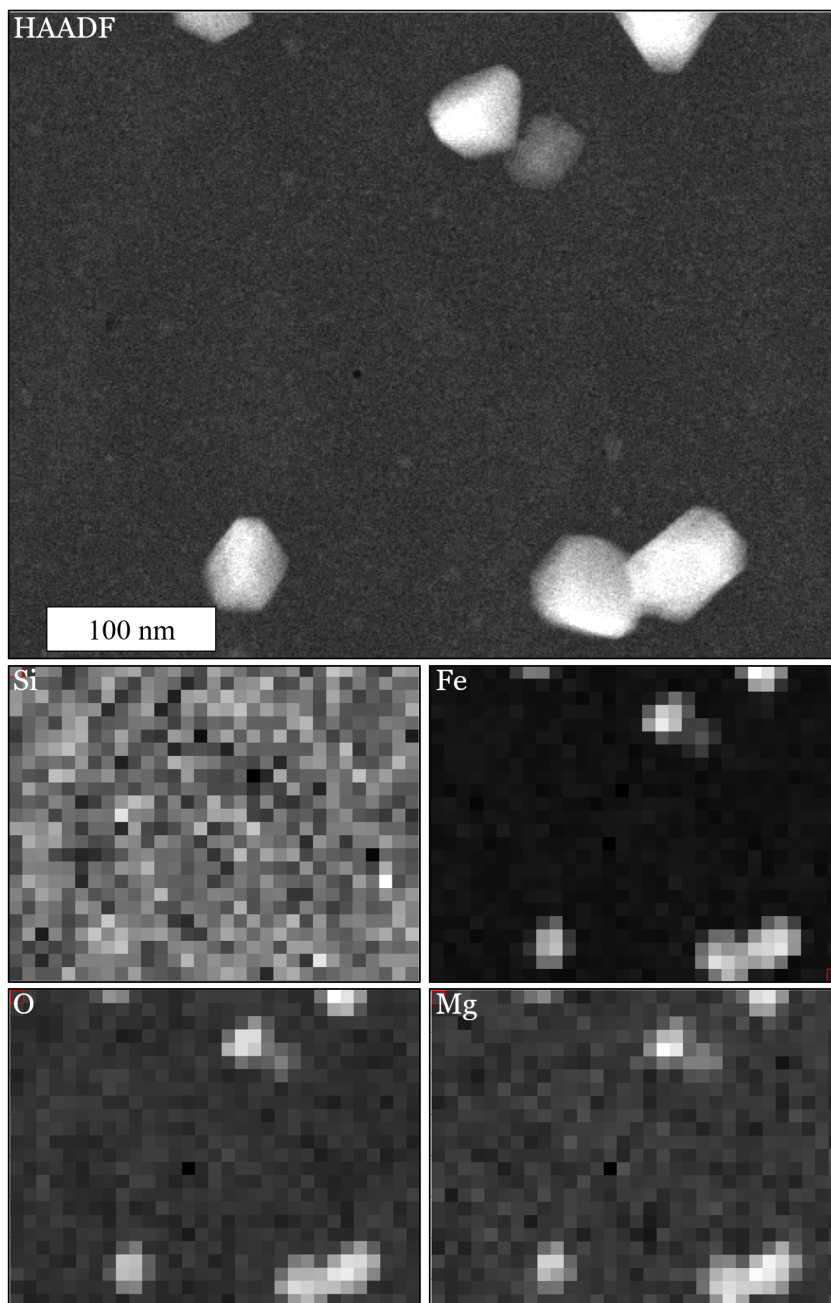


FIGURE 3.3 – En haut : Image STEM-HAADF de l'échantillon En50 - 700 - P3. En bas : carte de l'intensité des pics EDS. Le silicium est réparti uniformément sur l'ensemble de l'échantillon tandis que le magnésium, le fer et l'oxygène sont plus concentrés au sein des phases oxydées.

vers un pôle oxyde de fer et de magnésium qui possèdent des compositions variées : la composition Fo50 produit des particules oxydées plus riches en fer ($\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_z$) que la composition En50 ($\text{Fe}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_z$) (Figure 3.4). À 700°C, les produits expérimentaux s'enrichissent en silicium. Des oxydes plus ou moins riches en fer subsistent au sein

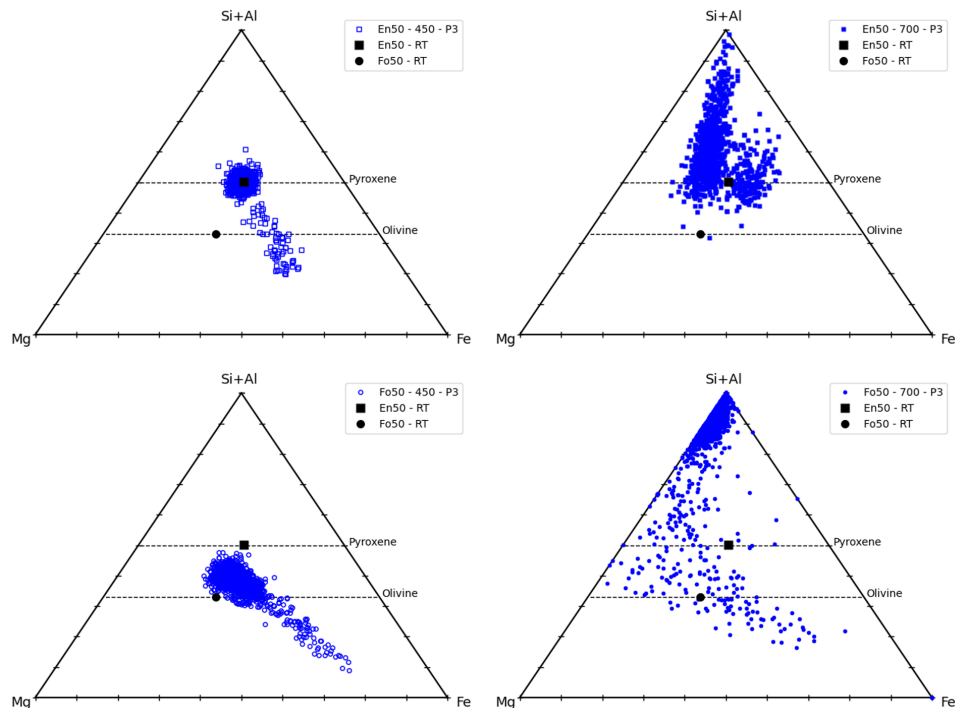


FIGURE 3.4 – Champ de composition des échantillons de composition Fo50 et Mg50 recuit post-oxydation à 450°C et 700°C. Les champs de compositions sont représentés dans des diagrammes ternaires Mg-Fe-Si+Al.

de l'échantillon de composition initiale Fo50 tandis que le reste du film silicaté s'appauvrit drastiquement en fer, s'enrichit en magnésium et en silicium et tend vers une stœchiométrie SiO_2 . Concernant l'échantillon de composition initiale En50, deux champs de composition pyroxène apparaissent, dont seul le rapport Mg/Fe varie. Un troisième pôle, probablement SiO_2 , s'est formé durant l'expérience. De nombreux points correspondent à une composition intermédiaire entre celle d'un pyroxène et ce pôle SiO_2 .

3.4 Effet de l'exposition à l'air sur la stabilité des précurseurs et sur la nature des phases formées

Les produits expérimentaux issus des protocoles P1 et P2 montrent une grande réactivité à basse température avec la formation de particules métalliques à partir de 450°C, quelle que soit la composition initiale du précurseur. Une des hypothèses possibles pour expliquer cette réactivité est que les espèces chimiques condensées ne sont pas stables, du fait d'un nombre important de liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes

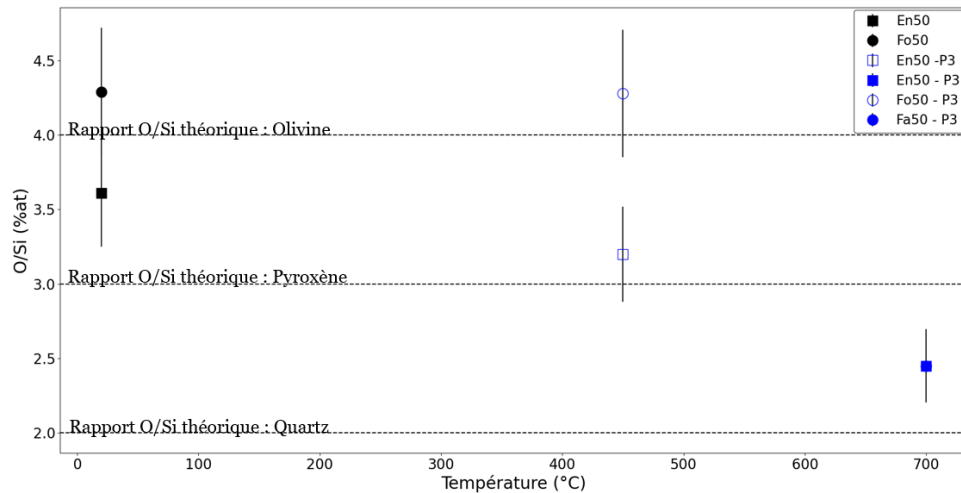


FIGURE 3.5 – Évolution du rapport O/Si dans les fractions silicatées des échantillons recuits post-oxxydation. Le rapport O/Si des fractions silicatées des échantillons recuits à 700°C sont identiques (2,45) et se superposent sur le diagramme.

permettraient une mobilité du fer efficace, potentiellement couplée à un effet de diffusion de surface, comme indiqué par la formation des particules métalliques en surface du film (Edstrom and Bitsianes, 1955; Hermeling and Schmalzried, 1984; Chakraborty, Bratko and Chandler, 1994; Dohmen et al., 2002). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons exposé les échantillons à l'air libre pendant cinq minutes avant d'effectuer un nouveau traitement thermique sous vide à 450°C ou 700°C. L'exposition des échantillons à l'air induit une augmentation des rapports O/Si dans les échantillons (Figures 3.4 et 3.5) et l'apparition de phases oxydées à la surface du silicate. Ceci peut s'expliquer par un apport d'oxygène lors de la mise à l'air. Les atomes d'oxygène viennent se lier aux liaisons pendantes et aux défauts présents (Kulkarni et al., 2013) comblant ainsi un probable déficit en oxygène des produits expérimentaux avant le recuit.

Des phases oxydées sont présentes à la surface des échantillons de composition En50 recuits à 450°C et ceux de composition Fo50 recuits à 450°C et 700°C (Figures 3.1A, B, D; Figures 3.3 et 3.4). Les cartographies EDX nous indiquent que ces phases oxydées concentrent le fer, le magnésium et l'oxygène, et sont localisées en surface (Figure 3.3). Le silicium, réparti uniformément à la surface du film, nous indique que le film silicaté est toujours présent en dessous des phases oxydées et contribue donc aux quantifications chimiques obtenues. Ces mélanges empêchent de déterminer leur composition exacte. Elle pourrait être décrite comme des magnésioferrites (Lacroix, 1982; Davoisne et Leroux, 2006), des oxydes de fer et de magnésium présents dans certaines roches terrestres mais jamais observés au sein des météorites. La présence de ces phases secondaires montre que l'exposition à l'air a permis d'obtenir un précurseur pré-recuit plus oxydé que

dans le cas d'un recuit sans exposition à l'air. Ces phases secondaires permettent de mieux comprendre la réactivité des silicates amorphes condensés. Les phases formées par les processus 1 et 2 sont des particules de fer métal formées par la réduction de Fe^{2+} en Fe^0 . La diffusion du fer à la surface des échantillons est supposément favorisée par les nombreuses liaisons pendantes à la surface du film qui induisent une forte réactivité du film même à basse température. La présence de phases secondaires oxydées formées à basse température suggère que la mobilité des éléments reste importante. L'exposition à l'air libre n'a soit (1) pas permis de combler l'ensemble des liaisons pendantes présentes à la surface des précurseurs expérimentaux, soit (2) les liaisons pendantes ne sont pas responsables de l'importante mobilité des éléments à basse température. La forte réactivité pourrait également être due à la nature amorphe intrinsèque des films. Certains silicates amorphes issus de déchets de la riziculture présentent un maximum de réactivité lorsqu'ils sont traités thermiquement entre 400°C et 500°C (Chandekrasar et al., 2003). Cette réactivité serait induite par la dépolymérisation rapide du silicate amorphe (Greenberg, 1957). Ce phénomène serait dépendant de la taille des rayons ioniques des cations impliqués : plus le rayon ionique est faible, plus le phénomène de dépolymérisation sera efficace à basse température (Malfait et al., 2008). Les rayons ioniques des cations Si^{4+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} étant faibles, ce phénomène de dépolymérisation couplé à un taux de diffusion solide élevé du fer et du magnésium à basse température (Edstrom and Bitsianes, 1955 ; Hermeling and Schmalzried, 1984 ; Chakraborty, Bratko and Chandler, 1994 ; Dohmen et al., 2002) pourrait expliquer la grande réactivité de nos précurseurs expérimentaux même à basse température.

Les mécanismes de décomposition spinodale (Carrez et al., 2002) qui ont pris place dans les échantillons P1 et P2 sont probablement les mêmes qui ont lieu dans les échantillons P3 mais l'exposition à l'air libre doit apporter une quantité importante d'oxygène qui permet la formation d'oxydes plutôt que de particules métalliques. L'évolution du film silicaté est contrainte par la composition initiale du film de départ. Pour l'échantillon de composition initiale Fo50 recuit à 450°C ou 700°C après exposition à l'air, le film reste homogène et ne présente aucune texture notable (Figures 1B, 1D). Le film silicaté est appauvri en fer et en magnésium à cause de la formation des oxydes. Il présente des rapports O/Si importants à 450°C (Figure 4) et le champ de composition de ces films est intermédiaire entre l'olivine et le pyroxène pour l'échantillon de composition Fo50 recuit à 450°C . À 700°C le champ de composition de la fraction silicatée de l'échantillon de composition Fo50 s'étend sur une large gamme comprise entre une stoechiométrie de pyroxène et un mélange Mg-Si qui tend vers le pôle Si (Figure 4). Ces champs de composition suggèrent la présence d'une hétérogénéité locale avec des domaines amorphes

de composition intermédiaire entre olivine, pyroxène et quartz (Figure 4). Il n'y a néanmoins pas de phase cristalline visible.

À 700°C, le constat est différent puisque les échantillons P3 possèdent tous deux un rapport O/Si de 2,45 qui est inférieur aux rapports O/Si des différents films silicatés des échantillons ayant subi les processus 1 ou 2 à 700°C. Ces différences de rapports O/Si entre les deux gammes de température peuvent s'expliquer par la formation de deux phases bien distinctes ayant une stœchiométrie différente. À 450°C, il y a formation de pyroxène dont le rapport O/Si est de 3 (Figures 4, 5 et 6) alors qu'à 700°C, il y a probablement la coexistence de deux phases dans le film silicaté : un pyroxène (O/Si = 3) et une phase très riche en silice (O/Si = 2) (Figure 5). La formation de ces deux phases est probablement accompagnée par une plus grande mobilisation de l'oxygène dans les phases oxydées à 700°C.

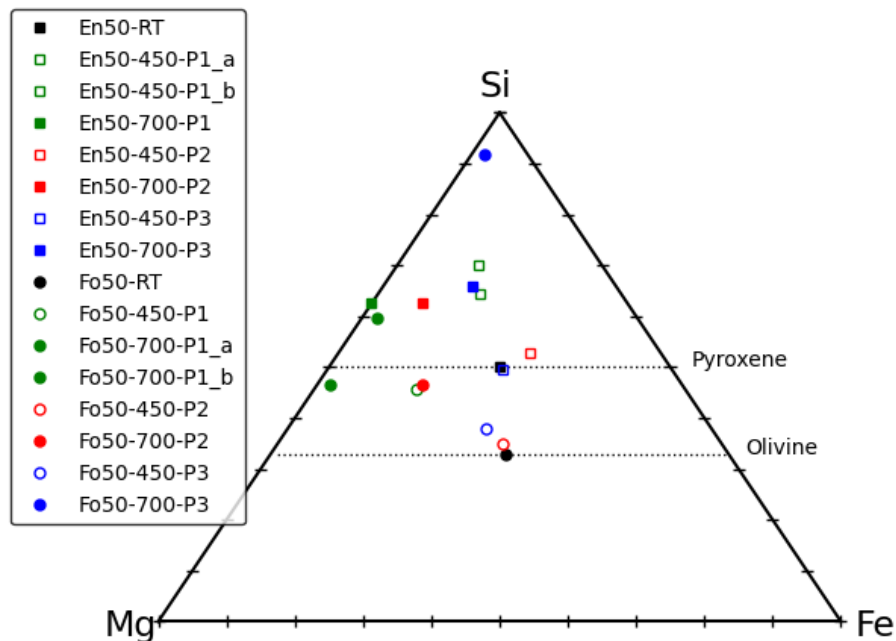


FIGURE 3.6 – Évolution du rapport O/Si dans les fractions silicatées des échantillons recuits post-oxydation. Le rapport O/Si des fractions silicatées des échantillons recuits à 700°C sont identiques (2,45) et se superposent sur le diagramme.

Ces compositions chimiques moyennes semblent montrer que lorsque l'état d'oxydation pré-recuit des échantillons est différent, les transformations du film silicaté post-recuit sont elles aussi différentes. Au cours du processus 2, le fer est réduit et très mobile et il y a une perte d'oxygène associée. Au cours du processus 3, le fer n'est pas réduit, le magnésium et l'oxygène sont mobiles et il n'y a pas de perte d'oxygène observée pour

la fraction silicatée. On observe aussi la formation de magnésioferrite qui remplace le fer métal dans les expériences de recuit sans épisode d'exposition à l'air. Les principales différences entre ces deux processus résident dans (1) l'appauvrissement en Mg qui est visible sur les échantillons ayant subi le processus 3 et qui est peu observable sur les échantillons ayant subi les processus 1 ou 2 et (2) la conservation de l'oxygène malgré le recuit alors qu'une partie de cet oxygène est perdue lors des recuits selon le processus 2. L'ensemble des mécanismes de formation des structures présentes sur les échantillons P3 sont regroupés dans la figure 7.

L'échantillon de composition En50 recuit à 700°C n'est composé que d'un film silicaté recristallisé portant des grains de petite taille dispersés à la surface et dans le film. Ils semblent être le produit de la décomposition spinodale (Carrez et al., 2002) survenue durant le recuit. La différence de composition (notamment la présence d'oxygène) semble avoir favorisé la formation de ces petits grains à haute température. Ce film de composition initiale En50 a recristallisé partiellement. En cela, il se rapproche du film de composition Fo50 recuit à 700°C sans exposition à l'air (P2) qui a recristallisé totalement. L'apport d'oxygène par l'exposition à l'air puis le recuit à 700°C a permis la formation d'un pôle SiO₂ au sein du film silicaté. La présence d'une grande quantité de silicium dans des verres modifie la température de cristallisation de certaines phases (Marghussian et Sheikh-Mehdi Mesgar, 1999). La quantité de silice va modifier la quantité d'oxygènes non-pontants (NBO) qui sont responsables de la présence d'un réseau silicaté. Plus il y a d'oxygènes non-pontants, moins le réseau est polymérisé et plus la température de fusion et la viscosité vont diminuer (Ross et al., 2014; Mysen, 2003). Au contraire, s'il y a une grande quantité de silice, il y aura moins d'oxygènes non-pontants, le réseau sera donc polymérisé et la température de cristallisation va augmenter (Mysen, 1985; Mysen 2003). De plus, la présence de fer modifie (1) la température et (2) la forme des structures dendritiques formées (De Lima et al., 2021). Dans l'échantillon En50 recuit à 700°C, il n'y a pas de phase porteuse de fer comme celles observées dans l'échantillon En50 recuit à 450°C ou dans les échantillons Fo50 recuits à 450°C et 700°C. Le fer est donc probablement mobilisé dans les structures dendritiques dans l'échantillon En50 700 alors qu'il est incorporé dans les phases oxydées porteuses de fer dans les autres échantillons. La formation d'un pôle SiO₂ a probablement dû être antérieure à la formation de ces phases porteuses de fer (et donc très rapide) favorisant la formation de ces structures dendritiques dans cet échantillon.

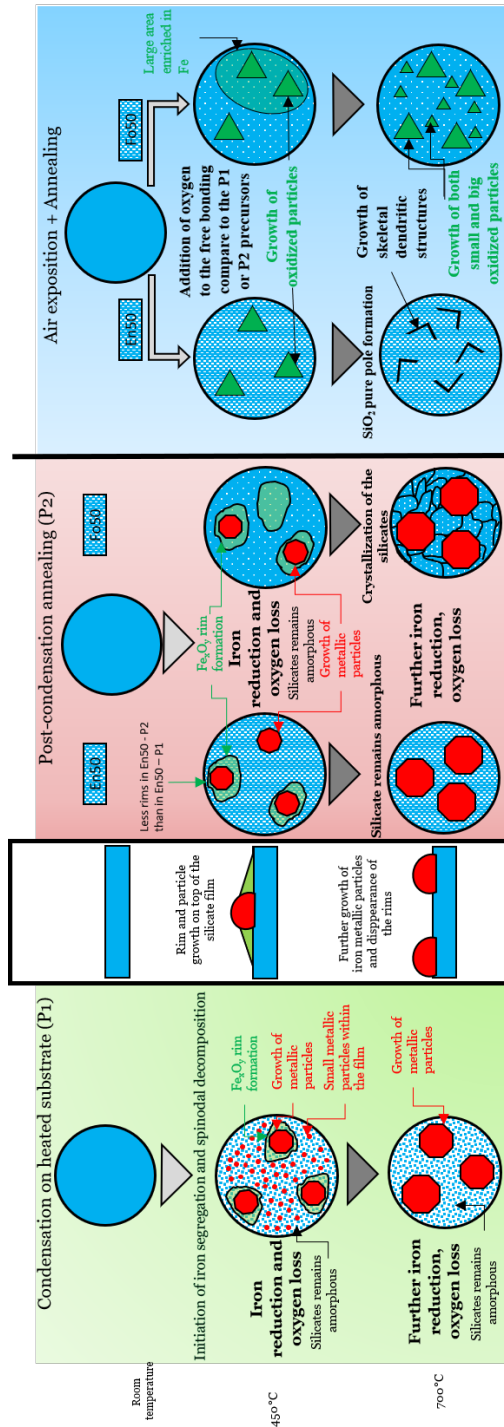


FIGURE 3.7 – Évolution des produits expérimentaux de composition En50 (toujours à gauche) et Fo50 (toujours à droite) selon le processus expérimental appliqué sur le film silicaté amorphe. La couleur des processus est la même sur ce schéma que sur les différents diagrammes.

3.5 Conclusion

Les expériences de la série P3 a permis de montrer que malgré une exposition à l'air libre des échantillons de composition En50 et Fo50 condensés à température ambiante avant un recuit sous-vide à 450°C ou 700°C, les films minces de silicate amorphe restent très réactifs même à 450°C. La mobilité élémentaire du fer ne change pas et il se retrouve essentiellement dans les phases oxydées présentes à la surface des films. Le magnésium qui se retrouve appauvri dans les échantillons n'ayant pas connu d'épisodes d'exposition à l'air, est ici incorporé dans les phases oxydées avec le fer pour former des magnésioferrites, pour l'instant non observées dans les roches extraterrestres. La formation de ces phases oxydées après un épisode d'exposition à l'air est initiée par un état d'oxydation initial probablement différent par rapport aux précurseurs des expériences P1 et P2. La ségrégation du fer qui prend place dans les expériences P1 et P2 et qui mène à la formation de particules métalliques survient probablement aussi dans les expériences P3 et mène à la formation des phases oxydées. La formation de ces phases oxydées capte plus d'oxygène du précurseur lorsque le recuit est effectué à 700°C par rapport à un recuit effectué à 450°C. Les recristallisations de petits grains observables dans le film de composition En50 recuit sous-vide à 700°C sont probablement induites par deux mécanismes conjoints qui sont (1) la formation d'un pôle très riche en Si (2) qui va augmenter le degré de polymérisation du film. Le film silicaté, riche en fer par l'absence de formation de phase oxydée, va mener à la cristallisation de petits grains observables sur l'échantillon. Le film ne semble pas totalement cristallisé et une partie du film est probablement toujours amorphe. Ces expériences n'ont pas d'implications cosmochimiques concrètes car le système naturel n'est pas riche en oxygène. Il ne peut pas y avoir de formation de magnésioferrites comme nous avons pu l'observer durant nos expériences P3. L'environnement naturel est plus propice à la formation de métal comme nous l'avons observé dans les expériences P1 et P2. Ces expériences P3 ont néanmoins permis de préciser les réactions et la cinétique qui leur est associée dans la condensation ou le recuit de silicates amorphes à différentes températures dans un environnement très réducteur dans lequel sont conduites les expériences P1 et P2.

Chapitre 4

Altération en phase vapeur de silicate
amorphe : étude expérimentale et
application à différents environnements
du système solaire primitif

4.1 Introduction

Les minéraux hydratés sont abondants dans les chondrites. Ils sont interprétés comme étant issus de l'altération des minéraux primaires accrétés au sein des chondrites. L'eau provient sans doute de la fonte de la glace accrétée (Zolensky et McSween, 1988) mais pourrait aussi être issue de la déstabilisation chimique de la matière organique sous l'effet de la température (Hirakawa et al., 2021). Une alternative à cette altération en phase aqueuse au sein des astéroïdes est que l'hydratation ait pu survenir avant l'accrétion, par interaction entre de l'eau vapeur et les poussières dans le disque proto-planétaire (Prinn et Fegley, 1988 ; Fegley et Prinn, 1989, Fegley, 2000). Ce scénario a d'abord été étudié à l'aide d'un modèle (Simple Collision Theory, SCT) et de calculs thermocinétiques. Les premières conclusions ont fait état d'une limitation cinétique, c'est-à-dire que la production des minéraux hydratés par interaction avec de la vapeur d'eau est impossible sur les échelles de temps d'existence du disque proto-planétaire (jusqu'à 10 Ma ; Calvet et al., 2005). La température de stabilité des phyllosilicates est basse et les énergies d'activation utilisées pour extrapoler les cinétiques sont élevées. Cependant, il n'existe aucun travaux ayant étudié les transformations silicates amorphes \rightarrow phyllosilicates en phase vapeur et les données utilisées dans les modèles sont donc peu fiables. Fegley et al (2000) ont utilisé l'énergie d'activation de la réaction $MgO \rightarrow Mg(OH)_2$, et Ciesla et al. (2003) ont utilisé des données expérimentales à haute température et haute pression sur l'olivine (de $70,3 \text{ kJ/mol}^{-1}$ à $103,3 \text{ kJ/mol}^{-1}$ selon la phase secondaire considérée ; Fegley et al., 2000). Si ces travaux de modélisation semblent initialement disqualifier cette hypothèse, l'observation de plus en plus fréquente de silicates amorphes dans la matrice des chondrites amène à considérer que le précurseur des phases hydratées n'est pas nécessairement une olivine ou un pyroxène cristallin, mais un silicate amorphe, dont la cinétique de réaction devrait être bien plus rapide, du fait de sa nature intrinsèquement métastable (Alexander, 1989, Brearley, 1993 ; Greshake 1997 ; Chizmadia, 2004 ; Chizmadia et Brearley, 2008 ; Abreu et Brearley, 2010 ; Keller et Messenger, 2011, 2012 ; Le Guillou et Brearley 2014 ; Le Guillou et al., 2015a, 2015b ; Abreu, 2016, Hopp et Vollmer, 2017 ; Vollmer et al., 2020 ; Dobrica et Brearley, 2020). Cette hypothèse, couplée à de récents travaux sur l'altération en conditions atmosphériques (en phase vapeur, donc) des verres (Alloteau et al., 2017 ; Narayanasamy et al., 2019 ; Majerus et al., 2020) suggérant que, dans certains cas, l'altération en phase vapeur peut être plus rapide que l'altération aqueuse, reposent la question de l'existence d'épisodes d'hydratation nébulaire qui auraient précédé l'accrétion des corps parents. La clé est donc de déterminer les lois cinétiques et les énergies d'activation associées correspondant à des précurseurs amorphes et à un environnement

« phase vapeur », afin de pouvoir mieux évaluer et extrapoler les taux de transformation. Dans ce chapitre, nous menons une étude expérimentale d'altération en phase vapeur basée sur des films minces de composition (Mg,Fe)SiO₃ (appelée En50 ci-dessous) dans différentes conditions de température et de pression afin d'étudier la cinétique, les mécanismes, la dépendance en pression et l'énergie d'activation de la réaction. Ces expériences permettront de déterminer si l'hydratation de matériel amorphe similaire à ceux des chondrites peut mener à la formation de phases hydratées avant l'accrétion des astéroïdes, et être de potentiels réservoirs d'eau importants dans le système solaire primitif. Les produits expérimentaux ont été analysés par la microscopie électronique à balayage à l'aide d'un MEB JEOL JSM-7800F LV et d'un MEB HITACHI SU 5000 et par microscopie électronique à transmission à l'aide d'un MET FEI TITAN Themis 300.

4.2 Synthèse, hydratation et caractérisation des échantillons hydratés

4.2.1 Synthèse des échantillons

Les échantillons de composition En50 et Fo50 ont été synthétisés à la Ruhr-Universität Bochum par dépôt par laser pulsé (PLD) à l'institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik en collaboration avec le Dr Ralf Dohmen. Trois sessions de synthèse d'échantillons furent nécessaires pour préparer suffisamment de précurseurs expérimentaux pour réaliser l'ensemble des expériences d'hydratation. Ils ont été synthétisés sur des substrats TiO₂ polis sur une seule face. Ces substrats ont été choisis pour leur très faible réactivité en présence d'eau.

4.2.2 Les expériences d'altération

Des expériences d'altération ont été menées dans des enceintes fermées composées de téflon ou de titane. Avec ces expériences nous explorons deux axes :

1. Un axe temporel pour étudier la cinétique d'altération de ces matériaux
2. Un axe en température pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction

Les protocoles et paramètres expérimentaux ont été adaptés au fur et à mesure des observations. Ces expériences ont été initialement impactées par la présence systématique de fluorure de magnésium dans les produits expérimentaux. L'origine de la contamination en fluor a été difficile à identifier. Les enceintes en téflon sont censées résister à des pressions allant jusqu'à 30 bars et des températures allant jusqu'à 260°C.

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des expériences utilisées dans ce chapitre

Expérience	Précurseurs	Température (°C)	Pression (bar)	Durée (j)	Enceinte et Volume d'eau expérimental
PC1	$(Mg, Fe)SiO_3$	230	13,31	12	Titane, 22 mL
PC2	$(Mg, Fe)SiO_3$	230	13,31	36	Titane, 22 mL
PC3	$(Mg, Fe)SiO_3$	230	13,31	60	Titane, 22 mL
PE1	$(Mg, Fe)SiO_3$	210	13,31	36	Titane, 22 mL
PE3	$(Mg, Fe)SiO_3$	250	13,31	36	Titane, 22 mL

Les expériences à 170°C et à 230°C rentrent dans cette gamme de pression et les enceintes n'étaient pas les premières sources de fluor à écarter. Cependant, le temps d'expérience et un environnement probablement trop sec ont pu entraîner une modification du téflon et une libération du fluor qui a réagi avec le magnésium des films silicatés amorphes pour un grand nombre d'expériences. Les expériences impactées par ces pollutions sont nombreuses et concernent :

1. Les expériences en pression menées à 2 bars, 6 bars, 20 bars et à la pression de vapeur saturante à des températures de 170°C, 210°C, 230°C, 250°C et 290°C (lorsque les pressions de vapeur saturantes associées aux températures le permettaient) sur des durées variant de 36 jours à 4 mois.
2. Les expériences en température menées à 230°C et 6 bar et sur celles conduites à 200°C, 220°C à des pressions de 2 et 6 bars.
3. Certaines expériences longues durées (1 an) menées à 170°C, 230°C et 290°C à une pression de 6 bars.

Nous avons finalement privilégié l'utilisation d'enceintes en titane scellées par des joints en graphite. Cinq expériences ont fonctionné (Tableau 4.1) et sont détaillées dans les résultats décrits ci-dessous. Seules les expériences réalisées sur un précurseur anhydre amorphe de composition En50 ont pu être exploitées. Les expériences Fo50 ayant été initiées plus tardivement durant ces travaux de thèse, les différentes séries d'expérience avec un précurseur Fo50 sont discontinues et ne permettent pas d'effectuer une étude similaire à l'étude menée sur En50.

4.2.3 La caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de la microscopie électronique. La microscopie électronique à balayage est utilisée pour vérifier l'état de surface des produits expérimentaux, détecter la présence de potentielles nouvelles phases néoformées et effectuer des premières analyses chimiques pour évaluer la nature de l'échantillon. Ces analyses sont conduites à 1 kV et à 4kV pour l'imagerie afin d'avoir la meilleure résolution spatiale possible. Les analyses chimiques sont effectuées à 4 kV pour diminuer le volume de la poire d'interaction et ainsi pouvoir minimiser la contribution du film non-altérée située en dessous lors de l'analyse chimique. Des cartographies chimiques EDX ainsi que des analyses ponctuelles sont réalisées pour déterminer la chimie des phases d'intérêt. L'ensemble de ces données a permis de localiser les zones pour prélever les lames FIB. Deux MEB ont été utilisés dans le cadre de cette étude : Le MEB JEOL JSM-7800F LV et le MEB HITACHI SU 5000. La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour analyser les lames FIB fabriquées à partir des zones isolées au MEB. Elle permet d'étudier l'organisation spatiale et la chimie des échantillons à l'échelle atomique pour les phases cristallines. Elle est utilisée pour établir des profils chimiques en profondeur des phases formées afin d'observer l'évolution des différents éléments au sein de celles-ci. Pour une des expériences, elle a permis d'étudier la structure d'une des phases issues de l'hydratation en imageant des plans atomiques.

4.2.4 Étude de la cinétique et des mécanismes d'hydratation

Augmenter la durée d'une d'expérience tout en conservant à l'identique les autres paramètres expérimentaux (pression et température) permet d'étudier les mécanismes réactionnels et la cinétique associée à ceux-ci. Des expériences de plusieurs semaines se sont révélées nécessaires pour caractériser l'évolution de la réaction. Les conditions expérimentales choisies sont : 230°C et 13,31 bars pour des durées de 12 jours (PC1), 36 jours (PC2) et 60 jours (PC3). Ces expériences permettent d'observer la présence et le développement des différentes phases secondaires (Tableau 4.1).

4.2.5 Dépendance en température et détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à l'aide d'une série d'expériences effectuées à différentes températures. Sur la base de travaux réalisés lors d'un stage effectué à l'UMET sous la direction de Corentin Le Guillou, nous avons choisi de conduire cette expérience

a été conduite à 230°C et 13,31 bars durant 12 jours afin de confirmer la possibilité d'hydratation de matériel amorphe anhydre sur des durées convenables à l'échelle d'un projet de thèse. Les premières observations ont montré de faibles épaisseurs de matériel hydraté. Les expériences ont ensuite été conduites à 13,31 bars et pendant 36 jours, à trois températures 210°C, 230°C et 250°C (expériences PE1, PC2 et PE3; table 1).

4.3 Résultats

4.3.1 Description des microstructures et de la minéralogie secondaire

Série temporelle

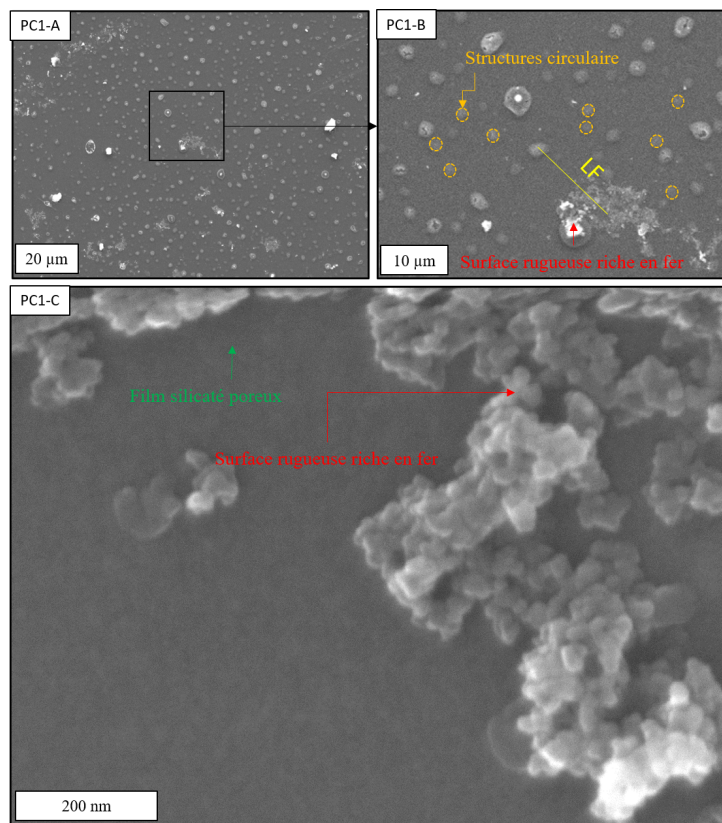


FIGURE 4.1 – Image MEB-SE effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PC1. (A) À un faible grossissement, le film silicaté présente de nombreuses structures circulaires qui sont réparties de façon homogène sur la surface du film. (B) À un plus fort grossissement, ces structures circulaires sont observées au sein de l'échantillon, tandis que des structures au relief prononcé et à l'aspect rugueux sont visibles à la surface de l'échantillon. (C) Ces structures poreuses semblent être formées de nombreux petits agrégats; LF = Lame FIB.

Les échantillons hydratés à 230°C et 13,31 bars présentent tous des structures caractéristiques de modifications induites par l'altération des films (Figures 4.1, 4.2 et 4.3). Des structures circulaires et réparties uniformément sur les échantillons se sont formées. Elles forment une fine couche en surépaisseur sur le film. Nous avons tilté les échantillons pour estimer l'épaisseur et observons que le relief augmente avec la durée de l'expérience. Sur l'échantillon PC1, ces structures circulaires forment une seule population en taille, inférieure à 1 μm (Figure 4.1A-B). Elles sont accompagnées d'une surface rugueuse semblable à une fine croûte (Figure 4.1C). Cette structure présente un léger enrichissement en fer. Le reste du film, lui, présente une porosité visible à l'échelle du nanomètre (Figure 4.1C).

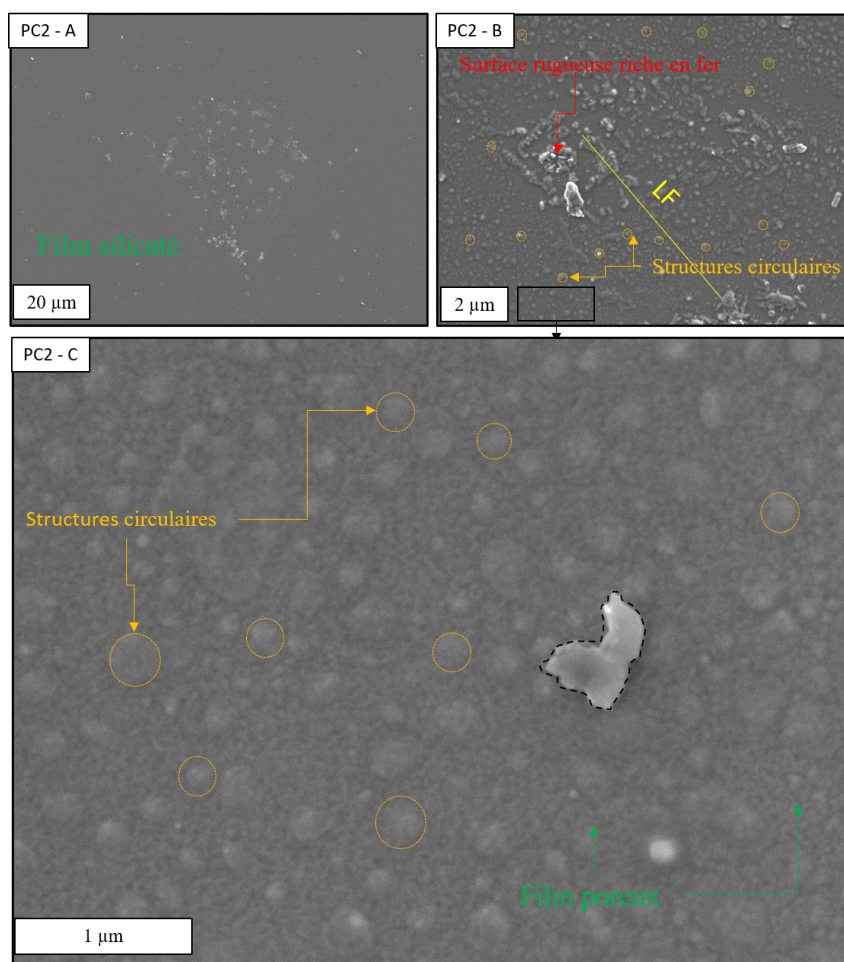


FIGURE 4.2 – Image MEB-SE effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PC2. (A) À un faible grossissement, le film silicaté ne semble pas remanié. (B) À un plus fort grossissement, des structures circulaires recouvrent la surface de l'échantillon, tandis que des structures au relief prononcé et à l'aspect rugueux sont visibles à la surface de l'échantillon. (C) Un zoom sur les structures circulaires et le film montre que les structures circulaires s'insèrent dans un film silicaté qui semble poreux; LF = Lame FIB.

Sur l'échantillon PC2, ces structures circulaires forment deux populations de taille différente (Figure 4.2), entre 1 et 3 μm et inférieure à 1 μm . Des structures rugueuses semblables à celles observées sur l'échantillon PC1 sont également présentes et révèlent aussi un léger enrichissement en fer (Figure 4.2B).

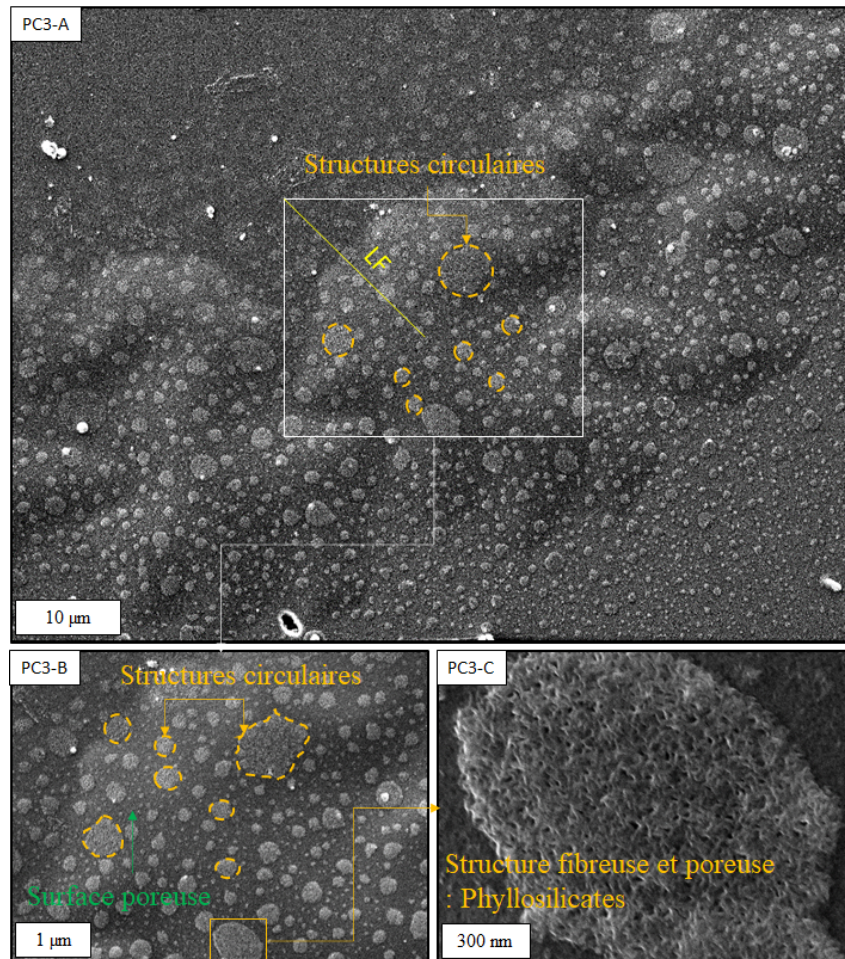


FIGURE 4.3 – Image MEB-SE (15 kV) de la surface de l'échantillon PCE3. (A) Les structures circulaires recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon et semblent plus abondantes sur les zones où le film semble décollé de l'échantillon. (B) Ces structures circulaires sont présentes en différentes populations de tailles différentes. Le film présente un aspect légèrement rugueux. À plus grande échelle les phases circulaires montrent des structures fibreuses entremêlées et poreuses. LF = Lame FIB.

Sur l'échantillon PC3, les structures circulaires sont aussi présentes en deux populations de taille plus importante (Figure 4.3A). Une première population est constituée de phases néoformées d'une taille comprise entre 1 et 5 micromètres pour les plus importantes (Figure 4.3B). La seconde population de structures circulaires est constituée de grains d'une taille inférieure à 1 micromètre (Figure 4.3B). Ces structures présentent un aspect fibreux et poreux constaté seulement dans cette expérience (Figure

4.3C). Aucune structure rugueuse enrichie en fer n'est présente à la surface de l'échantillon PC3.

La taille de ces structures circulaires augmente avec la durée de l'expérience, passant de 0,08 micromètres (12 jours, PC1) à 0,36 micromètres (PC2, 36 jours) et finalement à 1,16 micromètres (60 jours, PC3) (Figure 4.4).

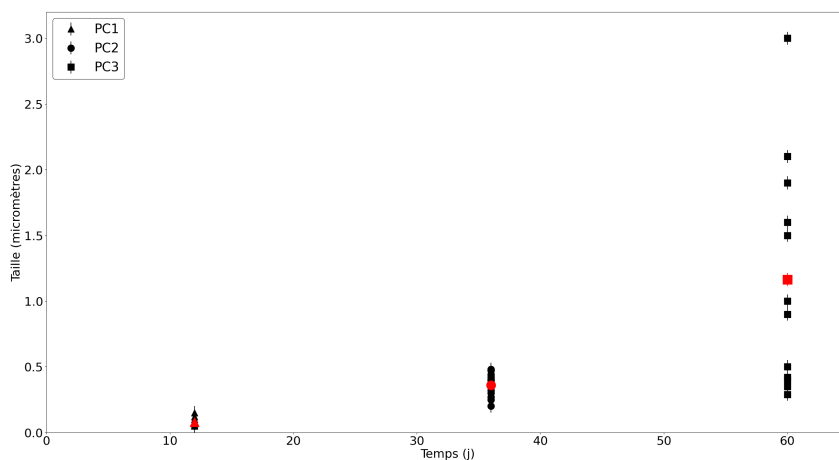


FIGURE 4.4 – Évolution de la taille des structures circulaires en fonction de la durée de l'expérience d'altération. Les figurés rouges représentent la moyenne des points de chaque série de mesure. Il existe une corrélation positive entre la durée de l'expérience et la taille maximale des particules présentes à la surface des produits expérimentaux.

Dans l'expérience PC3, d'autres structures plus grandes qui regroupent des structures circulaires sont visibles sur l'échantillon. Les cartographiques chimiques de ces zones particulières révèlent un enrichissement en magnésium, alors que le reste du film silicaté est enrichi en fer (Figure 4.5).

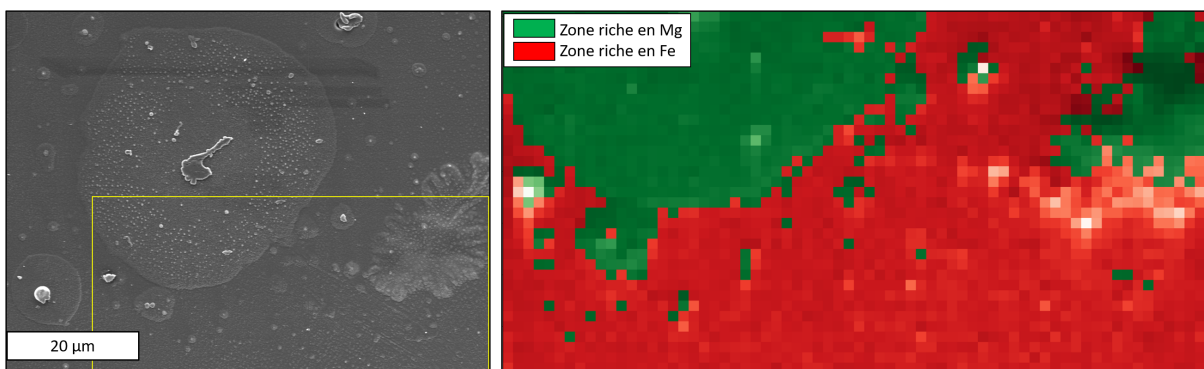


FIGURE 4.5 – Cartographie chimique EDS qualitative réalisée au MEB à 4 kV. Le rectangle orange représente la zone de la cartographie chimique. Les couleurs sont ajoutées lors du traitement de données pour mettre en évidence les hétérogénéités chimiques sur l'échantillon.

Les positions des lames FIB prélevées sont indiquées sur les images MEB (Figure 4.1,4.2 et 4.3), en général à l'interface entre une structure circulaire et le reste du film.

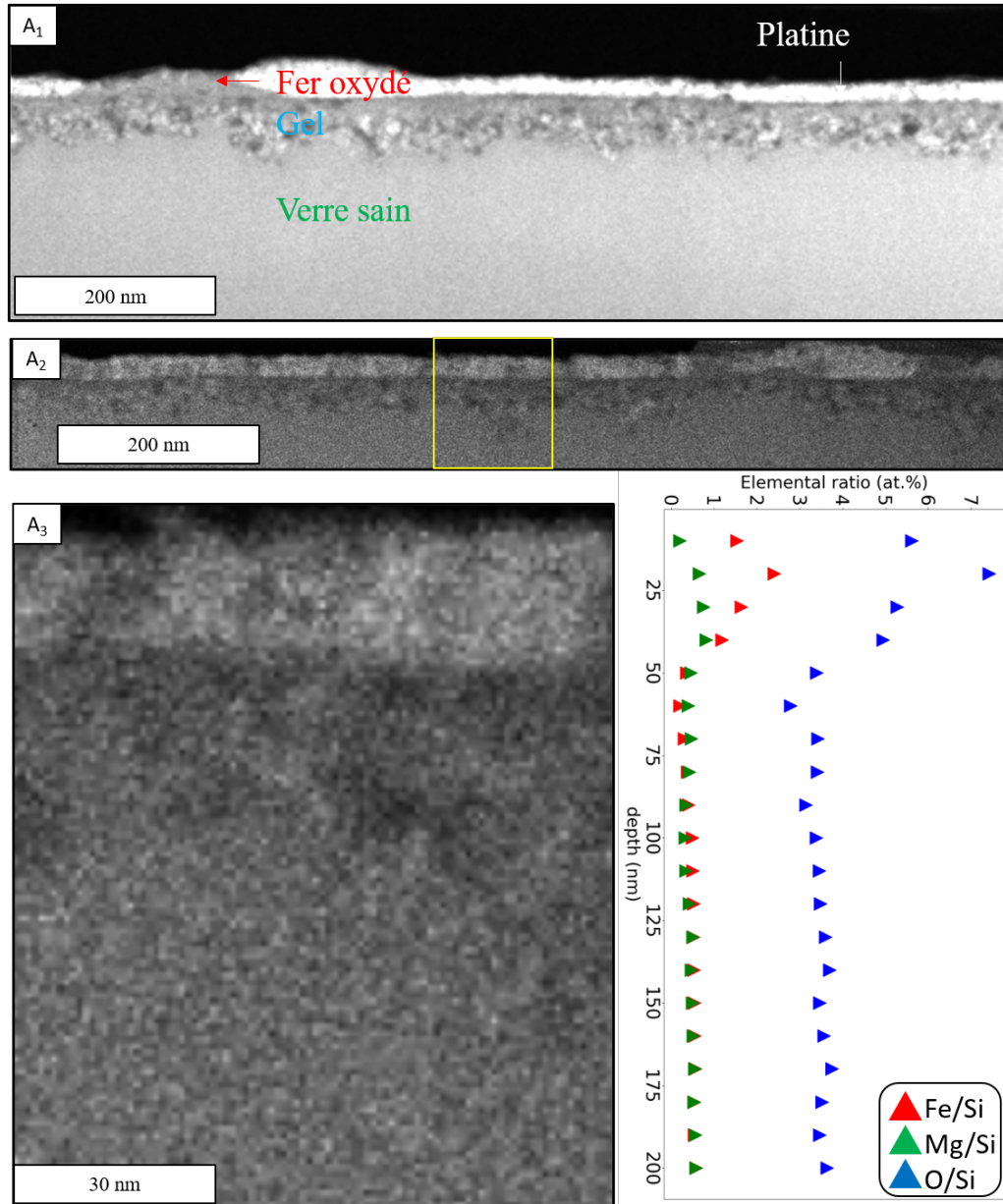


FIGURE 4.6 – Image HAADF (A1, A2 et A3) et profil chimique de l'échantillon PC1. (A1) Couche de matériel oxydé au-dessus d'une couche poreuse, elle-même au-dessus d'un verre qui ne semble pas remanié. (A2) Fenêtre sur laquelle le profil chimique a été réalisé comprenant l'ensemble des phases citées précédemment. (A3) Zoom de la fenêtre sur laquelle le profil chimique a été effectué restituant les évolutions des rapports Fe/Si, Mg/Si et O/Si en fonction des phases traversées.

Les lames FIB de l'échantillon PC1 montrent une couche enrichie en fer et en oxygène d'une trentaine de nanomètres à la surface des échantillons. Cette couche, poreuse (Figures 4.6 A1,A2), se retrouve sur les autres échantillons et présente des épaisseurs variables (Figures 4.6, 4.7 et 4.8). Le rapport O/Si au sein de cette couche diminue graduellement de 7,5 at.% à 3,5 at.% en s'éloignant de la surface de l'échantillon (Figure 4.6). Au sein de cette couche, les rapports Mg/Si et Fe/Si évoluent respectivement de 0,2 at.% à 0,7 at.% et de 1,53 at.% à 2,39 at.%.

En dessous se trouve une couche nanoporeuse d'environ cinquante nanomètres d'épaisseur (Figure 4.6A1). Elle présente de légers enrichissements en magnésium avec un rapport Mg/Si maximal de 0,8 at.% (à la base de cette couche; Figure 4.6) et un rapport Fe/Si maximal de 0,45 at.%. Les rapports élémentaires sont de nouveau typiques d'une stœchiométrie pyroxène à partir de l'interface couche nanoporeuse/verre sain. Quelques boursouffures sont observables ponctuellement à la surface et pourraient correspondre aux structures circulaires décrites plus haut. L'épaisseur des structures modifiées à la surface est comprise entre 60 et 80 nm.

Sur l'échantillon PC2 (230°C, 36 jours, 13,31 bars), la couche enrichie en fer semble avoir évolué en une couche de gel d'environ 50 nm (Figure 4.7). Elle possède un rapport O/Si élevée (environ 5,5 at.%) qui diminue en fonction de la profondeur observée (jusqu'à

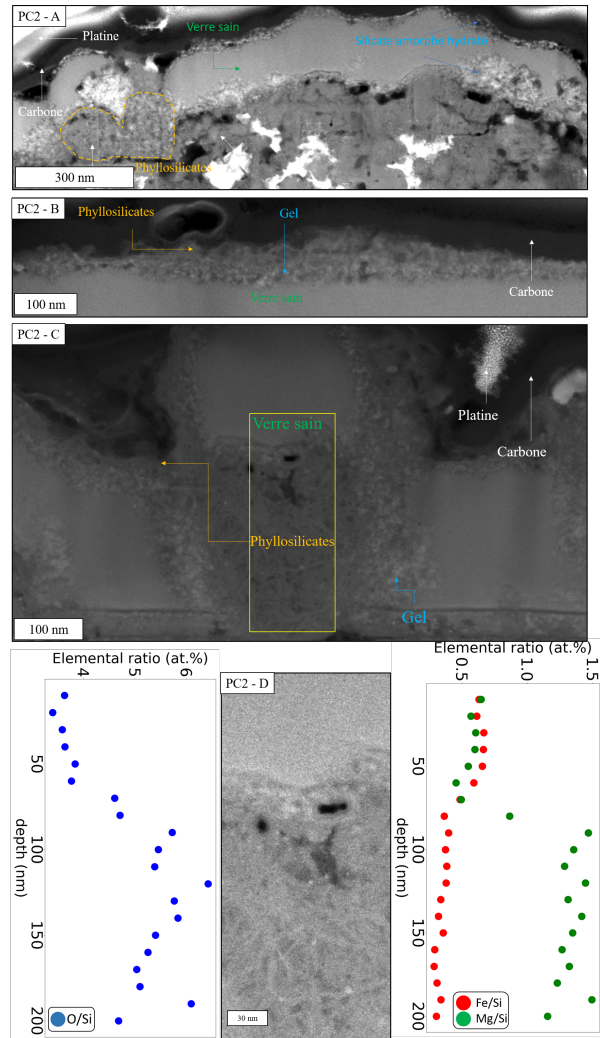


FIGURE 4.7 – Image HAADF et profil chimique de l'échantillon PC2. (A1) Image à grande échelle de l'échantillon. Les phyllosilicates sont présents au-dessus et en dessous d'une portion de verre sain et au côté de quelques pollutions soufrées visibles en clair sur la photo. (B) Des gels et des couches de fer sont observés en base des phyllosilicates (C) Une épaisseur importante de 200 nm de phyllosilicates est observée en profondeur de l'échantillon. La fenêtre jaune représente la zone sur laquelle a été effectué le profil chimique (PC2-D) qui permet d'étudier les variations des rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si de l'échantillon.

3 at.%, équivalent à la stoechiométrie du précurseur).

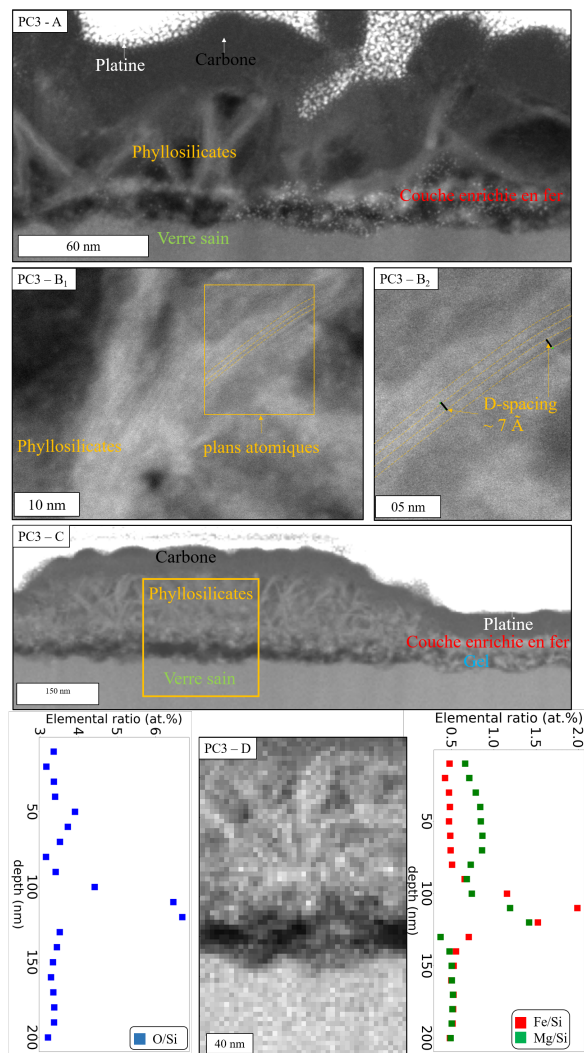


FIGURE 4.8 – Image HAADF et profil chimique de l'échantillon PC3. (A) Phyllosilicates présentant des fibres bien distinctes sur des couches de fer oxydé. (B1-2) Certains de ces phyllosilicates présentent des plans atomiques mesurables à l'aide d'un logiciel externe (Digital Micrograph). (C) Large plage de phyllosilicates déposés sur une couche de matériel hydraté. La fenêtre jaune montre la zone sur laquelle a été effectué le profil chimique.

l'expérience PC3. L'évolution de l'épaisseur de matériel hydraté ne semble pas linéaire au cours du temps.

Des phyllosilicates sont observés à la surface et en profondeur de l'échantillon (Figure 4.7). Ils sont d'épaisseur variable entre 60 et 90 nm en moyenne (Figure 4.7A,B) exceptée une couche de phyllosilicates en profondeur (Figure 4.7A,C). Ces phyllosilicates sont légèrement enrichis en Mg (rapport Mg/Si variable entre 1,4 at.% et 0,3 at.%). Ils présentent un rapport Fe/Si (0,6 at.%) qui diminue également avec la profondeur (Figure 4.7). L'épaisseur totale de matériel hydraté dans l'échantillon PC2 varie entre 50 nm et 200 nm d'épaisseur.

La transformation de l'échantillon PC3 (60 jours) est plus avancée (Figure 4.8). La couche de gel formée est toujours présente sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Elle présente des rapports élémentaires qui se rapprochent des phyllosilicates formées. Les phyllosilicates sont présents sur des zones plus étendues à la surface de l'échantillon (Figure 4.8A, C). Ils présentent une texture fibreuse nette montrant des plans atomiques espacés d'une distance interatomique de 7,2 angströms (Figure 4.8B1-2).

L'épaisseur moyenne de matériel hydraté (couche de gel/fer + phyllosilicates) augmente en fonction de la durée d'hydratation (Figure 4.9). L'épaisseur de matériel hydraté évolue de 62 nm d'épaisseur pour l'expérience PC1 à une épaisseur moyenne d'environ 140 nm pour

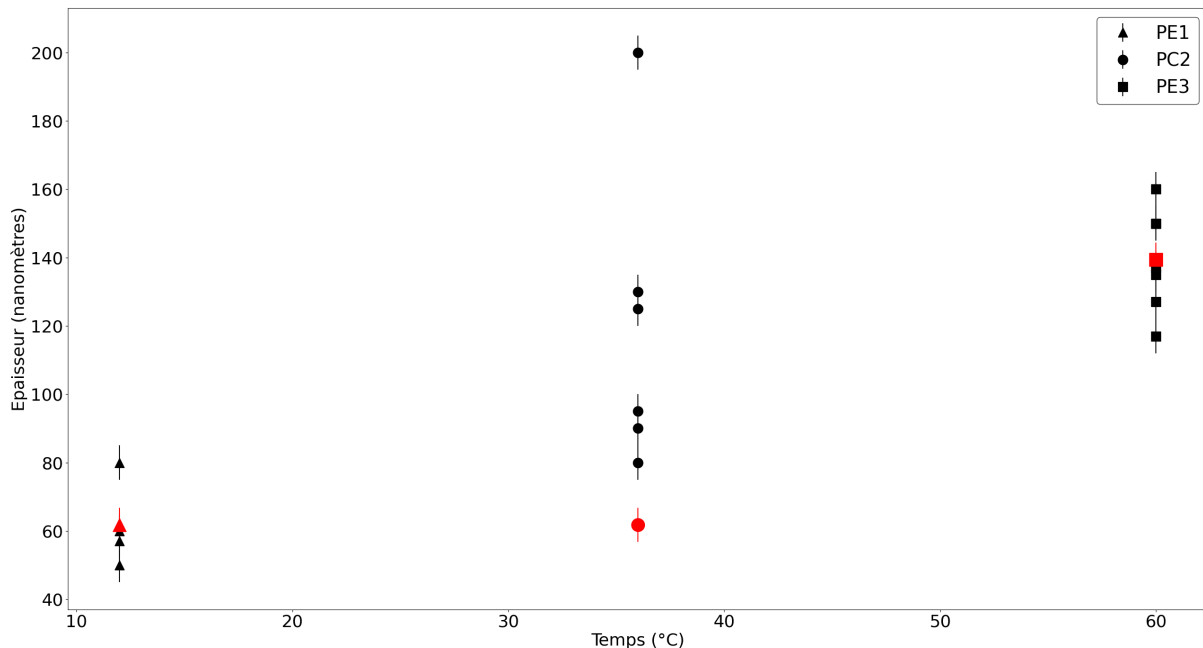


FIGURE 4.9 – Évolution de l'épaisseur de matériel hydraté observée sur les produits expérimentaux PC1, PC2 et PC3 en fonction de la durée d'expérience. Les points rouges représentent l'épaisseur moyenne déterminée à partir des séries de mesures présentes sur le graphique.

La chimie de ces différentes phases formées sur des expériences de durée variable sont résumées dans la figure 4.10. Les phyllosilicates présentent de légers enrichissements en magnésium en fonction de l'augmentation de la durée d'expérience (Figure 4.10). Les intensités du fer et du silicium n'évoluent pas au sein des échantillons.

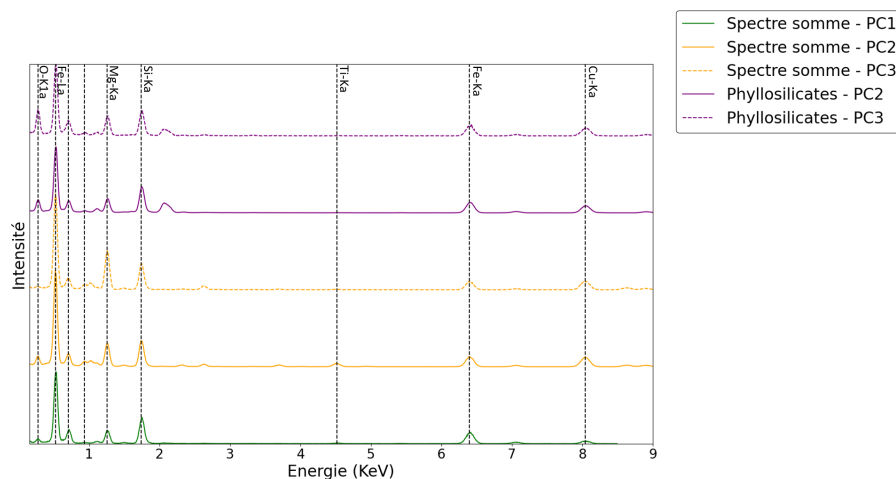


FIGURE 4.10 – Spectre EDX des échantillons de la série cinétique (PC1, PC2 et PC3). Ces spectres sont normalisés au silicium. Les couches de gel sont visibles dans les spectres du diagramme A et les phyllosilicates dans les spectres du diagramme B.

Description des produits expérimentaux de la série température

Les échantillons hydratés à 210 et 250°C et 13,31 bars durant 36 jours présentent les mêmes structures caractéristiques de l'hydratation des films (Figures 1, 2 et 3). Des structures circulaires et réparties uniformément sur les échantillons se sont formées. Leur taille est variable et non linéaire en fonction de l'augmentation de la température.

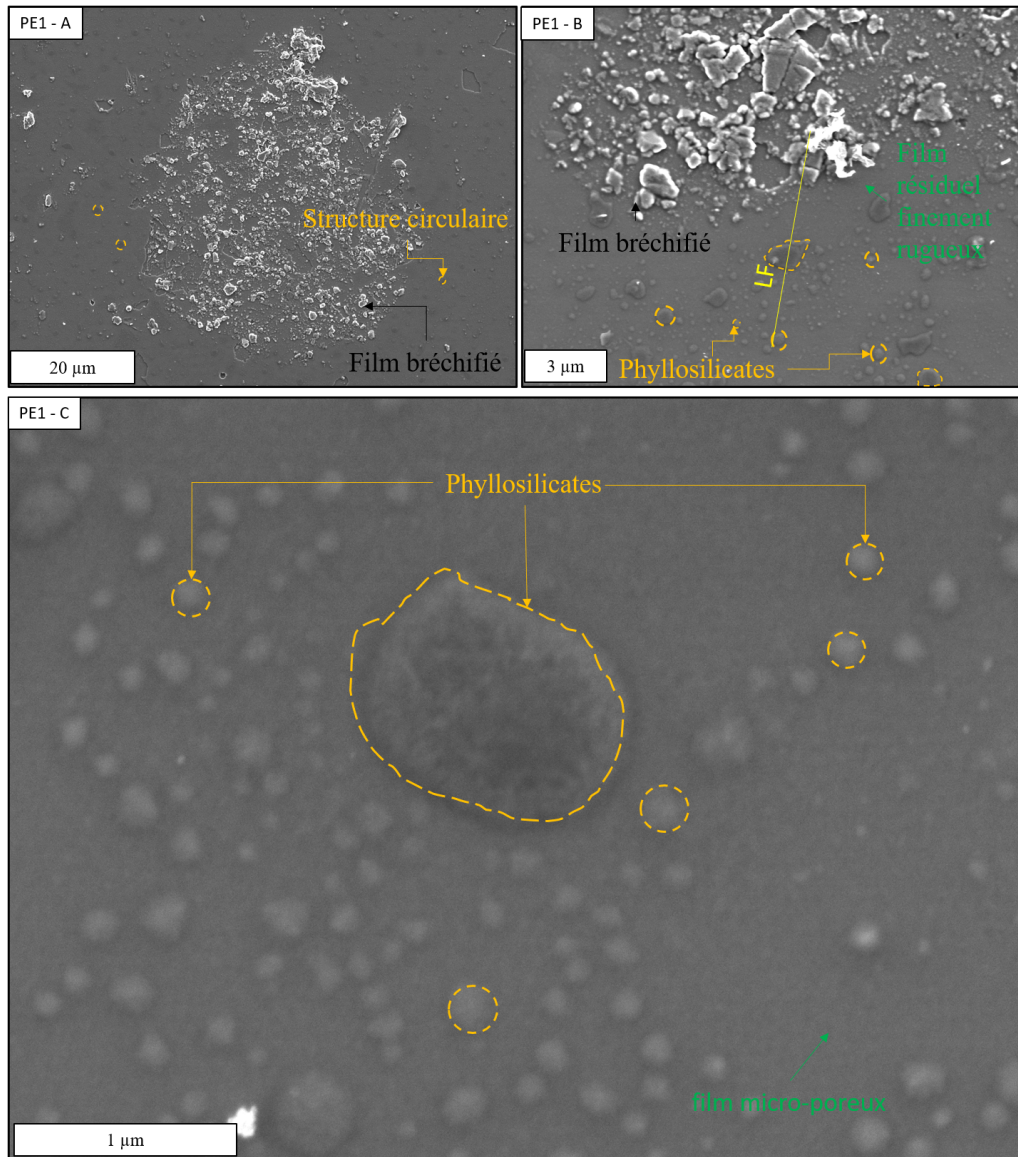


FIGURE 4.11 – Image MEB effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PE1. (A) Des débris de film parsèment la surface de l'échantillon. (B) Les structures circulaires (embryons de phyllosilicates) recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon (A,B,C). Le film silicaté amorphe post-altération est poreux. (C) À plus petite échelle, les structures circulaires présentent un peu de relief et la rugosité du film initialement visible semble être constituée de structures circulaires encore plus fines.

Dans l'échantillon PE1, leur taille est comprise entre 100 et 300 nm. On observe deux populations. La première est constituée de phases d'environ 1 μm qui présentent une structure fibreuse similaire à celle observable sur l'échantillon PC3 (Figure 4.11C). Elle est néanmoins moins développée dans l'échantillon PE1 comparé à l'échantillon PC3 (Figures 4.11C, 4.12C). La seconde population de structures circulaires recouvre l'échantillon. Elle est constituée de phases d'environ 100 à 200 nm. Elles ne présentent pas de structure fibreuse comme les structures circulaires de la première population. Une nanoporosité est observable à fort grossissement sur l'ensemble de la surface du film silicaté amorphe.

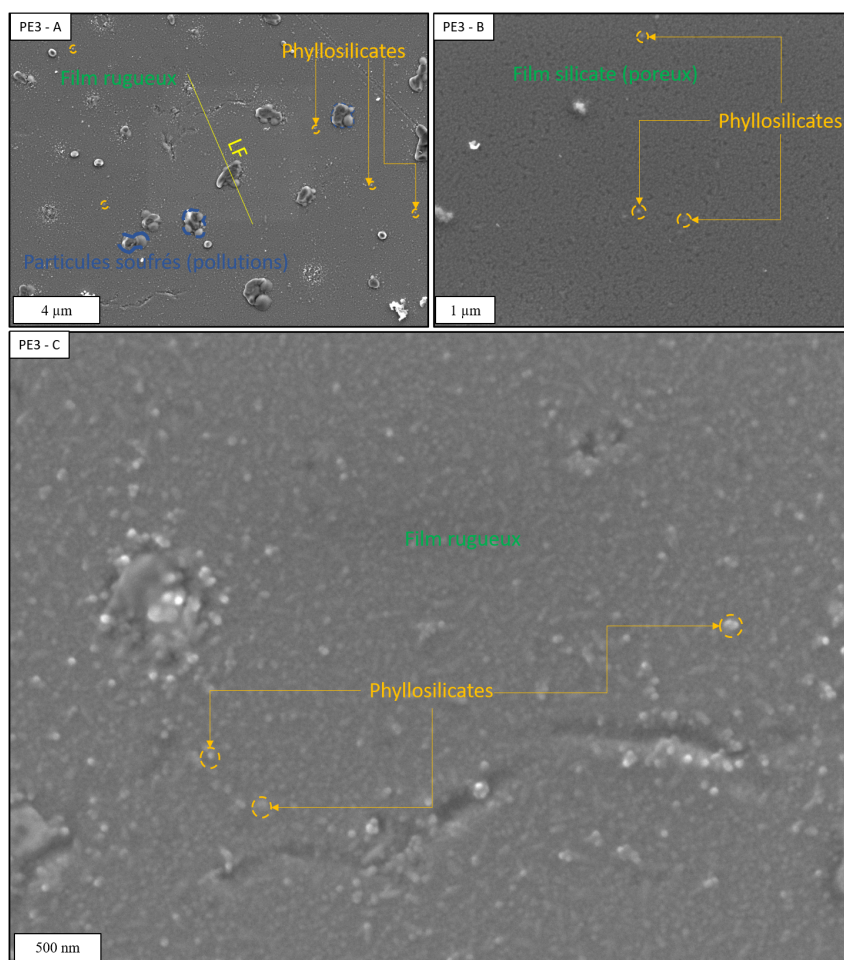


FIGURE 4.12 – Image MEB effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PE3. (A) Le silicate amorphe présente une rugosité omniprésente à la surface de l'échantillon. Quelques pollutions sulfurées parsèment l'échantillon mais semblent seulement déposées à la surface de l'échantillon. (B) Les structures circulaires (embryon de phyllosilicates) recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon (A,B,C) . Une microporosité du film amorphe semble être présente à une échelle assez fine sur l'échantillon (C) À plus petite échelle, les structures circulaires présentent un peu de relief et la rugosité du film initialement visible semble être constituée de structures circulaires d'environ 100 nanomètres (C).

Les structures circulaires de PE3 ont une taille très inférieure au micromètre (entre 10 et 50 nm) et sont parfois agglomérées (Figure 4.12C). Le film silicaté amorphe présente une nanoporosité présente sur toute la surface de l'échantillon (Figure 4.12C). Des phases aux formes variables et présentant une surface lisse semblent être déposées sur l'échantillon. Elles sont d'une taille comprise entre 2 et 5 μm . Ces phases se révèlent être des pollutions au soufre (Figure 4.12A). Elles ne viennent pas perturber la réaction car le soufre ne semble pas réagir avec les éléments du film. L'ensemble de la surface du film présente une nanoporosité inférieure à la centaine de nanomètres (Figure 4.12C).

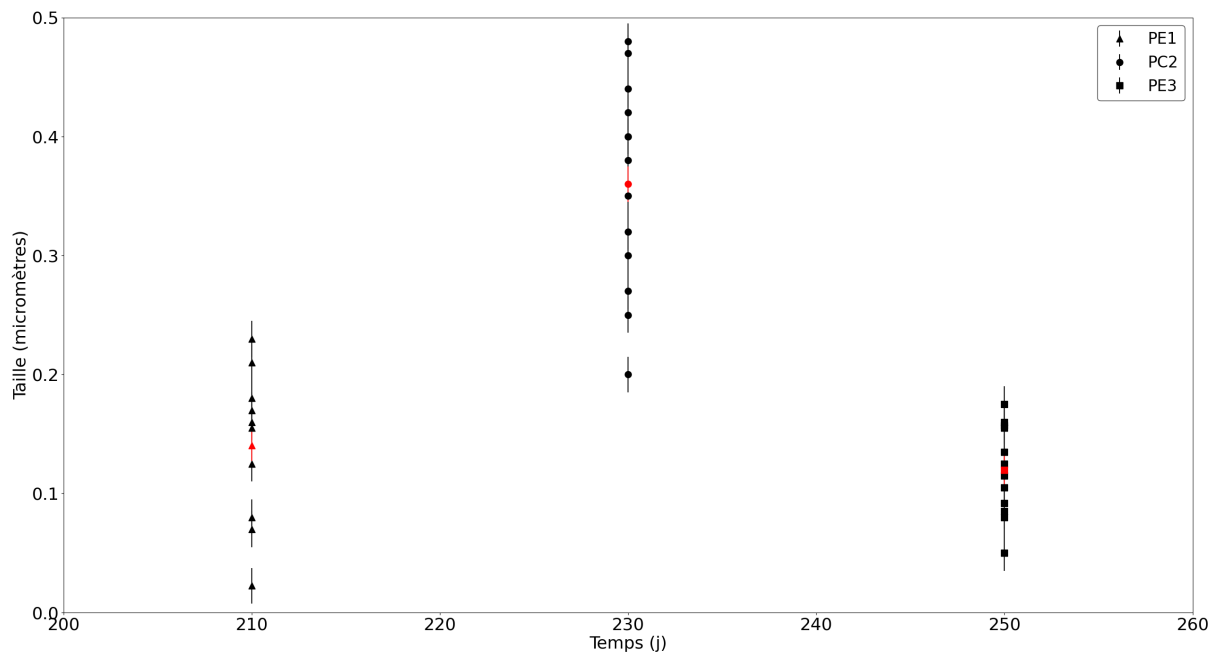


FIGURE 4.13 – Taille des structures circulaires observées au MEB selon la température à laquelle est menée l'expérience. Les points rouges représentent la valeur moyenne de chaque série de mesures.

La taille de ces structures circulaires, caractéristique des expériences d'hydratation à 210  C, 230  C et 250  C et 13,31 bars n'augmente pas de façon systématique avec la température. Les valeurs moyennes oscillent entre 0,12 μm et 0,3 μm de diamètre entre les expériences PE1 et PC2 et diminuent entre 0,3 μm et 0,11 μm de diamètre entre les expériences PC2 et PE3 (Figure 4.13). Une lame FIB par échantillon a été prélevée, à l'interface entre les structures circulaires de grande taille et le reste du film :

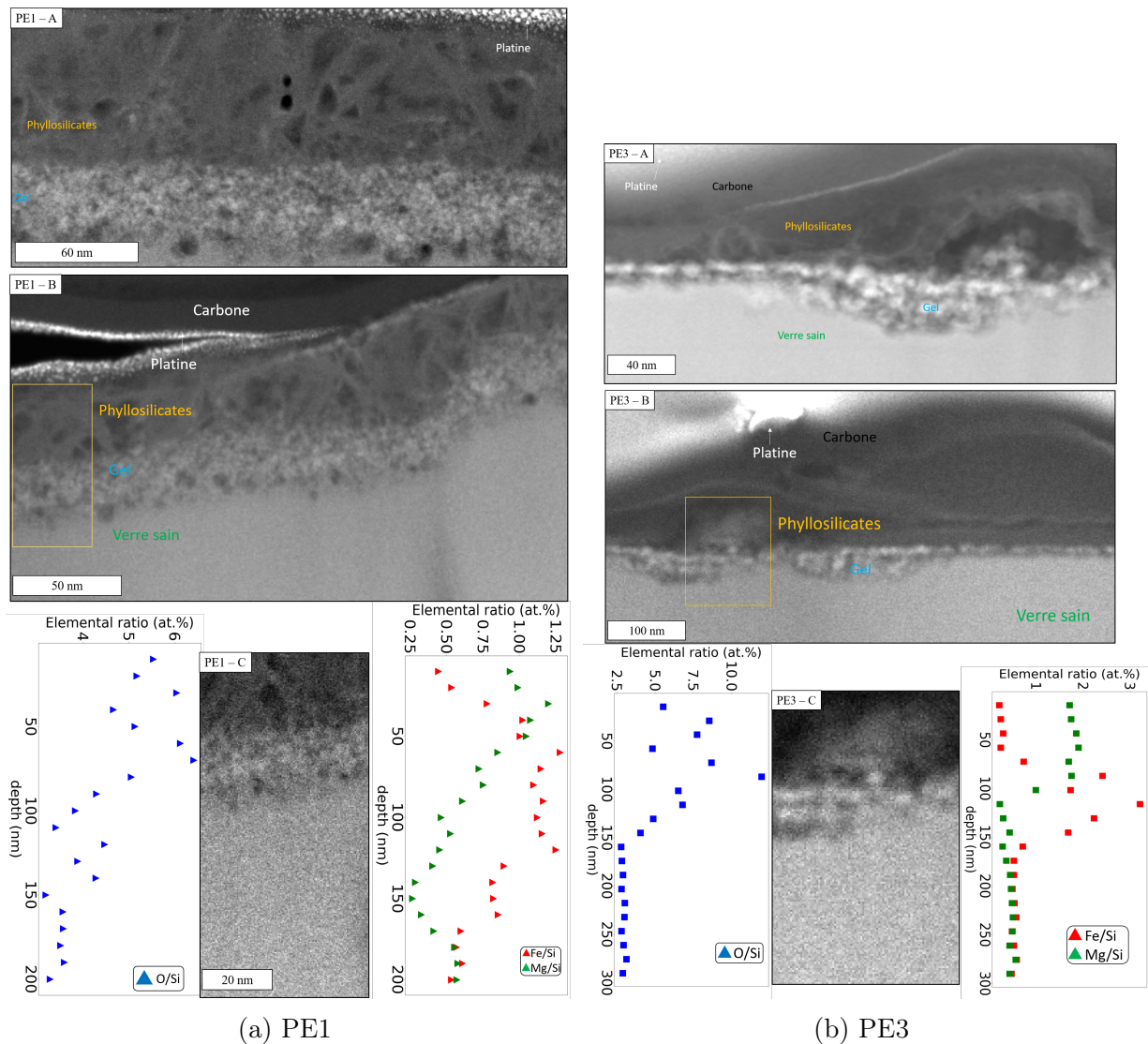


FIGURE 4.14 – Image HAADF (PE1-A, PE1-B, PE1-C) et profil chimique de l'échantillon PE1 (à gauche). (A) Phyllosilicates posés sur des couches enrichies en fer. (B) Ces phyllosilicates sont d'une épaisseur uniforme. La fenêtre sur cette image montre la zone sur laquelle a été réalisé le profil chimique, permettant d'étudier les rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si des différentes structures en fonction de la profondeur de l'échantillon. Image HAADF (PE3-A, PE3-B, PE3-C) et profil chimique de l'échantillon PE1 (à droite). (A) Phyllosilicates posés sur des couches enrichies en fer de stoechiométrie olivine. (B) Ces phyllosilicates sont d'une épaisseur uniforme. La fenêtre sur cette image montre la zone sur laquelle a été réalisé le profil chimique, permettant d'étudier les rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si des différentes structures en fonction de la profondeur de l'échantillon.

La lame FIB de l'échantillon PE1 (210°C) est fortement remaniée sur de larges zones (Figure 4.14a). À la base des phyllosilicates, on observe la présence d'une couche de gel d'une épaisseur presque uniforme d'environ 10 nm. Elle montre un haut rapport Fe/Si (1,6) et un faible rapport Mg/Si (0,6). Le rapport O/Si moyen de cette phase secondaire est de 5

at.‰ (Figure 4.14a). L'épaisseur totale de matériel hydraté de cet échantillon est comprise entre 70 et 90 nm. Les phyllosilicates sont observés à la surface de l'échantillon (Figure 4.14aA). L'épaisseur de ces structures varie entre 10 et 80 nm. Aucun plan atomique n'est observable. Ces phyllosilicates sont enrichis en magnésium avec un rapport Mg/Si maximal de 2,0 at.‰ et sont conjointement appauvris en fer avec un rapport Fe/Si de 0,5 (Figure 4.14). Proches du film mince de départ, ils s'appauvrissent en magnésium (valeur minimale : 1,2) et s'enrichissent en fer (valeur maximale : 0,8). Le rapport O/Si moyen de ces phyllosilicates est de 5,5 at.‰ (Figure 4.14a). La lame FIB de l'échantillon PE3 (250°C) montre une surface remaniée sur l'ensemble de l'échantillon mais de très faible épaisseur qui varie entre 10 et 50 nm et semble très enrichie en fer (Figure 4.14b). Des phyllosilicates sont observables très ponctuellement (Figure 4.14bA,B) dont l'épaisseur maximale est de 180 nm. Ils présentent des rapports Mg/Si, Fe/Si et O/Si moyens respectifs de 4,5, de 0,2 et de 6 at. (Figure 4.14b). Ces phyllosilicates se trouvent au-dessus d'une fine couche de gel, d'épaisseur uniforme de 10 nm, qui présente parfois des cavités plus profondes, d'une épaisseur maximale de 20 nm. L'épaisseur maximale de matériel hydraté (couche de gel + phyllosilicates) est de 200 nm.

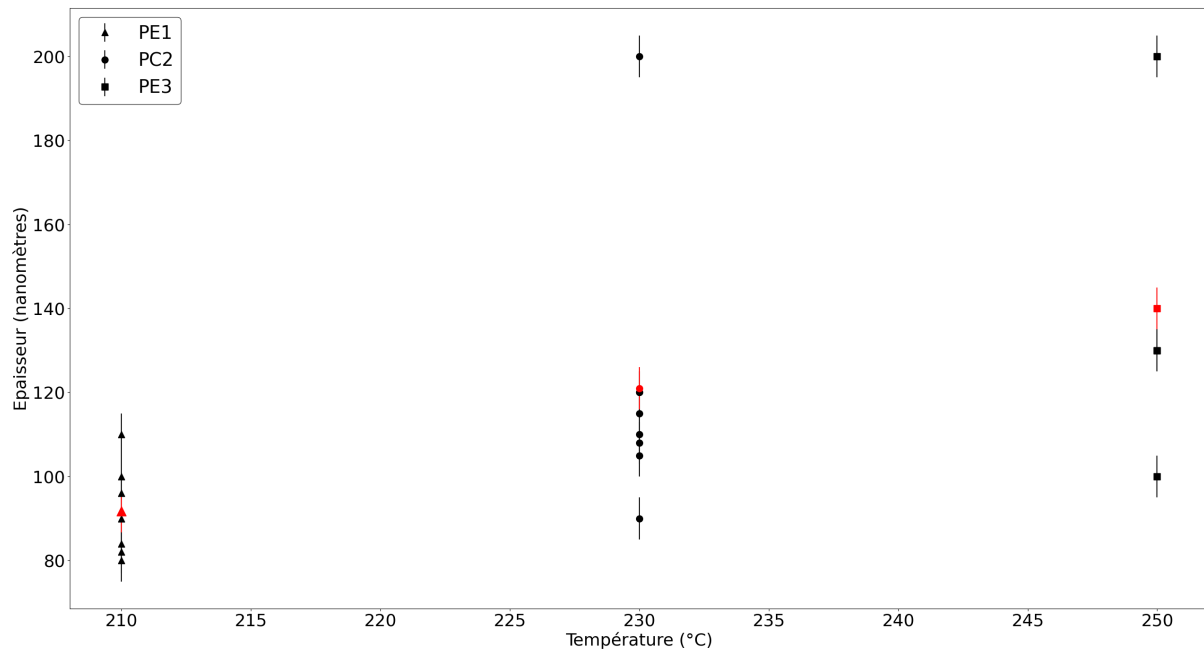


FIGURE 4.15 – Évolution de l'épaisseur de matériel observée sur les produits expérimentaux PE1, PC2 et PE3 en fonction de la température des expériences. Les points rouges représentent l'épaisseur moyenne déterminée à partir des séries de mesures présentes sur le graphique.

Sur la série en température, l'épaisseur moyenne de matériel hydraté varie entre 95 nm pour l'échantillon de l'expérience menée à 210°C jusqu'à 140 nm pour l'expérience effectuée

à 250°C. La figure 4.16 qui décrit la chimie moyenne des phases formées, met en évidence une augmentation progressive de la quantité de magnésium et une diminution progressive de la quantité de fer dans les phyllosilicates (Figure 4.16).

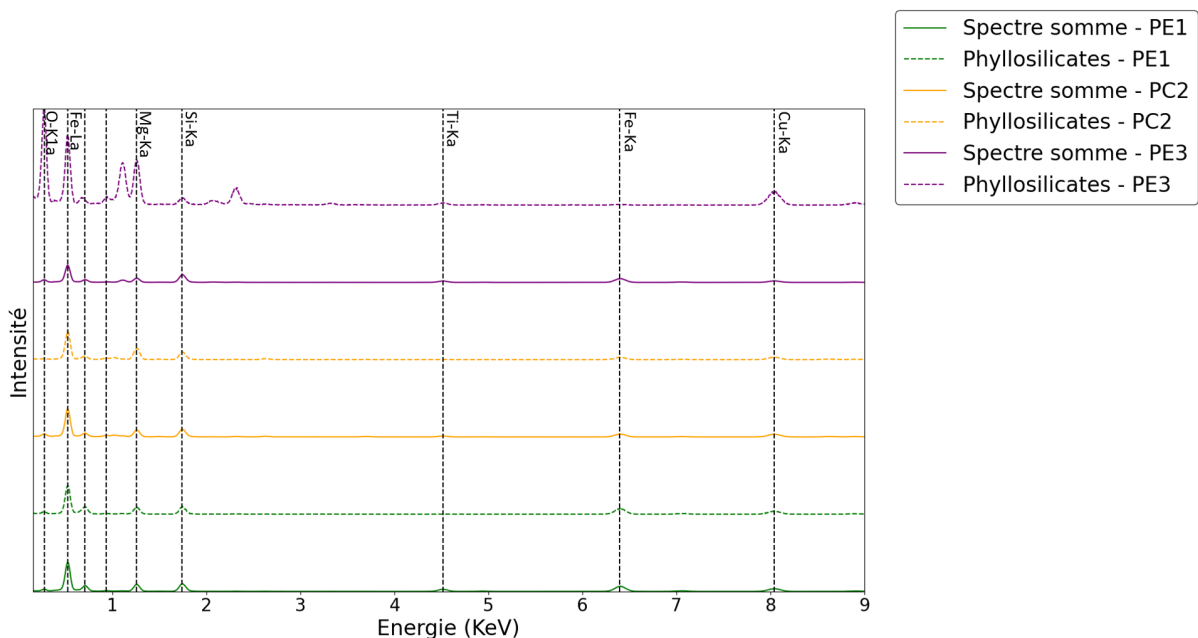


FIGURE 4.16 – Spectres EDX des échantillons de la série cinétique (PE1, PE2 et PE3). Les couches de gel correspondent aux spectres sommes et les couches de phyllosilicates aux spectres phyllosilicates.

4.4 Mécanismes, cinétique et dépendance en température

4.4.1 Contexte : l'altération en phase vapeur dans la littérature

L'altération de silicates amorphes en phase vapeur est un sujet étudié dans le contexte de la sauvegarde des verres dans les musées, dont les environnements ont parfois des taux d'humidité élevée. Elle est également au coeur des préoccupations concernant le stockage de déchets radioactifs vitrifiés (CO_2 ; Valle et al., 2010; Majerus et al., 2020). Les expériences conduites dans ces contextes sont menées à basse température et à basse pression. Dans ces conditions, la pression de vapeur saturante de l'eau est faible (de moins de 1 bar à température ambiante) et le taux d'humidité relative élevé (Figure 4.17).

Nos échantillons sont de composition $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. Abrajano et al. (1989) et Narayanasamy et al (2019) ont montré que des verres silicatés riches en fer ou en

magnésium sont moins sensibles à l'altération aqueuse mais plus sensibles à l'altération atmosphérique. Les températures auxquelles sont menées nos expériences favorisent l'apparition des phyllosilicates (Figures 4.6, 4.7, 4.8, 4.13, 4.14) (Fournier et Frugier, 2014; Gin et al., 2015; Ribet et Gin, 2004; Chaou et al., 2015; Bates et al., 1984). Ces derniers se forment généralement à des pH neutres et sur de larges plages de températures allant de moins de 90°C jusqu'à plus de 250°C (Ribet et Gin, 2004). Les phyllosilicates sont des phases d'altération des verres et des matériaux amorphes silicatés, stables sur une gamme de température plus large que beaucoup d'autres phases d'altération (Ribet et Gin, 2004).

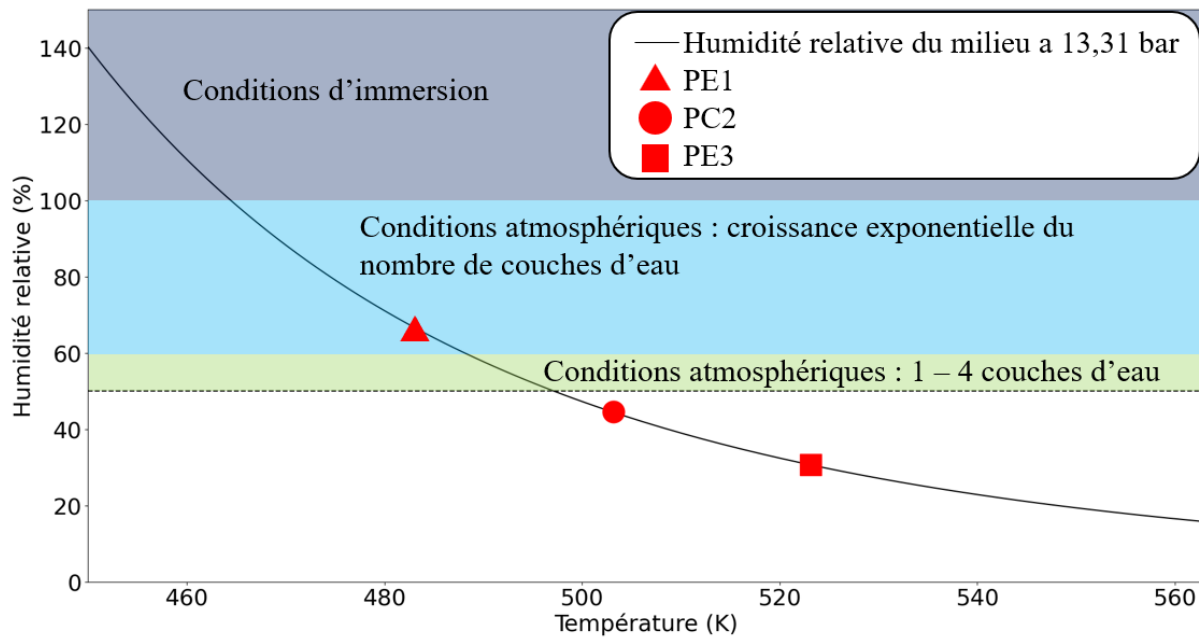


FIGURE 4.17 – Évolution de l'humidité relative du milieu en fonction de la température pour une pression de 13,31 bars. Les figurés représentent les différentes expériences réalisées à 13,31 bar et l'humidité relative de ces expériences en fonction de la température (d'après Asay et Kim, 2005).

4.4.2 Évolution temporelle des produits de la réaction

À l'échelle du MEB, ces expériences mettent toutes en évidence des structures circulaires - absentes des films amorphes précurseurs- se formant à la surface du film. Ces produits de l'altération des films amorphes grandissent et se complexifient avec la durée d'expérience (de 0,1 μm à 1,5 μm ; Figure 4.4). On observe l'apparition progressive de fibres avec l'augmentation de la taille de ces structures circulaires. Ces fibres, absentes dans l'expérience PC1 et à peine observables à la surface de l'expérience PC2, sont bien

distinctes sur l'expérience PC3 et forment un réseau fibreux et poreux. Ces structures circulaires sont donc interprétées comme des embryons de phyllosilicates qui nucléent et croissent ensuite, formant des domaines cristallins plus importants à mesure que la réaction progresse. Ces structures et les évolutions observées dans les différentes expériences peuvent être interprétées et utilisées comme des indicateurs de l'avancée de la réaction.

Il existe aussi une différenciation chimique entre ces structures circulaires et le reste du film. Les phyllosilicates semblent concentrer une plus grande quantité de magnésium comparativement au film silicaté amorphe qui semble concentrer une plus grande quantité de fer. Ces observations se retrouvent à l'échelle du MET, avec l'épaisseur de phyllosilicates qui évolue en fonction de la durée de l'expérience. La détection de plans atomiques à 60 jours (PC3) permet d'identifier les phyllosilicates comme des serpentines. Ces phyllosilicates sont observés dans la matrice des chondrites carbonées et ordinaires (CI : Tomeoka et Buseck, 1988 ; CM : Velbel et al., 2011 ; Akai, 1992 ; Brearley, 1995 ; Ordinaire : Alexander et al., 1989) ainsi que dans les couronnes à grains fins autour des chondres dans les chondrites carbonées (Zolensky et al., 1993 ; Zega et Buseck, 2003). La partie du film montrant une nanoporosité, observée sur tous les échantillons (Figures 4.1, 4.2, 4.3, 4.9 et 4.10) correspond à la couche de gel observée au MET. Elle est présente sur l'ensemble des échantillons et assez fréquemment en base et en périphérie des phyllosilicates. Cette couche de gel est typique de l'altération des verres, que ce soit en milieu aqueux (Crovisier et al., 2003 ; Frugier et al., 2008 ; Valle et al., 2010 ; Hellmann et al., 2003, 2015) ou en milieu atmosphérique (Alloteau et al., 2019 ; Narayanasamy et al., 2019).

En phase aqueuse, cette couche de gel est parfois passivante, c'est-à-dire qu'une fois formée, elle limite la progression de la réaction en restreignant le transport de l'eau vers l'intérieur (Daval et al., 2011 ; Perez et al., 2019 ; Hellmann et al., 2003, 2015). En conditions atmosphériques, cette couche de gel est le produit de la polymérisation du film sans oxygène non-pontants (Majerus et al., 2020). Dans certains cas, il peut retenir les ions alcalins ($_{11}\text{Na}$, $_{19}\text{K}$: ces ions vont déstabiliser le verre lors de son hydrolyse ; Alloteau et al., 2017) et avoir un impact sur la susceptibilité à l'altération atmosphérique du verre (Abrajano et al., 1989 ; Majerus et al., 2020). Nos échantillons ne sont composés que d'ions alcalino-terreux (Mg^{2+}) et de métaux de transition (Fe) qui ne seront pas impactés par cette couche de gel. L'épaisseur de l'ensemble de ces phases d'altération varie en fonction de la durée de l'expérience et est un autre indicateur de l'avancée de la réaction. L'augmentation progressive de l'épaisseur de matériel hydraté suppose que la couche de gel formée dans nos expériences n'est pas passivante (Putnis et al., 2009). Ces deux arguments suggèrent que la cinétique de la réaction d'hydratation des silicates

amorphes n'est pas freinée au cours de nos expériences.

La composition chimique des produits de la réaction évolue également avec la durée (Figure 4.18). Les rapports O/Si et Mg/Si diminuent au sein des phyllosilicates, tandis que le rapport Fe/Si augmente. Cela se traduit par une formation initiale de phyllosilicates riches en magnésium. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, les phyllosilicates s'enrichissent en fer (Figure 4.17). La couche riche en fer présente à la surface des échantillons hydratés durant 12 jours est retrouvée de façon plus ponctuelle sur les expériences hydratées durant 36 jours et 60 jours, toujours en périphérie ou à la base des phyllosilicates.

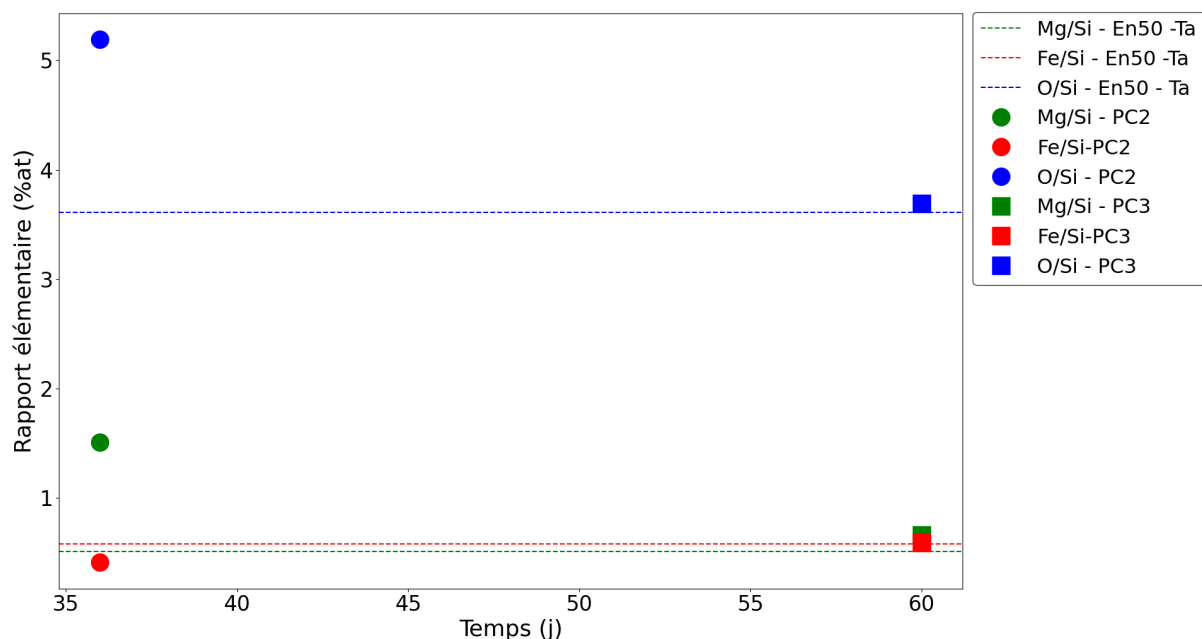


FIGURE 4.18 – Composition chimique des phyllosilicates des expériences PC2 et PC3 exprimée par les rapports élémentaires Fe/Si, Mg/Si et O/Si en fonction du temps. Les mêmes rapports élémentaires des précurseurs anhydres sont présents à titre indicatif.

La couche de gel est poreuse et présente des rapports Mg/Si et Fe/Si similaires à ceux des précurseurs mais un rapport O/Si plus élevé ce qui marque l'hydratation du précurseur. La composition des phyllosilicates formés avec le temps tend à rejoindre la stœchiométrie d'une serpentine (Figure 4.19). Les similarités chimiques laissent penser que ces structures poreuses et ces zones enrichies en fer en base des phyllosilicates sont une étape intermédiaire à la formation des phyllosilicates. Ainsi, soit (1) ces phases néoformées sont des embryons de phyllosilicates et constituent une étape intermédiaire entre le silicate amorphe anhydre et le phyllosilicate fibreux observé dans les expériences PC2 et PC3 (Figures 4.7 et 4.8), soit (2) ces phases riches en fer sont simplement des couches de gel amorphe. La répartition non homogène des éléments et l'enrichissement progressif en

oxygène pendant l'hydratation du film anhydre pourraient créer un déséquilibre chimique entraînant la formation des phyllosilicates. Les smectites ainsi que la serpentine sont des phases attendues de l'altération de matériaux de composition pyroxène (Noack et al., 1993). La stœchiométrie des phyllosilicates formés dans l'expérience PC3 se rapprochent d'une stœchiométrie de serpentine tandis que la couche de gel formée possède une stœchiométrie d'olivine. Les trois phases caractéristiques sont la couche de gel amorphe qui apparaît en premier dans l'expérience d'hydratation de courte durée (PC1), la couche enrichie en fer et les phyllosilicates. L'épaisseur d'une dizaine de nanomètres de la couche de gel amorphe et de la couche de fer, n'évolue pas avec l'avancement de l'hydratation. Dans l'expérience PC2, des phyllosilicates sont déjà visibles à la surface du film mince de silicates amorphes et sont répartis sur de larges portions de la surface de l'échantillon. L'expérience PC3 montre un avancement de la réaction plus important avec l'apparition de textures fibreuses ainsi que des épaisseurs de matériel plus importantes.

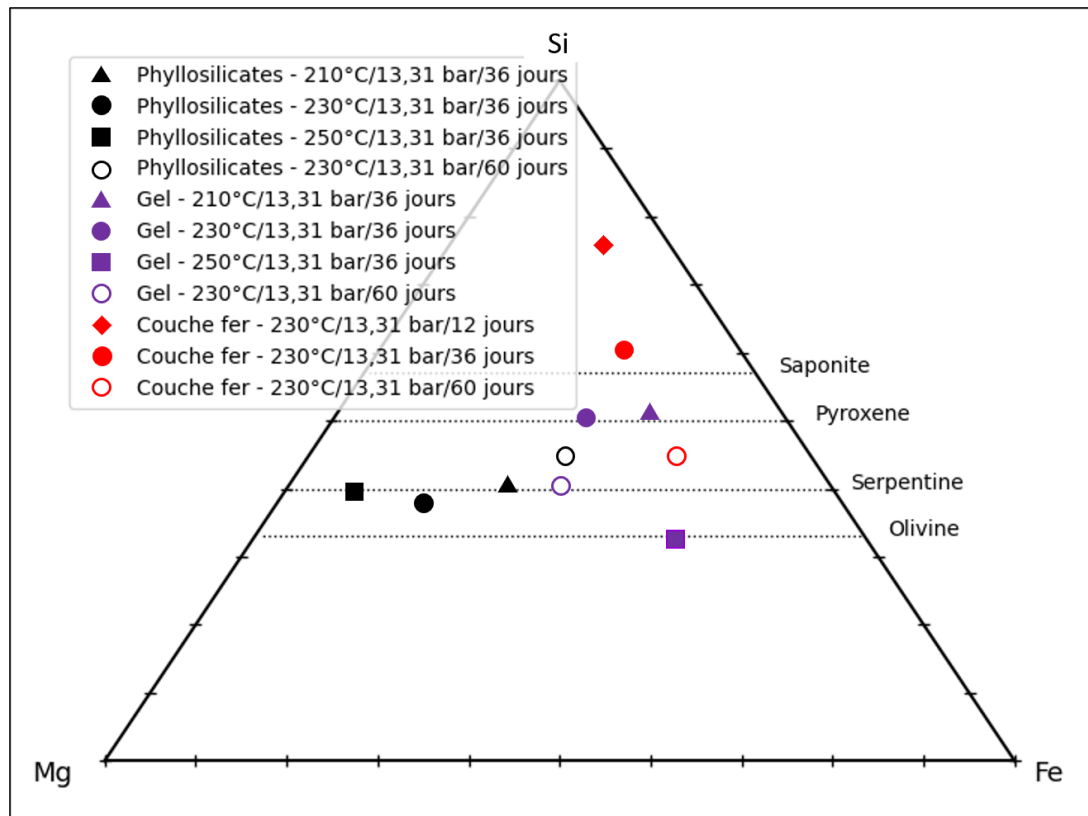


FIGURE 4.19 – Diagramme ternaire de la composition moyenne des phyllosilicates et des couches de gels formées dans les expériences d'hydratation de 12 jours, 36 jours et 60 jours à 13,31 bar et 230°C étudiant la cinétique de la réaction d'hydratation et des expériences à 210°C, 230°C et 250°C étudiant l'impact de la température sur la réaction d'hydratation. Les solutions solides (saponite, serpentine, pyroxène et olivine) sont insérées à titre indicatif pour discuter plus simplement des compositions finales des phyllosilicates.

4.4.3 Rôle de l'humidité relative et synthèse de la séquence réactionnelle

Les verres riches en fer (Abrajano et al., 1989) et les verres riches en magnésium (Narayanasamy et al., 2019) présentent une haute susceptibilité à l'altération atmosphérique. Les mécanismes qui mènent à la formation des phases hydratées décrites ici sont indépendants du rapport S/V des échantillons, comme c'est le cas dans les expériences en conditions d'immersion (Majerus et al., 2020). Les mécanismes réactionnels sont influencés par l'humidité relative du milieu, qui contrôle le nombre de couches de molécules d'eau adsorbées et donc le comportement de l'eau à l'interface avec le solide (Figure 4.17). Ce paramètre ne semble pas être impacté par la température (Abrajano et al., 1989). En effet, à humidité relative identique, l'évolution de la réaction semble suivre une loi d'Arrhenius (Abrajano et al., 1989). Nos expériences permettant d'étudier la cinétique ont été menées à 230°C et 13,31 bars sur des durées allant de 12 jours à 60 jours, conditions pour lesquelles l'humidité relative du milieu est inférieure à 50% (44%). Ces conditions limitent la formation des couches d'eau à la surface des échantillons et par extension, le taux d'altération (Asay et kim, 2005 ; Majerus et al., 2020). Des expériences menées sur des gammes de température variant de 60°C à 260°C ont montré qu'à partir de 200°C, le taux d'hydratation décroît avec le taux d'humidité relative (Abrajano et al., 1989). À 60% d'humidité relative, 3 à 4 couches d'eau sont adsorbées et cette valeur augmente de façon exponentielle quand le taux d'humidité relative s'approche progressivement des 100% (Asay et Kim, 2005). En dessous de 50% d'humidité relative, les couches d'eau adsorbées deviennent négligeables. Avec une humidité relative de 44% pour les expériences PC1, PC2 et PC3, les couches de molécules d'eau adsorbées à la surface de nos films sont donc considérées comme négligeables. Deux hypothèses sont à envisager :

1. Une couche continue de molécules d'eau est adsorbée à la surface de nos échantillons. Cette hypothèse semble être soutenue par la présence d'une couche de gel continue. La nucléation des phyllosilicates au sein des structures circulaires serait donc hétérogène.
2. La couche de molécules d'eau adsorbée n'est pas uniforme à cause de l'humidité relative faible (Asay et Kim, 2005). Cela permettrait d'expliquer la formation d'îlots de phyllosilicates qui nucléeraient là où l'eau est adsorbée.

Parmi les réactions possibles suite à l'adsorption de molécules d'eau à la surface, nous envisageons :

- Des réactions d’hydrolyse entre les oxygènes non-pontants des films et les molécules d’eau et la dissociation sur les sites des oxygènes non-pontants (Smets et Lommen, 1982). Ces réactions mènent à l’hydroxylation du silicate amorphe et à la formation du gel.
- Le transport de cations à travers la porosité connectée de la couche de gel par le fluide (Ruiz-Agudo et al., 2016 ; Narayanasamy et al., 2019).

La présence d’une couche de gel semble démontrer que des processus couplés de dissolution-reprécipitation (ICDP) prennent place dans nos expériences (Hellmann et al., 2003, 2012, 2015 ; Putnis et al., 2009 ; Ruiz-Agudo et al., 2016) et permettent un échange d’ions entre le solide et la pellicule d’eau. Cet échange est contrôlé par un gradient chimique à l’interface fluide-solide (Putnis, 2009) et les ions sont transportés à travers la porosité de la couche de gel par le fluide interstitiel (Ruiz-Agudo et al., 2016). Les réactions à l’interface fluide-solide sont contrôlées par des déséquilibres chimiques. Dans le cas d’une interaction entre une phase vapeur et un solide, la réaction d’hydrolyse qui suit l’apport à la surface peut être considérée comme le processus limitant. Le fluide va ensuite se charger en ions et être immédiatement sursaturé, ce qui conduit à précipiter une nouvelle phase. Ces ICDP peuvent se découper en plusieurs sous-phénomènes :

- La formation d’une couche d’altération qui va limiter la cinétique d’altération durant un temps, avant une reprise de l’altération (Abrajano et al., 1989 ; Fournier et al., 2014). Cette reprise peut être impulsée par la présence de phases secondaires à l’interface fluide-solide lors de l’altération de verres amorphes (Ribet et Gin, 2004).
- Une diffusion réactive des molécules d’eau (Cummings et al., 1998 ; Chave et al., 2007 ; Majerus et al., 2020). La très faible épaisseur de la pellicule d’eau rend la saturation de celle-ci extrêmement rapide permettant la précipitation des premières phases. Dans le cas de nos expériences, le fer semble être prioritairement mobilisé (Figure 4.3A). Le magnésium est lui aussi mobilisé, dans une moindre mesure (Figure 4.3A). La mobilisation de ces deux éléments va former la couche riche en fer observable dès 12 jours.

La fine pellicule d’eau adsorbée à la surface des films minces va dissoudre progressivement l’extrême surface du film de silicate amorphe. Cela va permettre à la molécule d’eau de pénétrer à l’intérieur de l’échantillon. La réaction va se dérouler en plusieurs étapes qui sont illustrées dans la figure 4.20 :

1. La dissolution du film va mobiliser une partie des ions présents dans le film. La présence d’une couche enrichie en fer à la surface du produit expérimental hydraté durant 12 jours nous informe que c’est le fer qui va être préférentiellement

- mobilisé et probablement solubilisé en premier.
2. Deux phases semblent se former ensuite : i) au front de réaction, une couche de gel possédant une importante porosité et dont les rapports Fe/Mg sont similaires à ceux des silicates amorphes précurseurs mais dont le rapport O/Si est plus élevé et ii) des phyllosilicates riches en magnésium et silicium. La formation de la couche enrichie en fer laisse une couche résiduelle riche en magnésium et en silicium. La porosité de la couche de gel laisse probablement passer les molécules d'eau jusqu'à cette couche résiduelle enrichie en magnésium, ce qui permet la nucléation des phyllosilicates.
 3. L'épaisseur de matériel hydraté (phyllosilicates + gels) augmente. Leur structuration évolue : la couche enrichie en fer est observée en périphérie des phyllosilicates et très ponctuellement en leur base. Cela peut être due à une migration latérale des ions Fe et Mg (Les ions magnésium sont incorporés dans les phyllosilicates et les ions Fe migrent en périphérie de ces structures pour former des surfaces riches en fer) (Figure 4.7). Des particules riches en fer apparaissent dans les gels indiquant qu'il y a tout de même une mobilité des ions Fe au niveau des lieux de formation des phyllosilicates.

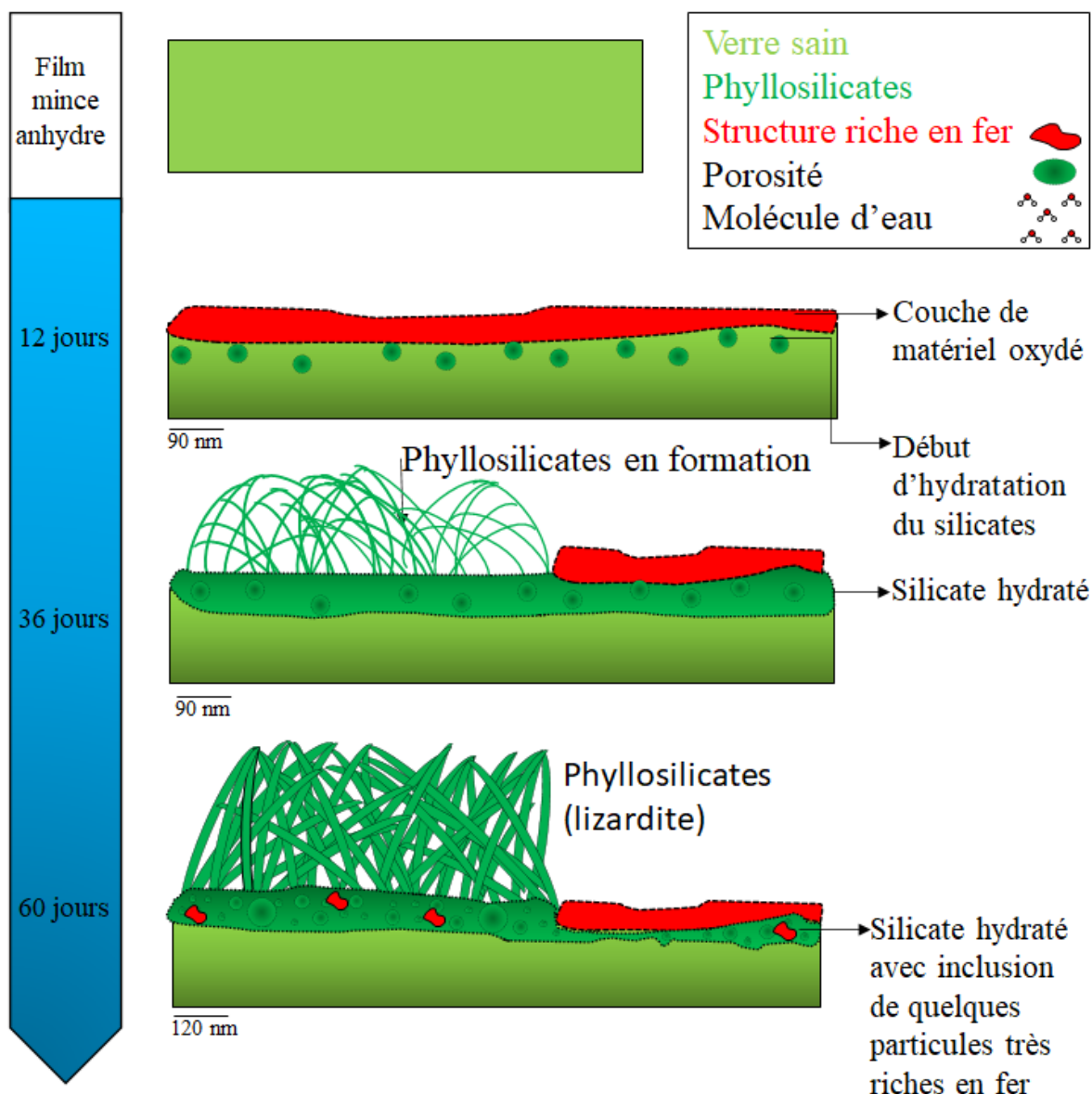


FIGURE 4.20 – Schéma de formation des différentes structures hydratées à la surface du film de silicate amorphe avec le temps. L'hydratation du silicate amorphe forme trois structures importantes : la couche de matériel oxydé qui apparaît en premier, les phyllosilicates et la couche de gel qui apparaissent ensuite et qui continuent de croître avec l'avancement de l'hydratation.

4.5 Dépendance en température et énergie d'activation

4.5.1 Dépendance en température des produits formés

Ici, les structures circulaires n'évoluent pas de façon linéaire car leur taille augmente entre les échantillons 210°C et 230°C mais diminue entre 230°C et 250°C (Figure 4.13). Cette diminution n'est pas couplée à une baisse de l'épaisseur de la couche

altérée telle qu'observée dans les lames FIB. Les phyllosilicates recouvrent une large surface du film dans l'échantillon PE1 (Figure 4.14a) et ne recouvrent que de faibles surfaces dans l'échantillon PE3 (Figure 4.14b). Cette différence de recouvrement peut s'expliquer d'une part par la différence d'humidité relative de ces expériences. Dans nos conditions expérimentales, la pression de vapeur saturante et donc l'humidité relative de nos expériences est de :

- 20,42 bars à 210°C, soit 65,2% d'humidité relative pour une pression partielle d'eau de 13,31 bars (Figure 4.17).
- 29,97 bars à 230°C, soit 44% d'humidité relative pour une pression partielle d'eau de 13,31 bars (Figure 4.17).
- 43,36 bars à 250°C, soit 30,7% d'humidité relative pour une pression partielle d'eau de 13,31 bars (Figure 4.17).

Le nombre de couches de molécules d'eau absorbées est donc plus élevée dans l'expérience PE1 que dans l'expérience PC2 et PE3 et la surface recouverte est donc probablement plus grande, ce qui explique la formation de larges zones de phyllosilicates dans les échantillons de plus faible température et la formation d'îlots de phyllosilicates dans les échantillons de haute température (Figure 4.17). La seconde hypothèse peut expliquer cette différence de répartition des phyllosilicates dans nos expériences par l'écart à l'équilibre de celle-ci. Dans l'expérience PE1, l'écart à l'équilibre est aussi plus grand que dans l'expérience PE3 où l'on s'approche davantage de la transition phyllosilicates-olivine (Zolotov et al., 2006 ; Zolotov, 2012, Figure 4.20). Dobrica et al. (2022) ont récemment montré qu'il est possible de former des olivines à partir de 220°C à partir d'un silicate amorphe riche en fer. Les expériences à 250°C montrent des fines couches très enrichies en fer à la surface de l'échantillon présentant une stoechiométrie olivine (Figure 4.19), qui laisse supposer que l'expérience se déroule à l'interface entre le champ de stabilité de l'olivine et celui des phyllosilicates. L'énergie libre de Gibbs est donc plus importante dans l'expérience PE1 que dans l'expérience PE3. Ces différences peuvent aussi expliquer la formation étendue de phyllosilicates sur l'expérience PE1 et d'îlots de phyllosilicates dans l'expérience PE3.

Dans l'expérience PE3, une fine couche de gel recouvre l'ensemble de l'échantillon. Elle mobilise une grande quantité de fer, comme attestée par le rapport Fe/Si (Figure 4.14).

La composition chimique des phyllosilicates évolue en fonction de la température de l'expérience (Figure 4.22). Les phyllosilicates s'enrichissent progressivement en magnésium et s'appauvrissent progressivement en fer, comme le montre l'évolution des rapports Mg/Si, Fe/Si et O/Si (Figure 4.22). L'évolution des rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si est proportionnellement plus grande entre 230°C et 250°C qu'entre 210°C et 230°C. Lors

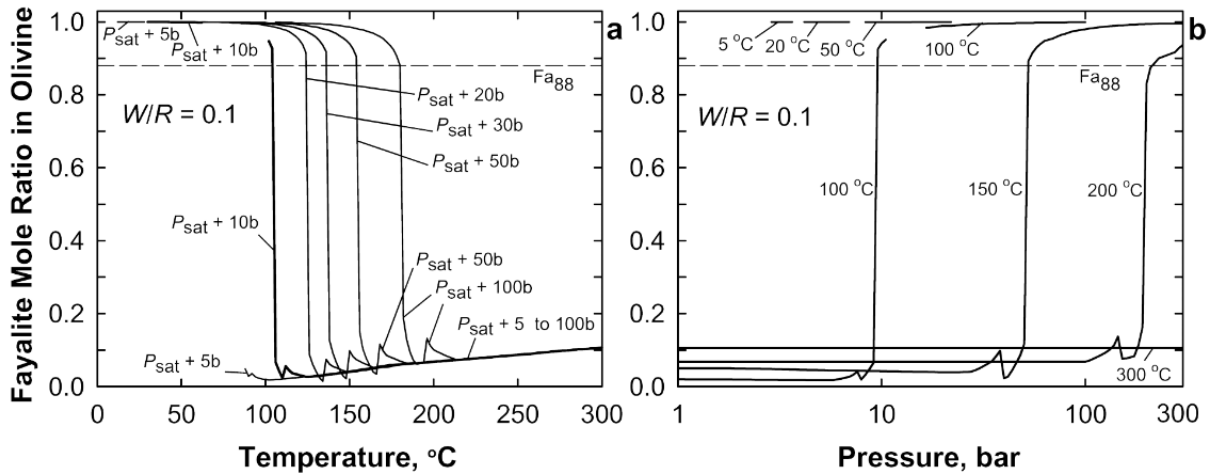


FIGURE 4.21 – Composition de l’olivine en fonction de la température (a) et de la pression (b). Les brusques changements visibles en bas du graphique représentent la transition serpentine-olivine qui nous intéresse ici (Figure extraite d’après Zolotov et al., 2006).

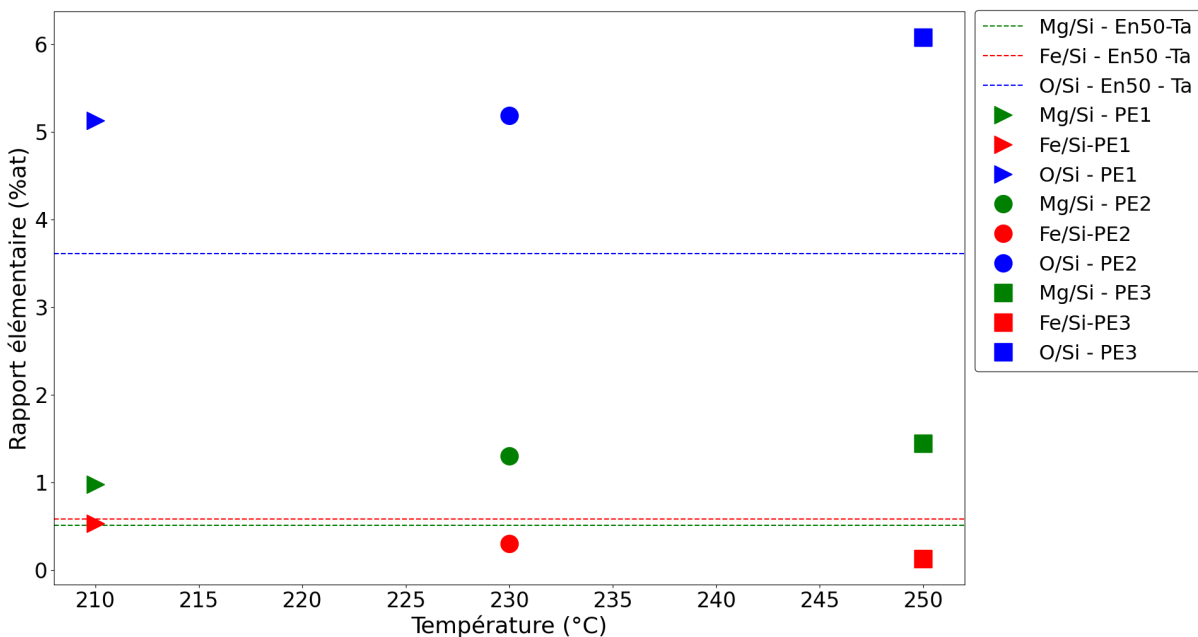


FIGURE 4.22 – Composition chimique des phyllosilicates exprimée par les rapports élémentaires Fe/Si, Mg/Si et O/Si. Ce graphique traduit l’évolution chimique des phyllosilicates en fonction de la température d’hydratation des précurseurs expérimentaux.

d’interactions entre une phase d’eau vapeur et un silicate amorphe, l’hydrolyse des liaisons Si-O-Si et la formation de groupements silanol sont rapides (Alloteau et al., 2017, 2019). Elles se superposent aux processus d’interdiffusion des cations et accroissent la mobilité des ions à l’intérieur de l’échantillon. Ce mécanisme est dépendant de la température et pourrait expliquer la plus grande mobilité apparente des cations dans l’expérience

PE3 (Majerus et al., 2020). Le magnésium, quant à lui, est davantage mobilisé dans les phyllosilicates avec l'augmentation de la température (Figures 4.14, 4.16, 4.22). La composition à l'équilibre des phases d'altération dépend de la température (Vidali et al., 2009). À l'inverse, la couche de gel à la base des phyllosilicates s'enrichit en fer avec l'augmentation de la température. Si les rapports restent stœchiométriques et équivalent à ceux d'un pyroxène dans les expériences PE1 et PC2, lorsque la température d'hydratation est de 250°C, il y a formation d'une couche de gel de stœchiométrie olivine.

4.6 Détermination de l'énergie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation de nos expériences se base sur la sélection d'un critère d'avancement K basé sur la constante de vitesse k d'une réaction chimique en fonction de la température définie de la façon suivante :

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

Avec :

- k , le coefficient de vitesse.
- E_a , l'énergie d'activation en joules.
- R , la constante universelle des gaz parfaits. , la température en Kelvin.
- A , le facteur pré-exponentiel.

Il permettra d'évaluer l'avancement de la réaction en fonction de la température de celle-ci. Nos observations ont permis de mettre en lumière deux critères d'avancement possibles :

- L'évolution de l'épaisseur de matériel hydraté observé au MET en fonction de la température (Figure 4.15).
- L'évolution de la composition chimique des phyllosilicates (principales phases secondaires observées dans nos expériences) en fonction de la température (Figure 4.20).

En prenant en compte l'évolution de l'épaisseur de matériel hydraté formé en fonction de la température au sein des expériences, on obtient une énergie d'activation E_{a_A} de la réaction qui s'élève à 33,721 kJ.mol⁻¹ avec une erreur standard évaluée à 1,982 kJ.mol⁻¹ (Figure 4.23A). En prenant en compte l'évolution chimique des phyllosilicates au sein des expériences, on obtient une énergie d'activation E_{a_B} de la réaction qui s'élève à 146,176 kJ.mol⁻¹ avec une erreur standard évaluée à 1,758 kJ.mol⁻¹ (Figure 4.23B).

La détermination de ces deux énergies d'activation, très différentes l'une de l'autre, traduit la complexité du système de nos expériences qui se subdivise en un ensemble de

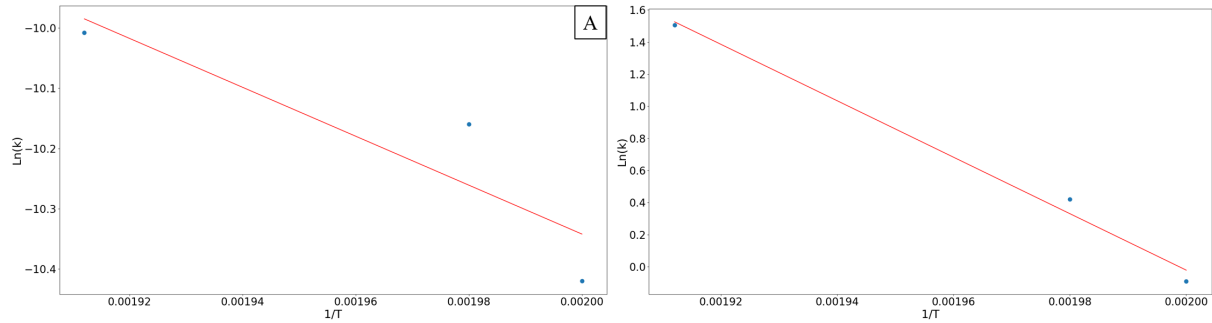


FIGURE 4.23 – Diagramme de détermination expérimentale de l'énergie d'activation selon l'épaisseur de matériel hydraté (en haut) et selon l'évolution du rapport Mg/Si (en bas). La pente déterminée à partir de l'épaisseur de matériel hydraté donne une énergie d'activation négative en raison du différentiel d'épaisseur négatif entre PC2 et PE3.

sous-réactions. En évaluant l'énergie d'activation selon les deux critères précédemment cités, ce n'est probablement pas la même réaction qui est étudiée. La valeur basée sur l'épaisseur de matériel hydraté permet probablement d'étudier la vitesse de croissance des phyllosilicates en fonction de la température. La seconde énergie d'activation traduit probablement la vitesse de transport du magnésium. L'énergie d'activation E_{aA} se base sur le même critère d'avancement que celui utilisé dans les travaux de modélisation et est donc conservé ci-après (Fegley et Prinn, 1988, Prinn et Fegley, 1989, Fegley, 2000). Dans ce modèle, Fegley considère qu'un phyllosilicate est formé lorsque son épaisseur atteint $0,1 \mu\text{m}$. L'énergie d'activation initialement utilisée par Fegley pour la formation des phyllosilicates est de $70,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur déterminée expérimentalement par nos expériences est de $33,721 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle est proche de l'énergie d'activation de $32,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ choisie par Ganguly et Bose (1995).

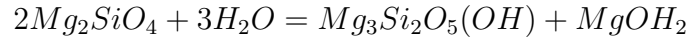
4.7 Stabilité des phases formées

La formation de phyllosilicates suggère que nos conditions expérimentales ($230^\circ\text{C} - 13,31 \text{ bar}$) sont probablement dans le champ de stabilité des phyllosilicates en interaction eau vapeur – silicate amorphe. Ce champ de stabilité semble s'arrêter à 250°C , comme le montre la formation de couche de gel de stœchiométrie olivine dans l'expérience PE3. Ce champ de stabilité semble similaire à celui déterminée par Zolotov et al., (2006) où la température de stabilité des deux phases est d'environ à 250°C dans un système où le rapport eau-roche est fixé à 250°C . Cette température de stabilité semble légèrement plus basse que celle d'une forstérite, qui semble stable en présence d'une phase vapeur jusqu'à 430°C (Bowen et Tuttle, 1949).

4.8 Apport des expériences d'hydratation dans la compréhension de la minéralogie secondaire des chondrites

4.8.1 Présentation du modèle

Le modèle SCT a été utilisé pour la première fois à la fin des années 1980 (Fegley, 1988 ; Fegley et Prinn, 1989, Fegley, 2000). Il permet de modéliser les cinétiques de réaction gaz-grain. Ce modèle est basé sur cinq équations et permet de calculer le temps nécessaire à la transformation d'un grain d'olivine de 100 nm en serpentine, et ce en fonction de la température. Ce modèle est initialement basé sur la réaction suivante.



On considère que les grains sont des sphères, d'un rayon variant de 100 nm à 100 μm . En calculant les différents paramètres physiques (surface, volume et masse) des grains, il est possible de calculer la surface disponible à l'altération. Ces paramètres permettent de modéliser les processus de collisions gaz-grains et d'en déduire le temps de réaction nécessaire pour altérer totalement un grain de forstérite d'une taille donnée.

4.8.2 Principe et équations

Le modèle SCT introduit progressivement les éléments nécessaires pour déterminer la cinétique d'une réaction entre une phase solide et une phase gazeuse. La première étape de ce modèle se base sur le taux de collisions σ_i (molécules par cm^2 par seconde) d'un gaz i avec des grains.

$$\sigma_i = 10^{25,4} * \frac{P_i}{(M_i T)^{\frac{1}{2}}}$$

Avec :

- $10^{25,4}$, une constante de pression
- P_i , la pression partielle du gaz considéré (Pa)
- M_i la masse molaire du gaz considéré (g.mol^{-1})
- T , la température (K)

Ce taux de collisions avec des grains permet de calculer ensuite le nombre total de collisions ν_i entre les molécules d'un gaz i et l'ensemble des grains d'un solide particulier (ici des silicates) dans un volume donné de la nébuleuse proto-planétaire. Il est donné par

l'équation suivante :

$$\nu_i = \sigma_i * A$$

- ν_i , le nombre total de collisions par seconde entre une molécule de gaz et une particule solide dans chaque cm^3 du disque proto-planétaire
- σ_i , le taux de collisions (molécules par cm^2 par seconde)
- A, la surface totale disponible à l'altération définie par le nombre total de grains dans un volume donné de la nébuleuse proto-planétaire.

Pour mieux définir A, il est nécessaire de détailler les étapes qui permettent de le calculer. Si l'on considère que les grains sont tous des grains de forstérite, on recalcule la quantité de forstérite présente dans un volume donné à partir de la pression totale P du système et de la pression partielle P_i du gaz considéré (ici H_2O) en fonction de la distance au Soleil et de la température. On utilise la composition moyenne du gaz (Solaire ; Cameron, 1973 ; Anders et Ebihara, 1982) dans le disque proto-planétaire pour calculer la quantité de Mg relative à celle de H_2 , en passant par le nombre de moles de H_2 grâce à la loi des gaz parfaits. Ces abondances relatives permettent de calculer la quantité de magnésium et d'en déduire la quantité d'olivine grâce à l'équation suivante. La pression totale du système étant approximée par la pression de H_2 .

$$n(\text{Mg} + \text{Si} + \text{O}) = n(\text{H}_2) * Y$$

Avec :

- Y, la proportion que représente le magnésium par rapport à H_2 (Cameron, 1973 ; Anders et Ebihara, 1982).

Mg et Si sont dans les grains, cette équation permet de déduire le nombre N de grains dans un volume donné. Celui-ci est limité par l'abondance de magnésium (Lodders, 2019). Ce nombre de grains permet de quantifier la surface totale A exposée au gaz qui va déterminer le nombre de collisions total entre les molécules d'un gaz i et l'ensemble des grains de silicate dans 1 cm^3 du disque proto-planétaire. Ces variables permettent de calculer le nombre total de collisions ν_i pour ensuite de calculer la constante de collision t_{coll} , temps requis pour que toutes les molécules d'un gaz i, entrent en collision avec tous les grains contenus dans un volume donné.

$$t_{coll} = \frac{[i]}{\nu_i}$$

Avec :

- i , la densité moléculaire du gaz.

La densité moléculaire du gaz i correspond au nombre de molécules qui compose le gaz i . Dans le cas de l'eau, il correspond au nombre de molécules d'eau $N_{(H_2O)}$ calculé à partir de la pression partielle d'eau $P_i H_2O$.

$$P_i H_2O * V = n_{(H_2O)} RT$$

$$n_{H_2O} = P_i * \frac{(H_2O) * V}{RT}$$

$$N_{H_2O} = n_{H_2O} * N_A$$

Si toutes les collisions mènent à une réaction, le nombre de collisions t_{coll} et le temps de la réaction t_{chem} sont égaux. Mais seule une partie des collisions entre des molécules du gaz i possède une énergie suffisante pour passer la barrière énergétique de la réaction. Cette fraction de collision réactive f_i menant à une réaction est déterminée de la façon suivante :

$$f_i = v_i * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

- E_A , l'énergie d'activation de la réaction (en joules)
- f_i , la fraction de collision par seconde entre une molécule de gaz et une particule solide menant à une réaction

La fraction de collision réactive permet de déterminer le temps de réaction nécessaire pour altérer totalement un grain de forstérite d'un rayon donné en fonction de l'énergie d'activation de la réaction considérée et de la température :

$$t_{chem} = \frac{[i]}{f_i} = t_{coll} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Cette dernière équation permet de calculer t_{chem} et de tracer les différentes courbes de temps, donnant une indication de temps de formation d'une épaisseur de 0,1 μm de matériel altéré selon les conditions de l'environnement.

Revue des applications du modèle jusqu'à présent

À la fin des années 1980, Fegley (1988, 2000) choisit une forstérite comme précurseur anhydre et une énergie d'activation de 70,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ issue de travaux expérimentaux de formation de brucite à partir de MgO (Bratton et Brindley, 1965; Layden et Brindley, 1963). Cette E_a est trop importante pour permettre la formation des phyllosilicates dans

les conditions de pression et température du disque proto-planétaire.

Dans le milieu des années 1990, Ganguly et Bose (1995) réévaluent ce modèle en conservant la forstérite comme précurseur anhydre mais en choisissant une énergie d'activation de $32,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, issue de travaux expérimentaux d'hydratation et déshydratation de basalte (Ernst et Wegner, 1983). Cette énergie d'activation beaucoup plus basse permet d'envisager la formation de phyllosilicates sur les échelles de temps d'existence du disque proto-planétaire.

Au début des années 2000, Ciesla (2002, 2003) modélise l'altération après le passage d'une onde de choc. Le scénario des ondes de choc fut d'abord conçu pour expliquer les températures élevées nécessaires pour fondre les silicates qui composent les chondres. Avec ce modèle, il est possible de former des phases d'altération secondaire par interaction entre une phase vapeur et une forstérite en seulement quelques heures (Ciesla et al., 2003).

4.9 Le modèle SCT appliqué à différents environnements de formation des phyllosilicates

Nous pouvons maintenant réévaluer ces résultats grâce à nos expériences, qui prennent en compte à la fois la composition et la nature amorphe du précurseur ainsi que l'interaction en phase vapeur. L'énergie d'activation déterminée ($33,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celle utilisée par Fegley mais légèrement plus importante que celle considérée par Ganguly et Bose (1995). C'est une des seules énergies d'activation déterminée expérimentalement pour des interactions gaz-grains.

4.9.1 Mise en application de nos expériences : application du modèle SCT à différents environnements de formation au sein du disque proto-planétaire

Les environnements de formation des phases hydratées : détermination des paramètres de pression et de température

La théorie des collisions dépend des paramètres de pression et de température dans lesquels se déroulent la réaction. Ces paramètres influencent la densité de molécules, le nombre de collisions entre des molécules du gaz et des particules solides ainsi que la température de stabilité des phases formées. Plusieurs paramètres utilisés dans ce modèle étant définis sans précision dans les articles originaux (notamment A , la surface totale disponible à l'altération, $[i]$ la densité moléculaire du gaz et une pression dynamique

fonction des paramètres de pression et de température du disque), nous ne sommes pas parvenu à reproduire les résultats obtenus par ces auteurs. Cependant, l'impact de la valeur d'énergie d'activation obtenue dans nos expériences peut servir à comparer les durées finales obtenues de façon relative. Pour cela, on utilisera l'équation suivante :

$$\Delta t = \exp\left(\left(\frac{E_{a_N}}{RT}\right) - \left(\frac{E_{a_F}}{RT}\right)\right)$$

Avec :

- Δt , l'écart de temps entre les différentes énergies d'activation considérées
- T , la température
- E_{a_N} l'énergie d'activation déterminée expérimentalement et E_{a_F} l'énergie d'activation utilisée par Fegley.

4.9.2 Le disque proto-planétaire

Les conditions de pression et de température dépendent de la distance au Soleil et de l'âge du disque proto-planétaire puisque celui-ci se refroidit peu à peu (Baillé et Charnoz, 2014). Fegley considère que l'altération se produit à environ 4 unités astronomiques, où la pression partielle d'eau est d'environ 10^{-9} bar. À cette pression, la serpentine est stable en dessous de 225 K (Fegley, 1988). Dans ces conditions et avec une énergie d'activation de $70,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ déterminée à partir de l'altération de MgO en phase vapeur pour former de la brucite, le temps nécessaire pour former $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de phyllosilicates par altération d'un grain de forstérite est de $4,5 \cdot 10^9$ ans. En comparant l'écart de temps entre celui déterminé à partir de l'énergie d'activation E_{a_F} et celui déterminé à partir de l'énergie d'activation E_{a_N} , à 225°K (température de stabilité du chrysotile à une pression partielle d' H_2O de 10^{-9} bar), on trouve un écart de $3,21 \cdot 10^9$ ans. Si l'énergie retenue par Fegley ne permettait pas d'envisager la formation de phyllosilicates dans les conditions du système solaire ($T_{\text{chem}}(\text{Fegley}) = 4,5 \cdot 10^9$ ans), l'énergie d'activation déterminée expérimentalement ici permet d'envisager la formation d'une épaisseur de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de matériel en environ 9 ans. Cette valeur est très en dessous de la dizaine de millions d'années d'existence du disque proto-planétaire. Elle reste aussi suffisamment basse pour que les autres processus qui impactent le matériel du disque proto-planétaire (photodissociation du disque, processus d'accrétion) soient suffisamment lents pour ne pas impacter la réaction d'altération des silicates amorphes.

4.9.3 Le cas des ondes de choc

Des ondes de choc pourraient venir modifier localement les conditions de pression et de température. L'onde de choc se déplaçant à une vitesse de 7 km/s augmenterait de façon brève et intense la température jusqu'à 2400 K et vaporiserait de la glace d'eau (Ciesla et al., 2003). Le taux de refroidissement dans ces conditions varie de 10 à 1000K/heure. À basse température (environ 400 K), ce taux de refroidissement s'étend à 100 K/10 jours (Ciesla, 2003). La pression totale et la pression partielle d'H₂O augmentent fortement (Figure 24). À ces pressions, les températures de stabilité s'étendent jusqu'à 350 K pour le chrysotile (pôle Mg de la serpentine) et 380 K pour la greenalite (pôle Fe de la serpentine) (Ciesla, 2003; Ciesla et al., 2006). Ces températures de stabilité correspondent à une pression partielle d'H₂O de $5 \cdot 10^{-3}$ bar. Dans ces conditions, on trouve un écart de temps de :

- $3,47 \cdot 10^{-6}$ pour la chrysotile (stable à 350 K)
- $9,36 \cdot 10^{-6}$ pour la greenalite (stable à 380 K)

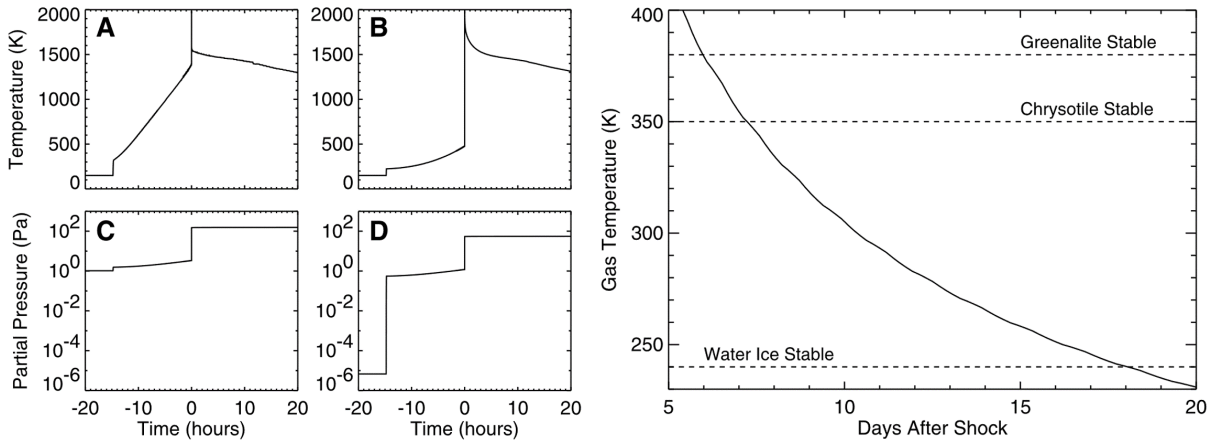


FIGURE 4.24 – Diagramme représentant les augmentations de pression et de température au sein du disque proto-planétaire (a,b,c,d) et le taux de refroidissement du gaz à basse température après le passage de l'onde de choc (à droite). Les températures de stabilité de la greenalite (pôle Fe de la serpentine) et du chrysotile (pôle Mg de la serpentine) à $5,5 \cdot 10^{-7}$ bar figurent sur le diagramme de gauche.

Avec une énergie d'activation de $70,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 15 heures sont nécessaires pour former 10 nm de greenalite et 3,8 jours pour former 10 nm de chrysotile. Avec une énergie d'activation de $33,721 \text{ kJ.mol}^{-1}$, des temps extrêmement courts de l'ordre de 30 à 40 secondes suffisent pour former une telle quantité de matériel.

4.9.4 Le cas des corps parents astéroïdaux

Dans le corps parent, de la glace d'eau est accrétée. Elle fond du fait de la chaleur dégagée soit par la décroissance radioactive de ^{26}Al (Sonett et Reynolds, 1979 ; Yomogida et Matsui, 1984 ; Davison, 2011 ; Van Kooten et al., 2017), soit par des impacts d'autres corps célestes (Keil et al., 1997 ; Davison et al., 2010, 2012 ; Yasui et al., 2021). Les températures d'altération des chondrites sont comprises entre 0 et 250°C (Brearley, 2006). La pression de gaz à l'intérieur d'un astéroïde dont le rayon est de 100 km ou moins, ne peut excéder 150 bars sans que celui-ci ne se rompt (Blanc et al., 2009). Si l'astéroïde possède un rayon de 10 km ou moins, cette pression de gaz ne peut excéder 1,5 bar (Bland et al.; 2009). Les transports d'eau sous forme gazeuse ont été proposés pour des astéroïdes d'une taille maximale de 80 km de rayon et sont supposés se dérouler à des températures de 280 K maximum (Young et al., 2003). La pression de vapeur saturante est contrainte par la température atteinte dans le corps parent, le volume d'eau nécessaire pour atteindre cette pression est dépendant du volume du pore considéré. Dans le cas d'un impact, la chaleur générée dépend de nombreux paramètres, tels que la taille et la masse de l'impacteur, sa vitesse avant l'impact, mais aussi de la taille de l'astéroïde impacté ou encore de sa porosité (Davison et al., 2010 ; Davison et al., 2012 ; Davison et al., 2013). La chaleur générée par l'impact de deux planétésimaux hautement poreux (environ 50% de porosité) d'une taille d'environ 10 km (Weidens-Chilling, 2009 ; Morbidelli et al., 2009) à plusieurs km/s, peut s'élever à 700 K pour le plus petit corps (Davison et al., 2013). La chaleur et la pression nécessaires pour fondre le matériel décroissent significativement en fonction de la porosité de l'astéroïde (Bauer, 1979 ; Horz et Schall, 1981). La pression descend à 7,87 GPa à 298 K pour un astéroïde hautement poreux. On peut donc considérer que les zones aux alentours de la zone d'impact elle-même ont été soumises à des conditions P-T rendant possibles la présence de vapeur d'eau. On considère ici deux cas en fonction du scénario pour estimer les limites temporelles :

- Le cas de décroissance radioactive de ^{26}Al en ^{26}Mg est une des principales sources de chaleurs dans les corps parents des chondrites (Young et al., 2003 ; Kunihiro et al., 2004 ; Hevey et Sanders, 2006 ; Castillo-Rogez et al., 2009 ; Matson et al., 2009 ; Ruedas, 2017). La demi-vie de ^{26}Al est estimée à 717 000 ans (Norris et al., 1983).
- Le cas d'un choc d'un astéroïde d'environ 250 km de rayon, dont la porosité est de 50%, impacté par un autre corps céleste de 250 km de rayon (Davison et al., 2010, 2012, 2013). Cette limite temporelle est d'environ 4 millions d'années pour un astéroïde hautement poreux initialement chauffé à 300 K (Davison et al., 2010).

Les conditions expérimentales de notre étude sont assez proches des conditions de température retrouvées dans un corps parent des chondrites carbonées (210°C, 230°C et

250°C). La pression à l'intérieur de celui-ci est dépendante de la quantité d'eau présente dans les pores de l'astéroïde et ne peut excéder la pression de vapeur saturante à une température donnée (cf chapitre 2). Les temps envisageables dans le corps parent sont de l'ordre de quelques semaines à quelques mois pour former 0,1 μm de phyllosilicates, comme observé dans nos expériences. Des paramètres comme le volume et la porosité d'un corps parent peuvent faire varier d'un à deux ordres de grandeurs les temps nécessaires pour former les phases secondaires par altération entre de la vapeur d'eau et le silicate amorphe. La porosité a un faible impact sur le temps de formation des phyllosilicates. Elle va modifier le nombre de particules disponibles dans un volume donné. Ainsi, plus la porosité est importante, plus le temps nécessaire pour former des phyllosilicates sera réduit. Les chondrites CI, considérées comme les chondrites présentant le stade d'altération le plus avancé, font état d'une porosité supérieure aux autres chondrites carbonées (Flynn et al., 2018).

4.10 Hydratation des silicates amorphes dans le système solaire primitif

4.10.1 Implications cosmochimiques

Les expériences d'altération en phase vapeur indiquent qu'à partir de précurseurs amorphes de composition En50, il est possible de former des phyllosilicates, phase hydratée majoritaire de la matrice des chondrites. Ces phyllosilicates sont identifiés parfois comme des serpentines (Figures 4.8, 4.16, 4.17, 4.19). Les serpentines sont observées dans une grande diversité de chondrites carbonées et dans quelques chondrites ordinaires (Tomeoka et Buseck, 1988; Akai, 1988; Velbel et Palmer, 2011; Alexander et al., 1989). Les mécanismes d'hydratation par interactions gaz-grains pourraient être à l'origine d'une partie de la minéralogie secondaire des matrices de ces chondrites. Si des phyllosilicates ont été formés par interactions gaz-grains dans le disque proto-planétaire, il existe peut-être des signatures des réservoirs dans lesquels ces échanges ont eu lieu. Ces réservoirs d'eau peuvent être tracés en étudiant le rapport D/H des minéraux hydratés dans les chondrites. Il existerait au moins deux réservoirs d'eau distincts : un premier directement condensé du gaz du disque proto-planétaire, ainsi qu'un second constitué de glace d'eau héritée des régions externes du disque proto-planétaire ou du nuage moléculaire géant à l'origine du système solaire (Alexander et al., 2012; Vacher et Fujiya, 2022). Les matrices hydratées des chondrites carbonées semblent être composées de phases solides ayant un rapport D/H faible (Alexander et al., 2012). Certaines météorites comme la

chondrite CM Paris révèlent des signatures isotopiques différentes, interprétées comme la trace de ces deux réservoirs différents (Piani et al., 2018). Les processus se déroulant sur le corps parent n'auraient pas modifié ces rapports isotopiques (Piani et al., 2021) et une partie de cette eau pourrait être apportée sous forme de glace (Figure 4.25). Si l'altération a lieu en phase vapeur et que celle-ci est rééquilibrée avec celle du gaz solaire, alors les phyllosilicates produits auront également la composition solaire.

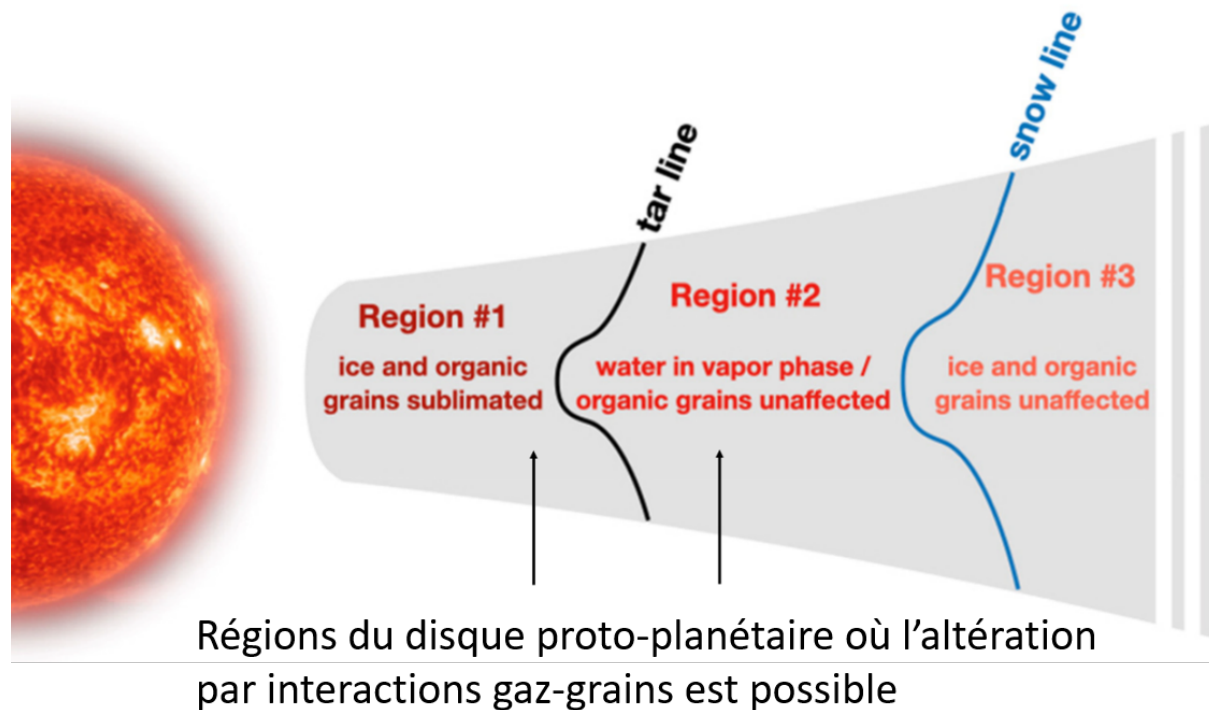


FIGURE 4.25 – Schéma du disque proto-planétaire. Les régions 1 et 2 sont potentiellement propices à la formation des phases secondaires (Modifiée d'après Piani et al., 2021).

Les corps parents des chondrites carbonées se révèlent être des environnements favorables à la formation des phyllosilicates par interactions gaz-grains, dans les contraintes de temps imposées par les phénomènes générant de la chaleur qui peuvent survenir sur un corps parent (impact externe et décroissance radioactive de ^{26}Al). Le volume de pore et les températures atteintes dans ces corps sont deux paramètres primordiaux qui permettraient à l'eau d'être vaporisée (si la pression générée par la fonte de la glace accrétée sur l'astéroïde est inférieure à la pression de vapeur saturante) ou de coexister avec une phase liquide (si la pression générée par la fonte de la glace accrétée sur l'astéroïde est supérieure à la pression de vapeur saturante). Si aucun processus ne peut modifier les rapports D/H observés dans les météorites et que ceux-ci ne sont le reflet que du réservoir d'origine de l'eau, des phyllosilicates ou des phases hydratées pourraient

se former par interactions eau-vapeur, sans posséder de signature isotopique particulière témoignant de phénomènes d'altération aqueuse ou d'interactions gaz-grains. Si la source de ces rapports D/H différents n'est qu'une différence d'origine de l'eau accrétée sur le corps parent, la formation des phyllosilicates dans les régions 1 et 2 de la figure 4.25 ainsi que sur des corps parents est donc envisageable. Les plages de températures considérées pour l'altération sur le corps parent correspondent à des astéroïdes dont le rayon est supérieur à 10 km. Dans de tels corps, la température peut varier entre 375 K au cœur et 200 K à la surface d'un astéroïde de 10 km de rayon (Bland et al., 2009) et induit des pressions de vapeur saturantes comprises entre 0,008 bar et 98,00249 bars pour les chondrites CM et entre 0,00275 bar et 4,76 bars pour les chondrites CI-CR. Si des pressions de 98 bars sont plus difficiles à envisager dans des corps non différenciés, des pressions de l'ordre de 4,76 bars sont envisageables et en adéquation avec les températures d'altération atteintes dans des petits corps parents. Des phases aqueuses ont donc probablement coexisté avec des phases gazeuses, permettant d'envisager des interactions gaz-grains au sein des corps parents.

À l'inverse de la phase aqueuse, l'eau en phase vapeur n'est pas susceptible de transporter d'éléments solubles, ce qui pourrait expliquer l'absence de fractionnement chimique entre les éléments solubles et insolubles au sein des chondrites (Wulf et al., 1995). Cela implique un transport d'éléments solubles minimal pouvant s'expliquer par une circulation de l'eau sur des distances inférieures à quelques centaines de micromètres (Brearley, 2003; Young et al., 2003; Bland et al., 2009). Une alternative serait donc d'envisager que les réactions aient lieu en partie en phase vapeur. Enfin, les phyllosilicates et autres gels amorphes hydratés, s'ils sont formés directement dans la nébuleuse, pourraient avoir contribué à l'apport d'eau sur Terre. Du fait de sa position interne dans le disque, l'eau sous forme de glace n'existe pas au niveau de l'orbite terrestre et ne peut donc avoir été accrétée directement. Le scénario classiquement retenu est donc l'accrétion de l'eau par les astéroïdes et les comètes à plus grande distance du Soleil, qui ont ensuite impacté la surface de la Terre. Nos expériences apportent une hypothèse supplémentaire : des poussières silicatées hydratées sont formées dans le disque, transportées et accrétées directement par la Terre au moment de sa formation, sans passer par l'épisode astéroïdal (Figure 4.26).

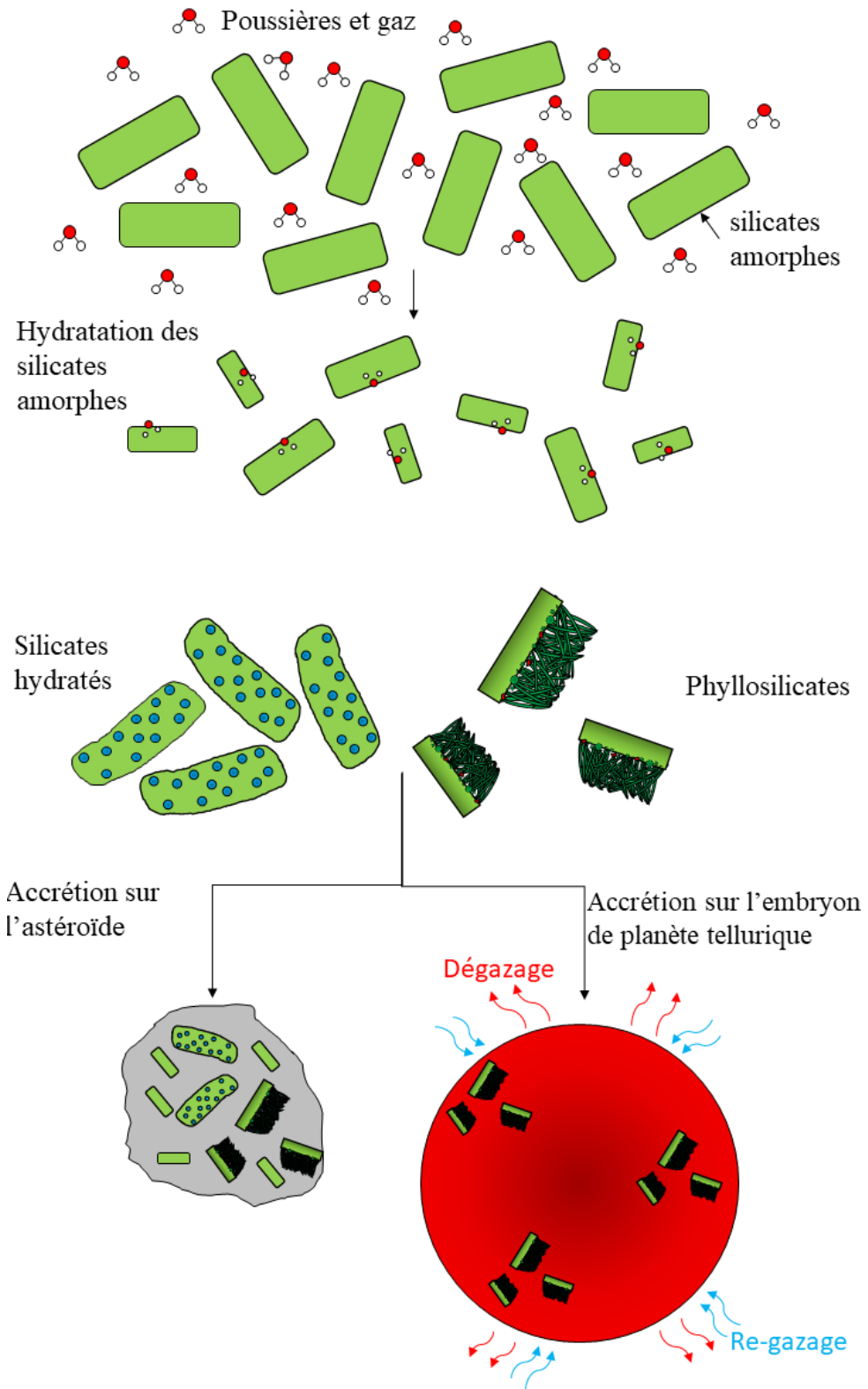


FIGURE 4.26 – Modèle d’hydratation des corps parents et des planètes telluriques par transport de matériel hydraté pré-accrétion

4.11 Conclusion

L'altération de silicates amorphes de composition proche des CI par interaction avec une phase vapeur a permis d'explorer expérimentalement des notions jusque-là abordées de façon uniquement théorique (Fegley et al., 1989; Fegley, 2000; Ciesla et al., 2003). Les résultats obtenus sont comparés aux temps extraits de l'utilisation du modèle SCT en étudiant les différents paramètres essentiels du disque proto-planétaire et du corps parent.

Cette étude a permis de montrer que des précurseurs amorphes peuvent être hydratés dès lors qu'ils subissent une exposition d'au moins douze jours à de la vapeur d'eau et peuvent former des phases d'altération typiques (gels, phyllosilicates) par interaction en phase vapeur en 36 jours (en conditions de laboratoire) mais aussi dans certains environnements du jeune système solaire. Ces silicates amorphes tendent à former des serpentines, observées par ailleurs au sein des chondrites carbonées et de l'astéroïde Ryugu. Les analyses par microscopie électronique révèlent que l'hydratation des silicates amorphes crée un gel poreux sur l'ensemble du film, accompagné de la formation de structures circulaires constituées de proto-phyllosilicates qui se complexifient et croissent progressivement. Les processus d'altération mobilisent le fer qui s'accumule à la surface des films, laissant des zones magnésiennes en dessous qui semblent être le lieu de la nucléation des phyllosilicates. Les mécanismes paraissent grandement contrôlés par l'humidité relative du milieu, qui détermine le comportement de l'eau vapeur à la surface du film. Les processus couplés de dissolution-précipitation contrôlent la séquence de formation et la progression du front de réaction. Des études supplémentaires notamment sur des gammes de pressions différentes permettraient d'extrapoler encore plus solidement ces résultats.

Ces expériences ont permis de montrer que l'altération de précurseurs silicatés amorphes est envisageable sur les échelles de temps de plusieurs environnements du système solaire en formation. La faible énergie d'activation obtenue à partir de nos expériences suggère que la formation des phyllosilicates d'au moins $0,1 \mu\text{m}$ est possible, à la fois dans les conditions canoniques du disque, dans les conditions de pression et de température particulières induites par les ondes de choc, mais aussi dans certaines conditions « astéroïdales ».

Ces résultats suggèrent que des phases hydratées pourraient avoir été formées avant l'accrétion des petits corps et qu'un transport de l'eau dans le disque par des silicates hydratés est envisageable. Ces silicates pourraient être accrétés sous cette forme dans les astéroïdes ou dans les planètes telluriques. Cet apport d'eau pourrait en partie se substituer à des apports par glace d'eau (pour les astéroïdes) ou à un éventuel apport

externe pour les planètes telluriques.

Chapitre 5

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif initial, l'étude des interactions gaz-grains entre de la vapeur d'eau et des silicates amorphes ainsi que les implications cosmochimiques de ces interactions pour déterminer si les minéraux hydratés peuvent être formés avant l'accrétion sur le corps parent. Cette étude a été effectuée à travers une partie expérimentale tentant de reproduire ces interactions dans les conditions les plus proches possibles des environnements de formation supposés de ces phases hydratées observables dans les météorites. Pour rendre ces travaux possibles à l'échelle d'une thèse, il a été nécessaire de travailler à des pressions et des températures plus élevées que celles des environnements de formation. Les compositions des précurseurs amorphes choisies sont proches de la composition d'une CI et au croisement de l'ensemble des silicates amorphes observables dans les chondrites. La volonté d'explorer les transformations des silicates amorphes dans d'autres contextes cosmochimiques et les difficultés expérimentales liées aux expériences d'hydratation nous ont mené à élargir ces travaux de thèse à l'étude des transformations du silicate amorphe dans le système solaire. Ces travaux ont donc pour objectif final d'étudier les transformations des silicates amorphes qui peuvent se dérouler sur une large gamme de températures allant de moyennes à élevées (700°C ou plus) à des températures plus faibles (250°C et moins). Ces transformations peuvent avoir lieu dans des milieux secs ou en présence d'eau.

Des transformations à l'état solide des silicates amorphes à basse et moyenne température

Le système expérimental de Pulsed-Laser Deposition (PLD) hébergé au sein de l'Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik (IGMG) de la Ruhr-Universität Bochum, permet de reproduire des conditions de dépôt particulières (pression à l'intérieur

de la chambre et température du substrat) ou modifier les échantillons après leur synthèse. Une des questions posées tout au long de ce travail de thèse a été de mieux comprendre la réactivité des solides amorphes. Ceux-ci semblent afficher des réactivités et des comportements différents des assemblages silicatés minéralogiques. L'étude du comportement de ces solides sous différentes sollicitations thermiques permet de mieux comprendre les modifications qu'ils ont pu subir dans le système solaire lors d'évènements thermiques ponctuels intenses. L'étude de ces modifications est importante puisque le silicate amorphe est présent dans de nombreux objets du système solaire et peut donc être à l'origine de nombreuses phases secondaires observées dans les météorites et dans les CP-IDPs.

Les travaux décrits dans le chapitre 3 ont porté sur les modifications du silicate amorphe sous divers sollicitations thermiques. C'est dans le cadre d'un premier voyage destiné à synthétiser de nouveaux échantillons pour les expériences d'hydratation, que les expériences de traitement thermique des silicates amorphes ont été menées. Elles ont été réalisées en synthétisant dans différentes conditions, des échantillons sur grilles de MET selon trois processus.

Le premier processus modifie la température de dépôt en portant le substrat à 450°C ou 700°C. Le second processus implique un recuit post-déposition à température ambiante à 450°C ou 700°C. Le troisième processus comprend un recuit à 450°C ou 700°C, des échantillons déposés à température ambiante et exposés à l'air ambiant pendant cinq minutes. Ces différents produits expérimentaux furent analysés à l'aide de la microscopie électronique à transmission.

Ces analyses ont mis en lumière une réactivité importante des silicates amorphes en observant des modifications de surface au sein des échantillons, à partir de 450°C, par la formation de particules de fer métal observées sur l'ensemble des échantillons n'ayant pas été exposés à l'air ambiant. Ces particules sont entourées d'une couronne de matériel oxydé composée de fer, de magnésium, de silicates et d'oxygène dans des proportions différentes du film silicaté précurseur à 450°C. Les études en diffraction ne montrent aucune réelle modification du silicate amorphe, excepté pour l'échantillon de composition Fo50 recuit à 700°C, ce qui suggère une température de cristallisation plus basse qu'attendue et la formation de tridymite, le polymorphe du quartz après cristallisation du silicate. Les produits expérimentaux sont similaires en termes d'agencement et de chimie aux GEMS (Glass Embedded with Metal and Sulfides) à l'exception des sulfures, absents de la composition de nos précurseurs et de notre système expérimental. Les échantillons exposés à l'air ambiant avant d'être recuits aux mêmes températures révèlent une réactivité similaire malgré la formation de phases secondaires oxydées plutôt que métalliques, ainsi

que la formation de dendrites dans l'échantillon de composition En50 recuit à 700°C plutôt que de particules oxydées.

Nous avons donc pu démontrer que les silicates amorphes sont très réactifs même à basse température et que les modifications chimiques induites, comme la formation d'un pôle SiO₂ par le recuit du film, peuvent mener à la formation de structures dendritiques inattendues. Ces expériences ont également confirmé que les processus de condensation froide ou de recuit à basse température des silicates amorphes peuvent conduire à la formation de tels objets. Ces températures peuvent être atteintes en périphérie d'évènements thermiques intenses comme l'évènement de formation des chondres ou au niveau d'instabilité magnéto-rotationnelle, là où les températures atteignent très brièvement des pics suffisamment hauts (jusqu'à 10 000 K ; d'Alessio et al., 1998) pour ioniser localement la matière du disque proto-planétaire.

Un nouveau scénario possible de formation des phases hydratées

Si l'origine de l'eau formant des phases hydratées observées dans les chondrites carbonées et dans certaines chondrites ordinaires est toujours sujet à controverse, il est communément accepté que l'altération aqueuse sur le corps parent des chondrites à la suite de la fonte de glace d'eau accrétée dans l'astéroïde représente le scénario principal. Ce modèle est très documenté et les conditions physico-chimiques de l'altération (pH du fluide, fugacité d'oxygène) et environnementales nécessaires à la formation des phases hydratées (pression et température) font encore l'objet d'études approfondies. Des échelles d'altération permettant de quantifier l'avancée et l'intensité des processus d'altération secondaire sont éditées, à l'origine de classifications simples dans les différents sous-groupes des chondrites carbonées.

Pourtant, à la fin du siècle dernier et même au début des années 2000, des scientifiques proposent un scénario alternatif basé sur des interactions entre des silicates cristallins et de la vapeur d'eau au sein du disque proto-planétaire. D'abord considéré comme impossible notamment à cause d'une énergie d'activation trop élevée pour envisager la formation de phases hydratées sur le temps d'existence du disque proto-planétaire, quelques auteurs proposent des alternatives basées sur des énergies d'activation différentes et des évènements externes qui viendraient catalyser ces réactions, rendant cette formation possible sur le temps d'existence du disque proto-planétaire. Ce scénario est cependant de moins en moins considéré, faute de données et d'auteurs pour l'étudier. En parallèle, de plus en plus d'études font état d'un nombre toujours plus grand de silicates amorphes observés dans les chondrites, remettant en cause la place des forstérites en tant que précurseurs d'une partie de la minéralogie secondaire. Enfin, des études attestent que dans

certaines conditions, les silicates amorphes sont plus sensibles à l'altération atmosphérique qu'à l'altération aqueuse, remettant donc ce scénario à l'étude.

Dans le cadre de l'étude menée dans le chapitre 4, nous avons mis en place des expériences d'hydratation en milieu fermé permettant de reproduire les interactions gaz-grains décrites dans la littérature il y a plus de trente ans. Ces travaux basés sur des calculs thermodynamiques et des énergies d'activation extraits d'expériences finalement assez éloignées des interactions gaz-grains, manquaient d'apports expérimentaux pour pouvoir discuter. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons de même composition que les précurseurs expérimentaux des travaux retranscrits dans le chapitre 3, mais seuls les échantillons de composition initiale En50 ont été analysés par souci de cohérence avec les expériences d'hydratation réussies. Deux séries d'expériences ont été réalisées : une première série où les conditions expérimentales étaient identiques mais où la durée de l'expérience variait entre 12 jours et 60 jours et une seconde série où la durée de l'expérience ne variait pas mais où la température des expériences variait entre 210°C et 250°C.

Sur la première série, un gel hydraté a fait son apparition dans les expériences de plus courte durée. Il fut ensuite suivi par la formation de serpentines, des minéraux hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces deux phases secondaires ont évolué avec la durée de l'expérience. Ces premières expériences ont permis d'étudier les phases caractéristiques des minéraux secondaires obtenus après hydratation d'un silicate amorphe de composition proche CI, ainsi que les mécanismes qui mènent à leur formation. Sur la seconde série, les mêmes phases caractéristiques ont été observées avec des différences notables. Les phases secondaires n'occupent pas la même surface suivant la température à laquelle est conduite l'expérience d'hydratation, mettant en évidence l'effet de l'humidité relative sur l'efficacité des expériences d'altération en conditions atmosphériques. Les phyllosilicates formés au sein de ces expériences s'enrichissent peu à peu en magnésium avec l'augmentation de la température. Les expériences de cette série axée sur la température nous ont aussi permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Cette énergie basée sur l'avancement de l'épaisseur des phyllosilicates au sein des expériences est de 33,721 kJ.mol⁻¹. Cette énergie bien plus faible que celle initialement considérée par Fegley (70,3 kJ.mol⁻¹) mais très légèrement plus élevée que l'énergie d'activation utilisée par Ganguly et Bose (32,3 kJ.mol⁻¹) permet d'étayer le scénario de formation des phyllosilicates pré-accrétion. Cela permet aussi de considérer les silicates amorphes comme les transporteurs d'eau du système solaire en apportant des phases hydratées aux planétésimaux à l'origine des planètes telluriques, notamment la Terre. Cette dernière s'est donc peut-être accrétée avec des minéraux anhydres et des minéraux

hydratés, témoignant potentiellement d'une quantité d'eau initiale pré bombardement tardif non nulle.

Perspectives et suites potentielles à ces travaux de recherche

Les transformations thermiques du silicate amorphe

L'étude menée dans le chapitre 3, concernant les processus de condensation sur substrat chaud et le recuit thermique, pourrait être améliorée sur différents axes. Un premier axe consisterait à densifier les données acquises en reproduisant les mêmes expériences à des températures intermédiaires ou inférieures à 450°C. Elles permettraient de mieux contraindre les températures de stabilité de ces couronnes de matériel oxydé qui sont observables à 450°C. Il serait également envisageable de déterminer à partir de quelle gamme de température les cinétiques de diffusion du fer à l'état solide ne sont plus suffisamment élevées pour observer la formation de particules métalliques sur des traitements thermiques de cinq minutes. Des analyses supplémentaires permettant de déterminer la valence du fer dans le film silicaté et des couronnes de matériel oxydé permettraient de déterminer si celui-ci est en adéquation avec les observations effectuées dans les météorites ($(\text{Fe}/\text{Si})_{\text{Gems}} = 0.43 \pm 0.30$; $(\text{Fe}/\text{Si})_{(\text{AmS GEMS})} = 0.15 \pm 0.12$ (Ohtaki et al., 2021)) qui sont composées d'un mélange de Fe^{2+} et de Fe^{3+} (Bradley et al., 2022).

Les produits de ces expériences arborent un agencement des phases secondaires et une structure assez similaires aux GEMS à l'exception des sulfures : un second axe consisterait à reproduire ces expériences à partir d'une cible dont la composition initiale contient du soufre en partant d'une composition similaire aux précurseurs expérimentaux d'Enju et al., (2022). Il pourrait en résulter la formation d'objets dont la structure et les phases formées sont similaires aux GEMS. Si tel est le cas, il serait intéressant d'approfondir ces analyses afin de déterminer si les valences des différents éléments qui composent ces GEMS synthétiques s'approchent des observations d'échantillons naturels. Cela permettrait de contraindre les mécanismes de formation de ces objets ainsi que les éventuels processus qui auraient pu modifier les GEMS avant leur échantillonnage.

Enfin, il n'est pas impossible que la formation des sulfures qui composent les GEMS soit antérieure à la formation des particules métalliques et du verre qui les entoure. Un troisième axe consisterait à étudier la synthèse d'échantillons de silicate amorphe sur des substrats chauds porteurs de sulfures. Cela permettrait de connaître la susceptibilité au traitement thermique des sulfures et mettre en évidence d'éventuels échanges entre ceux-ci, les particules métalliques et le verre qui les entoure en considérant une séquence de

formation où le soufre est le substrat sur lesquels des processus de condensation chauds se produisent.

La formation des minéraux hydratés dans le système solaire

L'étude menée dans le chapitre 4 a montré qu'il était possible d'hydrater des précurseurs amorphes de composition proche des CI dans des conditions similaires à celle du système solaire. L'étude portait sur deux séries d'expériences, une première série modifiant la température et une seconde série modifiant la durée de l'expérience. Des analyses supplémentaires sur ces échantillons permettraient de déterminer précisément les phases formées par l'hydratation (des clichés de diffraction par exemple).

Il manque à ces deux séries d'expériences, une série en pression permettant de les extrapoler à de plus basses pressions, proches des conditions qui régnaient dans le disque proto-planétaire. Ces expériences seraient effectuées à 230°C et sur des précurseurs anhydres de composition En50. Cette série permettrait d'appuyer nos résultats et leur utilisation dans le modèle SCT ou de modérer les observations, ce qui pourrait amener à proposer d'autres environnements de formation, plus pertinents pour ce type d'expériences d'hydratation.

Un autre axe d'approfondissement serait un complément d'expériences à l'axe température exploré dans cette étude. Ces expériences pourraient être réalisées à une température minimale de 192°C, imposée par la pression de vapeur saturante. Elle permettrait (1) de préciser l'énergie d'activation déterminée dans notre étude, (2) de contraindre les champs de stabilité de ces phases secondaires et (3) de trouver la limite olivine – phyllosilicates qui se situe probablement à des températures inférieures à 300°C.

Une autre manière d'approfondir cette étude serait de réaliser ces expériences sur une autre composition. Il a été initialement décidé de les réaliser également sur des précurseurs anhydres de composition Fo50, cependant les aléas expérimentaux rencontrés ne nous ont pas permis d'explorer cet axe. La composition du précurseur peut avoir un rôle important dans la susceptibilité à l'hydratation et obtenir une réaction d'activation différente. Plus largement, d'autres compositions pourraient être explorées pour couvrir un large spectre de compositions des silicates amorphes retrouvés dans les chondrites (Dobrica et al., 2020). Cela permettrait (1) de connaître les phases secondaires obtenues par hydratation des précurseurs anhydres et (2) de déterminer leurs énergies d'activation afin de réaliser une étude la plus complète possible sur les possibilités d'hydratation pré-accrétion des silicates amorphes.

Enfin, il est possible de déterminer le réservoir originel de l'eau qui a permis de former les phases hydratées observées dans les chondrites en étudiant le rapport

deutérium/hydrogène de celles-ci. Il serait intéressant de réaliser ces expériences d'interactions eau-vapeur/silicates amorphes avec une eau présentant les mêmes rapports D/H que ceux observés dans les météorites. De telles expériences permettraient de savoir si des processus de fractionnements isotopiques dépendants de la masse ont lieu dans ces expériences d'hydratation (i.e : si le deutérium ou l'hydrogène sont incorporés préférentiellement dans les phases hydratées lors de l'hydrolyse) et de souligner un effet de la composition dans ces expériences.

Élargissement des thématiques de recherche

Le silicate amorphe en tant que réservoir d'eau

Si l'hydratation des silicates amorphes permet de former une partie de la minéralogie secondaire issue de l'altération par un fluide d'eau que l'on retrouve dans les chondrites, le silicate amorphe est aussi un formidable réservoir d'eau potentiellement mobilisable. Une partie de cette eau est adsorbée à la surface du matériel amorphe et est donc facilement mobilisable par une faible sollicitation thermique (He et al., 2014) mais une autre partie est incorporée au sein du solide sous forme de gel ou piégée dans la porosité formée par l'hydrolyse du solide amorphe. Il serait intéressant de conduire des expériences de déshydratation pour contraindre (1) la température de désorption de l'eau physisorbée et chimisorbée et (2) la température de déshydratation de ces phases afin de libérer l'eau piégée au sein des produits de l'hydrolyse du matériel amorphe. Ces deux données détermineraient les températures minimales de sollicitation de l'eau contenue dans le silicate amorphe, identifiant les contextes et les environnements astrophysiques où ces silicates peuvent être légitimement considérés comme des réservoirs d'eau à part entière.

La condensation de matériel hydraté

Une des manières d'élargir les thématiques abordées dans ces travaux de thèse serait de condenser des matériaux hydratés amorphes ou cristallins à partir d'un réservoir hydraté. C'est ce qu'ont proposé de modéliser Woitke et al. (2018) en étudiant la condensation de matériel à partir d'un gaz de composition solaire à basse température. D'après leurs travaux, non seulement la condensation est catalysée à ces températures en présence de CO, mais les phyllosilicates (spécialement la lizardite) sont aussi les condensats les plus abondants dans ces conditions. Il serait intéressant de réaliser des expériences de condensation de matériel hydraté pour déterminer dans quelle mesure il est possible de

transférer le caractère hydraté des cibles sur des substrats lors de la condensation. C'est ce qui a été très partiellement exploré dans certaines de nos expériences en voulant condenser des matériaux sous vide à température ambiante à partir de cibles hydratés (Serpentine, Nontronite (Gel), Nontronite (minéral) et Montmorillonite). Ces quelques expériences furent brièvement analysées à l'aide de la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie infrarouge et l'analyse en réaction nucléaire (En anglais : NRA). Cette tentative d'élargissement de la thématique de recherche montre que la composition des différents échantillons diffère entre les précurseurs les condensats (Figure 4.27) sauf pour la montmorillonite qui conserve une composition assez similaire entre la cible et l'échantillon condensé. La serpentine conserve une stoechiométrie presque identique lorsqu'elle est condensé mais possède un rapport Mg/Si plus élevé. Le gel de nontronite est plus enrichi en silicium et en aluminium tandis que la nontronite cristalline oscille entre une stoechiométrie proche de la serpentine à une stoechiométrie proche de l'olivine. La quantité de silicium semble plus importante dans le précurseurs que dans l'échantillon condensé. Les rapports O/Si sont systématiquement plus élevé dans les condensats que dans les cibles précurseurs (Figure 4.27A). Cela est peut-être du à un transfert moins efficace du silicium. Les échantillons condensés sont par contre moins hydraté que les précurseurs (Figure 4.27B). L'oxygène qui est l'anion qui contribue le plus au calcul de cette approximation de l'hydratation des échantillons, semble être appauvri dans les échantillons condensé. Cette observation fait écho au manque d'une petite quantité d'oxygène dans les échantillons P1 et P2 lorsqu'ils sont déposés à haute température et qui témoigne d'un mauvais transfert de l'oxygène par la technique de dépôt par laser pulsé.

Les analyses infrarouges sont effectuées sur un pyroxène condensé dans les mêmes conditions que les condensats de montmorillonite, de serpentine et de nontronite cristalline. Sur chacun de ces spectres est visible un pic à environ 3500 cm^{-1} qui correspond à l'absorption de la liaison OH (Beran et Putnis, 1983. Ingrin et Skogby, 2000). La largeur et la hauteur du pic correspondent à l'intensité de liaison O-H détectée par le spectromètre infrarouge. Cette intensité peut-être corrélée à (1) une quantité d'eau présente dans les phases analysées ou (2) une adsorption d'eau à la surface des grains lorsque ceux-ci sont exposés à l'air. Le spectre de la serpentine et celui de la montmorillonite montrent des pics plus larges que le spectre du pyroxène (figure 2). Le pic de la serpentine est aussi beaucoup plus intense, ce qui témoigne d'une grande quantité de OH détecté lors de l'analyse (Beck et al., 2010). La nontronite montre un pic moins intense mais légèrement moins resserrée ce qui suggère qu'une faible quantité d'eau fut observé durant l'analyse. L'analyse en résonance nucléaire de plusieurs échantillons condensés (Montmorillonite : Figure 4.28A1 ; Pyroxène : Figure 4.28B1 ; Serpentine : Figure 4.28C1) et de précurseurs

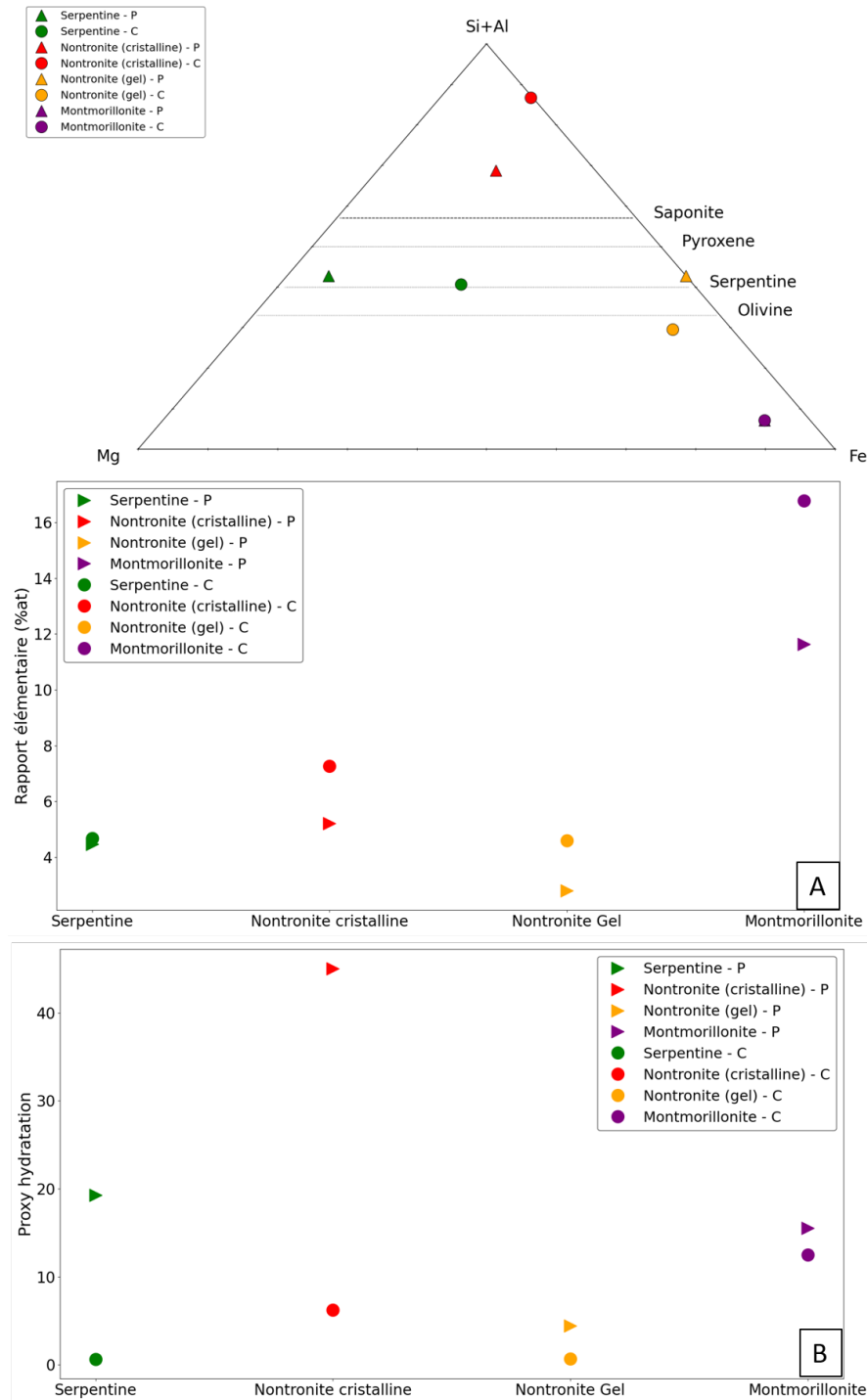


FIGURE 5.1 – Analyse MET des précurseurs (P) et condensats (C) de matériaux hydratés. Le diagramme ternaire permet d’observer l’évolution de la composition chimique entre le précurseurs et le matériau condensé. Le diagramme B montre les variations des rapports O/Si entre les précurseurs et les matériaux condensés. Le diagramme C montre l’évolution du caractère hydraté des échantillons entre les précurseurs et les condensats en étudiant les rapports entre les anions et les cations.

(Montmorillonite : Figure 4.28A2; Nontronite : Figure 4.28B2; Serpentine : Figure 4.28C2) montre la diffusion de l'hydrogène dans nos échantillons au fur et à mesure du dépôt (Traeger et al., 2011). Le pyroxène, précurseur anhydre, permet d'avoir une estimation du profil de l'hydrogène dans un échantillon anhydre. Les profils de la montmorillonite condensée et de la serpentine condensée montre tous deux, des profils de l'hydrogène moins concentrées que les profils de la montmorillonite précurseur et de la serpentine précurseur (Figure 4.28). Ces analyses montrent qu'une partie de l'hydrogène contenue dans le précurseur n'est pas transmis lors de la synthèse de l'échantillon par PLD. La nontronite cristalline condensée montre un profil de l'hydrogène très peu concentrée sur toute la profondeur de l'analyse. Ce profil couplé aux analyses infra-rouge suggère que l'hydrogène est assez mal transmis entre la cible et le précurseur.

Ces premières analyses suggèrent qu'au sein d'un réservoir hydraté, un gaz de composition solaire peut condenser en une ou plusieurs phases hydratées. La serpentine semble être le minéral le plus propice à être synthétisé par des processus de condensation hydratées. Des analyses complémentaires permettrait de préciser ces premières hypothèses et pourrait fournir une alternative à la présence de serpentine dans les différents objets du système solaire.

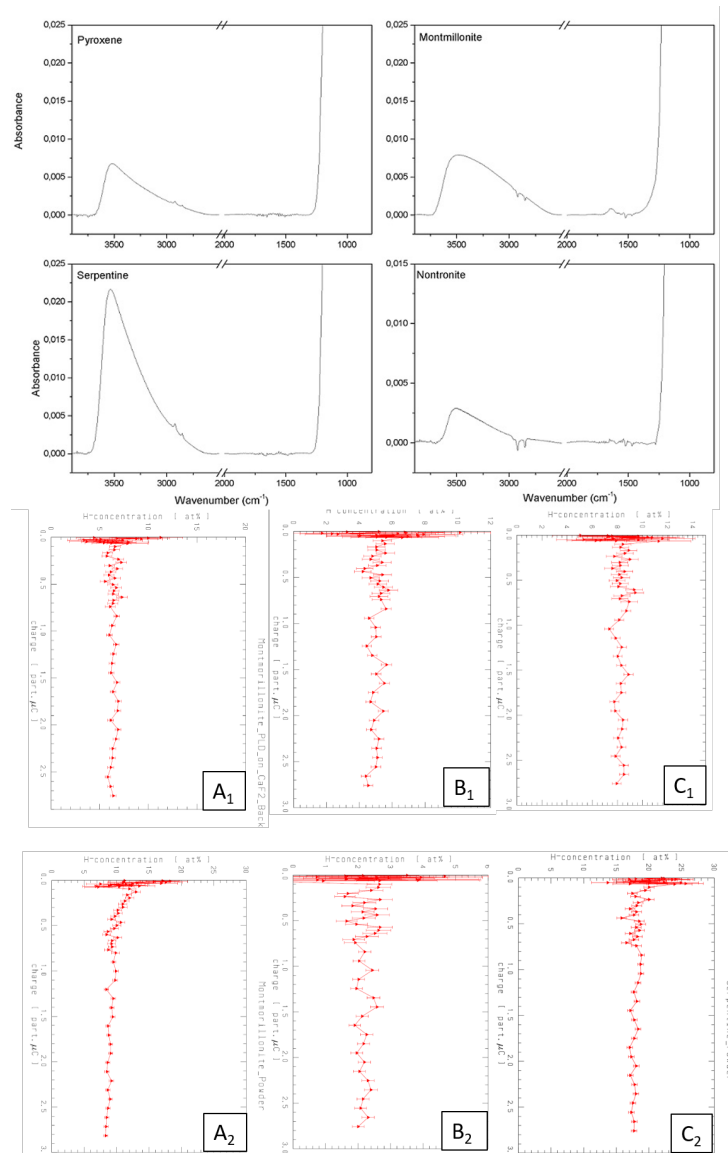


FIGURE 5.2 – Analyse infrarouge et NRA des précurseurs et condensats de matériaux hydratés. Le pyroxène est à chaque fois analysé en tant que référence anhydre.

Bibliographie

Abrajano, T.A., Bates, J.K. and Mazer, J.J. (1989) ‘Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses’, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108(3), pp. 269–288. Available at : [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90297-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90297-4).

Abreu, N.M. (2016) ‘Why is it so difficult to classify Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites? – Implications from TEM observations of matrices for the sequences of aqueous alteration’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194, pp. 91–122. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.031>.

Abreu, N.M. and 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(3), pp. 1146–1171. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.009>.

Akai, J. (1992) ‘T-T-T diagram of serpentine and saponite, and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites’, *Antarctic Meteorite Research*, 5, p. 120.

Alexander, C.M.O. et al. (2012) ‘The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets’, *Science*, 337(6095), pp. 721–723. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1223474>.

Alexander, C.M.O. (2017) ‘The origin of inner Solar System water’, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2094), p. 20150384. Available at : <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0384>.

Alexander, C.M.O., Barber, D.J. and Hutchison, R. (1989) ‘The microstructure of Semarkona and Bishunpur’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11), pp. 3045–3057. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90180-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90180-4).

Alloteau, F. et al. (2017) ‘New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses’, *Corrosion Science*, 122, pp. 12–25. Available at :

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.03.025>.

Alloteau, F. et al. (2019) 'Temperature-dependent mechanisms of the atmospheric alteration of a mixed-alkali lime silicate glass', *Corrosion Science*, 159, p. 108129. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108129>.

Anders, E. and Ebihara, M. (1982) 'Solar-system abundances of the elements', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11), pp. 2363–2380. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90208-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90208-3).

Anders, E. and Owen, T. (1977) 'Mars and Earth : Origin and Abundance of Volatiles', *Science*, 198(4316), pp. 453–465. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.198.4316.453>.

Asay, D.B. and Kim, S.H. (2005) 'Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature', *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(35), pp. 16760–16763. Available at : <https://doi.org/10.1021/jp053042o>.

Ashfold, M.N.R. et al. (2004) 'Pulsed laser ablation and deposition of thin films', *Chemical Society Reviews*, 33(1), p. 23. Available at : <https://doi.org/10.1039/b207644f>.

Asphaug, E., Jutzi, M. and Movshovitz, N. (2011) 'Chondrule formation during planetesimal accretion', *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3–4), pp. 369–379. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.007>.

Augé, B. et al. (2016) 'Irradiation of nitrogen-rich ices by swift heavy ions : Clues for the formation of ultracarbonaceous micrometeorites', *Astronomy Astrophysics*, 592, p. A99. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527650>.

Baillié, K. and Charnoz, S. (2014) 'TIME EVOLUTION OF A VISCOUS PROTOPLANETARY DISK WITH A FREE GEOMETRY : TOWARD A MORE SELF-CONSISTENT PICTURE', *The Astrophysical Journal*, 786(1), p. 35. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/786/1/35>.

Baker, V.R. et al. (1991) 'Ancient oceans, ice sheets and the hydrological cycle on Mars', *Nature*, 352(6336), pp. 589–594. Available at : <https://doi.org/10.1038/352589a0>.

Balsiger, H., Altwegg, K. and Geiss, J. (1995) 'D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in the hydronium ion and in neutral water from in situ ion measurements in comet Halley', *Journal of Geophysical Research*, 100(A4), p. 5827. Available at : <https://doi.org/10.1029/94JA02936>.

Barber, D.J. (1981) 'Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), pp. 945–970. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90120-4).

Barber, D.J. (1985) 'Phyllosilicates and other layer-structured materials in stony meteorites', *Clay Minerals*, 20(4), pp. 415–454. Available at : <https://doi.org/10.1180/claymin.1985.020.4.01>.

Basu, S. (1998) 'Constraints on the Formation and Evolution of Circumstellar Disks in Rotating Magnetized Cloud Cores', *The Astrophysical Journal*, 509(1), pp. 229–237. Available at : <https://doi.org/10.1086/306494>.

Bates, J.K., Seitz, M.G. and Steindler, M.J. (1984) 'The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation', *Nuclear and Chemical Waste Management*, 5(1), pp. 63–73. Available at : [https://doi.org/10.1016/0191-815X\(84\)90008-1](https://doi.org/10.1016/0191-815X(84)90008-1).

Bauer, J.F. (1979) 'Experimental shock metamorphism of mono- and polycrystalline olivine : a comparative study.', *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 3, pp. 2573–2596.

Beck, P. et al. (2010) 'Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16), pp. 4881–4892. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.05.020>.

Beck, P. et al. (2014) 'Transmission infrared spectra (2–25 μ m) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped) : Mineralogy, water, and asteroidal processes', *Icarus*, 229, pp. 263–277. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.10.019>.

Beran, A. and Putnis, A. (1983) 'A model of the OH positions in olivine, derived from infrared-spectroscopic investigations', *Physics and Chemistry of Minerals*, 9(2), pp. 57–60. Available at : <https://doi.org/10.1007/BF00308148>. Bischoff, A. (2001) 'Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts', *Planetary and Space Science*, 49(8), pp. 769–776. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(01\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(01)00026-5).

Bland, P.A. et al. (2009) 'Why aqueous alteration in asteroids was isochemical : High porosity high permeability', *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3–4), pp. 559–568. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.004>. Bockelée-Morvan, D. et al. (1998) 'Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and Its Implications for the Origin of Comets', *Icarus*, 133(1), pp. 147–162. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.1998.5916>.

Boss, A.P. (1996) A concise guide to chondrule formation models. *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, pp. 257–263. Available at :

<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1996cpd..conf..257B> (Accessed : 14 March 2023).

Boss, A.P. (1998) 'TEMPERATURES IN PROTOPLANETARY DISKS', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26(1), pp. 53–80. Available at : <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.26.1.53>.

Boynton, W.V. et al. (2002) 'Distribution of Hydrogen in the Near Surface of Mars : Evidence for Subsurface Ice Deposits', *Science*, 297(5578), pp. 81–85. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1073722>.

Bradley, J.P. (1994) 'Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust from Comets', *Science*, 265(5174), pp. 925–929. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.265.5174.925>.

Bradley, J.P. (1999) 'Interstellar Dust — Evidence from Interplanetary Dust Particles', in J.M. Greenberg and A. Li (eds) *Formation and Evolution of Solids in Space*. Dordrecht : Springer Netherlands, pp. 485–503. Available at : https://doi.org/10.1007/978-94-011-4806-1_28.

Bradley, J.P. et al. (2022) 'On the provenance of GEMS, a quarter century post discovery', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335, pp. 323–338. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.06.036>.

Bratton, R.J. and Brindley, G.W. (1965) 'Kinetics of vapour phase hydration of magnesium oxide. Part 2.—Dependence on temperature and water vapour pressure', *Trans. Faraday Soc.*, 61(0), pp. 1017–1025. Available at : <https://doi.org/10.1039/TF9656101017>.

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(7), pp. 1521–1550. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90011-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90011-K).

Brearley, A.J. (1995) 'Aqueous alteration and brecciation in Bells, an unusual, saponite-bearing, CM chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(11), pp. 2291–2317. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00107-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00107-B).

Brearley, A.J. (2006) 'Action of Water', in *Meteorites and the early solar system*.

Brearley, A.J., Jones, A. and Papike, J.J. (no date) 'Chondritic meteorites', in *Planetary Materials*.

Brearley, A.J. and Llorca, J. (1992) 'Alteration of Chondrules in ALH 84034, an Unusual CM2 Carbonaceous Chondrite', *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, volume 23, page 793, (1992) [Preprint].

Browning, L.B., McSween, H.Y. and Zolensky, M.E. (1996) 'Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14), pp. 2621–2633. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00121-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00121-4).

Bunch, T.E. and Chang, S. (1980) 'Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(10), pp. 1543–1577. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90118-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90118-0).

Burbine, T. et al. (2002) . 'Meteoritic parent bodies : Their number and identification', in *Asteroids III*.

Calvet, N. et al. (2005) 'Disks in Transition in the Taurus Population : Spitzer IRS Spectra of GM Aurigae and DM Tauri', *The Astrophysical Journal*, 630(2), pp. L185–L188. Available at : <https://doi.org/10.1086/491652>.

Carr, M.H. (1996) *Water on Mars*.

Carrez, P. et al. (2002) 'Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine : Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium', *Meteoritics Planetary Science*, 37(11), pp. 1599–1614. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00814.x>.

Chambers, J. and Halliday, A.N. (2007) 'The origin of the solar system', in.

Chaou, A.K., Mekhaldi, A. and Teguvar, M. (2015) 'Recurrence quantification analysis as a novel LC feature extraction technique for the classification of pollution severity on HV insulator model', *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22(6), pp. 3376–3384. Available at : <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.004921>.

Chave, T. et al. (2007) 'Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution', *Journal of Nuclear Materials*, 362(2–3), pp. 466–473. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.095>.

Chern, C.J. and Beutler, E. (1976) 'Biochemical and electrophoretic studies of erythrocyte pyridoxine kinase in white and black Americans', *American Journal of Human Genetics*, 28(1), pp. 9–17.

Chizmadia, L.J. (no date) 'Aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites : Constraints on early solar system processes'.

Chizmadia, L.J. and Brearley, A.J. (2008) 'Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite : TEM observations and comparison to ALHA81002',

Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(2), pp. 602–625. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.019>.

Ciesla, F. and Cuzzi, J. (2006) ‘The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk’, *Icarus*, 181(1), pp. 178–204. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.11.009>.

Ciesla, F. and Hood, L.L. (2002) ‘The Nebular Shock Wave Model for Chondrule Formation : Shock Processing in a Particle–Gas Suspension’, *Icarus*, 158(2), pp. 281–293. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6895>.

Ciesla, F.J. et al. (2002) ‘ADIABATIC SHOCK WAVES IN ICY REGIONS OF THE SOLAR NEBULA : IMPLICATIONS FOR ORIGINS OF PHYLLOSILICATE MINERALS IN PRIMITIVE METEORITES’, 33rd Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 11-15, 2002, Houston, Texas, abstract no.1243 [Preprint].

Ciesla, F.J. (2003) ‘A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates’, *Science*, 299(5606), pp. 549–552. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1079427>.

Clayton, R.N. et al. (1991) ‘Oxygen isotope studies of ordinary chondrites’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8), pp. 2317–2337. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90107-G](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90107-G).

Clayton, R.N. (2002) ‘Self-shielding in the solar nebula’, *Nature*, 415(6874), pp. 860–861. Available at : <https://doi.org/10.1038/415860b>.

Clayton, R.N., Grossman, L. and Mayeda, T.K. (1973) ‘A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites’, *Science*, 182(4111), pp. 485–488. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.182.4111.485>.

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1984) ‘The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites’, *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2), pp. 151–161. Available at : [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90110-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90110-9).

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1988a) ‘Formation of ureilites by nebular processes’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), pp. 1313–1318. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90286-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90286-4).

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1988b) ‘Formation of ureilites by nebular processes’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), pp. 1313–1318. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90286-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90286-4).

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1996) ‘Oxygen isotope studies of achondrites’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11), pp. 1999–2017. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00074-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00074-9).

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1999) ‘Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13–14), pp. 2089–2104. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00090-3).

Connolly, H.C. and Jones, R.H. (2016) ‘Chondrules : The canonical and noncanonical views : A Review of Chondrule Formation’, *Journal of Geophysical Research : Planets*, 121(10), pp. 1885–1899. Available at : <https://doi.org/10.1002/2016JE005113>.

Connolly, H.C. and Love, S.G. (1998) ‘The Formation of Chondrules : Petrologic Tests of the Shock Wave Model’, *Science*, 280(5360), pp. 62–67. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.280.5360.62>.

Cottini, V., C.A. Nixon, D.E. Jennings, C.M. Anderson, N. Gorius, G.L. Bjoraker, A. Coustenis, et al. 2012. « Water Vapor in Titan’s Stratosphere from Cassini CIRS Far-Infrared Spectra ». *Icarus* 220 (2) : 855-62. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.06.014>.

Crovisier, J.-L., Advocat, T. and Dussossoy, J.-L. (2003) ‘Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses)’, *Journal of Nuclear Materials*, 321(1), pp. 91–109. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00206-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00206-X).

Cummings, K., Lanford, W.A. and Feldmann, M. (1998) ‘Weathering of glass in moist and polluted air’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136–138, pp. 858–862. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00758-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00758-1).

Cuzzi, J.N., Davis, S.S. and Dobrovolskis, A.R. (2003) ‘Blowing in the wind. II. Creation and redistribution of refractory inclusions in a turbulent protoplanetary nebula’, *Icarus*, 166(2), pp. 385–402. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2003.08.016>.

Cuzzi, J.N. and Zahnle, K.J. (2004) ‘Material Enhancement in Protoplanetary Nebulae by Particle Drift through Evaporation Fronts’, *The Astrophysical Journal*, 614(1), pp. 490–496. Available at : <https://doi.org/10.1086/423611>. Cyr, K.E., Sharp, C.M. and Lunine, J.I. (1999) ‘Effects of the redistribution of water in the solar nebula on nebular chemistry’, *Journal of Geophysical Research : Planets*, 104(E8), pp. 19003–19014. Available at : <https://doi.org/10.1029/1998JE000617>. D’Angelo, G. et al. (2021) ‘Growth of Jupiter : Formation in disks of gas and solids and evolution to the present epoch’, *Icarus*, 355, p. 114087. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.114087>.

Dartois, E. et al. (2013) ‘UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line’, *Icarus*, 224(1), pp. 243–252. Available at :

<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.03.002>.

Dartois, E. et al. (2018) 'Dome C ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites : Infrared and Raman fingerprints', *Astronomy Astrophysics*, 609, p. A65. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731322>.

Dauphas, N. (2000) 'The Late Asteroidal and Cometary Bombardment of Earth as Recorded in Water Deuterium to Protium Ratio', *Icarus*, 148(2), pp. 508–512. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.2000.6489>.

Daval, D. et al. (2011) 'Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂', *Chemical Geology*, 284(1–2), pp. 193–209. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.021>.

Davis, A.M. and Richter, F.M. (2007) 'Condensation and Evaporation of Solar System Materials', in *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 1–31. Available at : <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/01067-7>.

Davison, T.M., Ciesla, F.J. and Collins, G.S. (2012) 'Post-impact thermal evolution of porous planetesimals', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95, pp. 252–269. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.001>.

Davison, T.M., Collins, G.S. and Ciesla, F.J. (2010) 'Numerical modelling of heating in porous planetesimal collisions', *Icarus*, 208(1), pp. 468–481. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.01.034>.

Davoisne, C. et al. (2006) 'The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing', *Astronomy Astrophysics*, 448(1), pp. L1–L4. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361:200600002>.

Delsemme, A.H. (1992) 'Cometary origin of carbon and water on the terrestrial planets', *Advances in Space Research*, 12(4), pp. 5–12. Available at : [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(92\)90147-P](https://doi.org/10.1016/0273-1177(92)90147-P).

Demyk, K. et al. (2001) 'Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He + irradiation', *Astronomy Astrophysics*, 368(3), pp. L38–L41. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20010208>.

Desch, S.J. et al. (2010) 'A Critical Examination of the X-Wind Model for Chondrule and Calcium-rich, Aluminum-rich Inclusion Formation and Radionuclide Production'. Available at : <https://doi.org/10.48550/ARXIV.1011.3483>.

Desch, S.J. et al. (2012) ‘The importance of experiments : Constraints on chondrule formation models : Constraints on chondrule formation models’, *Meteoritics Planetary Science*, 47(7), pp. 1139–1156. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2012.01357.x>.

Desch, S.J. and Connolly, H.C. (2002) ‘A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks : Application to the cooling rates of chondrules’, *Meteoritics Planetary Science*, 37(2), pp. 183–207. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb01104.x>.

Dobrică, E. et al. (2012) ‘Transmission Electron Microscopy of CONCORDIA UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites (UCAMMs) : Mineralogical properties’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, pp. 68–82. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.025>.

Dobrică, E. and Brearley, A.J. (2020) ‘Amorphous silicates in the matrix of Semarkona : The first evidence for the localized preservation of pristine matrix materials in the most unequilibrated ordinary chondrites’, *Meteoritics Planetary Science*, 55(3), pp. 649–668. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.13458>.

Dobrică, E., Nuth, J.A. and Brearley, A.J. (2022) ‘Fayalite formation through hydrothermal experiments : Insights into early fluid-assisted aqueous alteration processes on asteroids’, *Meteoritics Planetary Science*, 57(2), pp. 381–391. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.13765>.

Dohmen, R. et al. (2002) ‘Production of silicate thin films using pulsed laser deposition (PLD) and applications to studies in mineral kinetics’, *European Journal of Mineralogy*, 14(6), pp. 1155–1168. Available at : <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-1155>.

Dohmen, R., Becker, H.-W. and Chakraborty, S. (2007) ‘Fe–Mg diffusion in olivine I : experimental determination between 700 and 1,200°C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity’, *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(6), pp. 389–407. Available at : <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0157-7>.

Donahue, T.M. et al. (1982) ‘Venus Was Wet : A Measurement of the Ratio of Deuterium to Hydrogen’, *Science*, 216(4546), pp. 630–633. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.216.4546.630>.

Doyle, P.M. et al. (2015) ‘Early aqueous activity on the ordinary and carbonaceous chondrite parent bodies recorded by fayalite’, *Nature Communications*, 6(1), p. 7444. Available at : <https://doi.org/10.1038/ncomms8444>.

Drake, J.J. et al. (2009) 'X-RAY PHOTOEVAPORATION-STARVED T TAURI ACCRETION', *The Astrophysical Journal*, 699(1), pp. L35–L38. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/699/1/L35>.

Drake, M.J. and Righter, K. (2002) 'Determining the composition of the Earth', *Nature*, 416(6876), pp. 39–44. Available at : <https://doi.org/10.1038/416039a>.

Dullemond, C.P. and Dominik, C. (2005) 'Dust coagulation in protoplanetary disks : A rapid depletion of small grains', *Astronomy Astrophysics*, 434(3), pp. 971–986. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20042080>.

Duprat, J. et al. (2003) 'The CONCORDIA-Collection : Pristine Contemporary Micrometeorites from Central Antarctica Surface Snow', p. 1727.

Duprat, J. et al. (2005) 'Friable Micrometeorites from Central Antarctica Snow', 36, p. 1678.

Duprat, J. et al. (2010) 'Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow', *Science*, 328(5979), pp. 742–745. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1184832>.

Ebel, D.. (no date) 'Condensation of Rocky Material in Astrophysical Environments. Meteorites and the Early Solar System II. 943.', in *Meteorites and the Early Solar System II*, p. 943.

Eberhardt, P. et al. (1995) 'The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley.', *Astronomy and Astrophysics*, 302, p. 301.

Ebert, S. et al. (2018) 'Ti isotopic evidence for a non-CAI refractory component in the inner Solar System', *Earth and Planetary Science Letters*, 498, pp. 257–265. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.06.040>.

Engrand, C. et al. (2005) 'Isotopic compositions of oxygen, iron, chromium, and nickel in cosmic spherules : Toward a better comprehension of atmospheric entry heating effects', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), pp. 5365–5385. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.002>.

Engrand, C. and Maurette, M. (1998) 'Carbonaceous micrometeorites from Antarctica', *Meteoritics Planetary Science*, 33(4), pp. 565–580. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1998.tb01665.x>.

Enju, S. et al. (2022) 'Condensation of cometary silicate dust using an induction thermal plasma system : II. Mg–Fe–Si–O–S system and the effects of sulfur and redox conditions', *Astronomy Astrophysics*, 661, p. A121. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202142620>.

Fegley, B.Jr. (1988) 'Cosmochemical trends of volatiles elements in the solar system'.

Fegley, B.Jr. and Prinn, R.G. (no date) 'Solar Nebula Chemistry : Implications for volatiles in the solar system'.

Fegley, Jr., B. (2000) 'Kinetics of Gas-Grain reactions in the Solar Nebula', *Space Science Reviews*, 92(1/2), pp. 177–200. Available at : <https://doi.org/10.1023/A:1005286910756>.

Fischer-Gödde, M., Schwander, D. and Ott, U. (2018) 'Ruthenium Isotope Composition of Allende Refractory Metal Nuggets', *The Astronomical Journal*, 156(4), p. 176. Available at : <https://doi.org/10.3847/1538-3881/aadf33>.

Flock, M. et al. (2011) 'TURBULENCE AND STEADY FLOWS IN THREE-DIMENSIONAL GLOBAL STRATIFIED MAGNETOHYDRODYNAMIC SIMULATIONS OF ACCRETION DISKS', *The Astrophysical Journal*, 735(2), p. 122. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/735/2/122>.

Flynn, G.J. (1991a) 'Large Micrometeorites : Atmospheric Entry Survival, Relation to Main-Belt Asteroids, and Implications for the Cometary Dust Flux', 765, p. 68.

Flynn, G.J. (1991b) 'Survival of Large Micrometeorites on Atmospheric Entry : Implications for Their Sources and the Flux of Cometary Dust', 22, p. 393.

Flynn, G.J. et al. (2018) 'Physical properties of the stone meteorites : Implications for the properties of their parent bodies', *Geochemistry*, 78(3), pp. 269–298. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.002>.

Fournier, M., Frugier, P. and Gin, S. (2014) 'Resumption of Alteration at High Temperature and pH : Rates Measurements and Comparison with Initial Rates', *Procedia Materials Science*, 7, pp. 202–208. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.026>.

Friedrich, J.M. et al. (2008) 'Pore size distribution in an uncompacted equilibrated ordinary chondrite', *Planetary and Space Science*, 56(7), pp. 895–900. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.02.002>.

Fromang, S. and Nelson, R.P. (2006) 'Global MHD simulations of stratified and turbulent protoplanetary discs : I. Model properties', *Astronomy Astrophysics*, 457(1), pp. 343–358. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20065643>.

Frugier, P. et al. (2008) 'SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model', *Journal of Nuclear Materials*, 380(1–3), pp. 8–21. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044>.

Fujiya, W. et al. (2012) 'Evidence for the late formation of hydrous asteroids from young meteoritic carbonates', *Nature Communications*, 3(1), p. 627. Available at : <https://doi.org/10.1038/ncomms1635>.

Fujiya, W. et al. (2013) 'Mn–Cr ages of dolomites in CI chondrites and the Tagish Lake ungrouped carbonaceous chondrite', *Earth and Planetary Science Letters*, 362, pp. 130–142. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.057>.

Ganguly, J. and Bose, K. (no date) 'Kinetics of formation of hydrous phyllosilicates in the solar nebula'.

Garaud, P. and Lin, D.N.C. (2007) 'The Effect of Internal Dissipation and Surface Irradiation on the Structure of Disks and the Location of the Snow Line around Sun-like Stars', *The Astrophysical Journal*, 654(1), pp. 606–624. Available at : <https://doi.org/10.1086/509041>.

Gazol, A. et al. (1998) 'Heating by Alfvén Wave Filamentation in the Solar Corona and the Interstellar Medium', 7, p. 129.

Genda, H. and Ikoma, M. (2008) 'Origin of the ocean on the Earth : Early evolution of water D/H in a hydrogen-rich atmosphere', *Icarus*, 194(1), pp. 42–52. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.09.007>.

Genge, M.J. (2003) PRIMARY VARIATIONS IN MICROMETEORITES WITH ENTRY VELOCITY. (*Lunard and Planetary Science XXXIV (2003)*).

Genge, M.J. (2006) 'Igneous rims on micrometeorites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10), pp. 2603–2621. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.005>.

Genge, M.J. (2008) 'Micrometeorites and Their Implications for Meteors', *Earth, Moon, and Planets*, 102(1–4), pp. 525–535. Available at : <https://doi.org/10.1007/s11038-007-9185-z>.

Ghosh, A. and McSween, H.Y. (1998) 'A Thermal Model for the Differentiation of Asteroid 4 Vesta, Based on Radiogenic Heating', *Icarus*, 134(2), pp. 187–206. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.1998.5956>.

Gin, S. et al. (2015) 'Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers', *Nature Communications*, 6(1), p. 6360. Available at : <https://doi.org/10.1038/ncomms7360>.

Goldreich, P. and Ward, W.R. (1973) 'The Formation of Planetesimals', *The Astrophysical Journal*, 183, p. 1051. Available at : <https://doi.org/10.1086/152291>.

Gomes, R. et al. (2005) ‘Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets’, *Nature*, 435(7041), pp. 466–469. Available at : <https://doi.org/10.1038/nature03676>.

Goodman, A.A. et al. (1993) ‘Dense cores in dark clouds. VIII - Velocity gradients’, *The Astrophysical Journal*, 406, p. 528. Available at : <https://doi.org/10.1086/172465>.

Gorti, U., Dullemond, C.P. and Hollenbach, D. (2009) ‘TIME EVOLUTION OF VISCOUS CIRCUMSTELLAR DISKS DUE TO PHOTOEVAPORATION BY FAR-ULTRAVIOLET, EXTREME-ULTRAVIOLET, AND X-RAY RADIATION FROM THE CENTRAL STAR’, *The Astrophysical Journal*, 705(2), pp. 1237–1251. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/705/2/1237>.

Gounelle, M. et al. (2008) ‘The discovery of an in situ presolar silicon carbide in an Antarctic micrometeorite’.

Gounelle, M., Spurný, P. and Bland, P.A. (2006) ‘The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records’, *Meteoritics and Planetary Science*, 41, pp. 135–150. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00198.x>.

Grady, M.M. and Wright, I. (no date) ‘Types of extraterrestrial material available for study.’, in *Meteorites and the Early Solar System II*.

Greenwood, R.C. et al. (2018) ‘Oxygen isotopic evidence for accretion of Earth’s water before a high-energy Moon-forming giant impact’, *Science Advances*, 4(3), p. eaao5928. Available at : <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5928>.

Greshake, A. (1997) ‘The primitive matrix components of the unique carbonaceous chondrite Acfer 094 : A TEM study’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), pp. 437–452. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00332-8).

Grimm, R.E. and Mccween, H.Y. (1989) ‘Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies’, *Icarus*, 82(2), pp. 244–280. Available at : [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(89\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0019-1035(89)90038-9).

Grossman, L. (1972) ‘Condensation in the primitive solar nebula’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(5), pp. 597–619. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90078-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90078-6).

Grossman, L. (1973) ‘Refractory trace elements in Ca-Al-rich inclusions in the Allende meteorite’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5), pp. 1119–1140. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90051-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90051-3).

Grossman, L., Ganapathy, R. and Davis, A.M. (1977) 'Trace elements in the Allende meteorite—III. Coarse-grained inclusions revisited', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(11), pp. 1647–1664. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90175-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90175-2).

Grossman, L. and Larimer, J.W. (1974) 'Early chemical history of the solar system', *Reviews of Geophysics*, 12(1), p. 71. Available at : <https://doi.org/10.1029/RG012i001p00071>.

Hanowski, N.P. and Brearley, A.J. (2001) 'Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002 : implications for parent body alteration', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3), pp. 495–518. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00552-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00552-4).

Harries, D. (2019) 'Interface Processes and Anomalous Oxygen Transport in Rapid Metal Oxidation and Magnetite Formation at Protoplanetary Conditions', *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(10), pp. 2207–2224. Available at : <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00081>.

Harries, D., Hoppe, P. and Langenhorst, F. (2015) 'Reactive ammonia in the solar protoplanetary disk and the origin of Earth's nitrogen', *Nature Geoscience*, 8(2), pp. 97–101. Available at : <https://doi.org/10.1038/ngeo2339>.

Hawley, J.F., Gammie, C.F. and Balbus, S.A. (1995) 'Local Three-dimensional Magnetohydrodynamic Simulations of Accretion Disks', *The Astrophysical Journal*, 440, p. 742. Available at : <https://doi.org/10.1086/175311>.

He, J. and Vidali, G. (2014) 'Application of a diffusion–desorption rate equation model in astrochemistry', *Faraday Discuss.*, 168, pp. 517–532. Available at : <https://doi.org/10.1039/C3FD00113J>.

Hellmann, R. et al. (2003) 'An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH : evidence for interfacial dissolution–reprecipitation', *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4), pp. 192–197. Available at : <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0308-4>.

Hellmann, R. et al. (2015) 'Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion', *Nature Materials*, 14(3), pp. 307–311. Available at : <https://doi.org/10.1038/nmat4172>.

Herr, W. and Skerra, B. (1969) 'Mössbauer Spectroscopy Applied to the Classification of Stone Meteorites', in P.M. Millman (ed.) *Meteorite Research*. Dordrecht : Springer Netherlands, pp. 106–122. Available at : https://doi.org/10.1007/978-94-010-3411-1_1.

Herzog, G.F. et al. (1999) 'Isotopic and elemental composition of iron, nickel, and chromium in type I deep-sea spherules : implications for origin and composition of the parent micrometeoroids', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9), pp. 1443–1457. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00011-3).

Hevey, P.J. and Sanders, I.S. (2006) 'A model for planetesimal meltdown by ^{26}Al and its implications for meteorite parent bodies', *Meteoritics Planetary Science*, 41(1), pp. 95–106. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00195.x>.

Hewins, R.H. (1997) 'CHONDRULES', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 25(1), pp. 61–83. Available at : <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.25.1.61>.

Hewins, R.H. and Radomsky, P.M. (1990a) 'Temperature conditions for chondrule formation', *Meteoritics*, 25(4), pp. 309–318. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1990.tb00715.x>.

Hewins, R.H. and Radomsky, P.M. (1990b) 'Temperature conditions for chondrule formation', *Meteoritics*, 25(4), pp. 309–318. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1990.tb00715.x>.

Hewins, R.H. and Zanda, B. (2012) 'Chondrules : Precursors and interactions with the nebular gas : Chondrule interactions with nebular gas', *Meteoritics Planetary Science*, 47(7), pp. 1120–1138. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2012.01376.x>.

Hezel, D.C. et al. (2003) 'Evidence for fractional condensation and reprocessing at high temperatures in CH chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 38(8), pp. 1199–1215. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00308.x>.

Hopp, T. and Vollmer, C. (2018) 'Chemical composition and iron oxidation state of amorphous matrix silicates in the carbonaceous chondrite Acfer 094', *Meteoritics Planetary Science*, 53(2), pp. 153–166. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.12991>.

Hoppe, P. and Ott, U. (1997) 'Mainstream silicon carbide grains from meteorites', in *Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials. ASTROPHYSICAL IMPLICATIONS OF THE LABORATORY STUDY OF PRESOLAR MATERIALS*, St. Louis, Missouri (USA) : ASCE, pp. 27–58. Available at : <https://doi.org/10.1063/1.53314>.

Horan, M.F., Alexander, C.M.O. and Walker, R.J. (2009) 'Highly siderophile element evidence for early solar system processes in components from ordinary chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22), pp. 6984–6997. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.022>.

Horan, M.F., Smoliar, M.I. and Walker, R.J. (1998) '182W and 187Re-187Os Systematics of Iron Meteorites : Chronology for Melting, Differentiation, and Crystallization in Asteroids', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), pp. 545–554. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00368-2).

Hörz, F. and Schaal, R.B. (1981) 'Asteroidal agglutinate formation and implications for asteroidal surfaces', *Icarus*, 46(3), pp. 337–353. Available at : [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(81\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(81)90137-8).

Howard, K.T. et al. (2010) 'Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD)', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17), pp. 5084–5097. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.014>.

Howard, K.T. et al. (2011) 'Modal mineralogy of CM chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD) : Part 2. Degree, nature and settings of aqueous alteration', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), pp. 2735–2751. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.021>.

Howard, K.T. et al. (2015) 'Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction : PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149, pp. 206–222. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.025>.

Huss, G.R., Rubin, A.E. and Grossman, J.N. (2006) 'Thermal Metamorphism in Chondrites', in *Meteorites and the Early Solar System II*.

Hutson, M. and Ruzicka, A. (2000) 'A multi-step model for the origin of E3 (enstatite) chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 35(3), pp. 601–608. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01440.x>.

Ida, S. (2010) 'Planet formation from planetesimals and diversity of planetary systems', *EAS Publications Series*, 41, pp. 339–354. Available at : <https://doi.org/10.1051/eas/1041024>.

Ikoma, M. and Genda, H. (2006) 'Constraints on the Mass of a Habitable Planet with Water of Nebular Origin', *The Astrophysical Journal*, 648(1), pp. 696–706. Available at : <https://doi.org/10.1086/505780>.

Ishii, H.A. et al. (2018) 'Multiple generations of grain aggregation in different environments preceded solar system body formation', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(26), pp. 6608–6613. Available at : <https://doi.org/10.1073/pnas.1720167115>.

Ivanova, M.A. et al. (2008) 'The Isheyev meteorite : Mineralogy, petrology, bulk chemistry, oxygen, nitrogen, carbon isotopic compositions, and ^{40}Ar - ^{39}Ar ages', *Meteoritics Planetary Science*, 43(5), pp. 915–940. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb01090.x>.

Jacquet, E. and Robert, F. (2013) 'Water transport in protoplanetary disks and the hydrogen isotopic composition of chondrites', *Icarus*, 223(2), pp. 722–732. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.01.022>.

Jäger, C. et al. (2016) 'ION-INDUCED PROCESSING OF COSMIC SILICATES : A POSSIBLE FORMATION PATHWAY TO GEMS', *The Astrophysical Journal*, 831(1), p. 66. Available at : <https://doi.org/10.3847/0004-637X/831/1/66>.

Jarosewich, E. (2006) 'Chemical analyses of meteorites at the Smithsonian Institution : An update', *Meteoritics Planetary Science*, 41(9), pp. 1381–1382. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00528.x>.

Javoy, M., E. Kaminski, F. Guyot, D. Andrault, C. Sanloup, M. Moreira, S. Labrosse, et al. « The Chemical Composition of the Earth : Enstatite Chondrite Models ». *Earth and Planetary Science Letters* 293, n 3-4 (mai 2010) : 259-68. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.033>.

Johansen, A. et al. (2015) 'Growth of asteroids, planetary embryos, and Kuiper belt objects by chondrule accretion', *Science Advances*, 1(3), p. e1500109. Available at : <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500109>.

Kallemeyn, G.W. and Wasson, J.T. (1981) 'The compositional classification of chondrites—I. The carbonaceous chondrite groups', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7), pp. 1217–1230. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90145-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90145-9). Keller, L.P. and Messenger, S. (2011) 'On the origins of GEMS grains', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(18), pp. 5336–5365. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.040>.

Keller, L.P. and Messenger, S. (2012) 'Formation and Processing of Amorphous Silicates in Primitive Carbonaceous Chondrites and Cometary Dust', 1 January.

Kelley, M.S. et al. (2003) 'Quantified mineralogical evidence for a common origin of 1929 Kollaa with 4 Vesta and the HED meteorites', *Icarus*, 165(1), pp. 215–218. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0019-1035\(03\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00149-0).

Kemper, F., Vriend, W.J. and Tielens, A.G.G.M. (2004) 'The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium', *The Astrophysical Journal*, 609(2), pp. 826–837. Available at : <https://doi.org/10.1086/421339>.

Kerr, R.A. (2004) 'Did Jupiter and Saturn Team Up to Pummel the Inner Solar System?', *Science*, 306(5702), pp. 1676–1676. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.306.5702.1676a>.

Kerridge, J.F., Mackay, A.L. and Boynton, W.V. (1979) 'Magnetite in CI Carbonaceous Meteorites : Origin by Aqueous Activity on a Planetesimal Surface', *Science*, 205(4404), pp. 395–397. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.205.4404.395>.

Kim, T.H. et al. (2021) 'Condensation of cometary silicate dust using an induction thermal plasma system : I. Enstatite and CI chondritic composition', *Astronomy Astrophysics*, 656, p. A42. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141216>.

Kleine, T. et al. (2018) 'Tungsten Isotopes and the Origin of Chondrules and Chondrites', in S.S. Russell, H.C. Connolly Jr., and A.N. Krot (eds) *Chondrules*. 1st edn. Cambridge University Press, pp. 276–299. Available at : <https://doi.org/10.1017/9781108284073.010>.

Krot, A.N. et al. (2001) 'A New Astrophysical Setting for Chondrule Formation', *Science*, 291(5509), pp. 1776–1779. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.291.5509.1776>.

Kunihiro, T. et al. (2004) 'Initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ in carbonaceous-chondrite chondrules : too little ^{26}Al to melt asteroids', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(13), pp. 2947–2957. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.02.006>.

Larson, R.B. (2003) 'The physics of star formation', *Reports on Progress in Physics*, 66(10), pp. 1651–1697. Available at : <https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/10/R03>.

Lauretta, D.S., Hua, X. and Buseck, P.R. (2000) 'Mineralogy of fine-grained rims in the alh 81002 cm chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), pp. 3263–3273. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00425-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00425-7).

Layden, G.K. and Brindley, G.W. (1963) 'Kinetics of Vapor-Phase Hydration of Magnesium Oxide', *Journal of the American Ceramic Society*, 46(11), pp. 518–522. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb14602.x>.

Le Guillou, C. et al. (2014) 'Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration : In situ investigations', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, pp. 368–392. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>.

Le Guillou, C. and Brearley, A. (2014) 'Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, pp. 344–367. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.024>.

Le Guillou, C., Changela, H.G. and Brearley, A.J. (2015) 'Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices : Implications for alteration conditions and H₂ degassing of asteroids', *Earth and Planetary Science Letters*, 420, pp. 162–173. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>.

Lécuyer, C., Gillet, P. and Robert, F. (1998) 'The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle', *Chemical Geology*, 145(3–4), pp. 249–261. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00146-0).

Lee, M.R., Lindgren, P. and Sofo, M.R. (2014) 'Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites : High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144, pp. 126–156. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.08.019>.

Leroux, H. et al. (2015) 'GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170, pp. 247–265. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.019>.

Libourel, G., Krot, A. and Tissandier, L. (2006) 'Role of gas-melt interaction during chondrule formation', *Earth and Planetary Science Letters*, 251(3–4), pp. 232–240. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.09.011>.

Lichtenberg, T. et al. (2019) 'A water budget dichotomy of rocky protoplanets from ²⁶Al-heating', *Nature Astronomy*, 3(4), pp. 307–313. Available at : <https://doi.org/10.1038/s41550-018-0688-5>.

Liou, J.-C. and Zook, H.A. (1996) 'Comets as a Source of Low Eccentricity and Low Inclination Interplanetary Dust Particles', *Icarus*, 123(2), pp. 491–502. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.1996.0174>.

Liou, J.-C., Zook, H.A. and Dermott, S.F. (1996) 'Kuiper Belt Dust Grains as a Source of Interplanetary Dust Particles', *Icarus*, 124(2), pp. 429–440. Available at : <https://doi.org/10.1006/icar.1996.0220>.

Lodders, K. (2020) 'Solar Elemental Abundances', in Lodders, K., *Oxford Research Encyclopedia of Planetary Science*. Oxford University Press. Available at : <https://doi.org/10.1093/acrefore/9780190647926.013.145>.

Lodders, K. and Osborne, R. (1999) 'Perspectives on the Comet-Asteroid-Meteorite Link', *Space Science Reviews*, 90(1/2), pp. 289–297. Available at : <https://doi.org/10.1023/A:1005226921031>.

Love, S. (1991) 'Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere', *Icarus*, 89(1), pp. 26–43. Available at : [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(91\)90085-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(91)90085-8).

Luckham, P.F. and Rossi, S. (1999) 'The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions', *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1–3), pp. 43–92. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6).

Lunine, J. I. Prospects for the characterization of exoplanet atmospheres, 2007. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2007epsc.conf..799L>.

Majérus, O. et al. (2020) 'Glass alteration in atmospheric conditions : crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management', *npj Materials Degradation*, 4(1), p. 27. Available at : <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00130-9>.

Marrocchi, Y. et al. (2018) 'Oxygen isotopic diversity of chondrule precursors and the nebular origin of chondrules', *Earth and Planetary Science Letters*, 496, pp. 132–141. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.042>.

Marty, B. (2012) 'The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth', *Earth and Planetary Science Letters*, 313–314, pp. 56–66. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040>.

Matsubara, Y. et al. (2015) 'River meandering on Earth and Mars : A comparative study of Aeolis Dorsa meanders, Mars and possible terrestrial analogs of the Usuktuk River, AK, and the Quinn River, NV', *Geomorphology*, 240, pp. 102–120. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.08.031>.

McAdam, M.M. et al. (2018) 'Spectral evidence for amorphous silicates in least-processed CO meteorites and their parent bodies', *Icarus*, 306, pp. 32–49. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.01.024>.

McCoy, T., Mittlefehldt, D. and Wilson, L. (no date) 'Asteroid Differentiation', in *Meteorites and Early Solar System II*. McCoy, T.J. et al. (2015) 'Asteroid (4) Vesta II : Exploring a geologically and geochemically complex world with the Dawn Mission', *Geochemistry*, 75(3), pp. 273–285. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2014.12.001>.

McKee, C.F. and Ostriker, E.C. (2007) 'Theory of Star Formation', *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 45(1), pp. 565–687. Available at : <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.45.051806.110602>.

McSween, H.Y. (1979) 'Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review', *Reviews of Geophysics*, 17(5), p. 1059. Available at : <https://doi.org/10.1029/RG017i005p01059>.

McSween, H.Y. (1987) 'Aqueous alteration in carbonaceous chondrites : Mass balance constraints on matrix mineralogy', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), pp. 2469–2477. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90298-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90298-5).

McSween, Harry Y. *Meteorites and their parent planets*. 2nd ed. Cambridge; New York : Cambridge University Press, 1999.

McSween, H.Y. et al. (2013) 'Dawn ; the Vesta-HED connection ; and the geologic context for eucrites, diogenites, and howardites', *Meteoritics Planetary Science*, 48(11), pp. 2090–2104. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.12108>. McSween, H.Y. et al. (no date) 'Thermal evolution model of asteroids', in *Asteroids II*.

McSween, H.Y. and Weissman, P.R. (1989) 'Cosmochemical implications of the physical processing of cometary nuclei', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(12), pp. 3263–3271. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90106-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90106-3).

Meier, R. et al. (1998) 'A Determination of the HDO/H₂O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)', *Science*, 279(5352), pp. 842–844. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.279.5352.842>.

Merouane, S., Z. Djouadi, L. Le Sergeant d'Hendecourt, B. Zanda, et J. Borg. 2012. « HYDROCARBON MATERIALS OF LIKELY INTERSTELLAR ORIGIN FROM THE PARIS METEORITE ». *The Astrophysical Journal* 756 (2) : 154. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/756/2/154>.

Milke, R. et al. (2007) 'Growth kinetics of enstatite reaction rims studied on nano-scale, Part I : Methodology, microscopic observations and the role of water', *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(5), pp. 519–533. Available at : <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0207-7>.

Mittlefehldt, D.W. (2015) 'Asteroid (4) Vesta : I. The howardite-eucrite-diogenite (HED) clan of meteorites', *Geochemistry*, 75(2), pp. 155–183. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2014.08.002>.

Morbidelli, A., J. Chambers, J. I. Lunine, J. M. Petit, F. Robert, G. B. Valsecchi, et K. E. Cyr. « Source Regions and Timescales for the Delivery of Water to the Earth ». *Meteoritics Planetary Science* 35, n 6 (novembre 2000) : 1309-20. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01518.x>.

Morbidelli, A. et al. (2009) 'Asteroids were born big', *Icarus*, 204(2), pp. 558–573. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.07.011>.

Morbidelli, A. et al. (2012) 'Building Terrestrial Planets', *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), pp. 251–275. Available at : <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105319>.

Morbidelli, A. et al. (2016) 'Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk', *Icarus*, 267, pp. 368–376. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.11.027>.

Morlok, A. and Libourel, G. (2013) 'Aqueous alteration in CR chondrites : Meteorite parent body processes as analogue for long-term corrosion processes relevant for nuclear waste disposal', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, pp. 76–103. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.030>.

Mutschke, H. et al. (1998) 'Steps toward interstellar silicate mineralogy. III. The role of aluminium in circumstellar amorphous silicates', *Astronomy and Astrophysics*, v.333, p.188-198 (1998), v.333, p. p.188-198.

Nakamura, T. (2005) 'Post-hydration thermal metamorphism of carbonaceous chondrites', *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 100(6), pp. 260–272. Available at : <https://doi.org/10.2465/jmps.100.260>.

Nakamura-Messenger, K. et al. (2011) 'Experimental aqueous alteration of cometary dust : Experimental aqueous alteration in cometary dust', *Meteoritics Planetary Science*, 46(6), pp. 843–856. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01197.x>.

Narayanasamy, S. et al. (2019) 'Influence of composition of nuclear waste glasses on vapor phase hydration', *Journal of Nuclear Materials*, 525, pp. 53–71. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.015>.

Nittler, L.R. et al. (2019) 'A cometary building block in a primitive asteroidal meteorite', *Nature Astronomy*, 3(7), pp. 659–666. Available at : <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0737-8>.

Nittler, L.R. and Alexander, C.M.O. (1999) 'Can Stellar Dynamics Explain the Metallicity Distributions of Presolar Grains?', *The Astrophysical Journal*, 526(1), pp. 249–256. Available at : <https://doi.org/10.1086/307968>.

Noguchi, T. et al. (2015) ‘Cometary dust in Antarctic ice and snow : Past and present chondritic porous micrometeorites preserved on the Earth’s surface’, *Earth and Planetary Science Letters*, 410, pp. 1–11. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.012>.

Norris, T. L., A. J. Gancarz, D. J. Rokop, et K. W. Thomas. « Half-Life of ^{26}Al ». *Journal of Geophysical Research* 88, n S01 (1983) : B331. <https://doi.org/10.1029/JB088iS01p0B331>.

Nuth, J.A. et al. (2010) ‘THE FORMATION OF GRAPHITE WHISKERS IN THE PRIMITIVE SOLAR NEBULA’, *The Astrophysical Journal*, 710(1), pp. L98–L101. Available at : <https://doi.org/10.1088/2041-8205/710/1/L98>.

Nuth, J.A., Hallenbeck, S.L. and Rietmeijer, F.J.M. (2000) ‘Laboratory studies of silicate smokes : Analog studies of circumstellar materials’, *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 105(A5), pp. 10387–10396. Available at : <https://doi.org/10.1029/1999JA900432>.

Nuth, J.A., Rietmeijer, F.J.M. and Hill, H.G.M. (2002) ‘Condensation processes in astrophysical environments : The composition and structure of cometary grains’, *Meteoritics Planetary Science*, 37(11), pp. 1579–1590. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00812.x>.

Oka, A., Nakamoto, T. and Ida, S. (2011) ‘EVOLUTION OF SNOW LINE IN OPTICALLY THICK PROTOPLANETARY DISKS : EFFECTS OF WATER ICE OPACITY AND DUST GRAIN SIZE’, *The Astrophysical Journal*, 738(2), p. 141. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/738/2/141>.

Ott, U. (2001) ‘Presolar grains in meteorites : an overview and some implications’, *Planetary and Space Science*, 49(8), pp. 763–767. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(01\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(01)00025-3).

Palguta, J., Schubert, G. and Travis, B.J. (2010) ‘Fluid flow and chemical alteration in carbonaceous chondrite parent bodies’, *Earth and Planetary Science Letters*, 296(3–4), pp. 235–243. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.05.003>.

Palmer, E.E. and Lauretta, D.S. (2011) ‘Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites : Kamacite alteration in CM chondrites’, *Meteoritics Planetary Science*, 46(10), pp. 1587–1607. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01251.x>.

Peña, F.D.L. et al. (2017) ‘Hyperspy/Hyperspy : Hyperspy 1.1.2’. Zenodo. Available at : <https://doi.org/10.5281/ZENODO.240660>. Perets, H.B. et al. (2007) ‘Molecular Hydrogen Formation on Amorphous Silicates under Interstellar

Conditions', *The Astrophysical Journal*, 661(2), pp. L163–L166. Available at : <https://doi.org/10.1086/518862>.

Perez, A. et al. (2019) 'Comparing the reactivity of glasses with their crystalline equivalents : The case study of plagioclase feldspar', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 254, pp. 122–141. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.030>.

Petit, M. et al. (2011) '53Mn-53Cr ages of Kaidun carbonates : 53Mn-53Cr ages of Kaidun carbonates', *Meteoritics Planetary Science*, 46(2), pp. 275–283. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01150.x>.

Piani, L., Yurimoto, H. and Remusat, L. (2018) 'A dual origin for water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites', *Nature Astronomy*, 2(4), pp. 317–323. Available at : <https://doi.org/10.1038/s41550-018-0413-4>.

Pignatelli, I. et al. (2016) 'Multiple precursors of secondary mineralogical assemblages in CM chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 51(4), pp. 785–805. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.12625>.

Pignatelli, I. et al. (2017) 'Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, pp. 106–122. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.017>.

Pollack, J.B. et al. (1994) 'Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks', *The Astrophysical Journal*, 421, p. 615. Available at : <https://doi.org/10.1086/173677>.

Putnis, A. (2009) 'Mineral Replacement Reactions', *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), pp. 87–124. Available at : <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>.

Radomsky, P.M. and Hewins, R.H. (1990) 'Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12), pp. 3475–3490. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90299-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90299-Z).

Raymond, S.N. and Izidoro, A. (2017) 'Origin of water in the inner Solar System : Planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion', *Icarus*, 297, pp. 134–148. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.06.030>.

Raymond, S.N., Quinn, T. and Lunine, J.I. (2004) 'Making other earths : dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery', *Icarus*, 168(1), pp. 1–17. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2003.11.019>.

Raymond, S.N., Quinn, T. and Lunine, J.I. (2007) 'High-Resolution Simulations of The Final Assembly of Earth-Like Planets. 2. Water Delivery And Planetary Habitability', *Astrobiology*, 7(1), pp. 66–84. Available at : <https://doi.org/10.1089/ast.2006.06-0126>.

Reipurth, B. (2005) 'The Early Sun : Evolution and Dynamic Environment', in Chondrites and the Protoplanetary Disks.

Ribet, S. and Gin, S. (2004) 'Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media', *Journal of Nuclear Materials*, 324(2–3), pp. 152–164. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.09.010>.

Rosenberg, N.D., Browning, L. and Bourcier, W.L. (2001) 'Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 36(2), pp. 239–244. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01868.x>.

Rouillé, G. et al. (2014) 'Cold condensation of dust in the ISM', *Faraday Discussions*, 168, p. 449. Available at : <https://doi.org/10.1039/C4FD00010B>.

Rubin, A.E. et al. (2007) 'Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9), pp. 2361–2382. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.008>.

Rubin, A.E. (2012) 'Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90, pp. 181–194. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.016>.

Ruiz-Agudo, E. et al. (2016) 'Control of silicate weathering by interface-coupled dissolution-precipitation processes at the mineral-solution interface', *Geology*, 44(7), pp. 567–570. Available at : <https://doi.org/10.1130/G37856.1>.

Sanders, I.S. (1996) A chondrule-forming scenario involving molten planetesimals. *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, pp. 327–334. Available at : <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1996cpd..conf..327S> (Accessed : 14 March 2023).

Sanders, I.S. and Scott, E.R.D. (2012) 'The origin of chondrules and chondrites : Debris from low-velocity impacts between molten planetesimals? : Origin of chondrules and chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 47(12), pp. 2170–2192. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.12002>.

Sanders, I.S. and Taylor, G.J. (2005) 'Implications of ^{26}Al in Nebular Dust : Formation of Chondrules by Disruption of Molten Planetesimals', 341, p. 915.

Sarafian, A.R. et al. (2014) 'Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source', *Science*, 346(6209), pp. 623–626. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1256717>.

Schrader, D.L., Connolly, H.C. and Lauretta, D.S. (2010) 'On the Nebular and Aqueous Signatures in the CR Chondrites', p. 1262.

Scott, E.R.D. and Krot, A.N. (2005) 'Thermal Processing of Silicate Dust in the Solar Nebula : Clues from Primitive Chondrite Matrices', *The Astrophysical Journal*, 623(1), pp. 571–578. Available at : <https://doi.org/10.1086/428606>.

Sears, D.W.G. and DODD, R.T. (no date) 'Overview and classification of meteorites'.

Shahar, A. and Young, E. (2007) 'Astrophysics of CAI formation as revealed by silicon isotope LA-MC-ICPMS of an igneous CAI', *Earth and Planetary Science Letters*, 257(3–4), pp. 497–510. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.012>.

Shu, F.H. et al. (2001) 'The Origin of Chondrules and Refractory Inclusions in Chondritic Meteorites', *The Astrophysical Journal*, 548(2), pp. 1029–1050. Available at : <https://doi.org/10.1086/319018>.

Shu, F.H., Shang, H. and Lee, T. (1996) 'Toward an Astrophysical Theory of Chondrites', *Science*, 271(5255), pp. 1545–1552. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.271.5255.1545>.

Slade, M.A., Butler, B.J. and Muhleman, D.O. (1992) 'Mercury Radar Imaging : Evidence for Polar Ice', *Science*, 258(5082), pp. 635–640. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.258.5082.635>.

Stephant, A. (2014) 'Le rapport isotopique de l'hydrogène dans le système solaire interne : à la recherche des sources physico-chimiques de l'eau planétaire'.

Stevenson, D.J. (1992) 'in proceedings Symposium on Titan'.

Suttle, M.D. et al. (2021) 'The aqueous alteration of CM chondrites, a review', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 299, pp. 219–256. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.014>.

Terebey, S., Shu, F.H. and Cassen, P. (1984) 'The collapse of the cores of slowly rotating isothermal clouds', *The Astrophysical Journal*, 286, p. 529. Available at : <https://doi.org/10.1086/162628>.

Terquem, C.E.J.M.L.J. (2010) 'Disk dynamics and planet migration', *EAS Publications Series*, 41, pp. 209–218. Available at : <https://doi.org/10.1051/eas/1041017>.

Titus, T.N. (2003) 'Exposed Water Ice Discovered near the South Pole of Mars', *Science*, 299(5609), pp. 1048–1051. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1080497>.

Tomeoka, K. and Buseck, P.R. (1985) 'Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites : Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O

and Ni', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(10), pp. 2149–2163. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90073-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90073-0).

Tomeoka, K. and Buseck, P.R. (1988) 'Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6), pp. 1627–1640. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90231-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90231-1).

Toppani, A. et al. (2006) 'Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19), pp. 5035–5060. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.05.020>.

Traeger, F. et al. (2011) 'Analysis of surface, subsurface, and bulk hydrogen in ZnO using nuclear reaction analysis', *Physical Review B*, 84(7), p. 075462. Available at : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075462>.

Travis, B. and Schubert, G. (2005) 'Hydrothermal convection in carbonaceous chondrite parent bodies', *Earth and Planetary Science Letters*, 240(2), pp. 234–250. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.008>.

Treiman, A.H., Gleason, J.D. and Bogard, D.D. (2000) 'The SNC meteorites are from Mars', *Planetary and Space Science*, 48(12–14), pp. 1213–1230. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(00\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(00)00105-7).

Urey, Harold C. « THE COSMIC ABUNDANCES OF POTASSIUM, URANIUM, AND THORIUM AND THE HEAT BALANCES OF THE EARTH, THE MOON, AND MARS ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 41, n 3 (15 mars 1955) : 127-44. <https://doi.org/10.1073/pnas.41.3.127>.

Urey, H.C. (1967) 'Parent bodies of the meteorites and the origin of chondrules', *Icarus*, 7(1–3), pp. 350–359. Available at : [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(67\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0019-1035(67)90079-6).

Urey, H.C. and Craig, H. (1953) 'The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(1–2), pp. 36–82. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(53\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(53)90064-7).

Vacher, L. (2018) 'Hydratation et Évolution Isotopique Précoce des Astéroïdes Carbonés : Approches Expérimentale et Isotopique'.

Vacher, L.G. et al. (2020) 'Hydrogen in chondrites : Influence of parent body alteration and atmospheric contamination on primordial components', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 281, pp. 53–66. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.007>.

Vacher, L.G. and Fujiya, W. (2022) 'Recent Advances in our Understanding of Water and Aqueous Activity in Chondrites', *Elements*, 18(3), pp. 175–180. Available at : <https://doi.org/10.2138/gselements.18.3.175>.

Valle, N. et al. (2010) 'Elemental and isotopic (^{29}Si and ^{18}O) tracing of glass alteration mechanisms', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12), pp. 3412–3431. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.028>.

Van GINNEKEN, M. et al. (2012) 'Chondritic micrometeorites from the Transantarctic Mountains : Chondritic micrometeorites from the Transantarctic Mountains', *Meteoritics Planetary Science*, 47(2), pp. 228–247. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01322.x>.

Van Schmus, W.R. and Wood, J.A. (1967) 'A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5), pp. 747–765. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80030-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80030-9).

Velbel, M.A. and 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(4), pp. 416–432. Available at : <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590405>.

Verdier-Paoletti, M.J. et al. (2017) 'Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites', *Earth and Planetary Science Letters*, 458, pp. 273–281. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.055>.

Vidali, G. et al. (2009) 'Catalytic activity of interstellar grains : Formation of molecular hydrogen on amorphous silicates', *Advances in Space Research*, 43(8), pp. 1291–1298. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.asr.2008.12.019>.

Villeneuve, J., Chaussidon, M. and Libourel, G. (2009) 'Homogeneous Distribution of ^{26}Al in the Solar System from the Mg Isotopic Composition of Chondrules', *Science*, 325(5943), pp. 985–988. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.1173907>.

Vollmer, C. et al. (2020) 'Amorphous silicates as a record of solar nebular and parent body processes—A transmission electron microscope study of fine-grained rims and matrix in three Antarctic CR chondrites', *Meteoritics Planetary Science*, 55(7), pp. 1491–1508. Available at : <https://doi.org/10.1111/maps.13526>.

Walsh, K.J. et al. (2011) 'A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration', *Nature*, 475(7355), pp. 206–209. Available at : <https://doi.org/10.1038/nature10201>.

Warren, P.H. (2011) 'Stable isotopes and the noncarbonaceous derivation of ureilites, in common with nearly all differentiated planetary materials', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22), pp. 6912–6926. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.011>.

Wegner, W. and Ernst, W.G. (1983) 'Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O', *American Journal of Science*, 283rd-A edn, pp. 151–180.

Weidenschilling, S.J. (2009) 'How Big Were the First Planetesimals? Does Size Matter?', p. 1760.

Weisberg, M.K., McCoy, T. and Krot, A.N. (2006) 'Systematics and evaluation of meteorites classification'.

Williams, J.P. and Cieza, L.A. (2011) 'Protoplanetary Disks and Their Evolution', *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1), pp. 67–117. Available at : <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-081710-102548>.

Yoneda, S. and Grossman, L. (1995) 'Condensation of CaOMgOAl₂O₃SiO₂ liquids from cosmic gases', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16), pp. 3413–3444. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00214-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00214-K).

Youdin, A.N. (2011) 'ON THE FORMATION OF PLANETESIMALS VIA SECULAR GRAVITATIONAL INSTABILITIES WITH TURBULENT STIRRING', *The Astrophysical Journal*, 731(2), p. 99. Available at : <https://doi.org/10.1088/0004-637X/731/2/99>.

Youdin, A.N. and Goodman, J. (2005) 'Streaming Instabilities in Protoplanetary Disks', *The Astrophysical Journal*, 620(1), pp. 459–469. Available at : <https://doi.org/10.1086/426895>.

Young, E.D. (1999) 'Fluid Flow in Chondritic Parent Bodies : Deciphering the Compositions of Planetesimals', *Science*, 286(5443), pp. 1331–1335. Available at : <https://doi.org/10.1126/science.286.5443.1331>.

Young, Edward D. « The Hydrology of Carbonaceous Chondrite Parent Bodies and the Evolution of Planet Progenitors ». Édité par Robert Hutchison, Colin Pillinger, Grenville Turner, et Sara Russell. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 359, n 1787 (15 octobre 2001) : 2095-2110. <https://doi.org/10.1098/rsta.2001.0900>.

Young, E.D., Zhang, K.K. and Schubert, G. (2003) 'Conditions for pore water convection within carbonaceous chondrite parent bodies – implications for planetesimal size and heat production', *Earth and Planetary Science Letters*, 213(3–4), pp. 249–259. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00345-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00345-5).

Zanetta, P.-M. et al. (2021) ‘Nebular thermal processing of accretionary fine-grained rims in the Paris CM chondrite’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, pp. 135–154. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.015>.

Zega, T.J. and Buseck, P.R. (2003) ‘Fine-grained-rim mineralogy of the Cold Bokkeveld CM chondrite’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), pp. 1711–1721. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01172-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01172-9).

Zolensky, M., Barrett, R. and Browning, L. (1993) ‘Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), pp. 3123–3148. Available at : [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90298-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90298-B).

Zolensky, M.E. et al. (1997) ‘CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23), pp. 5099–5115. Available at : [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00357-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00357-8).

Zolensky, M.E., Bourcier, W.L. and Gooding, J.L. (1989) ‘Aqueous alteration on the hydrous asteroids : Results of EQ3/6 computer simulations’, *Icarus*, 78(2), pp. 411–425. Available at : [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(89\)90188-7](https://doi.org/10.1016/0019-1035(89)90188-7).

Zolensky, Michael, et Harry Y. McSween Jr. Aqueous alteration. Meteorites and the Early Solar System, 1988. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1988mess.book..114Z>.

Zolotov, M.Yu. (2012) ‘Aqueous fluid composition in CI chondritic materials : Chemical equilibrium assessments in closed systems’, *Icarus*, 220(2), pp. 713–729. Available at : <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.05.036>.

Zolotov, M.Yu., Mironenko, M.V. and Shock, E.L. (2006) ‘Thermodynamic constraints on fayalite formation on parent bodies of chondrites’, *Meteoritics Planetary Science*, 41(11), pp. 1775–1796. Available at : <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00451.x>.

Zsom, A. et al. (2010) ‘The outcome of protoplanetary dust growth : pebbles, boulders, or planetesimals? : II. Introducing the bouncing barrier’, *Astronomy and Astrophysics*, 513, p. A57. Available at : <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912976>.

Figures et tableaux

Table des figures

1.1	Formation d'une étoile et d'un disque proto-planétaire autour de l'étoile. Lorsque l'étoile "s'allume" elle projette un rayon bipolaire à la perpendiculaire du disque d'accrétion.	11
1.2	Schéma des processus de photo-évaporation du disque et d'accrétion des solides qui règnent au début de l'existence du disque (a,b) et de dissipation du disque jusqu'au stade final du disque où les processus d'accrétion dominant l'évolution du disque proto-planétaire (c,d) (Williams et Cieza, 2011).	12
1.3	Évolutions radiale et temporelle de la température (à gauche) et de la pression (à droite) au sein du disque proto-planétaire (Baillé et Charnoz, 2014)	13
1.4	Séquence de condensation des principaux minéraux composant les roches du système solaire à partir d'un gaz de composition solaire à une pression de 10^{-3} atm (David et Richter, 2005)	14
1.5	Image d'un disque proto-planétaire avec des corps célestes en cours d'accrétion prise par le télescope ALMA en 2014. Les sillons sombres visibles au sein du disque rouge-orange sont probablement dus à des corps célestes qui se forment sur les orbites correspondantes à ces sillons. Le schéma montre ce phénomène sur un plan radial et de façon plus illustrée (observatoire de Paris). Les flèches qui émanent de l'étoile, symbolisent des jets bi-polaire qui émanent de l'étoile.	15
1.6	Photographie de la chute de la météorite de Chelyabinsk en 2013, dans la ville éponyme en Russie. La météorite mesurait environ 20 mètres de diamètre.	17
1.7	Classification des météorites modifiée d'après Bischoff, 2001	19
1.8	Images MEB des principaux objets qui composent une chondrite. (A) Matrice et chondre au sein de la chondrite, Paris (Zanetta et al., 2021); (B) Chondre à olivine barré dans la chondrite, Paris (Zanetta et al., 2021); (C) CAI au sein de la chondrite (Ebert et al., 2018)	21

1.9	Signature isotopique en oxygène de toutes les chondrites du système solaire. Les chondrites carbonées se retrouvent sur une droite nommée CCAM. . .	23
1.10	Classification pétrographique des chondrites d’Urey-Craig basée sur l’état d’oxydation du fer qu’elles contiennent (Urey-Craig, 1953; Modifiée par Stephant, 2014)	23
1.11	Échelle des types pétrographiques des différents groupes de chondrites (D’après Van Schmus et Wood, 1967; Modifiée d’après Dodd, 1968; Ikramuddin et al., 1976; Dobrica et Brearley, 2020)	24
1.12	Diagramme schématique des processus de transport des phases d’accrétion au sein du disque proto-planétaire. Les grains de silicates les plus gros ne subiront pas de phénomène de cristallisation induit par les transports par onde de choc (Nuth et al., 2001).	25
1.13	Image HAADF d’une matrice de chondrite carbonée CR. Elle est composée d’un assemblage de phases métalliques (FeNiS), de matière organique (OM), de phyllosilicates et de silicates amorphes (Le Guillou et Brearley, 2014).	26
1.14	Variation de composition des silicates amorphes présents dans différents objets primitifs du système solaire. Modifiée d’après Dobrica et al., (2020). Sur cette figure, les compositions sont en wt%.	27
1.15	Représentation d’un feuillet de phyllosilicate 2 :1 (Luckham et Rossi, 1999). Les cavités interfoliaires permettent de capturer des cations, des groupements hydroxyles ou des molécules d’eau. Ces deux derniers vont contribuer à l’hydratation du minéral.	30
1.16	Échelles de l’altération aqueuse des chondrites CM. Il s’agit d’une compilation par Vacher, 2018 d’après les données de McSween, 1979; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009, 2011; Kimura et al., 2011; Alexander et al., 2013)	31
1.17	Illustration des précurseurs et de la minéralogie secondaire associée à ces précurseurs si ceux-ci subissent de l’altération aqueuse à partir d’un protolithe de type CM3 (Suttle et al., 2021)	32
1.18	Image MET de CAS (ou GEMS Like materials) à gauche et de couronnes à grains fins (FGR) à droite. Ces deux composants des chondrites contiennent des silicates amorphes qui ont subi des processus de recuit ou ont été obtenus par condensation (Leroux et al., 2015; Zanetta et al., 2022).	33
1.19	Teneur en eau des différents corps du système solaire en fonction de leur distance au Soleil (Vacher, 2018)	34

1.20	Schéma illustrant l'apport de matériel des régions externes vers les régions internes du disque proto-planétaire (Jacquet et Robert, 2013)	35
1.21	Diagramme représentant la quantité d'eau désorbée de la surface d'un grain de silicate amorphe selon la température (Zhuralev et al., 2000)	37
1.22	Désorption de groupements hydrogène et deutérium d'un silicate amorphe et d'un silicate cristallin par traitement thermique (He et al., 2014)	38
1.23	Rapports D/H des différents corps du système solaire comparés à ceux de la Terre, des astéroïdes et du disque proto-planétaire. Le disque proto-planétaire ainsi que les géantes gazeuses, principalement composées d'hydrogène, ont un rapport D/H plus faible que les corps rocheux qui ont intégré moins de gaz lors de leur formation (Altwegg et al., 2014).	39
1.24	Simulation numérique de l'accrétion du gaz ambiant et de la dispersion des planétésimaux au voisinage des embryons planétaires des géantes gazeuses (Raymond et Izodoro, 2017)	40
1.25	Rapports et variations isotopiques D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ des différents corps massifs du système solaire (Vacher et al., 2018)	42
1.26	Déroulement possible de l'altération aqueuse au sein d'un corps parent (Rosenberg et al., 2001). La source de chaleur représentée sur ce schéma est radiogénique.	44
1.27	Mode de transport modélisé dans un astéroïde. Le système ouvert est un modèle non conforme avec les observations pétrographiques (Young et al., 2001).	44
1.28	Diagramme temps/température des phases formées par hydratation d'un précurseur anhydre. L'échelle en log(s) permet de replacer sur un même graphique des durées qui s'étendent de 100 000 ans à 10 000 000 d'années (Fegley, 2000). Les champs de stabilité des phases formées sont indiqués pour une pression de 10^{-8} bar.	49
1.29	Évolution de l'épaisseur de la couche d'altération formée en fonction du temps pour un verre borosilicaté en conditions atmosphériques ou en conditions d'immersion (Alloteau et al., 2017)	52
1.30	Compositions des précurseurs amorphes condensés. Le champ de composition général des silicates amorphes et la composition moyenne des CI (issue d'Orgueil; Lodders et al., 2009) sont indiqués à titre indicatif.	53

2.1	Schéma du processus de dépôt par PLD. Le plume symbolise le plasma obtenu par ablation de la cible. Le substrat est disposé parallèlement à la cible afin que l'épaisseur du dépôt soit la plus uniforme possible (Ashfold et al., 2004).	57
2.2	Courbe de Clausius-Clapeyron qui détermine la pression de vapeur saturante d'un corps en fonction de la température. Les triangles rouges représentent les pressions et températures auxquelles ont été conduites les expériences d'hydratation.	60
2.3	Les fours (A) utilisés peuvent atteindre et maintenir une température de 300°C. Sur la photo B, de gauche à droite figure la première enceinte expérimentale qui accueille un contenant en téflon. La seconde enceinte contient elle aussi un contenant en téflon. Enfin, la dernière enceinte est entièrement composée de titane et permet d'éviter d'avoir un contenant supplémentaire.	60
2.4	Schéma descriptif du déroulement des expériences. Les échantillons sont déposés avant d'être introduits au sein des enceintes préalablement nettoyées. L'eau est ensuite introduite à l'aide d'une micropipette. Les enceintes expérimentales (Figures 2.3B,C) sont remplies d'argon à l'aide d'une boîte à gants avant d'être scellées puis mises au four. Le four est paramétré à une température souhaitée qui est elle-même contrôlée à l'aide d'un thermocouple située au fond du four.	61
2.5	Récapitulatif des trajets électroniques suite à l'interaction électrons-matière (5A) et récapitulatif de ces interactions à l'échelle de l'atome (5B)	65
2.6	Illustration du phénomène physique du rayonnement de freinage accompagnée d'un spectre EDS. Le spectre EDX est constitué des pics d'énergie caractéristiques des éléments qui constituent l'échantillon (ici un silicate amorphe). Le Bremhstrahlung est un rayonnement électrique à spectre large créé par le ralentissement des charges. Le bremhstrahlung est surtout visible aux faibles énergies car le rayonnement de freinage est important et la capacité de détection aux faibles énergies est faible. Il est moins perceptible aux plus hautes énergies où la capacité de détection des détecteurs est optimale et où le rayonnement de freinage est plus faible. Il se matérialise par le fond continu visible sur le spectre. L'EDX ne permet pas d'identifier les pics d'énergie caractéristiques d'éléments trop légers comme l'hydrogène.	67

2.7	Schéma récapitulatif des éléments constitutifs d'un MEB (5B). Le détecteur EDS (Pour Energy Dispersive Spectroscopy) permet d'effectuer des analyses chimiques. Le détecteur SE (Electron Secondaires) et le détecteur BSE (Back-Scattered Electron ou électrons rétro-diffusés) permettent d'effectuer des photos de la surface des échantillons.	69
2.8	Schéma de la poire d'interaction générée par l'interaction entre le faisceau électronique et un échantillon. Les modélisations de pénétration des électrons à 1kV (à gauche) 4 kV (au centre) et 10 kV (à droite) montrent la progression des électrons dans un échantillon de densité 3.3.	70
2.9	Schéma simplifié d'un microscope électronique à transmission. Le monochromateur (absent sur ce schéma) se trouve entre le canon à électrons et les lentilles condenseur.	72
2.10	(A) Schéma montrant la répartition des détecteurs dans un MET; (B) Schéma montrant la récupération des électrons inélastique (BF) et élastique (HAADF); (C) Image en champ clair d'un échantillon de Fo50 recuite à 700°C; (D) Image HAADF d'un échantillon de Fo50 recuit à 700°C	74
2.11	Clichés de diffraction réalisés au MET.(A) Cliché de diffraction d'un échantillon amorphe présentant un anneau central très diffus. (B) Cliché de diffraction d'un échantillon totalement cristallisé présentant de nombreux anneaux. La distance entre le centre de la tâche centrale et l'anneau permet de déterminer la distance inter-atomique et de déterminer une nature minéralogique du minéral observé. (C) Cliché en axe de zone d'une particule de fer. Le pattern qui se répète à l'infini est caractéristique d'un grain de fer métal.	76
2.12	(A) Schéma d'une analyse NRA et profil de diffusion de l'hydrogène en fonction de la profondeur	80
3.1	Image STEM HAADF des échantillons recuits post-oxydation. Échantillon de En50 oxydé puis recuit à 450°C (A) et 700°C (C). Échantillon de Fo50 oxydé puis recuit à 450°C (B) et 700°C (D). Les films silicatés ne présentent pas de trace de cristallisation hormis l'échantillon de En50 recuit à 700°C (D) qui présente des grains riches en fer. Les particules riches en fer sont indiquées en rouges.	86
3.2	Spectre moyen de chaque composant analysé. Les spectres sont normalisés aux pics d'intensité du fer pour les spectres relatifs aux particules de fer et au silicium pour les spectres relatifs à la fraction silicatée.	88

3.3	En haut : Image STEM-HAADF de l'échantillon En50 - 700 - P3. En bas : carte de l'intensité des pics EDS. Le silicium est réparti uniformément sur l'ensemble de l'échantillon tandis que le magnésium, le fer et l'oxygène sont plus concentrés au sein des phases oxydées.	89
3.4	Champ de composition des échantillons de composition Fo50 et Mg50 recuit post-oxydation à 450°C et 700°C. Les champs de compositions sont représentés dans des diagrammes ternaires Mg-Fe-Si+Al.	90
3.5	Évolution du rapport O/Si dans les fractions silicatées des échantillons recuits post-oxydation. Le rapport O/Si des fractions silicatées des échantillons recuits à 700°C sont identiques (2,45) et se superposent sur le diagramme.	91
3.6	Évolution du rapport O/Si dans les fractions silicatées des échantillons recuits post-oxydation. Le rapport O/Si des fractions silicatées des échantillons recuits à 700°C sont identiques (2,45) et se superposent sur le diagramme.	93
3.7	Évolution des produits expérimentaux de composition En50 (toujours à gauche) et Fo50 (toujours à droite) selon le processus expérimental appliqué sur le film silicaté amorphe. La couleur des processus est la même sur ce schéma que sur les différents diagrammes.	95
4.1	Image MEB-SE effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PC1. (A) À un faible grossissement, le film silicaté présente de nombreuses structures circulaires qui sont réparties de façon homogène sur la surface du film. (B) À un plus fort grossissement, ces structures circulaires sont observées au sein de l'échantillon, tandis que des structures au relief prononcé et à l'aspect rugueux sont visibles à la surface de l'échantillon. (C) Ces structures poreuses semblent être formées de nombreux petits agrégats; LF = Lame FIB.	102
4.2	Image MEB-SE effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PC2. (A) À un faible grossissement, le film silicaté ne semble pas remanié. (B) À un plus fort grossissement, des structures circulaires recouvrent la surface de l'échantillon, tandis que des structures au relief prononcé et à l'aspect rugueux sont visibles à la surface de l'échantillon. (C) Un zoom sur les structures circulaires et le film montre que les structures circulaires s'insèrent dans un film silicaté qui semble poreux; LF = Lame FIB.	103

4.3	Image MEB-SE (15 kV) de la surface de l'échantillon PCE3. (A) Les structures circulaires recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon et semblent plus abondantes sur les zones où le film semble décollé de l'échantillon. (B) Ces structures circulaires sont présentes en différentes populations de tailles différentes. Le film présente un aspect légèrement rugueux. À plus grande échelle les phases circulaires montrent des structures fibreuses entremêlées et poreuses. LF = lame FIB.	104
4.4	Évolution de la taille des structures circulaires en fonction de la durée de l'expérience d'altération. Les figurés rouges représentent la moyenne des points de chaque série de mesure. Il existe une corrélation positive entre la durée de l'expérience et la taille maximale des particules présentes à la surface des produits expérimentaux.	105
4.5	Cartographie chimique EDS qualitative réalisée au MEB à 4 kV. Le rectangle orange représente la zone de la cartographie chimique. Les couleurs sont ajoutées lors du traitement de données pour mettre en évidence les hétérogénéités chimiques sur l'échantillon.	105
4.6	Image HAADF (A1, A2 et A3) et profil chimique de l'échantillon PC1. (A1) Couche de matériel oxydé au-dessus d'une couche poreuse, elle-même au-dessus d'un verre qui ne semble pas remanié. (A2) Fenêtre sur laquelle le profil chimique a été réalisé comprenant l'ensemble des phases citées précédemment. (A3) Zoom de la fenêtre sur laquelle le profil chimique a été effectué restituant les évolutions des rapports Fe/Si, Mg/Si et O/Si en fonction des phases traversées.	106
4.7	Image HAADF et profil chimique de l'échantillon PC2. (A1) Image à grande échelle de l'échantillon. Les phyllosilicates sont présents au-dessus et en dessous d'une portion de verre sain et au côté de quelques pollutions souffrées visibles en clair sur la photo. (B) Des gels et des couches de fer sont observés en base des phyllosilicates (C) Une épaisseur importante de 200 nm de phyllosilicates est observée en profondeur de l'échantillon. La fenêtre jaune représente la zone sur laquelle a été effectué le profil chimique (PC2-D) qui permet d'étudier les variations des rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si de l'échantillon.	107
4.8	Image HAADF et profil chimique de l'échantillon PC3. (A) Phyllosilicates présentant des fibres bien distinctes sur des couches de fer oxydé. (B1-2) Certains de ces phyllosilicates présentent des plans atomiques mesurables à l'aide d'un logiciel externe (Digital Micrograph). (C) Large plage de phyllosilicates déposés sur une couche de matériel hydraté. La fenêtre jaune montre la zone sur laquelle a été effectué le profil chimique.	108

-
- 4.9 Évolution de l'épaisseur de matériel hydraté observée sur les produits expérimentaux PC1, PC2 et PC3 en fonction de la durée d'expérience. Les points rouges représentent l'épaisseur moyenne déterminée à partir des séries de mesures présentes sur le graphique. 109
- 4.10 Spectre EDX des échantillons de la série cinétique (PC1, PC2 et PC3). Ces spectres sont normalisés au silicium. Les couches de gel sont visibles dans les spectres du diagramme A et les phyllosilicates dans les spectres du diagramme B. 109
- 4.11 Image MEB effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PE1. (A) Des débris de film parsèment la surface de l'échantillon. (B) Les structures circulaires (embryons de phyllosilicates) recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon (A,B,C). Le film silicaté amorphe post-altération est poreux. (C) À plus petite échelle, les structures circulaires présentent un peu de relief et la rugosité du film initialement visible semble être constituée de structures circulaires encore plus fines. 110
- 4.12 Image MEB effectuée à 4 kV de la surface de l'échantillon PE3. (A) Le silicate amorphe présente une rugosité omniprésente à la surface de l'échantillon. Quelques pollutions soufrées parsèment l'échantillon mais semblent seulement déposées à la surface de l'échantillon. (B) Les structures circulaires (embryon de phyllosilicates) recouvrent l'ensemble de la surface de l'échantillon (A,B,C) . Une microporosité du film amorphe semble être présente à une échelle assez fine sur l'échantillon (C) À plus petite échelle, les structures circulaires présentent un peu de relief et la rugosité du film initialement visible semble être constituée de structures circulaires d'environ 100 nanomètres (C). 111
- 4.13 Taille des structures circulaires observées au MEB selon la température à laquelle est menée l'expérience. Les points rouges représentent la valeur moyenne de chaque série de mesures. 112
- 4.14 Image HAADF (PE1-A, PE1-B, PE1-C) et profil chimique de l'échantillon PE1 (à gauche). (A) Phyllosilicates posés sur des couches enrichies en fer. (B) Ces phyllosilicates sont d'une épaisseur uniforme. La fenêtre sur cette image montre la zone sur laquelle a été réalisé le profil chimique, permettant d'étudier les rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si des différentes structures en fonction de la profondeur de l'échantillon. Image HAADF (PE3-A, PE3-B, PE3-C) et profil chimique de l'échantillon PE1 (à droite). (A) Phyllosilicates posés sur des couches enrichies en fer de stoechiométrie olivine. (B) Ces phyllosilicates sont d'une épaisseur uniforme. La fenêtre sur cette image montre la zone sur laquelle a été réalisé le profil chimique, permettant d'étudier les rapports O/Si, Fe/Si et Mg/Si des différentes structures en fonction de la profondeur de l'échantillon. 113
-

4.15	Évolution de l'épaisseur de matériel observée sur les produits expérimentaux PE1, PC2 et PE3 en fonction de la température des expériences. Les points rouges représentent l'épaisseur moyenne déterminée à partir des séries de mesures présentes sur le graphique.	114
4.16	Spectres EDX des échantillons de la série cinétique (PE1, PE2 et PE3). Les couches de gel correspondent aux spectres sommes et les couches de phyllosilicates aux spectres phyllosilicates.	115
4.17	Évolution de l'humidité relative du milieu en fonction de la température pour une pression de 13,31 bars. Les figurés représentent les différentes expériences réalisées à 13,31 bar et l'humidité relative de ces expériences en fonction de la température (d'après Asay et Kim, 2005).	116
4.18	Composition chimique des phyllosilicates des expériences PC2 et PC3 exprimée par les rapports élémentaires Fe/Si, Mg/Si et O/Si en fonction du temps. Les mêmes rapports élémentaires des précurseurs anhydres sont présents à titre indicatif.	118
4.19	Diagramme ternaire de la composition moyenne des phyllosilicates et des couches de gels formées dans les expériences d'hydratation de 12 jours, 36 jours et 60 jours à 13,31 bar et 230°C étudiant la cinétique de la réaction d'hydratation et des expériences à 210°C, 230°C et 250°C étudiant l'impact de la température sur la réaction d'hydratation. Les solutions solides (saponite, serpentine, pyroxène et olivine) sont insérées à titre indicatif pour discuter plus simplement des compositions finales des phyllosilicates.	119
4.20	Schéma de formation des différentes structures hydratées à la surface du film de silicate amorphe avec le temps. L'hydratation du silicate amorphe forme trois structures importantes : la couche de matériel oxydé qui apparaît en premier, les phyllosilicates et la couche de gel qui apparaissent ensuite et qui continuent de croître avec l'avancement de l'hydratation.	123
4.21	Composition de l'olivine en fonction de la température (a) et de la pression (b). Les brusques changements visibles en bas du graphique représentent la transition serpentine-olivine qui nous intéresse ici (Figure extraite d'après Zolotov et al., 2006).	125
4.22	Composition chimique des phyllosilicates exprimée par les rapports élémentaires Fe/Si, Mg/Si et O/Si. Ce graphique traduit l'évolution chimique des phyllosilicates en fonction de la température d'hydratation des précurseurs expérimentaux.	125

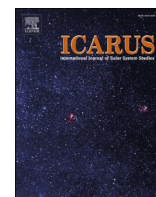
4.23	Diagramme de détermination expérimentale de l'énergie d'activation selon l'épaisseur de matériel hydraté (en haut) et selon l'évolution du rapport Mg/Si (en bas). La pente déterminée à partir de l'épaisseur de matériel hydraté donne une énergie d'activation négative en raison du différentiel d'épaisseur négatif entre PC2 et PE3.	127
4.24	Diagramme représentant les augmentations de pression et de température au sein du disque proto-planétaire (a,b,c,d) et le taux de refroidissement du gaz à basse température après le passage de l'onde de choc (à droite). Les températures de stabilité de la greenalite (pôle Fe de la serpentine) et du chrysotile (pôle Mg de la serpentine) à $5,5 \cdot 10^{-7}$ bar figurent sur le diagramme de gauche.	133
4.25	Schéma du disque proto-planétaire. Les régions 1 et 2 sont potentiellement propices à la formation des phases secondaires (Modifiée d'après Piani et al., 2021).	136
4.26	Modèle d'hydratation des corps parents et des planètes telluriques par transport de matériel hydraté pré-accrétion	138
5.1	Analyse MET des précurseurs (P) et condensats (C) de matériaux hydratés. Le diagramme ternaire permet d'observer l'évolution de la composition chimique entre le précurseurs et le matériau condensé. Le diagramme B montre les variations des rapports O/Si entre les précurseurs et les matériaux condensés. Le diagramme C montre l'évolution du caractère hydraté des échantillons entre les précurseurs et les condensats en étudiant les rapports entre les anions et les cations.	149
5.2	Analyse infrarouge et NRA des précurseurs et condensats de matériaux hydratés. Le pyroxène est à chaque fois analysé en tant que référence anhydre.	151

Liste des tableaux

1.1	Récapitulatif des différents produits d'altération au sein des chondrites carbonées (Brearley, 2006 ; Rubin et al., 2007 ; Howard et al., 2010 ; Howard et al., 2011 ; Lee et al., 2014 ; Pignatelli et al., 2017)	29
4.1	Tableau récapitulatif des expériences utilisées dans ce chapitre	100

Annexe

Article publié dans le journal ICARUS



High reactivity of condensed amorphous silicate and implication for chondrites

Morgano Maxime^a, Le Guillou Corentin^{a,*}, Leroux Hugues^a, Marinova Maya^a, Dohmen Ralf^b

^a Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France

^b Ruhr-Universität Bochum, RUB, Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy, 44780 Bochum, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Amorphous silicate
Chondrites
Condensation
Thermal process
Interplanetary dust particles

ABSTRACT

Amorphous silicates are abundant in extraterrestrial objects such as interplanetary dust particles and primitive chondrites. They are thought to be formed through condensation and possibly later exposed to thermal processes in the nebula before being accreted within an asteroid and/or comet.

We aim to constrain the conditions that prevailed during thermal events in the nebula, through experimental work on the chemical and structural evolution of condensed amorphous silicate.

We conducted coupled condensation and heating experiments of Fe-Mg-silicate thin films using the pulsed laser deposition technique. We compared samples condensed at room temperature and annealed in a second step with samples directly condensed on heated substrate, at 450 °C and 700 °C.

For both processes, at temperature as low as 450 °C, iron-rich nanoparticles and Mg-rich domains form, evidencing the high reactivity of the condensed amorphous silicate. This reactivity was found to be even higher for the process of condensation on heated substrate. We also evidence the persistence of amorphous silicate up to 700 °C, in spite of the chemical evolution and the demixion into MgO and SiO₂ domains.

These results imply that amorphous silicates condensed from a plasma (and possibly from any process producing atoms in an excited state) are more reactive than quenched glasses of similar composition. In complement to high temperature events that occurred at the time of solar system formation and that formed chondrules for instance, this work emphasizes the importance of mild heating on dust evolution before accretion within parent (s) body(ies). It helps to place chemical and structural constraints on the thermal evolution of amorphous silicate found in primitive chondrites: i) iron segregation as metallic nanoparticles can be generated within a silicate groundmass at temperature as low as 450 °C (and possibly even below) ii) iron-rich chondritic amorphous silicate can persist up to 700 °C.

1. Introduction

Amorphous silicates are one of major constituents of extraterrestrial materials and are found in chondrites, interplanetary dust particles and micrometeorites. They are also observed by infrared spectroscopy in the interstellar medium and around stars (e.g., Kemper et al., 2004). Chondritic amorphous silicate, called CAS hereafter, was first identified in the matrix of an ordinary chondrite (Alexander et al., 1989). It was then observed in a lot of pristine carbonaceous chondrites, whenever they have suffered minimal aqueous alteration. As such, they represent the type of dust that was initially accreted on the parent bodies and are one of the most primitive materials in the solar system (Brearley, 1993; Greshake, 1997; Chizmadia and Brearley, 2008; Abreu and Brearley,

2010; Keller and Messenger, 2011; Keller and Messenger, 2012; Le Guillou and Brearley, 2014; Le Guillou et al., 2014; Le Guillou et al., 2015; Leroux et al., 2015; Abreu, 2016; Hopp and Vollmer, 2018; Nittler et al., 2019; Vollmer et al., 2020; Dobricá and Brearley, 2020). Amorphous silicate are also found as GEMS (Glass with embedded metal and sulfides) in interplanetary particles (IDPs; Bradley, 1999; Keller and Messenger, 2011; Ishii et al., 2018) and in micrometeorites (Dobricá et al., 2012; Noguchi et al., 2015). Compositionally, CAS are Fe-rich amorphous silicate. They embed nanosulfides. Their composition spans a large range, intermediate between the olivine and pyroxene solid solutions, and sometimes even more Si-rich. On the other hand, the glass of GEMS is Fe-depleted, and metallic particles are frequently observed in addition to nanosulfides.

* Corresponding author.

E-mail address: corentin.san@gmail.com (L.G. Corentin).

<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2023.115669>

Received 16 March 2023; Received in revised form 7 June 2023; Accepted 7 June 2023

Available online 10 June 2023

0019-1035/© 2023 Elsevier Inc. All rights reserved.

The origin of these amorphous silicate remains difficult to assess but the most likely hypothesis is that they formed by out of equilibrium condensation of a hot gas. In the case of CAS, the most commonly invoked hypothesis is that they are related to the chondrule forming event, i.e. a high temperature, brief thermal event, followed by rapid cooling (Ciesla, 2003; Desch et al., 2005). For GEMS, the context remains debated. Their co-existence with high temperature condensates in chondritic porous IDPs could indicate that they formed in the inner region of the protoplanetary disk. The chemical and mineralogical difference between CAS and GEMS could be related to the nature of the gas reservoir and/or the conditions of formation (pressure, temperature, cooling rate, oxygen fugacity, etc...). Alternatively, some GEMS could be inherited from the interstellar medium where irradiation would be responsible for amorphization (Bradley, 1994; Demyk et al., 2001).

Amorphous silicates are known to behave in a different manner compared to their equivalent crystalline counterpart, because of their metastable nature. Faster reaction rates can be expected. In order to understand how these amorphous silicate embedding nanoparticles formed in the early solar system, and how they later evolved under thermal treatment, either in the nebula or within a parent body, there is a strong need of experiments.

There has been a number of condensation, annealing and irradiation experiments aiming at reproducing characteristics of amorphous silicates (Dohmen et al., 2002; Nuth et al., 2002; Davoisne et al., 2006; Rouillé et al., 2014; Le Guillou et al., 2015; Jäger et al., 2016; Tamanai et al., 2017). More recently, several works have conducted condensation experiments based on thermal plasma and reproduced interesting aspects of CAS and GEMS (Matsuno et al., 2022; Kim et al., 2021; Enju et al., 2022). However, their experiments are focused on the direct condensation from high peak temperature, and not on the annealing of previously condensed material.

Here, we conducted two series of condensation experiments using the pulsed laser deposition technique (PLD) from targets of Fe—Mg olivine and pyroxene. We first condensed amorphous silicates at room temperature, that were subsequently heated to 450 °C and 700 °C. In a second set of experiments, we directly condensed amorphous silicate on heated substrates at 450 °C and 700 °C. The aim is to identify the evolution of the structure (amorphous and/or crystalline phases) and composition (silicates stoichiometry, formation of iron-rich phases) and to relate them to the reaction mechanisms (evaporation, diffusion, reduction) and their kinetics. The experimental products were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using high angle annular dark field imaging, electron diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS).

2. Experimental sample synthesis and analyses by transmission electron microscopy

2.1. Sample synthesis by pulsed laser deposition

The generated samples are thin films synthesized by Pulsed-Laser Deposition (PLD; Chrisey and Hubler, 1994; Dohmen et al., 2002) at the Ruhr-Universität Bochum. A laser pulse with a wavelength of 193 nm produced by an excimer (lambda LPX305i) is focused onto a target of chosen composition. The pulse frequency was 10 Hz and the fluence approximately $2 \times 10^{-5} \text{ J.cm}^{-2}$. This generates a plasma of the target composition which is deposited on a holey carbon TEM grid under high vacuum (10^{-5} to 10^{-6} mbar). We used two different target composition (Enstatite 50 called En50 hereafter, $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_3$ and Forsterite 50 called Fo50 hereafter, $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{SiO}_4$) synthesized at 1200 °C in a CO/CO₂ gas mixing furnace at controlled oxygen fugacity close to the quartz-magnetite-fayalite buffer. The advantage of the method is to conserve the stoichiometry of the targets with a good precision for a large field of materials. However, the stoichiometry of the synthesized samples slightly deviates from the target composition (Dohmen et al., 2007; Le Guillou et al., 2015). We obtain samples of $(\text{Mg}_{0.47}, \text{Fe}_{0.53})\text{SiO}_3$

composition from the target of En50 composition and $(\text{Mg}_{0.8}, \text{Fe}_{1.2})\text{SiO}_4$ from the target of Fo50 composition. The deposition rate was 8–10 nm/min and we aimed at depositing 50–100 nm thick films. The substrate can be heated using SiC heating elements that were previously calibrated in temperature using an infrared thermometer. The samples were heated at 450 °C and 700 °C following two different processes: i) process 1 (P1): the TEM grid was heated during deposition, which lasted 5 min and ii) process 2 (P2): deposition of the film at room temperature followed by 5 min annealing after deposition.

2.2. Transmission electron microscopy

The samples have been analyzed using transmission electron microscopes hosted in the Michel-Eugene Chevreul Institute at Lille University. Transmission electron microscopy in scanning mode (STEM) was performed on TEM grids using a Thermofisher Titan Themis 300 microscope operated at 300 keV and using a high brightness Shotkey FEG. The current is controlled thanks to the monochromator lens. High angle annular dark field images (HAADF) were acquired in STEM mode at current below 100 pA. Hyperspectral EDXS data were obtained using the super-X detector system (4 windowless silicon drift detectors). To minimize the electron dose per volume unit and avoid beam damage, we used large probe sizes and low convergence angle (5 mrad). The probe current was kept below 700 pA and the dwell time below 4 μs per pixel. We also used a FEI Tecnai operated at 200 keV (LaB6 filament) to obtain selected area electron diffraction pattern and collect TEM bright field images.

The post-processing of the EDXS hyperspectral data and diffraction pattern study is performed using the HyperSpy library (de la Peña et al., 2017). The EDXS spectra were fitted by a series of Gaussian functions, which integrated intensities were used to quantify the spectra through the Cliff-Lorimer method, using experimentally determined k-factors and absorption correction. The diffraction study was also performed using the HyperSpy library and Pyxem packages (Midgley and Johnstone, 2018).

3. Results

3.1. Microstructures observed by STEM-HAADF

3.1.1. Condensation at room temperature followed by annealing under vacuum

The samples condensed at room temperature from the En50 and Fo50 targets are made of a texturally homogenous thin film (Fig. 1A,B). At 450 °C, they consist of amorphous silicates and iron-rich particles (Fig. 1C,D). The iron particles are often surrounded by rims. The latter are revealed by an intermediate contrast between the silicate and the iron-rich particles, and are a few tens of nanometer large. The size of the iron particles is homogenous on both samples. The rims are smaller on the film of Fo50 composition (Fig. 1D).

At 700 °C, the silicate fraction of the En50 composition has remained amorphous whereas the sample of Fo50 composition has recrystallized (Fig. 1E,F). The sample of Fo50 composition displays two population of iron particles (Fig. 1F): i) 100–150 nm and ii) 10–80 nm (Fig. 1F).

3.1.2. Condensation on heated substrate

At 450 °C, films of pyroxene and olivine composition have reacted and consist of amorphous silicate and iron particles (Fig. 2A,B). Two populations of different sizes are present: i) 150–200 nm sized grains often showing circular amorphous rims of intermediate contrast between the amorphous silicate and the iron-rich particles and ii) homogeneously distributed grains of 10–30 nm. The film of Fo50 composition contains larger iron-rich particles and more abundant rims.

At 700 °C, both films also contain iron particles embedded in amorphous silicates but the textures have evolved. The film of En50 composition contains one population of iron particles ($70 < \text{size} < 100$

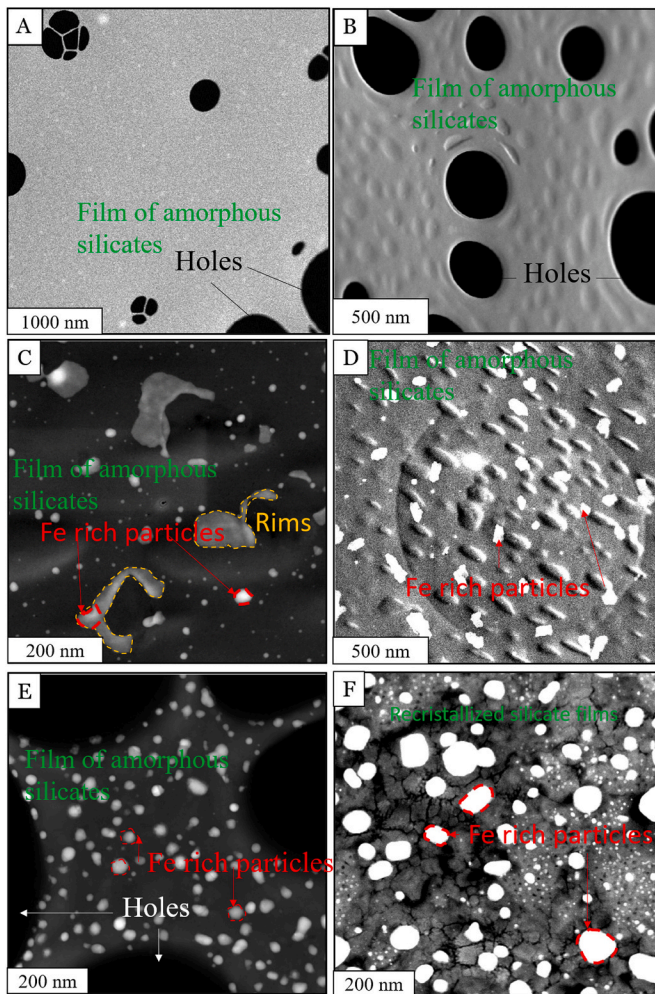


Fig. 1. STEM HAADF images of the samples annealed at different temperatures. A, B: films of En50 and Fo50 condensed at room temperature; C, D: films of En50 and Fo50 composition annealed at 450 °C; E, F: films of En50 and Fo50 composition annealed at 700 °C.

nm; Fig. 1E). The smaller population present at 450 °C is no longer observed. The film of Fo50 composition contains two populations of iron particles, one with a size around 100 nm and a smaller one (~20 nm). The Fo50 silicate fraction displays a homogenous texture, whereas the silicate of En50 composition contains nanoporosity. Electron diffraction of the iron-rich particles shows iron metal patterns, whereas the silicate films generally remains amorphous (Fig. 3).

3.1.3. Rims around iron particles

Amorphous rims of variable size and shapes are observed around the iron particles (Figs. 2 and 4). These rims are present at 450 °C only. For the sample of En50 composition, they are less abundant when condensed on heated substrate (P1) than in the annealed samples (P2) whereas their abundance is similar for the sample of Fo50 composition. The shape and the size of the rims in the sample of En50 composition are more heterogeneous when annealed (P2) than when they are condensed on heated substrate (P1). The EDXS intensity maps (Fig. 4) shows that the silicon content is almost constant throughout the film, including at the location of the rims and metallic particles. This indicates that they are superimposed on the film, not within its volume. The oxygen map show that the rims are enriched in oxygen, whereas the particles are depleted compared to the silicate. This indicates that the rims are composed of oxidized Fe whereas the central particles are depleted in oxygen and interpreted as metallic particles (see also SAED pattern,

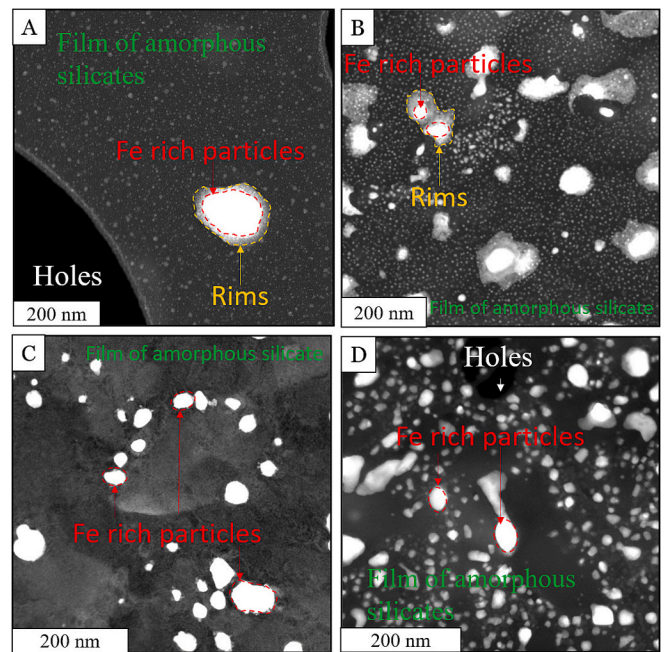


Fig. 2. Dark field HAADF-STEM images of the samples condensed at different temperature. A, B: films of En50 and Fo50 composition condensed at 450 °C; C, D: films of En50 and Fo50 composition condensed at 700 °C. Rims around metallic particles are observed only at 450 °C.

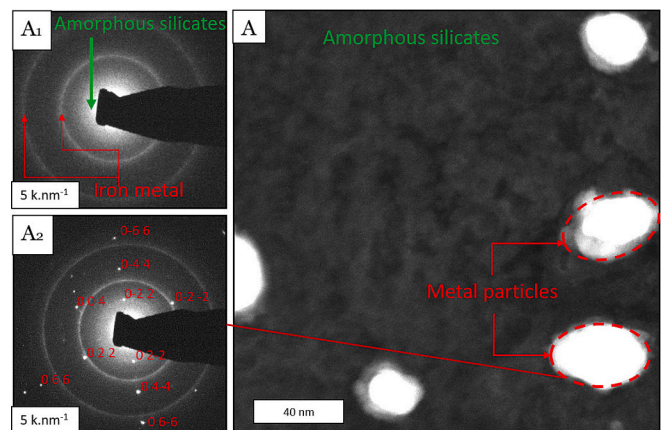


Fig. 3. Diffraction patterns and corresponding HAADF-STEM image of the different phases in the sample of En50 composition condensed at 700 °C. A1: diffraction pattern showing two intense rings of metallic iron nanoparticles and a central halo of amorphous silicate; A2: diffraction pattern of a crystalline metallic particle with the 022 peak family at 1.95 angstrom. Selected areas are of the order of 100 nmx100 nm.

Fig. 3).

3.2. Electron diffraction study of the amorphous silicate

The crystallinity of the silicate fraction of the samples was studied by selected area electron diffraction. The analysis of the diffraction pattern is done using HyperSpy in two steps: i) For each pattern, the diffraction is centered and the image is cropped and ii) the intensity is integrated radially to obtain a diffraction profile. We then measure the d-spacing and the full width at half maximum (FWHM) of the main diffracted intensity of the silicate (Figs. 5 and 6). The samples of En50 and Fo50 composition condensed at room temperature both display a diffuse halo measured at 3.1 Å and 2.8 Å, respectively. The theoretical d-spacings of

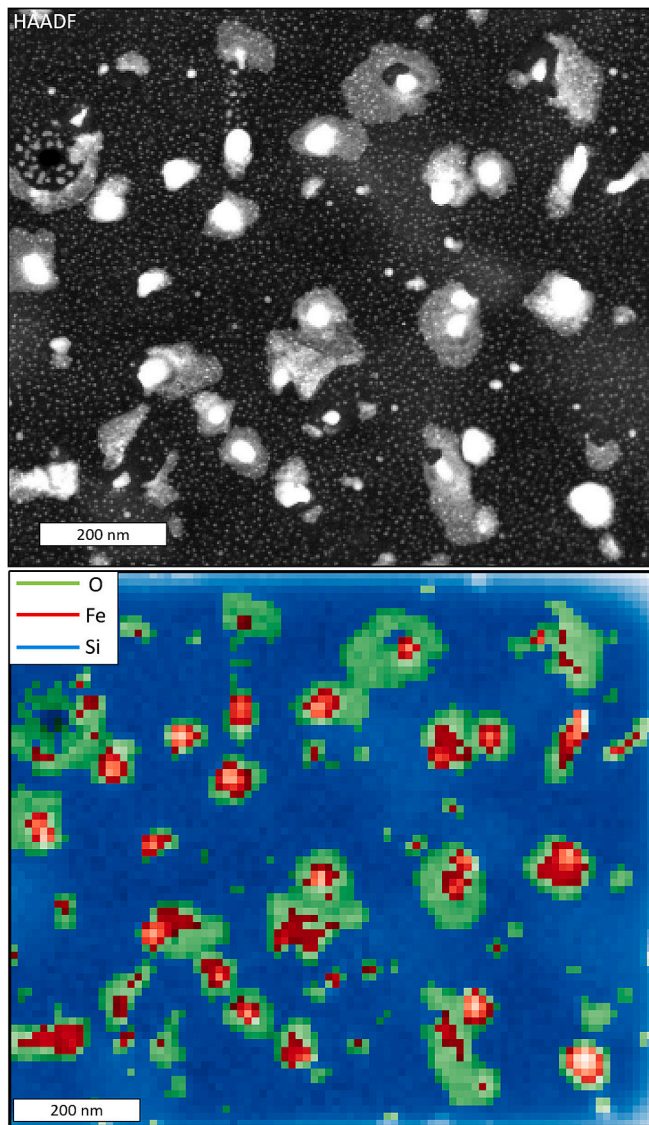


Fig. 4. STEM-HAADF image (a) and false color map (b) of the sample of En50 composition condensed on heated substrate at 450 °C illustrating the composition of the metallic particles and their rims. The EDXS map shows that while the central particles are enriched in Fe and depleted in oxygen. The rims are enriched in oxygen and are thus interpreted as oxides. The silicon count is constant throughout the area, which indicates that the particles and their rims have grown on top of the continuous amorphous film below.

the main diffraction peaks of their crystalline counterparts are ~ 3.15 and 2.88 Å for pyroxene (hkl 221 and 610) and ~ 2.46 and 2.52 Å for olivine (hkl 112 and 131), i.e. slightly below the measured values.

In addition to the contribution of the metallic particles, all diffraction patterns show broad rings corresponding to amorphous silicates (Fig. 5) except for the samples of Fo50 composition annealed at 700 °C, which is recrystallized (Fig. 5J). All the radial profiles show a broad peak in the range 2.7–3.6 Å (Fig. 6). Its position is related to the stoichiometry of the silicate, and it is higher than the theoretical d-spacing of the crystalline counterpart of equivalent composition.

The d-spacings of the diffuse silicate rings from samples condensed on heated substrate increase with increasing temperature. For the En50 composition, the d-spacing increases from 3.10 Å (room temperature) to 3.04 Å and 3.57 Å at 450 °C and 700 °C, respectively. For the Fo50 composition, the d-spacing increases from 2.76 Å (room temperature) to 2.90 Å and 3.14 Å at 450 °C and 700 °C, respectively. The d-spacing of the annealed samples only increases at 700 °C. For the recrystallized

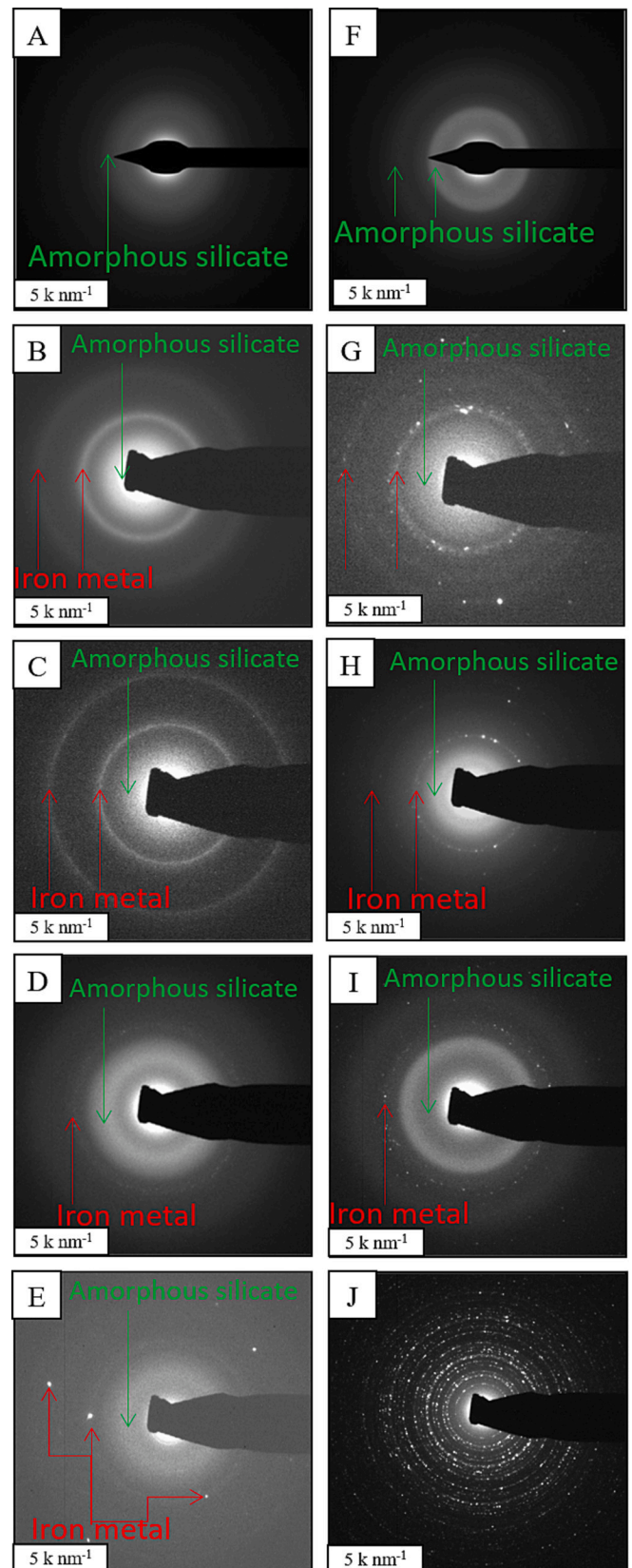


Fig. 5. Electron diffraction patterns. A: sample of En50 composition condensed at room temperature; B, C: sample of En50 composition condensed at 450 °C and 700 °C; D, E: Sample of En50 composition annealed at 450 °C and 700 °C; F: sample of Fo50 composition condensed at room temperature; G, H: sample of Fo50 composition annealed at 450 °C and 700 °C; I and J: sample of Fo50 composition annealed at 450 °C and 700 °C.

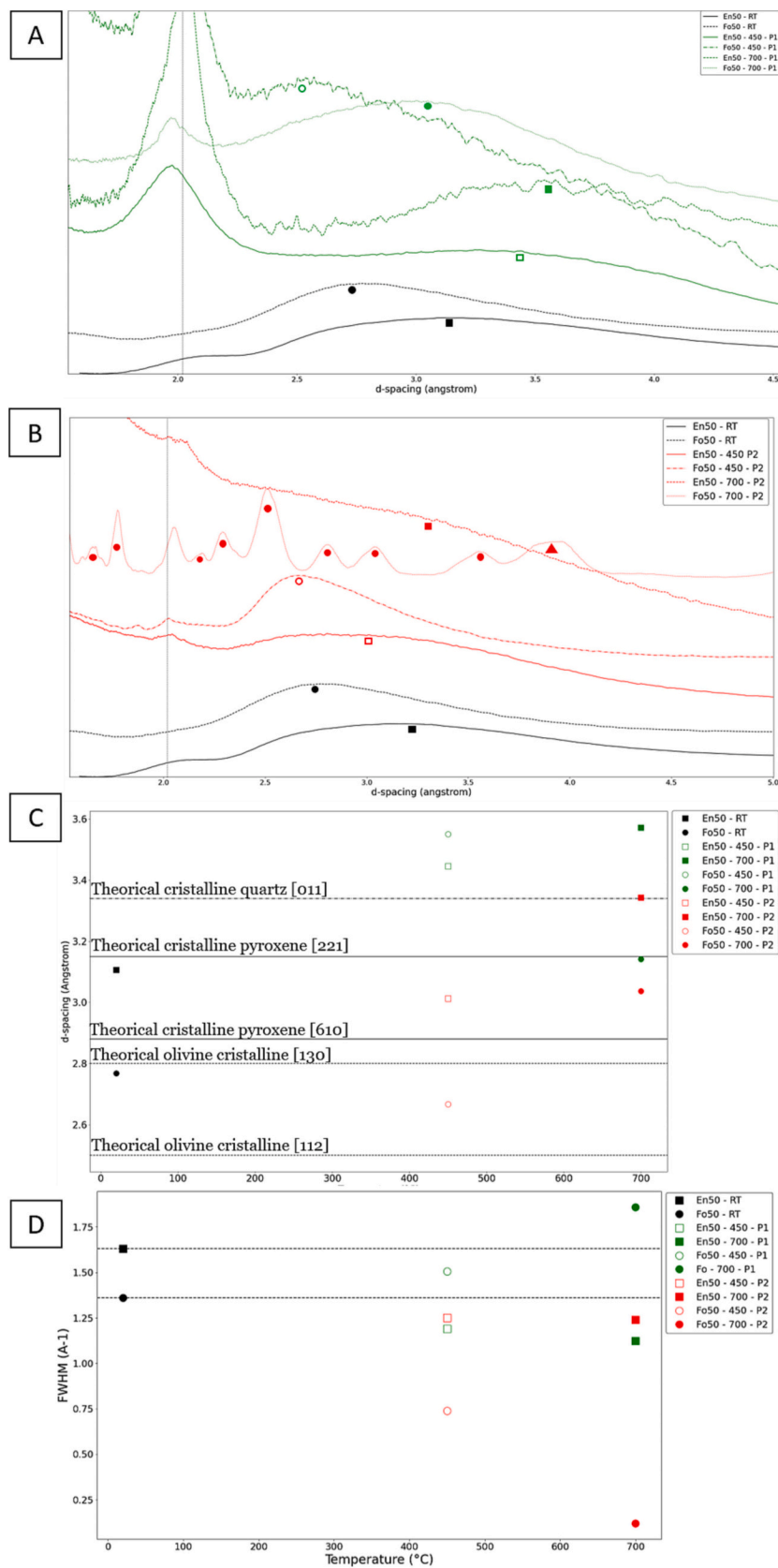


Fig. 6. a, b) integrated radial profiles extracted from the electron diffraction patterns, plotted as a function of the d-spacing, and displayed to highlight the signal of the amorphous silicate. The annotation indicates the position of the intensity maximum of the peak. a – samples condensed on heated substrate; b – Samples annealed after condensation. c) d-spacings of the amorphous silicate as a function of temperature. d) Full width at half maximum (FWHM) as a function of temperature. Theoretical d-spacings of olivine, enstatite and tridymite most intense diffraction peaks are also plotted for comparison.

Fo50 sample, peaks of olivine and possibly tridymite ($> 3.7 \text{ \AA}$) are observed.

The Full Width Half Maximum (FWHM) of the diffuse ring is an indicator of the sample transition from amorphous to crystalline. Here, it was measured after subtracting a linear background. For the En50 composition samples, the FWHM decreases from 1.63 \AA^{-1} at room temperature to 1.18 \AA^{-1} at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ and to 1.12 \AA^{-1} at $700 \text{ }^\circ\text{C}$, indicating a slight reorganization of the atoms that allowed a more constructive scattering. For the samples of Fo50 composition, there is an apparent diverging behavior between P1 and P2. The FWHM increases slightly for the P1 process (from 1.36 at room temperature to 1.51 at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ and to 1.86 at $700 \text{ }^\circ\text{C}$) whereas it decreases for the P2 process (from 1.36 \AA^{-1} at room temperature to 0.74 \AA^{-1} at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ and to 0.12 \AA^{-1} at $700 \text{ }^\circ\text{C}$, which is fully re-crystallized).

3.3. Chemistry of the experimental products

3.3.1. Composition of the silicate fraction

The initial composition of the samples condensed at room temperature are close to the pyroxene or olivine stoichiometry for Fe, Mg and Si. However, the initial O content is higher than the En50 and Fo50 targets (O/Si of 3.6 and 4.3 at. instead of 3 and 4, respectively). This is possibly due to pending bonds which are hydroxylated when the sample comes into contact with air.

At $450 \text{ }^\circ\text{C}$, some of the iron is lost from the amorphous silicate and migrates to the iron particles. The trend is similar for P1 and P2 processes, but it is more pronounced for the P1 process. The silicate composition also evolves toward the Si Apex, indicating some Mg loss, which leads to a stoichiometry richer in Si than theoretical pyroxene (Fig. 7, see also Tamanai et al., 2017). This is especially true for the En50 sample condensed on heated substrate at $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Of note, the very small size of some of the metal particles makes it difficult to obtain the composition of pure amorphous silicate. The iron content of the silicate is therefore overestimated for the P1 process.

At $700 \text{ }^\circ\text{C}$, more iron has left the silicate to form iron particles (Fe/Mg ~ 0.2 to 0). The Fo50 samples have evolved toward a pyroxene stoichiometry, while the En50 samples have evolved toward a more Si-rich composition. Again, this evolution is more pronounced for the condensation on heated substrate than for post-condensation annealing (Fig. 7).

Alongside, the O/Si ratio of most samples decreases with increasing temperature toward the pyroxene stoichiometric ratio. At $450 \text{ }^\circ\text{C}$, a clear difference is observed between the two processes. The annealed samples display an O/Si ratio corresponding to their respective stoichiometry (i. e. olivine and pyroxene). In contrast, the samples condensed on heated substrate have a lower O/Si ratio i.e. 1.95 instead of 3 for the En50 sample and 3.2 instead of 4 for the Fo50 sample (Fig. 7). At $700 \text{ }^\circ\text{C}$, the En50 samples (annealed and condensed on heated substrate) have a pyroxene stoichiometry, whereas the Fo50 samples are more complex. The annealed sample is intermediate between olivine and pyroxene (O/Si at. = 3.34), and the sample condensed on heated substrate is heterogeneous, with regions also showing O/Si at. between 2.3 and 3.8 (Fig. 7).

3.3.2. Chemical heterogeneities

To assess the chemical heterogeneity, we quantified each pixel of the EDXS map individually (Fig. 8). The data pointing toward the Fe-Apex correspond to the blending with iron particles. While the initial film was chemically homogeneous, the Mg/Si ratio of the silicate fraction of all samples shows a significant heterogeneity. This heterogeneity is generally higher for the samples condensed on heated substrate.

For the sample of En50 composition at $450 \text{ }^\circ\text{C}$, both condensed on heated substrate and annealed samples show almost similar Mg/Si ratio scattering. At $700 \text{ }^\circ\text{C}$ however, the Mg/Si ratio is much more scattered for the samples condensed on heated substrate ($0.55 < \text{Mg/Si} < 0.05$) than for the annealed samples ($0.45 < \text{Mg/Si} < 0.2$).

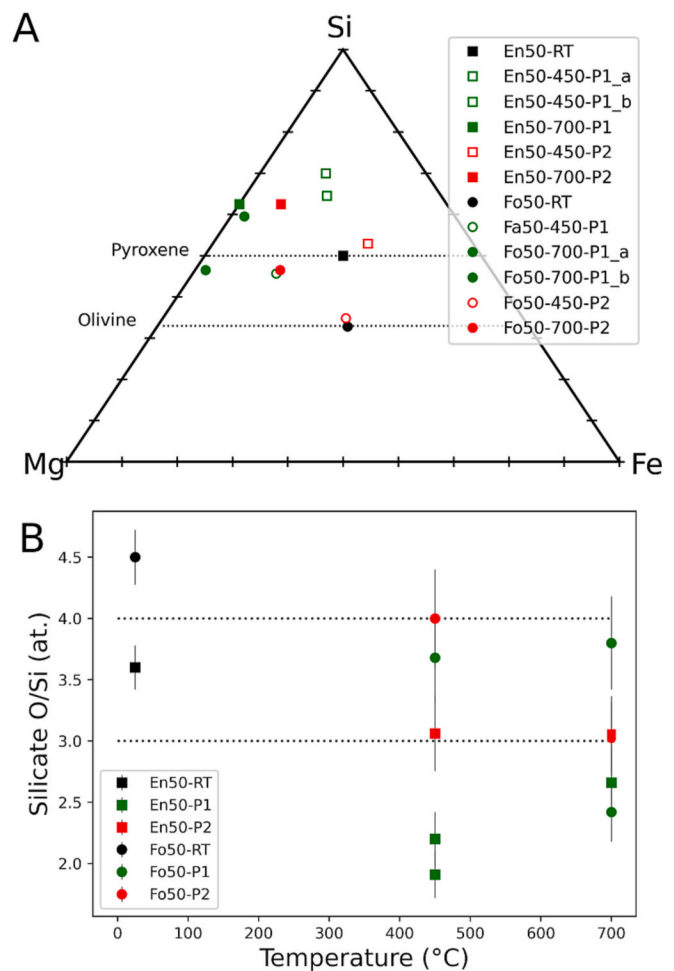


Fig. 7. a) Si-Fe-Mg ternary diagram of the mean value of the silicate fraction. Iron-bearing particles are excluded. For the En-450-P1 and the Fo-700-P1 samples, the results somewhat vary between different EDS hyperspectral maps, and the different data are presented. b) O/Si ratio of the silicate fraction as a function of temperature. Dashed lines indicate the theoretical values of olivine (O/Si = 4 at.) and pyroxene (O/Si = 3 at.).

For the sample of Fo50 composition condensed on heated substrate at $450 \text{ }^\circ\text{C}$, most data points are close to the pyroxene stoichiometry and appear to mainly have lost Fe. However, two additional separated trends indicate a demixing into a more Si-rich and a more Mg-rich pole. This effect is not spatially resolvable and appears as a random scattering of composition in the EDXS maps. This is likely due to the demixing scale being smaller than that of the pixel size. In comparison, the annealed sample is much less heterogeneous. At $700 \text{ }^\circ\text{C}$, the evolution is similar but more pronounced, with a larger spread of the Mg/Si ratio for both the condensed on heated substrate and the annealed samples.

4. Discussion

4.1. Formation mechanisms and comparison between annealing and condensation on heated substrate

4.1.1. Formation mechanisms of the annealed samples

Annealing of thin films of amorphous silicates (En50 and Fo50) condensed at room temperature yielded Fe-depleted silicate and iron metal particles (Fig. 9). Silicate remained amorphous in all cases except for the Fo50 composition annealed at $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Rims of iron oxide around the metallic particles are observed at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2).

The silicate fraction loses its iron at the expense of the metallic

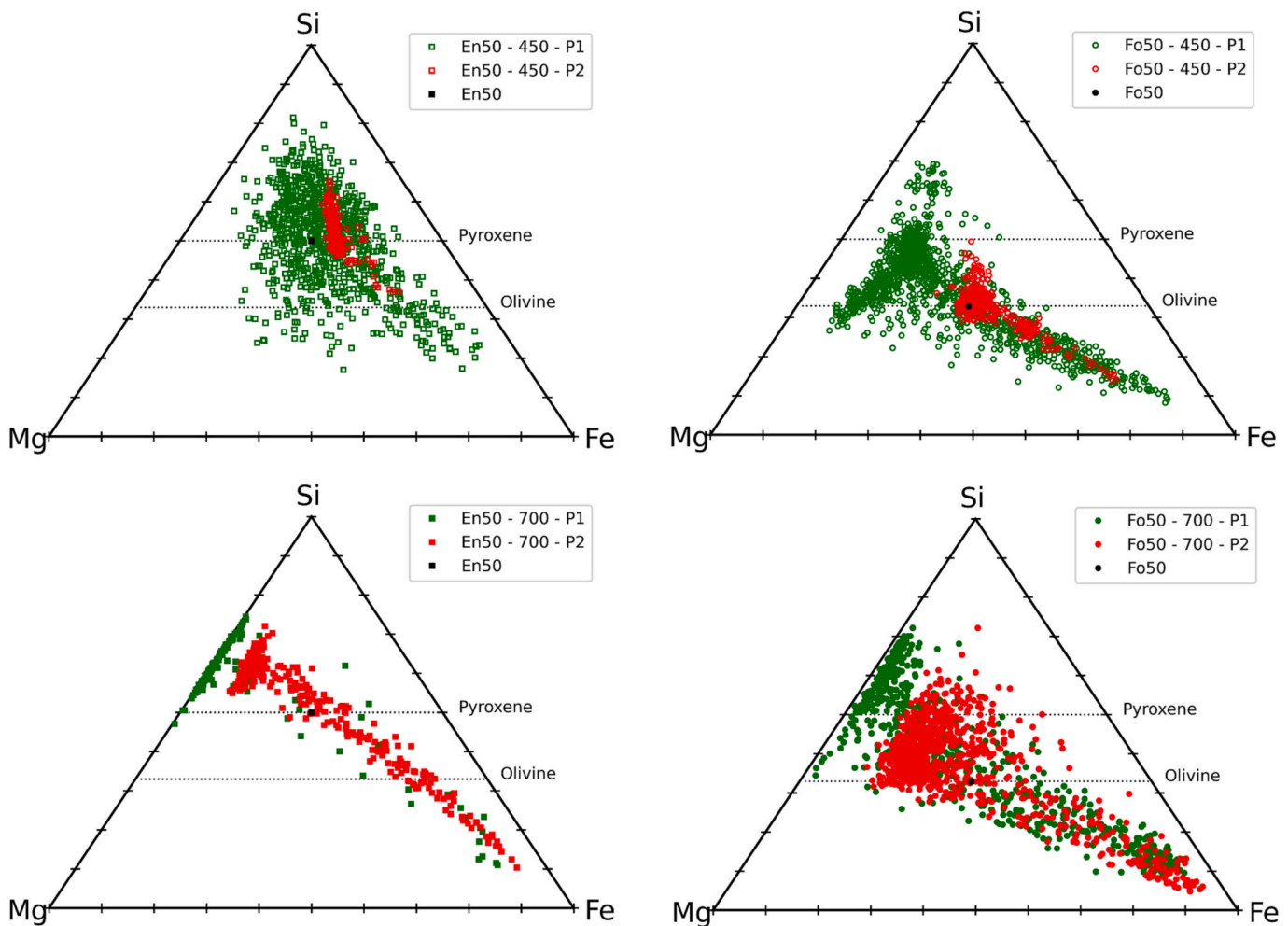


Fig. 8. Fe-Mg-Si ternary diagrams (at.%). Each pixel of the EDS map is quantified independently and reported in the diagram, including iron bearing particles and silicate fraction. The trend toward the iron apex is indicative of a mixing with metal particles. Correlated Mg-enrichment of the silicate fraction occurs. It is accompanied by Mg–Si demixing, which is interpreted as due to heterogeneous domains of SiO₂ and Mg-silicates at the nanometer scale.

particles (Fig. 7). Compared to the starting materials condensed at room temperature, oxygen is depleted in most samples.

The samples of Fo50 composition evolve toward the pyroxene stoichiometry while the composition of the samples of En50 progresses toward a more Si-rich composition. This is in agreement with the diffraction data, which show an increase of the d-spacing to values closer to the pyroxene and/or quartz theoretical d-spacings. It is related to increase of the SiO₂ content as well as to the oxygen loss and to the corresponding increase of non-bridging oxygen, which induces a larger distance between atoms (Urbain et al., 1982; Doremus, 2002; Solvang et al., 2004).

The silicate composition is not homogeneous but instead shows a heterogeneous Mg/Si ratio at the scale of several tens of nanometer. It indicates a spinodal decomposition of the silicates. This decomposition can be interpreted within the frame of the SiO₂-MgO(FeO) phase diagram, which shows a liquid immiscibility at high temperature (Dalton and Presnall, 1997), and a corresponding decomposition in two poles during cooling. Here, there is no liquid but the system appears to behave in a similar manner. This is likely due to the similar molecular organization of the amorphous state compared to that of a liquid (Carrez et al., 2002). Similar behavior was observed in condensation experiments driven by thermally induced plasma (Kim et al., 2021; Enju et al., 2022), even if in their case, the silicate did go through a melted state. The samples of Fo50 composition annealed at 700 °C have a large field of composition, which average is intermediate between olivine and

pyroxene. This is in agreement with the diffraction data, which show the presence of forsterite mainly, with some additional tridymite.

The progressive loss of oxygen is characteristic of reducing environment. This oxygen loss is correlated to the depletion of Fe from the silicate and the formation of metallic particles (Fig. 7). The Fe²⁺ from the silicate fraction is reduced into Fe⁰ to form metallic particles (Fig. 8) at temperature as low as 450 °C.

Metallic particles appear to have formed at the surface of the silicate film. This is attested by the EDS maps showing a constant number of Si counts throughout the film. The rims present around the metallic particles gives us clues on the various mechanisms at work. At 450 °C, they have diameters between 80 nm and 200 nm and are narrow (< 10 nm; Fig. 4A,B). Of note, the rims are oxygen-rich, indicating that they consist of iron oxides. We were not able to determine if the rims are made of wüstite or magnetite, because of their small size and the overlap with the silicate film lying below. If magnetite was formed, it could indicate that disproportionation may have occurred, where Fe is simultaneously reduced into metal and oxidized in Fe³⁺ in magnetite. At 700 °C, rims are no longer present. They represent a transitional state where iron is first segregated as FeO before being reduced to form metallic particles.

It thus appears that Fe diffusion is possible at temperature as low as 450 °C. This might be possible through surface diffusion, and/or possibly because of the peculiar metastable nature of the amorphous state allowing such low temperature mobility (Edstrom and Bitsianes, 1955; Hermeling and Schmalzried, 1984; Chakraborty et al., 1994;

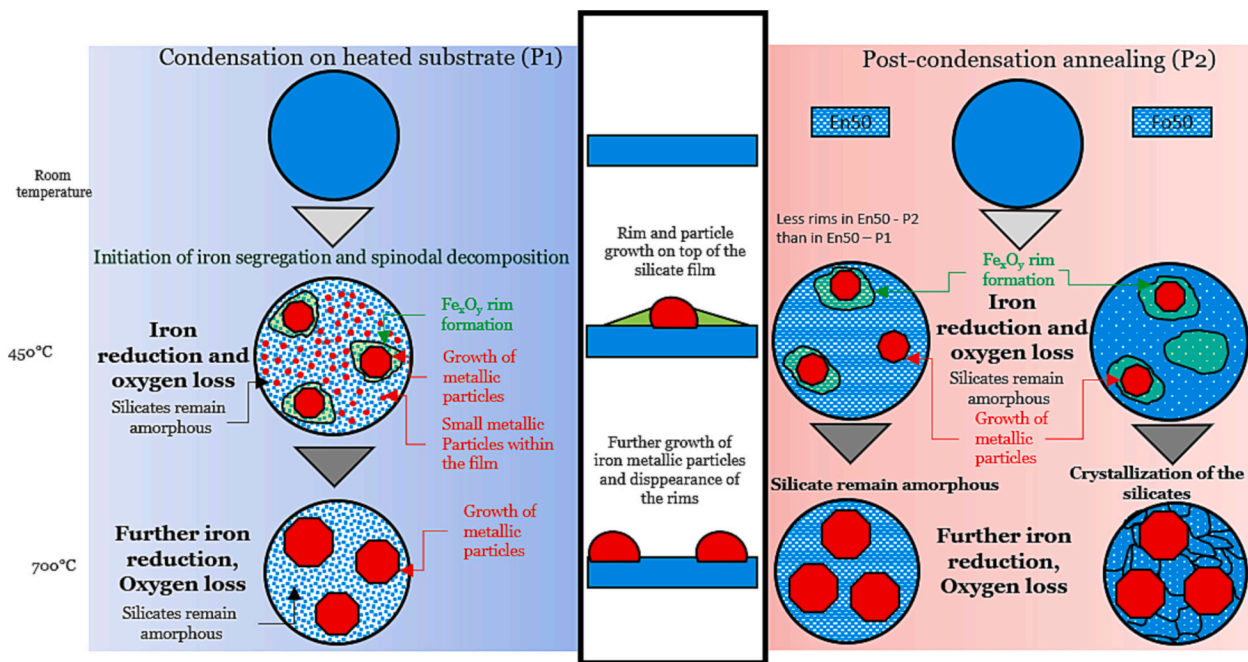


Fig. 9. Formation scheme as a function of the sample composition and of the involved process. The differences for the silicate fraction between the condensation and the annealing process represents the difference in the demixing and the spinodal decomposition of the silicates.

Dohmen et al., 2002). In addition, the condensation from a plasma possibly yields a solid containing some atoms that remained in an excited state, such as ionized atoms and/or unsaturated, reactive bonds favoring mobility and reorganization. The ionized state is known to induce faster solid-state diffusion (Hobbs, 1979; Cazaux, 1995; Carrez et al., 2002). At 700 °C, the Fe/Si ratio of the silicate fraction has decreased compared to 450 °C, but the reaction kinetics appears to be too slow to turn all the Fe into metallic particles.

In contrast to other samples, the sample of Fo50 composition annealed at 700 °C is recrystallized (Fig. 6) and formed olivine and possibly some tridymite (Figs. 7 and 8). This could be explained by the slightly lower glass transition temperature of olivine compared to pyroxene (717 °C vs. 757 °C; (Richet et al., 1993; Roskosz et al., 2011)). In addition, the reducing environment can be responsible for a diminution of the required temperature of crystallization of amorphous silicate of olivine composition (Davoisne et al., 2006; Dohmen et al., 2007; Kolzenburg et al., 2018).

4.1.2. Comparison with condensations on heated substrate

The nature and evolution of the samples condensed on heated substrate are similar to what is observed for post-condensation annealing. However, the reaction is significantly more advanced. At 450 °C, the silicate fractions have been almost fully depleted in iron and metallic particles are more abundant. At 700 °C, the silicate is totally Fe-depleted. Oxygen loss is also more important for the condensation on heated substrate. A more advanced spinodal decomposition occurs yielding Mg-rich domains and Si-rich domain. The En50 sample at 450 °C has an unexpected behavior, as Mg is partially lost, leading to a composition intermediate between pyroxene and quartz.

Similar evolution implies similar mechanisms, i.e. high reactivity due to unstable elemental states related to the amorphous nature and the potential presence of ionized elements and unsaturated bonds. However, the more advanced transformation implies a faster kinetics and a higher mobility. This indicates that the fraction of elements that are in an energy state favoring mobility is higher. This is likely due to the heated substrate that favors reorganization atomic layer after atomic layer, whereas in the case of room temperature condensation followed by annealing, the reorganization affects the entire volume of the film.

The composition of the silicate fraction of En50 composition at 450 °C is $\text{Mg}_{0.26}\text{Fe}_{0.17}\text{SiO}_{1.91}$. The Mg/Si has dropped by a factor of almost two compared to the starting material. No Mg-rich phases are observed, which implies that Mg is depleted from the solid. Part of the oxygen loss is due to the formation of Fe—O rims and to the reduction of Fe^{2+} into Fe^0 to form metallic particles. Mg loss was observed before in PLD experiments (Tamanai et al., 2017). It may have occurred through vaporization from the solid state, but this is not expected at such low temperature and we must raise different hypothesis to explain this behavior: i) Mg^{2+} is first reduced to Mg^0 after condensation. Mg^0 is known to have a lower vaporization rate than its oxidized counterpart at 450 °C (Gulbransen, 1945), whereas it is the opposite at higher temperature. The reduction of Mg^{2+} into Mg^0 would imply a very low oxygen fugacity, at least locally in the vicinity of the heated substrate; ii) Mg^{2+} is condensed with pending bonds and the thermal activation makes it so unstable that it is lost in vacuum; part of it is vaporized and not condensed, and part of it is condensed in its reduced form.

4.2. Implications for the formation and evolution of amorphous silicate in chondrites, interplanetary dust particles (IDPs) and micrometeorites

Our experiments reproduce condensation and annealing under conditions that share similarities with cosmochemical environments. They demonstrate that iron-rich amorphous silicate and metallic particles can be formed either through condensation on heated substrate or through post-condensation annealing, at temperature as low as 450 °C, and for thermal treatment duration shorter than five minutes. These results can help us interpreting the formation of amorphous silicates that are found in pristine extra terrestrial materials. Weakly altered chondrites contain nanosulfides embedded in iron-rich amorphous silicate, which we refer hereafter as chondritic amorphous silicate (CAS; Brearley, 1993; Greshake, 1997; Le Guillou and Brearley, 2014; Leroux et al., 2015; Vollmer et al., 2020). On the other hand, chondritic porous interplanetary dust particles (CP-IDPs) as well as some micrometeorites contain Fe-depleted amorphous silicate bearing sulfides and metallic particles, called glass with embedded metal and sulfides (GEMS; Bradley, 1999; Keller and Messenger, 2012; Dobrică et al., 2012; Noguchi et al., 2015). Both of

them have been interpreted as the result of condensation under different conditions and possibly from different cosmochemical reservoirs. Their main differences are: i) the size of the individual domains, $> 1 \mu\text{m}$ for CAS and $< 500 \text{ nm}$ for GEMS, ii) the behavior of iron. It is present mostly as metallic particles in GEMS, whereas metallic particles are absent in CAS where the silicate groundmass contains the iron. In addition, these experiments could also be helpful to interpret the condensation of silicate dust in dust shells around cool giant stars (Tamanai et al., 2017).

CAS have a composition intermediate between olivine and pyroxene solid solution and a significant Fe content (Hopp and Vollmer, 2018; Le Guillou et al., 2015). They are thought to be produced by out of equilibrium condensation (Brearley, 1993; Nuth III et al., 2005) and could be formed during heating event related to chondrules formation (high temperature and fast cooling rate). The different mechanisms invoked to form chondrules imply peak temperature higher than 2000 K and fast cooling rate (10 to 10,000 K/h) (Ciesla, 2003) in a low pressure environment (1 Pa: 10^{-5} bar). Shock wave is a possible mechanism, as well as Magneto-hydrodynamic Turbulence. This later process considers the heating and ionisation of the gas through interaction between the magnetic field of the proto-sun and the protoplanetary disks (Balbus and Hawley, 1991) in regions near the disk midplane (Gammie, 1996; Glassgold et al., 1997). Our experiments generate ionized species and are therefore comparable – to some degree – to these environments.

Our experimental setup lacks sulfur, which is present in CAS and GEMS. However, the general assumption is that metallic particles formed first, and that they were later sulfidized (Enju et al., 2022). If this is correct, then our experiments allow to address all formation steps before sulfidization occurs. We observe that amorphous silicate bearing nanoparticles can form and persist over a large range of temperature. First of all, the silicate fraction remains amorphous up to 700 °C (Fig. 1, Fig. 2A–C, Fig. 9), which indicates that they would be stable up to this temperature if they formed at low temperature and encountered secondary annealing, at the contact of a warm chondrule for instance. The products of the annealing experiments retained a high Fe content up to this temperature, which is an important characteristic of the CAS. Alternatively, they show that they could have condensed from a cooling gas at 700 °C and below. Of note, chemical demixing into more Si-rich and more-Mg rich silicate at 700 °C, which is observed here in the samples condensed on heated substrate, has not been reported in chondrites. This may place an upper limit on the temperature at which CAS could have been processed.

On the lower end of the temperature range, we discovered that elemental mobility was possible down to 450 °C (and possibly lower), and sufficed to produce metallic nanoparticles. At these temperature, solid state diffusion of iron silicate and magnesium is usually considered to be kinetically limited. Here, we believe that it could be made possible by the intrinsic nature of solids condensed from a plasma, which might retain a significant amount of either atoms in an excited state and/or unsaturated bonds, allowing a higher reactivity. However, since the metallic particles form at the surface of the film and not within the volume, it also indicates that surface diffusion occurs. Low temperature reactivity would therefore be a particularity of nano-particles with a high surface to volume ratio. Of note, metal and sulfides in GEMS and CAS are not all present at the surface of the condensates but also present within their volume (Matsumo et al., 2022), which indicates that surface diffusion is not the sole mechanism controlling their formation.

CAS are not all born equal. Zanetta et al. (2021, 2022) have shown that when they are found in fine grained rims (FGRs), i.e. formed through accretion of dusts forming shells around chondrules, they can be processed at different temperature. They observed microstructural evolution and changes in density. This was interpreted as the result of nebular thermal processing, either directly within the gas after their formation, or at the contact of chondrules that had not cooled down completely after their formation. Our experiments can help to place some constraints on these conditions. If one assumes that reactivities are considered to be similar between experiments and CAS, and given that

the iron content of CAS in FGRs is high, it would tend to indicate that the thermal event occurred at temperature closer to 450 °C than to 700 °C.

The observed chemical evolution toward higher Si and lower Fe content is another useful indication. In chondrites, the stoichiometry has been shown to be different. It is likely that the initial material started with a composition close to solar, i.e. with a Fe-Mg-Si stoichiometry close to olivine. However, while some CAS have a composition close to the olivine stoichiometry, where others plot nearby the pyroxene stoichiometry. Dobricá and Brearley (2020), and (Zanetta et al., 2022) even reported composition intermediate between SiO_2 and pyroxene in CO and ordinary chondrites. Based on our results, this evolution toward a higher Si content can be interpreted as the progressive transformation of a common reservoir with either increasing temperature and/or time.

Kim et al. (2021) and Enju et al. (2022) performed a large set of condensation experiments using an induction thermal plasma setup. They found nanoparticles made of amorphous silicate, metal - and sulfide. We note a few interesting differences in our system, for which the peak temperature is generally lower. First, their formation sequence is initiated by formation of silicate melt and nucleation of metal particle at the surface of the melt. In contrast, in our case, silicate condense directly from the gas phase without going through the melted state, and metallic nanoparticles form through iron depletion from the silicate and later reduction. This altogether offers an alternative formation path for CAS that does not involve very high temperature and also works at lower pressure.

Our results combined with the work of Enju et al. (2022) allow discussing the formation conditions of GEMS. Enju et al. (2022) demonstrated the importance of the oxygen fugacity in the final partition of Fe between different phases. Indeed, they observed that increasing oxygen content of the precursors led to a higher Fe content of the silicate, which matches more the CAS nature, whereas a lower oxygen content led to more Fe-depleted silicate, a characteristic of GEMS. Comparing our En50 composition and their most oxygen-rich precursor, which have similar O/Si ratio, we showed that Fe-rich silicate persists at low temperature (450 °C), whereas for the same composition, at 700 °C, the iron has almost fully migrated into metal. It thus offers an additional scenario to explain the difference in nature of CAS and GEMS, where temperature controls the Fe content of the amorphous silicate instead of the oxygen content of the precursors. Of note, Bradley et al. (2022) reported the presence of oxidized rims around metal particles in GEMS, a unique feature that shares similarity with our experiments of condensation on heated substrate.

Our experiments showed that annealing a Fe-rich amorphous silicate at temperature above 700 °C is an alternative way to form GEMS, in addition to the classical “direct” condensation (see also Davoisne et al., 2006). Of note, SiO_2 -MgO demixing is possibly detected by IR on GEMS themselves (Enju et al., 2022). Since our experiments of condensation on heated substrate appears to generate a higher degree of spinodal demixing, this second hypothesis appears more likely and would allow GEMS formation at even lower temperature than annealing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Abreu, N.M., 2016. Why is it so difficult to classify Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites? – Implications from TEM observations of matrices for the sequences of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 194, 91–122. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.031>. Available at:

- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (3), 1146–1171. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.009>. Available at:
- Alexander, C.M.O., Barber, D.J., Hutchison, R., 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (11), 3045–3057. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90180-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90180-4). Available at:
- Balbus, S.A., Hawley, J.F., 1991. A powerful local shear instability in weakly magnetized disks. I-linear analysis. II-nonlinear evolution. *Astrophys. J.* 376, 214–233.
- Bradley, J.P., 1994. Chemically anomalous, preaccretorally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science* 265 (5174), 925–929.
- Bradley, J.P., 1999. Interstellar dust — Evidence from interplanetary dust particles. In: Greenberg, J.M., Li, A. (Eds.), *Formation and Evolution of Solids in Space*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 485–503. Available at: https://doi.org/10.1007/978-94-011-4806-1_28. Available at:
- Bradley, J.P., Ishii, H.A., Bustillo, K., Ciston, J., Oglione, R., Stephan, T., Joswiak, D.J., 2022. On the provenance of GEMS, a quarter century post discovery. *Geochim. Cosmochim. Acta* 335, 323–338.
- Brearley, A.J., 1993. Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307: origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (7), 1521–1550. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90011-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90011-K). Available at:
- Carrez, P., Demyk, K., Cordier, P., Gengembre, L., Grimblot, J., D'Hendecourt, L., Jones, A.P., Leroux, H., 2002. Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: insights for silicate dust evolution in the interstellar medium. *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (11), 1599–1614. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00814.x>. Available at:
- Cazaux, J., 1995. Correlations between ionization radiation damage and charging effects in transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 60 (3), 411–425. Available at: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(95\)00077-1](https://doi.org/10.1016/0304-3991(95)00077-1).
- Chakraborty, A.K., Bratko, D., Chandler, D., 1994. Diffusion of ionic penetrants in charged disordered media. *J. Chem. Phys.* 100 (2), 1528–1541. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.466632>. Available at:
- Chizmadia, L.J., Brearley, A.J., 2008. Mineralogy, aqueous alteration, and primitive textural characteristics of fine-grained rims in the Y-791198 CM2 carbonaceous chondrite: TEM observations and comparison to ALHA81002. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (2), 602–625. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.019>. Available at:
- Chrissey, D.B., Hubler, G.K., 1994. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*.
- Ciesla, F.J., 2003. A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* 299 (5606), 549–552. Available at: <https://doi.org/10.1126/science.1079427>. Available at:
- Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1997. No liquid immiscibility in the system MgSiO₃–SiO₂ at 5.0 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (12), 2367–2373. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00072-0). Available at:
- Davoine, C., et al., 2006. The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *Astron. Astrophys.* 448 (1), L1–L4. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200600002>.
- de la Peña, F.D.L., et al., 2017. Hyperspy/Hyperspy: Hyperspy 1.1.2. Zenodo. Available at: <https://doi.org/10.5281/ZENODO.240660>.
- Demyk, K., Carrez, P., Leroux, H., Cordier, P., Jones, A.P., Borg, J., 2001. Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He⁺ irradiation. *Astronomy Astrophys* 368 (3), L38–L41.
- Desch, S., et al., 2005. Heating of chondritic materials in solar nebula shocks. In: *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, p. 849.
- Dobrică, E., Brearley, A.J., 2020. Amorphous silicates in the matrix of Semarkona: the first evidence for the localized preservation of pristine matrix materials in the most unequilibrated ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 55 (3), 649–668. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13458>. Available at:
- Dobrică, E., et al., 2012. Transmission electron microscopy of CONCORDIA UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites (UCAMMs): mineralogical properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 68–82. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.025>. Available at:
- Dohmen, R., et al., 2002. Production of silicate thin films using pulsed laser deposition (PLD) and applications to studies in mineral kinetics. *Eur. J. Mineral.* 14 (6), 1155–1168. Available at: <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-1155>. Available at:
- Dohmen, R., Becker, H.-W., Chakraborty, S., 2007. Fe–Mg diffusion in olivine I: experimental determination between 700 and 1,200°C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity. *Phys. Chem. Miner.* 34 (6), 389–407. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0157-7>. Available at:
- Doremus, R.H., 2002. Viscosity of silica. *J. Appl. Phys.* 92 (12), 7619–7629. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1515132>. Available at:
- Edstrom, J.O., Bitsianes, G., 1955. Solid state diffusion in the reduction of magnetite. *JOM* 7 (6), 760–765. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF03377566>. Available at:
- Enju, S., et al., 2022. Condensation of cometary silicate dust using an induction thermal plasma system: II. Mg–Fe–Si–O–S system and the effects of sulfur and redox conditions. *Astron. Astrophys.* 661, A121. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202142620>.
- Gammie, C.F., 1996. Layered accretion in T Tauri disks. *Astrophys. J.* 457, 355.
- Glassgold, A.E., Najita, J., Igea, J., 1997. X-ray ionization of protoplanetary disks. *Astrophys. J.* 480 (1), 344–350. Available at: <https://doi.org/10.1086/303952>. Available at:
- Greshake, A., 1997. The primitive matrix components of the unique carbonaceous chondrite Acfer 094: A TEM study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (2), 437–452. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00332-8). Available at:
- Gulbransen, E.A., 1945. The oxidation and evaporation of magnesium at temperatures from 400° to 500° C. *Trans. Electrochem. Soc.* 87 (1), 589. Available at: <https://doi.org/10.1149/1.3071667>. Available at:
- Hermeling, J., Schmalzried, H., 1984. Tracer diffusion of the Fe-cations in olivine (Fe x Mg_{1-x})₂SiO₄ (III). *Phys. Chem. Miner.* 11 (4), 161–166. Available at: <https://doi.org/10.1007/BF00387846>. Available at:
- Hobbs, L.W., 1979. Radiation effects in analysis of inorganic specimens by TEM. In: Hren, J.J., Goldstein, J.I., Joy, D.C. (Eds.), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Springer US, Boston, MA, pp. 437–480. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5581-7_17. Available at:
- Hopp, T., Vollmer, C., 2018. Chemical composition and iron oxidation state of amorphous matrix silicates in the carbonaceous chondrite Acfer 094. *Meteorit. Planet. Sci.* 53 (2), 153–166. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.12991>. Available at:
- Ishii, H.A., et al., 2018. Multiple generations of grain aggregation in different environments preceded solar system body formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 115 (26), 6608–6613. Available at: <https://doi.org/10.1073/pnas.1720167115>. Available at:
- Jäger, C., et al., 2016. Ion-induced processing of cosmic silicates: a possible formation pathway to gems. *Astrophys. J.* 831 (1), 66. Available at: <https://doi.org/10.3847/0004-637X/831/1/66>. Available at:
- Keller, L.P., Messenger, S., 2011. On the origins of GEMS grains. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (18), 5336–5365. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.040>. Available at:
- Keller, L.P., Messenger, S., 2012. *Formation and Processing of Amorphous Silicates in Primitive Carbonaceous Chondrites and Cometary Dust*, 1 January.
- Kemper, F., Friend, W.J., Tielens, A.G.G.M., 2004. The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.* 609 (2), 826.
- Kim, T.H., et al., 2021. Condensation of cometary silicate dust using an induction thermal plasma system: I. Enstatite and CI chondritic composition. *Astron. Astrophys.* 656, A42. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141216>.
- Kolzenburg, S., et al., 2018. The effect of oxygen fugacity on the rheological evolution of crystallizing basaltic melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 487, 21–32. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.01.023>. Available at:
- Le Guillou, C., Brearley, A., 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 344–367. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.024>. Available at:
- Le Guillou, C., et al., 2014. Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: in situ investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 368–392. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>. Available at:
- Le Guillou, C., Changela, H.G., Brearley, A.J., 2015. Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices: implications for alteration conditions and H₂ degassing of asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 420, 162–173. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>. Available at:
- Leroux, H., et al., 2015. GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 170, 247–265. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.019>. Available at:
- Matsuno, J., Tsuchiyama, A., Miyake, A., Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., 2022. Three-dimensional observation of GEMS grains: their high-temperature condensation origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 320, 207–222. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.12.031>. Available at:
- Matsuno, J., Tsuchiyama, A., Miyake, A., Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., 2022. Three-dimensional observation of GEMS grains: Their high-temperature condensation origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 320, 207–222.
- Midgley, P., Johnstone, D., 2018. Scanning electron diffraction – crystal mapping at the nanoscale. *Microsc. Microanal.* 24 (S1), 182–183, 2018/08/01 edn. Available at: <https://doi.org/10.1017/S143192761800140X>, 2018/08/01 edn. Available at:
- Nittler, L.R., et al., 2019. A cometary building block in a primitive asteroidal meteorite. *Nat. Astron.* 3 (7), 659–666. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0737-8>.
- Noguchi, T., et al., 2015. Cometary dust in Antarctic ice and snow: past and present chondritic porous micrometeorites preserved on the Earth's surface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 410, 1–11. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.012>. Available at:
- Nuth III, J.A., Brearley, A.J., Scott, E.R.D., 2005. *Microcrystals and Amorphous Material in Comets and Primitive Meteorites: Keys to Understanding Processes in the Early Solar System*, 341, p. 675.
- Nuth, J.A., Rietmeijer, F.J.M., Hill, H.G.M., 2002. Condensation processes in astrophysical environments: the composition and structure of cometary grains. *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (11), 1579–1590. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00812.x>. Available at:
- Richet, P., Leclerc, F., Benoist, L., 1993. Melting of forsterite and spinel, with implications for the glass transition of Mg₂SiO₄ liquid. *Geophys. Res. Lett.* 20 (16), 1675–1678. Available at: <https://doi.org/10.1029/93GL01836>. Available at:
- Roskosz, M., et al., 2011. A sharp change in the mineralogy of annealed protoplanetary dust at the glass transition temperature. *Astron. Astrophys.* 529, A111. Available at: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201016244>.
- Rouillé, G., et al., 2014. Cold condensation of dust in the ISM. *Faraday Discuss.* 168, 449. Available at: <https://doi.org/10.1039/C4FD00010B>. Available at:
- Solvang, M., et al., 2004. Rheological and thermodynamic behaviors of different calcium aluminosilicate melts with the same non-bridging oxygen content. *J. Non-Cryst.*

- Solids 336 (3), 179–188. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.009>. Available at:
- Tamanai, A., Pucci, A., Dohmen, R., Gail, H.P., 2017. Optical properties of non-stoichiometric amorphous silicates with application to circumstellar dust extinction. *Astrophys. J.* 845 (1), 6.
- Urbain, G., Bottinga, Y., Richet, P., 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (6), 1061–1072. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90059-X). Available at:
- Vollmer, C., et al., 2020. Amorphous silicates as a record of solar nebular and parent body processes—A transmission electron microscope study of fine-grained rims and matrix in three Antarctic CR chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 55 (7), 1491–1508. Available at: <https://doi.org/10.1111/maps.13526>. Available at:
- Zanetta, P.-M., et al., 2021. Nebular thermal processing of accretionary fine-grained rims in the Paris CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 295, 135–154. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.015>. Available at:
- Zanetta, P.-M., et al., 2022. Processes and temperatures of FGR formation in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 319, 94–117. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.11.019>. Available at: