HAL
open science

Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins

Camille Soulié

To cite this version:

Camille Soulié. Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0378 . tel-01754614

HAL Id: tel-01754614

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754614

Submitted on 30 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

- Thèse de doctorat -

Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins

présentée par

Camille Soulié

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Soutenance publique à Nancy le 10 Décembre 2014
devant le jury d'examen composé de :

Pr. Hugues Leroux,	Université de Lille, France,	Rapporteur
Pr. Roger Hewins,	Rutgers University, USA,	Rapporteur
Pr. Rhian Jones,	Manchester University, UK,	Examinatrice
Dr. Alexander Krot,	Hawaii University, USA,	Examinateur
Dr. Benoit Ildefonse,	Université de Montpellier, France,	Invité
Dr. Laurent Tissandier,	Université de Lorraine, France	Invité
Pr. Bernard Marty,	Université de Lorraine, France	Co-directeur de thèse
Pr. Guy Libourel,	Observatoire de la Côte d'Azur, France	Directeur de thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à l'ensemble de mon jury pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit de thèse. Merci donc à Hugues Leroux et Roger Hewins pour leur patience, à Rhian Jones et Sasha Krot qui ont accepté de faire le chemin jusqu'à Nancy pour assister à ma soutenance et à Benoit Ildefonse et Laurent Tissandier. Bien évidemment ce travail doit énormément à mes directeurs de thèse, merci donc Guy et Bernard de m'avoir donné la chance de travailler sur un si beau sujet. Merci Guy pour m'avoir guidée avec beaucoup d'enthousiasme et de sympathie mais aussi de patience au cours de ces 4 années. C'était également super d'avoir pu séjourné à Hawai'i, merci pour l'accueil très sympathique que Nathalie et toi m'y avez réservé.
J'en profite pour remercier les personnes rencontrées là-bas, qui m'ont fait découvrir leur labo et avec qui j'ai eu la chance de travailler : Sasha Krot, Kazu Nagashima, Julia Hammer et Patricia Doyle. Sasha, thanks a lot for the scientific discussions and for this amazing short (but steep) hike into the true Hawai'i.
Cette thèse doit beaucoup à Laurent Tissandier qui, dès mon master, m'a fait découvrir et aimer la pétro exp et les manips au sous-sol. C'est bien grâce à toi Laurent que ce protocole a pu dissoudre des olivines à tout va. Merci aussi à François et à Delphine pour leurs conseils et leur aide précieuse dans la réalisation de ces manips.
Merci beaucoup à Jean-Marie Hiver de l'IJL et Jérôme Sterpénich de Géoressources pour les analyses de tomographie, à Benoit Ildefonse et Fabrice Barou pour les analyses EBSD à Montpellier, et Hugues Leroux pour les analyses MET à Lille.
Pour leur aide dans mes diverses manips, je remercie Charlotte Cappé, Eglantine Becker, Emmanuel Guillerm, Marjorie Sciuba, Thomas Duclos et Claire Bartel.
Pour les multiples discussions scientifiques qui ont permis d'ouvrir, d'enrichir ce travail ou de m'éclairer sur les barres d'erreur, sur la diffusion, sur comment faire des surfaces fermées sur Gocad, sur les mystères des fabriques ou la non moins mystérieuse modélisation de la dissolution, je remercie notamment Laurent Tissandier, François Faure, Yves Marrocchi, Nicolas Cherpeau, Flo Lallier, Guillaume Caumon, David Jousselin, Etienne Deloule et Jérôme Lavé.
Merci aux collègues et amis du CRPG pour ces années passées ensemble, pour leur soutien, les bières et les soirées ou encore les pauses clope et en particulier à Emilie, Maïa, Guillaume, Yves, Lyde, Magali, Tix, François, Flo, Laurette, Sarah, Pete, Julien C., PH, Nico Meyer, le ptit Nico, Ptit Ju, Johan, Gaëlle, Guillaume, Romain, Léo, Aurélien. Merci à mes co-bureau parce qu'ils sont sympas, puis aussi patients et puis qu'ils ne font pas de bruit ou alors pas longtemps : Puche, Evelyn, Xiao Yan, Andréas, Guigui, et Arjan. Mille merci à Julia, Tom, Guy, Nathalie, Hugo et Hanna pour les super moments passés à Hawai'i.

Merci aux copains du Grand Est Elargi : Marko, Julien R., Marianne, Anne, Marie et Anthony, et la bande du 6-7. Un grand merci également à Gaby et Michel.
A mes proches de longue date, Julien, Elisabeth et Lucie, merci de m'avoir accompagnée, et même de loin.
A mes anciennes collocs Nastasia et Emilie, à Marine, Elodie et Chloé merci pour votre amitié et tant et plus. Merci à mes parents pour m'avoir soutenu depuis toujours dans ce long et lointain projet. Enfin, Martin merci pour ton soutien indéfectible et ta présence à mes côtés, indispensables.

Chondrule formation and the relation with their fine-grained rims

We here present English abstracts of the different chapters of this thesis. They are aimed to guide the lector with a summary of the main results. We made reference to some important figures, which can be found in the main section of the manuscript.

General abstract

The most primitive meteorites, the chondrites, are our best witnesses of solar system birth and formation of first solids as well as processes that formed the first planetary bodies. Both chondrules, which are ferromagnesian igneous spherules, and fine-grained matrix, constitute the largest volume fraction of primitive chondrites. Their origin still constitutes a matter of debate.

This thesis questions the relationship between chondrules and fine-grained matrix, called fine-grained rims, that frequently overlay chondrules in primitive carbonaceous chondrites. By taking the example of Vigarano (CV3), we explore the idea that chondrules and fine-grained rims could form in a continuum of physical and chemical conditions. This thesis combines both experimental and characterization approaches, with an experimental determination of olivine dissolution rates in molten silicates representative of type I chondrule melts and a detailed petrographic characterization of mineralogy, fabrics and oxygen isotopic composition of chondrules and their fine-grained rims in Vigarano. This work suggests that chondrules and their fine-grained rims could register a continuous interaction with surrounding gas, with first, chondrule formation from liquid/gas interaction (solubility) and then fine-grained rim formation, at lower temperature and from solid/gas interaction (condensation).

Organization of the manuscript

This thesis is divided in seven chapters. Chapter 1 is a general introduction. The problematic is presented in Chapter 2. Next chapters (3 to 6) are dedicated to the results obtained from the experimental study of the kinetics of olivine dissolution in chondrule-like melts (chapter 3), the EBSD study of chondrules in Vigarano (chapter 4), the characterization of Vigarano fine-grained rims (mineralogy, chemical and isotopic composition: chapter 5; textures and structures: chapter 6). Analytical techniques are presented in individual chapters. General conclusions and perspectives can be found in Chapter 7.

Chapter 1: General introduction

Chondrules are ferromagnesian igneous spherules that formed from the complete or partial melting of solid precursor material. Despite their simple mineralogy, they show a wide variety of textures and chemical composition (Fig. 1-7 and Table 1-2). This diversity would be the expression of a variety of precursors textures and chemistry, of thermal regimes (peak temperature and cooling rates) and of various degrees of interaction with the gas. Precursors nature, origin and preservation into chondrules are still debated questions. They could be dusty nebular condensates (e.g. Jones et al., 2005), they could be inherited from previous generations of chondrules (e.g. Jones, 1996; Pack, 2004; Ruzicka et al., 2008), or corresponds to dunitic fragments ejected from differentiated planetesimals (Libourel and Krot, 2007). Also debated is how much chondrule chemistry does inherit from precursor chemistry and interaction with the gas. Classic model for chondrule formation is in closed system, with minor interaction with the nebular gas (e.g. Jones et al., 2005). In this model chondrule chemistry is inherited from precursor diversity. Closed system formation would require short exposure at high temperature to preserve volatiles elements (alkalis, sulfur) (e.g. Yu and Hewins, 1998). However, chemical zonation of the mesostases (e.g. Matsunami et al., 1993; Libourel et al., 2006), along with disequilibrium of isotopic signatures (e.g. Chaussidon et al., 2008; Ushikubo et al., 2012) are strong arguments in favor of significant interaction of the chondrules with the gas during their formation. This scenario requires elevated partial pressure of volatile elements in the gas. The knowledge of thermal regimes that formed chondrules can provide important constraints to determine the environment of formation (e.g. Desch et al., 2012). It is estimated that most of the chondrules were exposed to peak temperatures around 1500-1550°C (Radomsky and Hewins, 1990). Cooling rates for porphyritic chondrules are estimated to be around (5-1000 K/h) (Lofgren, 1989; Radomsky and Hewins, 1990; Wick and Jones, 2012). Among the most popular formation models for chondrules are the X-wind model (e.g. Shu et al., 1996; 2001) and the shock wave model (e.g. Desch and Connoly, 2002; Ciesla and Hood, 2002). It is also proposed that chondrules could be the direct or indirect products of collisions between planetesimals (e.g. Urey, 1956; Hutchison, 1988; Asphaug et al. 2011; Sanders and Scott, 2012; Johnson et al., 2014).

Matrix is an abundant constituent in carbonaceous chondrites. Matrix of the most primitive chondrites is constituted by fine-grained to very fine-grained solids crystallized or amorphous. It contains variable amounts of silicates, oxides, sulfides, metal, carbonaceous material. Primitive character of the matrices is attested by their textures and the fact that they contain very pristine solids (presolar grains). Due to their small grainsize, matrices are very sensitive to secondary processes (aqueous alteration and metamorphism) and the origin of their components is debated. Classic model for chondrites formation is a two-component model (e.g. Anders, 1964; Shu et al., 1996; Alexander et al., 2001) where chondrules and matrices are formed in

separate regions of the protoplanetary disk. Several studies however suggests that chondrules and matrices are complementary (e.g. Klerner and Palme, 2000; Bland et al., 2005; Hezel and Palme, 2008; Hezel and Palme, 2010), an observation that could imply that matrix and chondrules formed in the same environment.

Chapter 2: Problematic, objects and methods

This thesis focuses on the mechanisms that formed chondrules and their fine-grained rims. In particular, we explore the idea that chondrules and fine-grained rims could form in a continuum of physical and chemical conditions by interaction with the same gas; with first, chondrule formation by liquid/gas interaction at high temperature and then fine-grained rims formation at lower temperature from solid/gas interaction (Fig. 2-2).

Olivine preservation in porphyritic chondrules could depend on the amount of chondrule interaction with a SiO-rich gas, both responsible for olivine dissolution and pyroxene crystallization (Libourel et al., 2006). Knowing the kinetics of olivine dissolution in response to silica entrance could help to precise the duration that chondrules spent at high temperature. In order to do so, we conducted an experimental study of olivine dissolution rates in chondrules like-melts (chapter 3).

We characterized chondrules and their fined-grained rims in a primitive CV3 chondrite, Vigarano. The choice of Vigarano is motivated by the fact that fine-grained rims around chondrules are abundant and that it is a pristine chondrite (one of the least altered CV). We studied mineralogy, texture and fabrics of chondrules by electron backscattered diffraction (EBSD) (Chapter 4). Chemical compositions, mineralogy, textures, fabrics and oxygen isotopic compositions of fine-grained rims were characterized by a combined SEM, TEM, EBSD and SIMS study.

Chapter 3: Olivine dissolution in silicate melts and application to chondrule formation

This chapter presents the results of our experimental study of olivine dissolution kinetics. The first part reports general features and characterization of olivine dissolution in silicate melts (section 3-1 to 3-3). The main section of the chapter is constituted by a publication submitted to Earth and Planetary Science Letters and is written in English. Below is the abstract, please refer to the section 3-4 (from p.63 to p.105) for details.

Mg-rich olivine is an ubiquitous phase in Type I porphyritic chondrules in various classes of chondritic meteorites. Their anhedral shapes, their size distribution as well as their poikilitic textures within low-Ca pyroxene suggest they suffer dissolution during chondrule formation. Owing to a set of high temperature experiments we determined the kinetics of resorption of forsterite in molten silicates, using for the first time X-rays microtomography. Results indicate that forsterite

dissolution in chondrule-like melts (1450-1540°C) is a very fast process with rates that range from several µm/min to tens of µm/min. Forsterite dissolution strongly depends on the melt composition, with rates decreasing with increasing forsterite-saturation and/or viscosity of the melt. An empirical model based on forsterite-saturation and viscosity of the starting melt composition successfully reproduces the forsteritic olivine dissolution rates as a function of temperature and composition for both our experiments and those of the literature.

Application of our results to chondrules could explain the textures of zoned type I chondrules as due to gas melt interaction during their formation. We show that the olivine/liquid ratio in one hand and the silica entrance from the gas phase (SiO_g) into the chondrule melt on the other hand, have counteracting effects on the Mg-rich olivine dissolution behavior. While high olivine/liquid ratio within chondrules promotes rapid forsterite saturation of the melt, silica entrance would favor dissolution by maintaining disequilibrium between olivine and melt. Hence this would explain the preferential dissolution of olivine as well as the preferential abundances of pyroxene at the margins of chondrules. In the silica-poorer melt of chondrule core, incipient dissolution would also occur but should be followed by crystallization of new olivine overgrowth. While explaining textures and grain size distributions of olivines, as well as the peripheral distribution of low-Ca pyroxene in porphyritic chondrules, this scenario could also be consistent with the diverse chemical, isotopic and thermal conditions recorded by olivines in a given chondrule.

Chapter 4: Chondrules fabrics in Vigarano chondrite (CV3)

In order to decipher precursors textures from textures inherited from chondrule interaction with the gas, we conducted an electron backscattered diffraction (EBSD) study of chondrules in Vigarano. The study is focused on Mg-rich olivines and low-Ca pyroxenes fabrics essentially in porphyritic type I chondrules. Selected chondrules show a wide range of olivine/pyroxene ratio from porphyritic olivine type (PO) to porphyritic pyroxene type (PP) (Tableau 4-2 and Fig. 4-9).

Chondrules were mapped using CamScan Crystal Probe X500-FE (Géosciences Montpellier, France). For the different maps step sized was fixed between 0.2 and 1.7 µm. Data acquisition and treatment were monitored with CHANNEL 5 software. Results are presented as phase map, crystallographic orientation map for olivine and/or pyroxene (using Euler angle: φ1, ϕ, φ2) and stereographic projection of crystallographic orientation (pole figure: PF) for olivine or pyroxene. One analytical session was dedicated to olivine fabrics within chondrules (ch1, 2, 3, 4, 9, 30b, 31b, 35b, 37, 37b, 38b). Indexed phases for these chondrules were forsterite, orthoenstatite and diopside. After treatment processes in each zone (that consist in noise reduction, grains reconstruction, Fig. 4-8), the data set for olivine crystallographic orientations is reduced to one point per grain. Orientations of the different crystallographic axes

of olivines (*a*: <100>, *b*: <010>, *c*: <001>) in individual regions are then presented using pole figure plots (stereographic projection, lower hemisphere). Data are contoured using Gaussian half-width angle of 8.5°. Clustering of the points reveals fabric existence. Since clinoenstatite was not indexed for this analytical session, pyroxene mineralogy is not studied from these chondrules. A second session was focused on pyroxene mineralogy, textures and fabrics within chondrules ch30, 36, 42, 43, 51 (indexed phases: orthoenstatite, clinoenstatite, diopside and forsterite). Phase and orientation maps for individual chondrules are presented in Fig. 4-13 to 4-22.

Olivines within chondrules often present equilibrated textures (triple junction, equisized olivine, rectilinear junction) that seem incompatible with fast cooling rates recorded by chondrules (e.g. Fig. 4-10, 4-11). These textures would rather be inherited from chondrule precursors (Libourel and Krot, 2007; Wattham and Hewins, 2009). Some of these olivine populations possess a weak preferred crystallographic orientation (e.g. ch30b, Fig. 4-23) mostly marked on *a*- and *c*-axes. However the origin of these fabrics is not well understood. Further analyses of the misorientations (e.g. determination of the slip system) could help to determine if these fabrics are compatible with plastic deformation (and were possibly formed in a planetary environment as proposed by Libourel and Krot, 2007).

Poikilitic textures (several olivine included in a single larger grain of pyroxene) is very frequent in Vigarano chondrules, a texture usually interpreted as the product of a peritectic reaction (Fo + Liq = En). We show that olivines included in pyroxene do not share a common crystallographic orientation (they are characterized by large misorientations, 30-40°, Fig. 4-26) suggesting that they were different crystals and that they resorbed independently of pyroxene crystallization. This textural feature would discard that peritectic reaction is responsible for olivine dissolution. We instead suggest that olivine dissolution is accounted for by a reaction: $Mg_2SiO_{4\,(Fo)} + SiO_{2\,(liq)} = 2MgO_{\,(liq)} + 2\,SiO_{2\,(liq)} = Mg_2Si_2O_{6\,(En)}$. This reaction can possibly lead to low-Ca pyroxene crystallization if saturation conditions are reached.

Most of the studied chondrules exhibit mineralogical zonation with the occurrence of low-Ca pyroxene preferentially at the chondrules margins, and decreasing abundance of olivine toward chondrule margin (also highlighted by smaller olivines grains at the margins than in the center). We studied crystallographic orientation of pyroxene in such a zoned chondrule (Fig. 4-36) and show that their *c*-axes are preferentially tangential to chondrule surface while *a*-axes are preferentially orthogonal to chondrule surface. *c* is the direction of preferential elongation (and thus of growth) of low-Ca pyroxenes. The fabric is interpreted in the frame of gas-melt interaction scenario for chondrule formation (Libourel et al., 2006). Silica entrance from chondrule margin would favor an enstatite activity gradient in the melt (orthogonal to chondrule surface), favoring preferential growth of the pyroxene in a direction tangential to chondrule surface (Fig. 4-40). Enstatites formed

experimentally by interaction of liquid with a SiO-rich gas (Tissandier et al., 2002) indeed possess this characteristic preferential elongation.

We found that clinoenstatite dominates the mineralogy of low-Ca pyroxene, with ratio of clinoenstatite (CEn) to orthoenstatite (OEn) comprised between 73 and 87 % (Table 4-5). These elevated ratios indicate fast cooling rates at the temperature of protoenstatite inversion (<1000°C) (Smyth, 1974; Brearley and Jones, 1993). The experimental calibration of Brearley and Jones (1993) was used to determine cooling rate for chondrules in Vigarano deducted from their relative abundance of CEn and OEn (Fig. 4-45). We found that they register cooling rates comprised between 250 and 2000 K/h. We also found a correlation between the relative abundance of olivine compared to pyroxene and the ratio of CEn to OEn. This correlation needs to be confirmed by more data, but already suggests that silica entrance, thought to be responsible for both olivine dissolution and pyroxene crystallization, is controlled by cooling rate.

Chapter 5: Fine-grained rims characterization in Vigarano (CV3)

In Vigarano fine-grained rims (FGR) are very frequent around chondrules. They can be distinguished from matrix material by a general smaller grainsize and a low abundance of clastic material (CAI, chondrules fragments, AOA, metal, etc). FGR are mostly composed of tiny grains (150 nm - 2 µm) of fayalitic olivines (Fa30-100) that are usually associated with minor phases such as sulfides, oxides (iron oxides, spinels), amorphous and carbonaceous material. The origin of fayalitic olivine is still a matter of debate. While many studies favor a secondary origin by metamorphism (e.g. Abreu and Brearley, 2011) or metasomatism (e.g. Krot et al., 2004), primary origin by condensation was also proposed (e.g. Palme and Fegley, 1990; Weisberg and Printz, 1998; Bland et al., 2011). In order to explore chondrule/fine-grained rims relationship in Vigarano we surveyed mineralogy, chemical and oxygen isotopic composition of fine-grained rims (FGR) and matrix (clastic) found around several chondrules (ch2, ch4, ch35, ch36 and ch42) (Fig. 5-1).

Chemical composition of FGR and matrix regions was measured by EDS-SEM analyses on small zones of FGR around chondrules ch2, ch4 ch36 and ch42. Six FIB sections were made in the fine-grained rims of chondrules ch2 and ch4 (Fig. 5-7). Sections are localized in 3 different regions: at the chondrule/FGR transition (FIB_2-1), in the FGR (FIB_2-2, 2-3, 4-1 and 4-2) and in the clastic matrix. We measured the chemical composition of fayalitic olivine, spinel, sulfides and interstitial material by EDS-TEM (punctual analyses, profiles, and mapping). Additional chemical compositions of fayalitic olivine (MnO/FeO ratio) were provided by WDS-EPMA analyses. Oxygen isotopic composition ($\delta^{18}O$, $\delta^{17}O$) was measured in-situ by

SIMS in chondrules (forsteritic olivine and low-Ca pyroxene) and fayalitic olivine (Fa50-65 and Fa100) present in FGR and matrix.

FGR and matrix are mostly composed of Fe-rich olivines (Fa30-Fa58). Inclusions of spinels are very common within fayalitic olivine (see for example, Fig. 5-19). We found that fayalitic olivines also often contain Ni-poor sulfides inclusions (see Fig. 5-19) and low-mass inclusions (Fig. 5-11).

In FGR, it is common to find forsteritic grains (Fa4-8) overlaid by an overgrowth of Fe-rich olivine (Fa40-46) (Fig. 5-12, 5-13, 5-14). These overgrowths are systematically Fe-poorer than the adjacent tiny grains that compose the FGR (Fig. 5-16). A steep compositional profile (Fe-Mg interdiffusion) exists between forsteritic core and fayalitic overgrowth (400 nm, 700 nm). Overgrowth of fayalitic olivine also affects the chondrule olivine (Fig. 5-8 and 5-9) and the Fe-Mg interdiffusion is significantly more extended (3 µm) than in FGR.

Interstitial material is composed of cryptocrystalline and amorphous solids (Fig. 5-18), it is usually Fe- and C-rich and also Al-, S-, Ni- and Na-rich (Tables 5-5 and 5-6).

We found that FGR and matrix preserve heterogeneous chemical compositions for olivines (Fig. 5-16), for spinels (Cr-rich or Cr-poor spinels, Table 5-4) and for sulfides. Sulfides that are present as inclusion in olivine are Ni-poor while interstitial material could contain nanopentlandites, as suggested by Ni-S correlation (Fig. 5-20). Heterogeneities also concern the textural maturity with the presence of large crystals together with cryptocrystalline and amorphous material on few μm^2. Matrix seems to be more heterogeneous than FGR as highlighted by its chemical composition (Fig. 5-6), its more diverse mineralogy and olivine chemical composition (Fig. 5-15 and Fig. 5-16).

Oxygen isotopic composition of chondrules phases (forsterites, low-Ca pyroxenes) fall on CCAM line with $\Delta^{17}O$ = -3.9 et -6.7‰ for type I chondrules and -2‰ for type II chondrule (ch35) (Fig. 5-22 and 5-23). Fayalitic olivine from FGR that overlay chondrules and matrix rare ^{17}O and ^{18}O richer, with $\Delta^{17}O$ = 0.7 and -1.0 ‰. The composition is on TFL within errors. There is no link between oxygen isotopic composition of chondrules and their overlying FGR (or matrix). We note that oxygen isotopic composition of the Fe-richer olivines (Fa94-Fa99) is homogeneous and heavier than the isotopic composition of Fa50-65 from FGR or matrix. Fayalitic olivines (Fa50-99) from FGR and matrix region share a common chemical (identical Mn/Fe ratio, Fig. 5-17) and isotopic signature ($\Delta^{17}O$ = 0‰, Fig. 5-23).

Preservation of textural and chemical heterogeneities at microscale confirms that Vigarano FGR and matrix are poorly equilibrated. Abreu and Brearley (2011) proposed that Vigarano FGR and matrix were formed by low-temperature recrystallization of an initially amorphous material on the parent-body during metamorphism. In this scenario the heterogeneities would thus be inherited from

chemical heterogeneity of precursors materials. The observation of local equilibrium between iron content of olivine and interstitial material would support this model. However, the variability of Fe-Mg interdiffusion distances between forsteritic and fayalitic terms (3 µm at chondrule/FGR transition versus 400-700 nm in FGR) are difficult to explain in an asteroïdal environment. They could instead reflect variable thermal regimes (e.g. higher temperatures). Chemical heterogeneities could then support a more primary origin, by condensation. While condensing fayalitic olivine in canonic gas is a major difficulty (e.g. Fedkin and Grossman, 2006), a more oxidizing environment (e.g. Palme and Fegley, 1990; Fig. 5-25) or sursaturation of the gas (e.g. Grossman et al., 2012; Fig. 5-26) could provide more suitable conditions to condense iron-rich olivine. In such a scenario, chemical heterogeneity could reflect various condensation temperature and/or evolution of the composition of the gas. Textural heterogeneity (olivine grainsize, crystalline and amorphous material) could reflect various degrees of sursaturation of the gas during its condensation.

Several studies showed that chondrules margins (mineralogy or mesostasis composition) register enrichment in volatiles and moderately volatiles elements (Si, Na, K) (e.g. Matsunami et al., 1993; Libourel et al., 2006; Mathieu, 2009; Grossman et al., 2002). Recent study by Marrocchi and Libourel (2013) suggests that sulfides presents at the margins of type I chondrules in Vigarano formed by interaction with a gas that contain S. Mass-balance calculation on Fe also suggests an additional and external source of Fe. These elements are also present in FGR (notably in interstitial material for the more volatiles S, Na), possibly supporting that chondrule and FGR formed from continuous interaction in the same gas.

Chapter 6: Petrofabrics of chondrule fine-grained rims in Vigarano (CV3)

In this chapter we focus on textures and fabrics of fayalitic olivine (≈Fa50) in chondrule fine-grained rims and matrix. Bland et al. (2011) discovered that fayalitic olivines in fine-grained rims around chondrules of Allende (CV chondrite) display a spherical fabric around chondrules, fabric that was interpreted as nebular and thus formed prior to accretion within parent-body. In order to investigate the structural relationship between chondrules and their fine-grained rims in Vigarano we undertook an EBSD (electron backscattered diffraction) study of fayalitic olivines crystallographic orientations in the section Vigarano 477-2. We also perform a morphological survey of fayalitic olivines in Vigarano by SEM imaging (BSE) and AFM. The AFM analyses, that require a non-polished sample, were made on another section of Vigarano (Vigarano 2793). We compare fabrics in Vigarano with the ones obtained in Allende (studies of Watt et al., 2006 and Bland et al., 2011), we try to establish a relationship between fabrics and olivine morphology, and we eventually propose a model to explain how fabrics formed.

On Fig. 6-1 are the locations of the area mapped by EBSD on the section of Vigarano 477-2: we selected fine-grained rims around 5 chondrules (ch4, ch35, ch36, ch37 and ch42) and 3 matrix regions. Olivine crystallographic orientations were mapped in small regions (≈ 150 x 150 µm) of the fine-grained rims around each chondrule; ch4 and ch37 are the most extensively studied (with 6 different regions mapped around them, see for example Fig. 6-7). Matrix areas were mapped far from large elements (chondrules, CAI, AOA, metal). Step size for the analysis is between 0.3 and 0.5 µm. After treatment processes in each zone (that consist in noise reduction, grains reconstruction and disregarding the grains smaller than 2x the step size, Fig. 6-2), the data set for olivine crystallographic orientations is reduced to one point per grain. Orientations of the different crystallographic axes of olivines (*a*: <100>, *b*: <010>, *c*: <001>) in individual regions are then presented using pole figure plots (stereographic projection, lower hemisphere, contoured using Gaussian half-width angle of 8.5°).

Matrix and fine-grained rims regions possess a weak fabric; the preferred orientation is stronger along olivine *c*-axis and *b*-axis, as indicated by higher fabric indexes (pfJ). In matrix regions, the fabric is planar with *b*-axis showing preferential vertical orientation with respect to sample surface, and *c*-axis defining an horizontal corona (Fig. 6-4). In fine-grained rims regions, *b*-axis and *c*-axis are also preferentially orientated vertically and horizontally (respectively) but *c*-axis also show a tangential alignment with respect to chondrule margin (see Fig. 6-7), defining a spherical fabric around chondrules. Orientations of *a*-axes are generally less clear in both matrix and fine-grained rims regions; preferred orientation tends to be vertical with respect to surface sample, except around one chondrule (ch37, Fig. 6-7) where *a*-axes are preferentially orthogonal with respect to chondrule surface. Fabric in fine-grained rims thus possesses planar and linear character. We show that chondrule influence area is large and encompasses the petrographic definition of fine-grained rims since clastic matrix around chondrules also have a spherical fabric (Fig. 6-17). We also noted that some CAI, clastic fragments, or matrix lumps present in the vicinity of chondrule have their elongation direction tangential to chondrule surface (Fig. 6-19). Fayalitic olivines around chondrules frequently have platy and elongated morphology (500 nm to 2 µm in length), or more isotropic morphology (with "squared" crystals that are generally smaller, 150 nm to 400 nm). Also common in the immediate vicinity of chondrules, are irregularly shaped crystals that look like recrystallized aggregates. Locally olivines grains are quite homogeneous in their morphology or grain size, and we frequently observe abrupt changes in the dominant morphology or grain size (see for example Fig. 6-11f and 6-12h). AFM images shows that olivines commonly have growth step-features on their surfaces (Fig. 6-15). We also index few facets (Fig. 6-16); *a* direction seems to be a flattening axis while *c* direction corresponds to the elongation axis of the crystals.

Morphological features for olivine in Vigarano are compatible with previous reports for fayalitic olivines in CV and ordinary chondrites, which are elongated with *c*-axis (Weisberg et al., 1997; Weisberg and Printz, 1998) and tabular with *a*-axis (Watt et al., 2006; Bland et al., 2011). This is also compatible with the development of a foliation perpendicular to *a*-axis and a lineation parallel to *c*-axis.

The best-defined fabric in fine-grained rims is found around ch37 chondrule. Around the other chondrules, fabric could result from mixing of several populations of grains, one population having its *b*-axis vertical with respect to surface sample and the other having its *a*-axis vertical (Fig. 6-18). The fabric found in the fine-grained rim of chondrule ch37 shares common features with the spherical fabric described by Bland et al., 2011 in Allende (Fig. 6-20). This fabric was interpreted as the result of the aggregation and subsequent collisional compaction of grains in the nebula. Watt et al., 2006 found that matrix in Allende exhibit a planar fabric, a characteristic that Vigarano matrix also shares, and that was interpreted as the result of uniaxial compaction in the parent body following accretion of chondrules and their fine-grained rims (with spherical fabrics) (Fig. 6-21). Fig. 6-22 depicts how fabrics could develop and evolve around chondrules after 1) the aggregation of the grains (tabular with *a*-axis, and slightly elongated with *c*-axis) on chondrule surface and radial compaction in the nebula and 2) a subsequent uniaxial compaction on the parent-body. Such a two-step scenario could be compatible with the fabric observed in Vigarano. The better level of preservation of Allende spherical fabric would be consistent with the lowest level of compaction that seems to be recorded by Allende compared to Vigarano (Beitz et al., 2013a; Fig. 6-24). Uniaxial compaction alone seems to be a less suitable process to explain spherical fabric encountered around chondrules. If true, this model implies that fine-grained rims olivines were formed and accreted to the chondrule while chondrule was floating in the gas. Morphologies of crystals are compatible with condensation in the gas (Kobatake et al., 2008, see Fig. 6-23). Locally, olivines share common characteristics (equally sized grains or similar morphology) and define different 'packages'. In this view, the different condensed packages could reflect various condensation conditions (T, sursaturation) and subsequent aggregation for example by mechanism of Cluster-Cluster-Aggregation (e.g Ormel et al., 2008). Accretion and recrystallization on an hot chondrule could also explain the large abundance of irregularly shaped crystals in the immediate vicinity of chondrule.

Chapter 7: Conclusions and perspectives

In the main section of the manuscript, this chapter reminds the most important results. We also put together information recovered from our studies of chondrules and fine-grained rims in order to discuss the possibility of formation of chondrules and fine-grained rims in a continuum of physical and chemical conditions.

Continuum of physical conditions between chondrules and FGR?

The figure 7-1 is a temperature-time diagram in which we placed several constraints concerning the thermal history recorded by chondrules. We showed that fast cooling rates are required around 1000 °C (protoenstatite inversion temperature) to explain the large abundance of clinoenstatite within chondrules. At higher temperature (around 1600 K), olivine preservation in silica-rich margins would require cooling rates faster than 10 K/h or 100 K/h (Fig. 3-17). The question is to know if thermal histories recorded by FGR are compatible with those of the chondrule. We reported Fe-Mg interdiffusion curves in the T-t space (Fig. 7-1; inspired from Ruzicka et al., 2012). These curves give us indications about the time required to equilibrate grains as a function of their size and of temperature. Differences in interdiffusion lengths between forsteritic and fayalitic overgrowth found at chondrule margins (3 µm) and in FGR (400-700 nm) could be explained by formation at different temperatures. Interdiffusion on variable lengths also seems compatible with rapid cooling recorded by chondrule below 1400 K. The presence of amorphous material within FGR, as well as the presence of sulfides inclusions (and carbonaceous material, Abreu and Brearley, 2011) within olivine, would in the case of a formation by condensation, support sursaturation conditions that would be compatible with rapid cooling history recorded by chondrule below 1400 K.

(Dis)continuity of chemical and isotopic composition between chondrules and FGR?

Type I chondrules record on their borders enrichments in volatile and moderately volatile elements (Si, Na, S, Fe), elements that are abundant within FGR. This suggests a possible chemical continuum. There is however some observations that at first order preclude the continuum of interaction of chondrules and FGR with a same gas. The first observation is the compositional discontinuity of ferromagnesian silicates present in chondrules and in FGR. Olivines (and pyroxenes) have different FeO content, be they of the chondrule (#Mg = 0.98) or of the matrix (#Mg = 0.50). This could possibly reflect a difference in the gas redox conditions at the time of their formation and thus an absence of chemical continuum. Marrocchi and Libourel (2013) have shown that sulfides (troilites) may be formed by the interaction between chondrule and Fe, S-rich vapors. We here emit the hypothesis that sulfides formed at the chondrule border have played a significant role for Fe repartition in chondrules. Sulfide precipitation synchronous to pyroxenes crystallization could have indeed trapped iron, thus limiting its incorporation in silicates. The second observation is a discontinuity of oxygen isotopic composition between chondrules and their FGR. The favored model in literature to explain mass-independent fractionation is CO self-shielding. One important implication of this model is that the isotopic signature ($\Delta^{17}O$) would trace a particular reservoir. This implication goes against the continuum scenario. However, the origin of mass-

independent signatures stays a matter of debate (e.g. Young et al., 2008). Recent experiments by Chakraborty et al. (2013) show that it is possible to produce oxygen mass-independent fractionation by SiO_2 condensation from SiO (g) vapors in presence of H_2; results that give an interesting perspective to reconcile the continuum model with the precedent observation.

Implications for formation environments

Fast cooling rates that seemed to be recorded by chondrule around 1000°C (250-2000 K/h) seems incompatible with thermal regime inferred for shockwave model (see Fig. 7-2).

In the eventuality of continuum of formation between chondrules and FGR, the common environment would be necessary more oxidizing than canonical gas and would require high partial pressure of SiO, Na, S, but also FeO. Gas plume generated by impact between planetesimals could be a possible environment, as suggested by recent models (Visscher and Fegley, 2013; Fig 7-3).

Perspectives

While this PhD work emphasizes the interest of a detailed multi-technique study, focused on chondrules and matrix of one single chondrite, much is still to be done concerning Vigarano.

This approach must be applied to other chondrites, notably carbonaceous chondrites, in order to test the "concept of continuum" between chondrule and matrix. The following systematics is to be built by:

- EBSD study of pyroxenes (Clino/Ortho-enstatite ratio) in chondrules
- Fabric analyses (EBSD) of FGR and associated matrix, notably of fayalitic olivines
- TEM analyses of Fe-Mg interdiffusion in olivines at chondrule margins and within FGR
- Study of nanophases associated with (or in inclusion within) fayalitic olivines (hercynites, sulfides, amorphous and carbonaceous material).
- Oxygen isotopes analyses on profiles at the chondrule/FGR/matrix transitions.

Recent works on igneous rims around chondrules showed that they share similarities (mineralogy, chemical and isotopic compositions) with FGR, notably with the systematic presence of fayalitic olivine (Ruzicka et al., 2008; Nagashima et al., 2013). It will then be interesting to make comparative study in order to test if this similatrities suggest or not close formation mechanisms and address the fundamental question of redox conditions during chondrule formation and their FGR, igneous rim and matrix. Eventually, this could help to decipher the origin of FGR phases (and notably the fayalitic olivines).

Secondary metamorphic and/or alteration parageneses (Ca-, Fe-rich pyroxenes, magnetites, etc) (e.g. Brearley and Krot, 2013; MacPherson and Krot, 2014) that were beyond the scope of this thesis would deserve special attention (notably the relationship they share with FGR constituting phases).

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction

1-1- Généralités.....2

1-1-1- Formation du disque protoplanétaire.....3

1-1-2- Les chondrites, les objets les plus primitifs du système solaire.....4

1-2- Les chondres et la matrice des chondrites primitives.....10

1-2-1- Les chondres.....10

1-2-1-1- Quels précurseurs ? 12

1-2-1-2- Variabilité chimique des chondres : précurseurs et interaction avec le gaz.....13

1-2-1-3- Régimes thermiques.....15

1-2-1-4- Environnement de formation.....16

1-2-2- Les matrices.....18

Chapitre 2 : Problématiques, objets et méthodes

2-1- Problématique.....23

2-2- Méthodes.....25

2-2-1- Etude expérimentale de la dissolution des olivines.....25

2-2-2- Caractérisation des chondres et des auréoles de matrice de Vigarano.....25

2-3- L'olivine.....28

Chapitre 3 : Dissolution de l'olivine dans les silicates fondus et application à la formation des chondres

3-1- Introduction.....34

3-1-1- Objectifs de l'étude.....37

3-1-2- Quels liquides ? 38

3-1-3- Quel protocole pour mesurer des vitesses de dissolution ?.....39

3-2- Méthodes expérimentales et analytiques.....42

3-2-1- Matériaux de départ : olivine et verre.....42

3-2-1-1- Cristaux d'olivine.....42

3-2-1-2- Verres.....43

3-2-2- Protocole expérimental.....44

3-2-3- Microtomographie aux rayons X.....45

3-2-4- Détermination de la distance de dissolution.....48

3-2-4-1- Distances de dissolution locales.....48

3-2-4-2- Distance de dissolution moyenne. 48

3-2-4-3- Erreurs et incertitudes.....49

3-2-5- Analyse des compositions du verre à la microsonde

électronique.....49
3-2-6- Paramètres thermo-physiques des liquides utilisés pour les expériences.....50
3-3- Caractérisation générale de la dissolution dans les liquides silicatés.....52
3-3-1- Caractérisation pétrographique des olivines partiellement dissoutes.....52
3-3-1-1- Evolution de la forme des olivines au cours des expériences.....52
3-3-1-2- Caractérisation de l'interface cristal liquide.....53
3-3-1-3- Profils de concentration dans le verre adjacent à l'olivine.....54
3-3-2- Longueurs de dissolution : anisotropie de la dissolution.....55
3-3-2-1- Anisotropie cristallographique de la dissolution ? 58
3-3-2-2- Anisotropie liée à la géométrie du cristal ? 59
3-3-3- Evaluation du rôle joué par la convection.....60
3-4- Dissolution de l'olivine appliquée à la formation des chondres.....63
3-5- Conclusions et perspectives.....106

Chapitre 4 : Fabriques des chondres dans la chondrite Vigarano (CV3)
4-1- Introduction. 113
4-1-1- Objectifs.....113
4-1-2- Etat de l'art sur les fabriques des olivines dans les roches terrestres et les chondres.....114
4-1-2-1- Fabriques de déformation plastique..... 114
4-1-2-2- Fabriques magmatiques..... 115
4-1-2-3- Fabrique des olivines dans les météorites..... 115
4-1-3- Démarche.....117
4-2- Technique analytique : EBSD.....119
4-2-1- Principe de l'EBSD.....119
4-2-2- Protocole analytique.....120
4-2-2-1- Préparation de l'échantillon..... 120
4-2-2-2- Cartographie EBSD.....120
4-2-3- Représentation des résultats.....121
4-2-3-1- Carte des orientations : angles d'Euler.....122
4-2-3-2- Figures de pôle.....123
4-2-3-3- Misorientations.....124
4-2-4- Traitement des données.....125
4-2-5- Effets de la représentation 2D.....126
4-3- Résultats.....128
4-3-1- Textures des chondres.....128

4-3-2- Fabriques des olivines des chondres.....141
4-3-2-1- Orientations préférentielles des olivines des chondres 141
4-3-2-2- Misorientations.....144
4-3-2-3- Un cas particulier : le chondre 4.....145
4-3-3- Fabriques et microtextures des pyroxènes des chondres.....151
4-3-3-1- Abondances du pyroxène et zonations des chondres..... 151
4-3-3-2- Minéralogie et microtextures.....153
4-3-3-3- Orientations préférentielles.....155
4-4- Discussion.....157
4-4-1- Origine des orientations cristallographiques préférentielles des olivines et des pyroxènes des chondres.....157
4-4-1-1- Fabriques des précurseurs versus fabriques formées in-situ.....157
4-4-1-2- Fabriques des précurseurs : quels processus, quels environnements ? ...158
4-4-1-3- Fabriques formées in-situ : fabriques sphériques et processus d'interaction gaz/liquide.....162
4-4-2- Relation pyroxène /olivine.....163
4-4-3- Contraintes sur la vitesse de refroidissement : transition clinoenstatite/orthoenstatite.....165
4-5- Conclusions.....169

Chapitre 5 : Caractérisation des auréoles de matrices à grains fin de Vigarano (CV3)
5-1- Introduction.....174
5-1-1- Origine des olivines fayalitiques des matrices des chondrites ? 174
5-1-2- Objectifs de l'étude.....176
5-2- Méthodes analytiques.....178
5-2-1- Microscopie électronique à balayage.....178
5-2-2- Microsonde électronique.....178
5-2-3- Microscopie électronique en transmission.....178
5-2-3-1- Préparation des échantillons.....179
5-2-3-2- Principe de fonctionnement du MET.....179
5-2-3-3- Analyses par EDS.....180
5-2-4- Sonde ionique.....180
5-2-4-1- Principe général de la mesure isotopique par sonde ionique.....181
5-2-4-2- Conditions d'analyse.....181
5-2-4-3- Corrections associées à la mesure des compositions isotopiques par sonde ionique et erreurs associées.....182

5-3- Résultats.....185
5-3-1- Compositions chimiques des FGR et de la matrice de Vigarano.....185
5-3-2- Minéralogie des FGR et de la matrice de Vigarano.....187
5-3-2-1- Transition chondre/FGR.....188
5-3-2-2- Auréoles de matrices à grains fins (FGR) 190
5-3-2-3- Matrice clastique.....193
5-3-2-4- Composition chimique des olivines.....194
5-3-2-5- Composition chimique des spinelles.....196
5-3-2-6- Composition chimique de la matière interstitielle.....198
5-3-3- Composition isotopique de l'oxygène.....200
5-3-3-1- Caractéristiques pétrographiques des olivines étudiées.....200
5-3-3-2- Compositions isotopiques.....202
5-4- Discussion.....206
5-4-1- Hétérogénéités minéralogiques et chimiques.....206
5-4-2- Apport de ces nouvelles données aux modèles de formation des olivines fayalitiques (Fa40-65) 208
5-4-3- Continuité chimique chondre/FGR ? 212
5-4-4- Discontinuité de la composition isotopique.....214
5-5 Conclusions et perspectives.....217

Chapitre 6 : Pétrofabriques des auréoles de matrice à grains fins dans Vigarano (CV3)

6-1- Introduction.....222
6-2- Méthodes analytiques.....223
6-2-1- Mesure EBSD des fabriques de la matrice et des FGR.....223
6-2-1-1- Acquisition des données.....224
6-2-1-2- Traitement des données.....225
6-2-2- Etude des morphologies cristallines des olivines par AFM.....227
6-3- Résultats.....229
6-3-1- Fabriques des olivines dans les FGR et la matrice.....229
6-3-2- Morphologie des olivines.....236
6-3-2-1- Images BSE sur Vigarano 477-2.....236
6-3-2-2- Images AFM sur Vigarano 2793.....241
6-3-3- Zone d'influence du chondre et relation entre la fabrique et la taille des cristaux.....244
6-4- Discussion.....246

6-4-1- Distribution sphérique des orientations des olivines autour des chondres de Vigarano....246
6-4-1-1-Synthèse des observations....246
6-4-1-2- Développement de la distribution sphérique....249
6-4-2- Les olivines fayalitiques de la matrice de Vigarano sont-elles des condensats ? 253
6-4-3- Mécanismes d'agglutination et de compaction à l'origine des fabriques....256
6-5- Conclusions....261

Chapitre 7 : Conclusions
7-1- Synthèse des observations....263
7-2- Formation des auréoles de matrice a grains fins....265
7-3- Continuité chondre/auréoles de matrice à grains fins ? 266
7-4- Implications sur l'environnement de formation....270
7-5- Perspectives....272

Références

Annexes

Chapitre 1

Introduction

Les météorites les plus primitives, appelées chondrites, sont les témoins privilégiés de la formation des premiers solides du système solaire et des processus qui ont conduit à la naissance des premiers corps planétaires. Elles sont formées dans la nébuleuse protosolaire autour du soleil jeune. Elles sont constituées de chondres, qui sont des sphérules silicatées ferromagnésiennes ignées, d'inclusions réfractaires qui sont les plus vieux solides du système solaire, et d'une matrice. Les chondres sont souvent les constituants les plus abondants des chondrites primitives. Si les nombreuses études qui leur ont été consacrées s'accordent aujourd'hui sur le fait qu'ils résultent de la fusion complète ou partielle de précurseurs solides, la nature des précurseurs, les régimes thermiques qu'ils ont subi et l'environnement de formation sont encore très largement débattus. Cette thèse est focalisée sur la formation des chondres et de leurs auréoles de matrice à grains fins (Fig. 1-1).

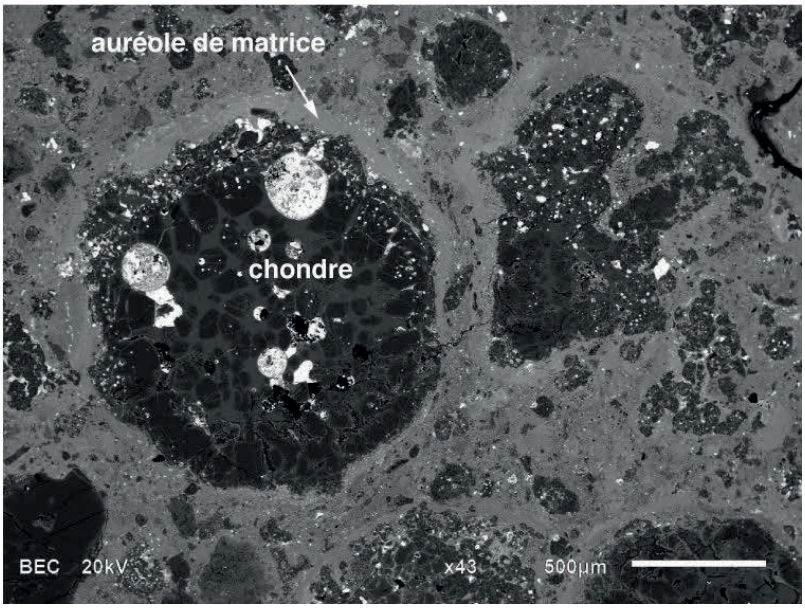


Fig. 1-1 : Image en électrons rétrodiffusés (microscopie électronique à balayage) d'un chondre et son auréole de matrice à grain fins dans la chondrite Vigarano (CV3).

1-1- Généralités

Les planètes de notre système solaire se sont formées dans le disque protoplanétaire formé autour d'une étoile jeune devenue le Soleil. La connaissance des processus qui ont présidé à la formation des planètes et du système solaire est en grande partie guidée par les observations astronomiques faites autour de jeunes systèmes stellaires d'une part, et par l'étude des chondrites, que l'on considère comme des vestiges de l'accrétion des premiers solides du disque protoplanétaire.

Les images très récentes et extraordinaires qui nous parviennent du télescope *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array,* dit *ALMA,* montrent d'ailleurs l'importance fondamentale de l'approche observationnelle, avec la découverte de sillons très probablement creusés par des planètes en formation dans le disque protoplanétaire d'une étoile vieille d'à peine un million d'années, HL Tau, découverte qui pourrait bouleverser nos visions actuelles de l'évolution des disques et de la formation des planètes (Fig. 1-2).

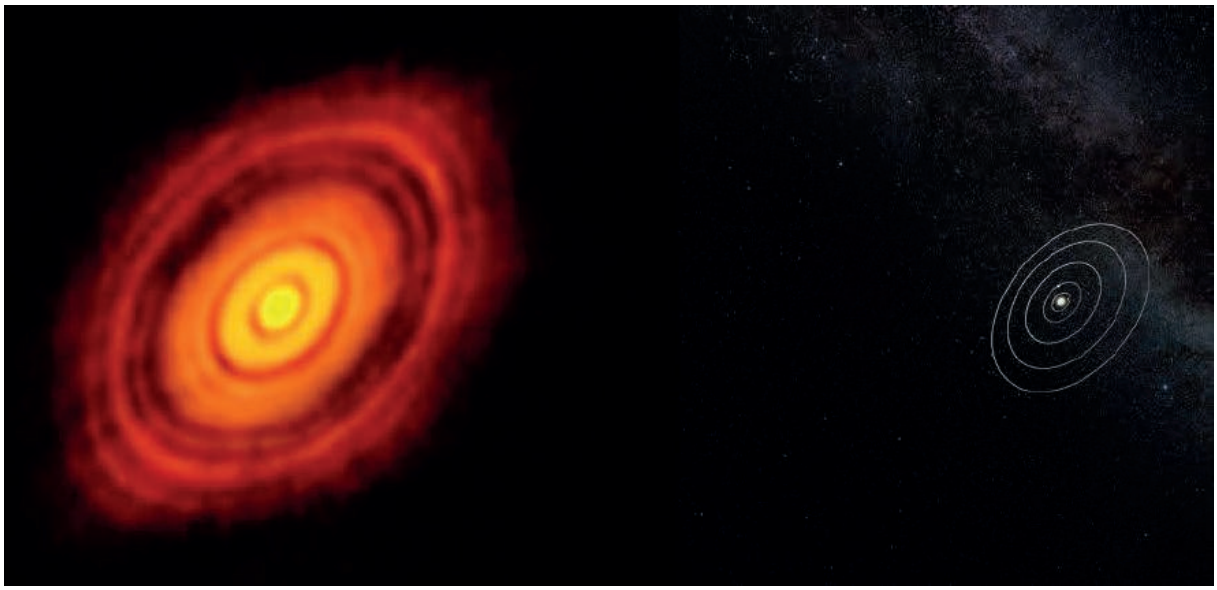


Fig. 1-2 : L'image spectaculaire de l'étoile HL Tau (constellation du Taureau, 450 années lumière) et son disque protoplanétaire obtenue très récemment par le télescope ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array) avec à droite, à l'échelle, notre système solaire. Les anneaux sombres correspondraient aux sillons creusés par des planètes en formation. L'étoile est vieille d'un million d'années. Crédit : ALMA (ESO/NAOJ/NRAO). Image publiée le 5 novembre 2014.

1-1-1- Formation du disque protoplanétaire

Les étoiles se forment dans des nuages moléculaires froids et denses qui contiennent essentiellement du dihydrogène, de l'hélium mais également des organiques, des glaces et des poussières silicatées. Le premier stade d'évolution voit la contraction lente du nuage jusqu'à la formation d'un cœur dense qui constituera le site de formation de l'étoile. L'effondrement gravitaire se poursuit pendant la phase protostellaire qui voit la température du cœur dense augmenter jusqu'à provoquer la dissociation du dihydrogène provoquant un nouvel effondrement et la naissance de la protoétoile. Ce deuxième effondrement s'accompagne de la formation d'un disque protostellaire du fait du moment cinétique de l'étoile. La température et le champ magnétique de la protoétoile favorisent l'ionisation du gaz, et une partie de l'énergie est dissipée par l'expulsion de plasma formant des jets bipolaires le long de l'axe de rotation de l'étoile. Des transferts de matière importants ont lieu entre la protoétoile et l'espace interstellaire (jets bipolaires) mais également entre la protoétoile et le disque, avec une accrétion importante de matière vers le jeune soleil. La protoétoile évolue alors plus rapidement et entre dans sa phase T-Tauri lorsque débute la fusion du deutérium puis de l'hydrogène. Progressivement, l'enveloppe de gaz disparaît, les jets bipolaires cessent et l'accrétion de matière vers le Soleil ralentit. L'étoile est dans sa pré-séquence principale qui est aussi la période du disque protoplanétaire (Fig. 1-3). Le disque est encore principalement formé de gaz, qui en se refroidissant va condenser les premiers solides, les accréter pour former les premiers planétésimaux, puis des embryons de planètes et enfin les planètes elles-mêmes. Cette période T-Tauri, durerait au plus 10 Ma et c'est pendant celle-ci que les météorites, que l'on pense être des reliques de l'accrétion des premiers planétésimaux, sont formées. Elles nous renseignent donc, au même titre que les observations astronomiques, sur l'histoire précoce de l'évolution du disque ayant conduit à la formation des planètes.

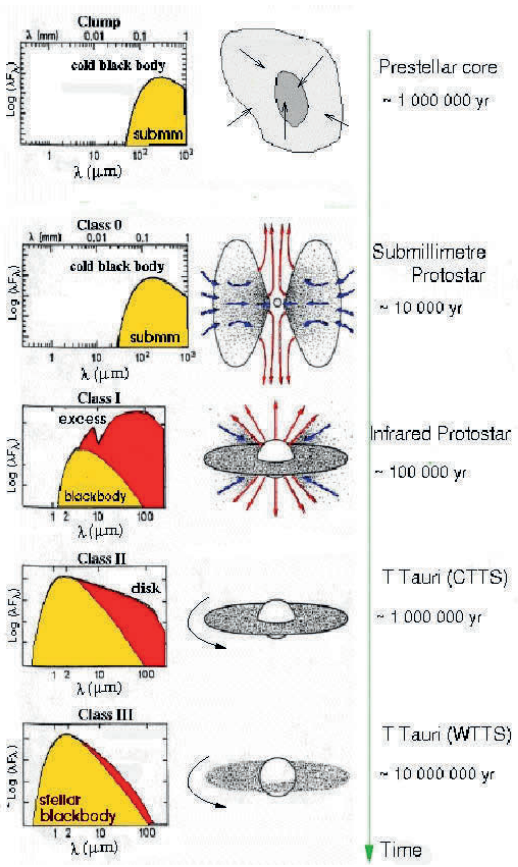


Fig. 1-3 : Du nuage moléculaire au protosoleil et au disque protoplanétaire.

1-1-2- les chondrites, les objets les plus primitifs du système solaire

La principale source de matériel extraterrestre est constituée par des chondrites, qui constituent 85 % des chutes de météorites. Leur caractère primitif est attesté par une composition chimique, qui aux éléments très volatils près (H, He, Li), est celle de la photosphère solaire. Ces échantillons, contrairement aux achondrites, ne sont pas différenciés, ce qui fait d'eux des objets de choix pour l'étude des processus précoces, depuis la formation des premiers solides jusqu'à leur accrétion sur des corps astéroïdaux. Elles assemblent en proportion variables des sphérules ignées que l'on appelle chondres, des inclusions réfractaires, du métal, et une matrice qui cimente l'ensemble.

Les inclusions réfractaires ou CAI pour *Calcium-, Aluminium-rich Inclusions* ont des âges absolus indiquant qu'ils sont les plus vieux solides du système solaire, formés il y a quelques 4.567 milliards d'années (e.g. Amelin et al., 2002 ; 2006 ; Bouvier et al., 2008 ; Bouvier et Whadhwa, 2010 ; Connelly et al., 2012). Par défaut d'objet plus ancien, les inclusions réfractaires datent la formation du système solaire. Elles contiennent des oxydes et des silicates dont les compositions chimiques (Ca, Al, Ti, Mg) et les textures indiquent qu'ils pourraient être les premiers solides condensés

à haute température (> 1500 K, Grossman, 1972) lors du refroidissement du gaz nébulaire.

Les chondrites doivent leur nom aux constituants qui sont généralement les plus abondants, et qui forment jusqu'à 80 % du volume de certaines chondrites, que l'on appelle chondres. Les chondres sont des sphérules silicatées de taille millimétrique, ferromagnésiennes et ignées. Ils sont principalement constitués d'olivines et de pyroxènes, auxquels peuvent s'ajouter, en proportions variables, du métal, des sulfures, ainsi qu'une mésostase qui peut être vitreuse ou cryptocristalline. Leur minéralogie et leur texture indiquent que les chondres ont été fondus ou partiellement fondus à partir de précurseurs solides à haute température et à des vitesses de refroidissement élevées généralement estimées entre 10 et 1000K/h (e.g. Hewins et al., 2005). Les datations basées sur la radioactivité éteinte $^{26}Al/^{26}Mg$ indiquent des âges de formation entre 1 et 3 millions d'années après les CAI (Villeneuve et al., 2009), et certaines données récentes montrent que la formation des chondres (âges Pb-Pb) pourrait avoir débuté dès la formation des CAI (Connely et al., 2012).

Par opposition à ces deux premiers constituants réfractaires, la matrice est significativement enrichie en éléments volatils. Dans les chondrites les plus primitives elle est généralement très finement cristallisée, et possède une minéralogie très variée essentiellement silicatée mais également composée d'oxydes, de métal et de sulfures et parfois de matière carbonée. A ceci s'ajoute des grains de nature variée (carbure, siliciure, diamants, silicates) dont les signatures isotopiques indiquent qu'elles sont propres à des nucléosynthèses stellaires, ce qui les place comme exotiques par rapport à notre système solaire (grains présolaires). Ces grains apportent des informations précieuses sur l'environnement stellaire lors de la formation du système solaire.

Classification des chondrites

Ces différents composants ont été assemblés en proportions variables au sein des chondrites, qui sont subdivisées en familles dans une classification complexe qui tient compte des variations pétrographiques (abondance relatives de matrice, CAI et chondres), chimiques (fractionnement chimique) et isotopiques (Tableau 1-1). Les chondrites ordinaires sont les plus abondantes (85 % des chutes observées) et contiennent une proportion élevée de chondres (jusqu'à 80 %). Les chondrites carbonées contiennent une proportion plus élevée de matrice et sont également riches en inclusions réfractaires. Certaines d'entre elles (en particulier les CI et les CM) sont très riches en matière carbonée. Seules les CI ont la composition du soleil. Les autres sont fractionnées à divers degrés (Fig. 1-4).

Groupe	Type	Inclusions réfractaires (% vol.)	Chondres (% vol.)[a]	Diamètre moyen chondre (mm)	Fe,Ni métal (% vol.)	Matrice (% vol.)[b]	Fréquence chute[c] (%)	Lith. Ref. / Mg (rel. Ci)[d]	Exemples
Carbonées									
CI	1	<0.001	<5	-	<0.01	95	0.5	1.00	Ivuna, Orgueil
CM	1-2	5	20	0.3	0.1	70	1.6	1.15	Murchison
CO	3	13	40	0.15	1-5	30	0.5	1.13	Ornans
CV	2-3	10	45	1	0-5	40	0.6	1.35	Vigarano, Allende
CK	3-6	4	15	0.8	<0.01	75	0.2	1.21	Karoonda
CR	1-2	0.5	50-60	0.7	5-8	30-50	0.3	1.03	Renazzo
CH	3	0.1	~70	0.05	20	5	0	1.00	ALH 85085
CB_a	3	<0.1	40	~5	60	<5	0	1.0	Bencubbin
CB_b	3	<0.1	30	~0.5	70	<5	0	1.4	QUE 94411
Ordinaires									
H	3-6	0.01-0.02	60-80	0.3	8	10-15	34.4	0.93	Dhajala
L	3-6	<0.1	60-80	0.5	3	10-15	38.1	0.94	Khohar
LL	3-6	<0.1	60-80	0.6	1.5	10-15	7.8	0.90	Semarkona
Enstatite									
EH	3-6	<0.1	60-80	0.2	8	<0.1-10	0.9	0.87	Qinqzhen, Abee
EL	3-6	<0.1	60-80	0.6	15	<0.1-10	0.8	0.83	Hvittis
Autres									
K	3	<0.1	20-30	0.6	6-9	70	0.1	0.9	Kalangari
R	3-6	<0.1	>40	0.4	<0.1	35	0.1	0.95	Rumuruti

[a] Sont inclus les fragments de chondres et les silicates supposés être des fragments de chondrites
[b] Sont inclus les fragments de roches riches en matrice, ce qui constitue toute la matrice des chondrites CH et CB
[c] Fréquence de chutes basée sur 918 chutes de météorites différenciées et de chondrites classées
[d] Rapport moyen des éléments lithophiles réfractaires sur Mg, normalisé aux chondrites de type CI

Tableau 1-1 : Proportions des constituants dans les différentes classes de chondrites. (D'après Scott et Krot, 2003 et références incluses).

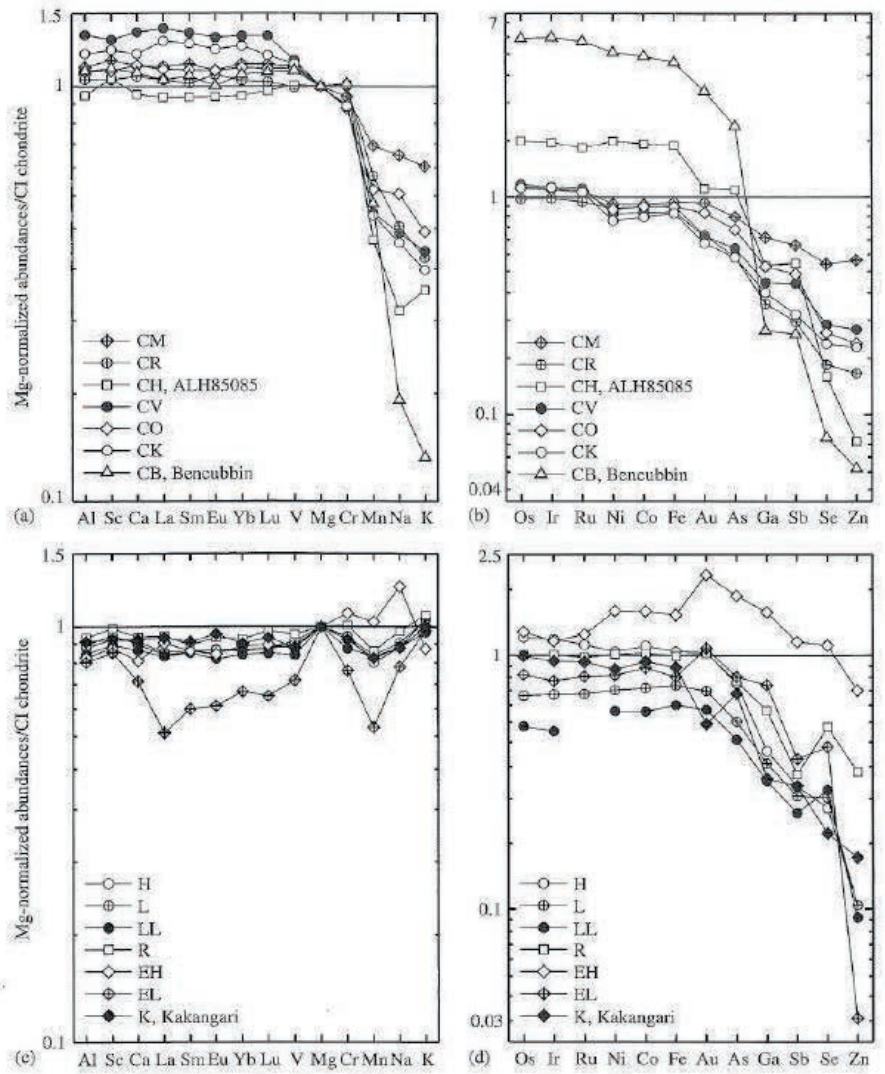


Fig. 1-4 : Fractionnements élémentaires dans les différents groupes de chondrites normalisés à la composition des CI et au Mg. Eléments lithophiles (a et c), et éléments sidérophiles (b et d). Les éléments sont classés par ordre croissant de volatilité. (D'après Krot et al., 2005).

Composition isotopique de l'oxygène

La composition isotopique de l'oxygène discrimine ces différents groupes de chondrites (Fig. 1-5). Elle est le reflet de l'abondance et de la composition isotopique des différents constituants (chondres, CAI et matrice) (Fig. 1-6). A la différence des roches observées sur Terre, dont les variations de composition isotopique correspondent à un fractionnement de masse, les météorites et leurs constituants montrent des fractionnements indépendants de la masse des isotopes de l'oxygène qui ont été découverts par Clayton et al. (1973). Ce fractionnement caractérise un écart à la droite de fractionnement terrestre, écart qui s'écrit $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\ \delta^{18}O$.

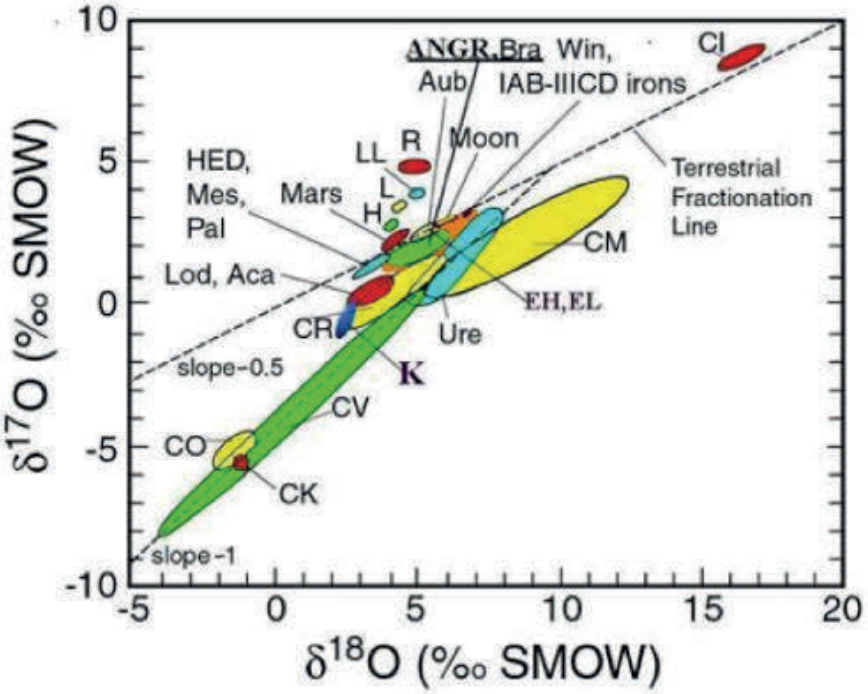


Fig. 1-5 : Composition isotopique de l'oxygène des différentes classes de chondrites.

L'origine de ces fractionnements est encore très mal comprise (voir l'article de synthèse de Young et al., 2008). Le modèle le plus populaire est un modèle photochimique, appelé « self-shielding » qui repose sur la photodissociation du CO par le rayonnement UV du soleil jeune. Du fait de l'abondance du ^{16}O (99,8%), les longueurs d'ondes responsables de la dissociation du $C^{16}O$ sont absorbées à la surface du disque, causant la dissociation préférentielle des isotopologues les moins abondants, $C^{17}O$ et $C^{18}O$, dans des proportions équivalentes. Une partie des isotopes lourds ^{18}O et ^{17}O entre dans les molécules d'eau et est piégé sous forme de glace. La glace, au même titre que les autres solides condensés, sédimente dans le plan médian du disque, migre vers le Soleil, et serait vaporisée au niveau de la « ligne des glaces », réensemençant ainsi la partie interne du disque avec de l'oxygène lourd, qui entrerait dans la composition des silicates. Ce modèle prédit des objets primitifs très enrichis en ^{16}O (e.g. Lyons et Young, 2005), ce qui est en accord avec la composition isotopique du Soleil (McKeegan et al., 2011) (Fig. 1-6), et pourrait également expliquer qu'au cours du temps les solides formés dans la partie interne du disque s'enrichissent en oxygène lourd (Young et al., 2008).

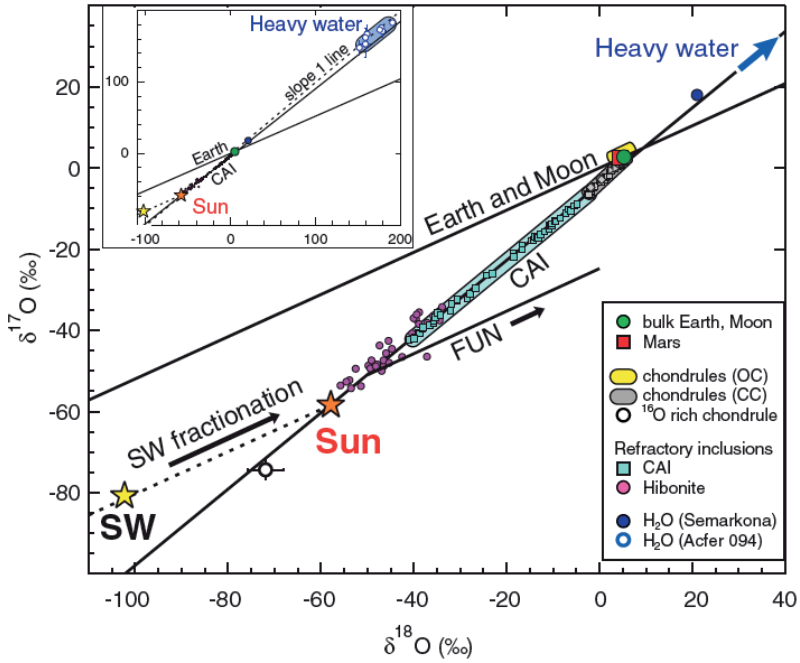


Fig. 1-6 : La composition isotopique de l'oxygène des principaux constituants des chondrites correspondrait à une droite de mélange entre un pôle riche en ^{16}O (Soleil) et un pôle appauvri (H_2O). Figure 4, McKeegan et al., 2011.

Processus astéroïdaux

Les chondrites ont été métamorphisées et/ou altérées sur les corps parents à divers degrés. Une classification a été établie (Van Schmus et Wood, 1967) et prend en compte le degré d'altération aqueuse ou de métamorphisme. L'échelle de métamorphisme s'étend du type 3 (chondrite peu équilibrée) jusqu'au type 6 (chondrite équilibrée), celle de l'altération aqueuse s'étend du type 1 (altérée) au type 3 (non altérée). Les chondrites de type 3 sont donc les plus primitives. Une sous classification les caractérise de 3.0 à 3.9. L'échelle est établie sur la base des modifications texturales (e.g. granulométrie de la matrice, dévitrification ou non du verre des chondres) et chimique (e.g. homogénéité de la composition de l'olivine, pourcentage d'eau, de carbone). La principale source de chaleur sur les corps parents des météorites est la désintégration de l'^{26}Al.

1-2- Les chondres et la matrice des chondrites primitives

Les deux constituants les plus abondants des chondrites sont les chondres et la matrice. Dans les chondrites ordinaires, les chondres sont très largement dominants et peuvent constituer jusqu'à 80 % du volume des chondrites. Les chondrites carbonées contiennent une plus grande proportion de matrice. Dans cette partie nous passons en revue les principales caractéristiques des deux constituants les plus abondants des météorites primitives.

1-2-1- Les chondres

Bien que dotés d'une minéralogie simple (olivines +/- pyroxènes, métal, mésostase, sulfures) les chondres présentent une grande variété qui est à la fois texturale et chimique (Fig. 1-7). Leur étude a abouti à une classification complexe soit basée sur des critères texturaux (Gooding et Keil, 1981), soit sur des critères compositionnels (McSween, 1977 ; Scott et Taylor, 1983) (Tableau 1-2).

La classification texturale regroupe les objets en fonction des abondances de minéraux et de leurs morphologies. On trouve principalement des chondres porphyriques, et qui possèdent des cristaux automorphes à sub-automorphes d'olivine et de pyroxène emballés dans une mésostase vitreuse ou cryptocristalline. Ils présentent une gradation d'abondance de leurs principaux minéraux constitutifs : l'olivine et le pyroxène. Une sous classification basée sur l'abondance volumique d'olivine par rapport au pyroxène dans les chondres porphyriques a été adoptée : on parle de chondre *porphyrique à olivine* (PO) lorsque l'olivine constitue plus de 90 % de l'assemblage ou de chondre *porphyrique à pyroxène* (PP) lorsque c'est le pyroxène. Tous les chondres qui présentent des abondances intermédiaires sont appelés chondres *porphyriques à olivine et pyroxène* (POP). Ces derniers sont les plus abondants. On trouve des chondres *granulaires* pour lesquels les textures des olivines et des pyroxènes présentent des signes d'équilibre, avec des grains xénomorphes, une granulométrie plutôt homogène et des grains de petites tailles, formant parfois des joints triples. Un autre type est constitué par les chondres barrés où de grandes lattes parallèles d'olivine (> 100 µm) traversent le chondre dans son entier. Enfin il existe également des chondres cryptocristallins et des chondres radiés à pyroxène.

La classification chimique divise les chondres en deux catégories selon la proportion de FeO que contiennent les olivines et les pyroxènes. Les chondres pour lesquels les olivines et les pyroxènes contiennent moins de 10% molaire de FeO sont dits de type I ; les autres sont des types II. Dans les chondres de type I, le fer contenu est essentiellement sous forme métallique (Fe^0), tandis que dans les types II, le fer est sous forme oxydée (Fe^{2+}). Enfin un dernier type de chondre est constitué par les chondres alumineux. Ces derniers contiennent plus de 10 wt% d'Al_2O_3, une

caractéristique qui les place comme intermédiaires entre la composition des chondres ferromagnésiens et celle des inclusions réfractaires.

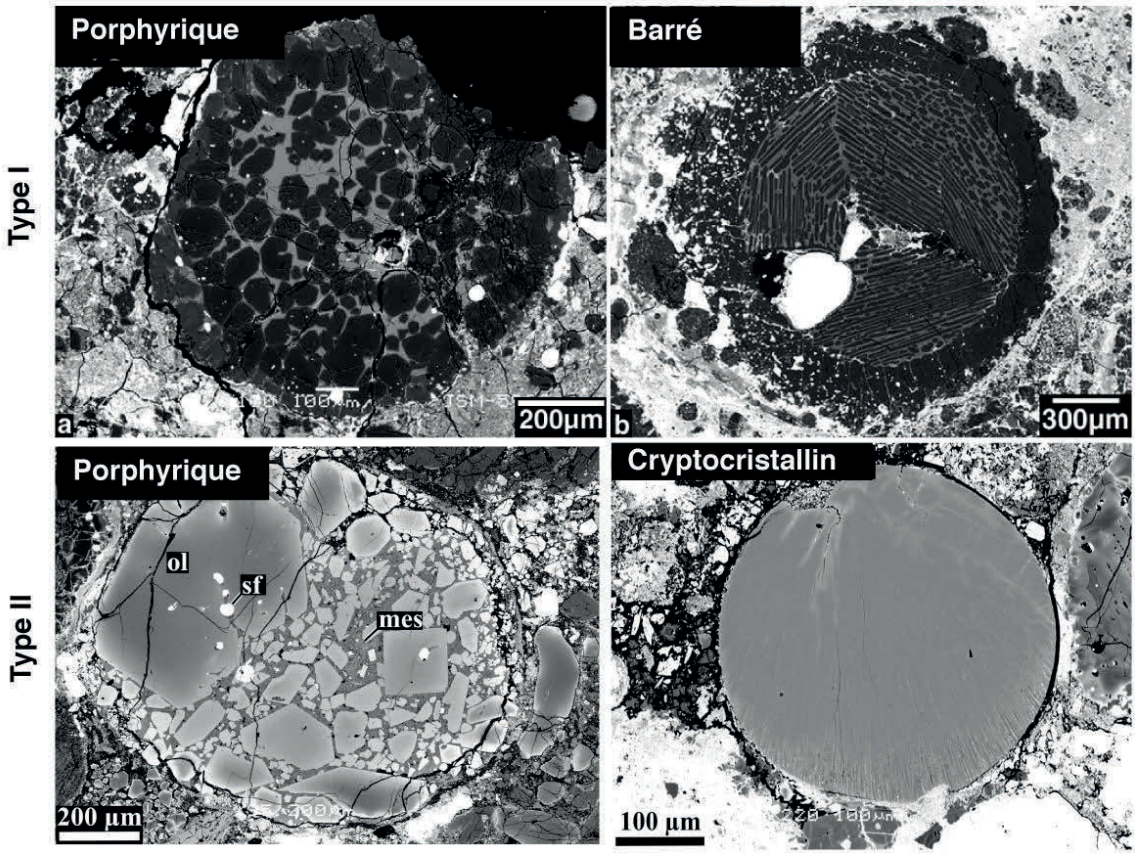


Fig. 1-7 : Image en électrons rétrodiffusés de quelques chondres. Les chondres présentent une grande variabilité qui est la fois texturale (porphyrique, cryptocristalline) et chimique (silicates pauvres en FeO : type I ; silicates riches en FeO. Les chondres porphyriques de Type I et de Type II sont les plus abondants.

Cette diversité texturale et chimique illustre bien la complexité de ces objets ainsi que la difficulté à appréhender leur mode de formation (Wood, 1996 ; Jones et al., 2005 ; 2012 ; Alexander et Ebel, 2012). La pétrologie expérimentale, et en particulier les études visant à reproduire les textures et compositions observées, les nombreuses études pétrographiques, chimiques et isotopiques ont permis de poser les premiers jalons des mécanismes ayant permis leur formation. Les études s'accordent sur le fait que les chondres résultent de la fusion partielle ou complète de précurseurs solides au cours d'évènements thermiques brefs. Nous donnons ci-après quelques éléments plus spécifiques et qui concernent les principaux points d'interrogation qui entourent la formation des chondres, à savoir l'origine de leurs précurseurs, les régimes thermiques auxquels ils ont été exposés et le degré d'interaction avec le gaz, qui sont autant de facteurs susceptibles d'avoir influencé les textures et les compositions que l'on observe. La connaissance des régimes thermiques en particulier, qui est toujours sujette à discussion, est d'une importance capitale pour comprendre

les environnements de formation. Nous abordons plus spécifiquement les données concernant les chondres porphyriques, qui sont les plus abondants.

Classification texturale		
Abbréviation	Abondance dans les OC (%)	Texture
POP	47-52	Porphyrique, olivine et pyroxène
PO	15-27	Porphyrique, dominé par l'olivine (>10/1 en volume)
PP	9-11	Porphyrique, pyroxène abondant (>10/1 en volume)
RP	7-9	Radié à pyroxène
O	3-4	Barré à olivine
CC	3-5	Cryptocristallin
GOP	2-5	Granulaire à olivine-pyroxène
M	<1	Métallique

Classification chimique			
Type	Composition des silicates	Sous-type	Abondances des silicates
I	Pauvre en FeO (Fo, En > 90)	A	Olivine abondante (>80% en volume)
		AB	Abondances intermédiaires en olivine et pyroxène
II	Riche en FeO (Fo, En < 90)	B	Pyroxène abondant (>80% en volume)

Tableau 1-2 : Classification texturale (Gooding et Keil, 1981) et chimique des chondres (McSween, 1977 ; Scott et Taylor, 1983) et abondances des différents types dans les chondrites ordinaires (OC).

1-2-1-1- Quels précurseurs ?

Ces précurseurs pourraient être des agrégats de poussières fines, issus de la condensation du gaz nébulaire (Jones et al., 2005). Mais ce modèle peine à répondre aux caractéristiques des chondres porphyriques pour lesquels une granulométrie grossière de précurseur semble déterminante (Fox et Hewins, 2004), et à la présence de cristaux reliques identifiés sur la base de leurs compositions chimiques (e.g. Nagahara, 1983 ; Jones, 1996 ; Pack et al., 2004 ; Ruzicka et al., 2008), ou isotopiques (e.g. Chaussidon et al., 2008 ; Kita et al., 2010 ; Ushikubo et al., 2012 ; Tenner et al., 2014). Il a été proposé que ces grains proviennent de générations antérieures de chondres (Jones, 1996 ; Pack, 2004 ; Ruzicka et al., 2008).

Les textures équilibrées que les olivines présentent dans certains chondres granoblastiques (présence de joints triples) pourraient avoir été produites dans planétésimaux différenciés (Libourel et Krot, 2007), ou correspondre à des condensats recuits à haute température dans la nébuleuse (Whattam et al., 2008). Whattam et al. (2009) proposent que les agrégats à texture granoblastique constituent les précurseurs des chondres porphyriques.

1-2-1-2- Variabilité chimique des chondres : précurseurs et interaction avec le gaz

La variabilité chimique des chondres est importante, avec les types I, les types II, ou encore les chondres alumineux. On note des appauvrissements variables en éléments volatils (qui sont plus marquées pour les chondres de type I), des variations d'abondance de leurs principaux minéraux constitutifs, dont les chondres porphyriques donnent probablement le plus bel exemple avec une gradation continue du rapport olivine/pyroxène entre un pôle dominé par l'olivine et un pôle dominé par le pyroxène. Les chondres présentent également des variations importantes de leur composition isotopique de l'oxygène.

Cette variabilité minéralogique et chimique pourrait simplement résulter de la variabilité du matériau précurseur. C'est le modèle classique en système fermé, où des précurseurs de compositions différentes, plus ou moins appauvris en éléments volatils, ont été chauffés puis refroidis sans interaction avec l'environnement gazeux (e.g. Jones et al., 2005, Fig. 1-8). Le corolaire d'un tel modèle est qu'il nécessite des évènements thermiques extrêmement courts afin d'éviter l'évaporation des éléments les plus volatils présents dans les chondres (Na, K, S) (e.g. Tsuchiyama et al., 1981 ; Hewins, 1991 ; Yu et Hewins, 1998).

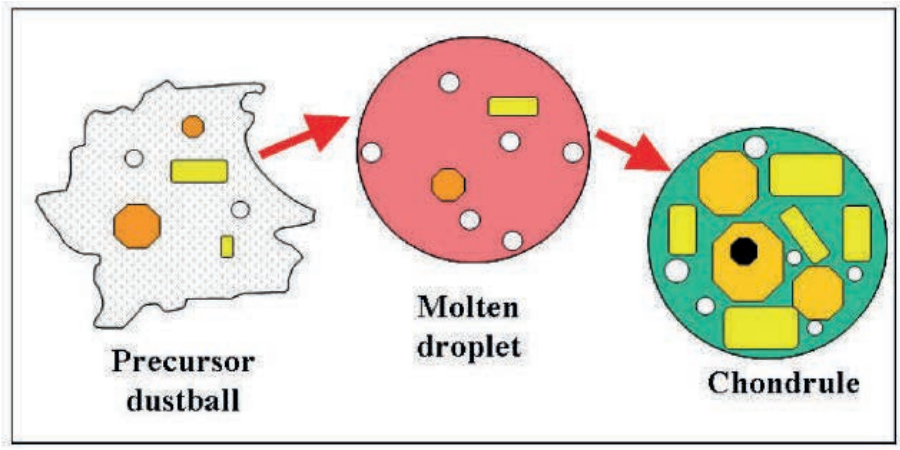


Fig. 1-8 : Modèle de formation des chondres en système fermé (Jones et al., 2005). La variabilité chimique est héritée des précurseurs.

L'interaction du chondre avec son environnement gazeux au cours de sa formation est une alternative, souvent invoquée pour rendre compte des variabilités de composition chimique et isotopique observées dans les chondres. Ce modèle est en particulier appuyé par les zonations chimiques des mésostases des chondres (e.g. Matsunami et al., 1993 ; Nagahara et al., 1999 ; Libourel et al., 2006 ; Mathieu, 2009) qui montrent un enrichissement préférentiel en éléments volatils (Na, K et Si) de la périphérie (Fig. 1-9), suggérant une évaporation ou une condensation de ses éléments lors de l'épisode de chauffe. Il a aussi été proposé que ces zonations soient formées par altération aqueuse (Grossman et al., 2002), mais cela paraît peu

compatible avec le fait que le caractère vitreux des mésostases est souvent préservé. La rétention du Na et du K à haute température implique des pressions partielles élevées de ces éléments dans le gaz. D'autre part, l'absence de fractionnement de masse de ces éléments indique que le gaz et le liquide des chondres étaient en équilibre isotopique, impliquant une interaction prolongée et un environnement de formation où le ratio de poussière par rapport au gaz est élevé (Alexander et al., 2000 ; Georges et al., 2000 ; Alexander et al., 2008 ; Richter et al., 2011).

Le déséquilibre de la composition isotopique de l'oxygène de certaines olivines reliques avec les différentes phases des chondres (e. g. Chaussidon et al., 2008 ; Kita et al., 2010 ; Ushikubo et al., 2012) paraît irréconciliable avec une formation des chondres en système fermé.

La répartition périphérique du pyroxène dans les chondres porphyriques (e.g. Scott et Taylor, 1983) a été interprétée comme le résultat de l'interaction des chondres avec le gaz environnant lors de leur formation. Cette zonation minéralogique a été reproduite expérimentalement par l'interaction à haute température du liquide du chondre avec un gaz riche en SiO (Tissandier et al., 2002). Cette entrée de silice pourrait être responsable de la dissolution de l'olivine et de la cristallisation du pyroxène, et de la gradation d'abondances du rapport olivine/pyroxène des chondres porphyriques (Libourel et al., 2006). Il a plus récemment été proposé que les sulfures associés aux pyroxènes à la périphérie des chondres porphyriques soient également le produit de l'interaction avec le gaz qui contiendrait du soufre (Marrocchi et Libourel, 2013). Dans ces modèles de formation des chondres en système ouvert, la contrainte d'une formation des chondres durant des temps de chauffage très courts est levée, mais nécessite en contrepartie des pressions partielles élevées dans le gaz pour les éléments volatils et modérément volatils (SiO, Na, K, S).

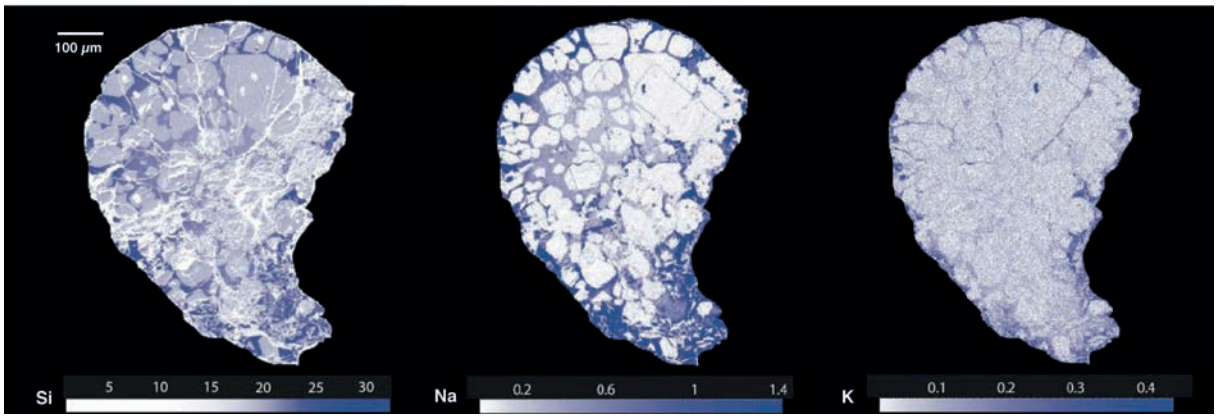


Fig. 1-9 : Zonations chimiques des mésostases dans un chondre porphyrique à olivine de type I de la chondrite Semarkona. Cartographies élémentaires de Si, Na et K réalisées à la microsonde (Mathieu, 2009). Depuis le cœur du chondre vers la périphérie, on note un enrichissement en Si, Na et K.

1-2-1-3- Régimes thermiques

La détermination de l'environnement de formation des chondres dépend étroitement de la connaissance des régimes thermiques auxquels ils ont été soumis (Desch et al., 2012). Ainsi de nombreuses études expérimentales ont été conduites pour déterminer ces conditions de chauffe et en particulier les pics thermiques et les vitesses de refroidissement. L'obtention des textures porphyriques nécessite la préservation de nombreux nuclei, nécessaires à la formation de cristaux porphyriques d'olivines, et impliquent que la température de chauffe des chondres n'ait pas excédé la température de liquidus plus de quelques minutes (e.g. Hewins et Connolly, 1996). Il est estimé que la plupart des chondres ont côtoyé des pics thermiques de l'ordre de 1500-1550°C (Radomsky et Hewins, 1990). De nombreuses études ont été consacrées à la détermination des vitesses de refroidissement subies par les chondres (Fig. 1-10). Pour les chondres porphyriques ces vitesses seraient comprises entre 5 et 1000°C/h (Lofgren, 1989 ; Radomsky et Hewins, 1990 ; Wick et Jones, 2012).

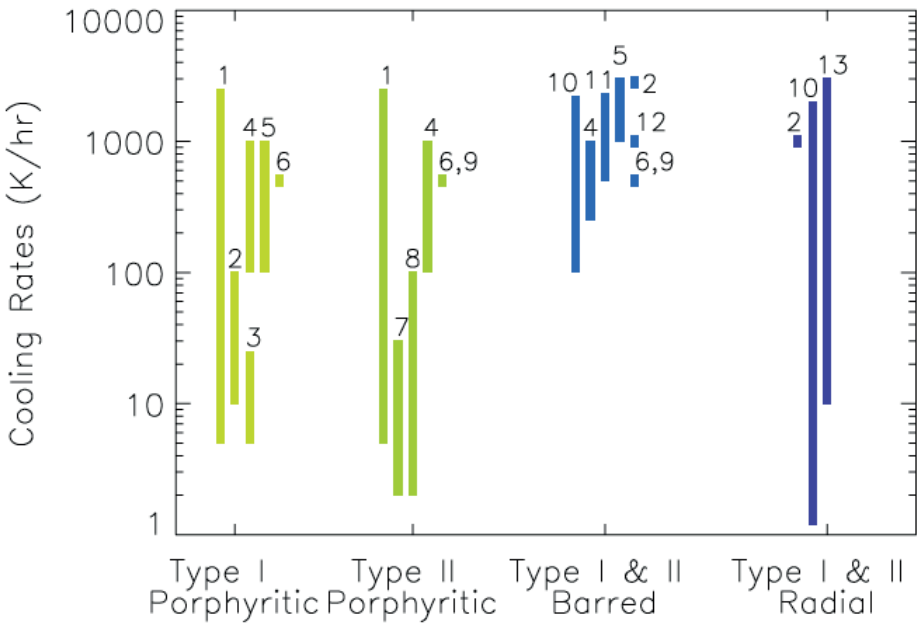


Fig. 1-10 : Vitesses de refroidissement des chondres déterminées dans différentes études (expérimentales et observations). (Figure 3, Desch et al., 2012). Références : 1. Lofgren et Russell, 1986 ; 2. De Hart et Lofgren ; 3. Wick et al., 2010 ; 4. Radomsky et Hewins, 1990 ; Lofgren, 1989 ; Connoly et Hewins, 1991 ; 7. Weinbruch et Müller, 1995 ; 8. Jones et Lofgren, 1993 ; 9. Connolly et al., 1998 ; 10. Kennedy et al., 1993 ; 11. Lofgren et Lanier, 1990 ; 12. Tsuchiyama et al., 2004 ; 13. Hewins et al., 1982.

1-2-1-4- Environnement de formation

Différents scénarios ont été proposés pour former les chondres, nébulaires ou planétaires. Dans les environnements nébulaires, le mécanisme de chauffe le plus populaire est lié à la propagation d'ondes de choc liées à des instabilités gravitationnelles de grande échelle dans le disque (e.g. Desch et Connoly, 2002 ; Ciesla et Hood, 2002), un modèle dans lequel les chondres restent exposés à des températures élevés (>1000 °C) pendant des centaines d'heures. Ce modèle permettrait de rendre compte des vitesses de refroidissement des chondres (Fig. 1-12), mais l'origine des chocs reste peu connue. Un autre modèle est celui des vents X (Shu et al., 1996 ; 2001) dans lequel la chauffe serait induite par des variations du champ magnétique du jeune soleil.

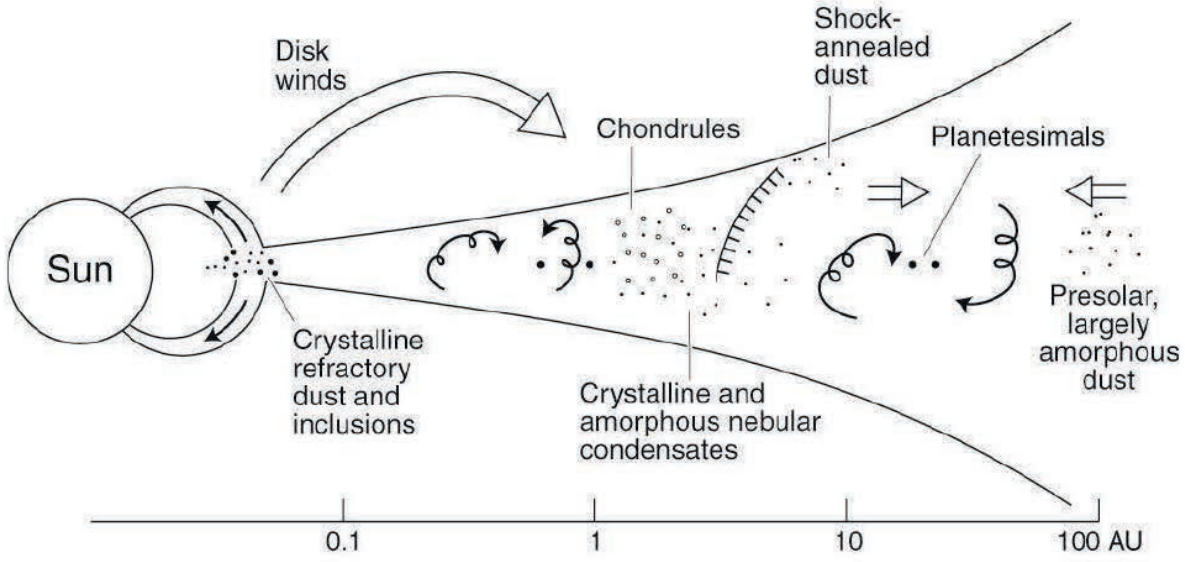


Fig. 1-11 : Formation des chondres et CAI par onde de choc dans le disque protoplanétaire (Scott et Krot, 2005). Les CAI sont formés près du soleil (<1 UA) puis éjectées dans la région de formation des chondres. Les solides formant la matrice sont formés dans la partie externe du disque.

La propagation d'ondes de choc, plus locales et liées au sillage d'embryons planétaires, découplés du gaz à des vitesses supersoniques du fait des résonnances joviennes (e.g. Hood, 1998 ; Hood et al., 2005 ; Morris et al., 2012), est également invoquée pour la formation des chondres. Ce modèle produit des vitesses de refroidissement élevées (1000 à 10000 K/h) y compris pour des planétésimaux de très grande taille (1000 K de rayon) (Hood et al., 2005). De tels environnements où le ratio de poussière par rapport au gaz serait élevé, seraient susceptibles de permettre la rétention de volatils dans les chondres (Morris et al., 2012), ou encore de fournir

les conditions de sursaturation nécessaires à la condensation dans le gaz des cristaux fins de la matrice des chondrites (Miura et al., 2010).

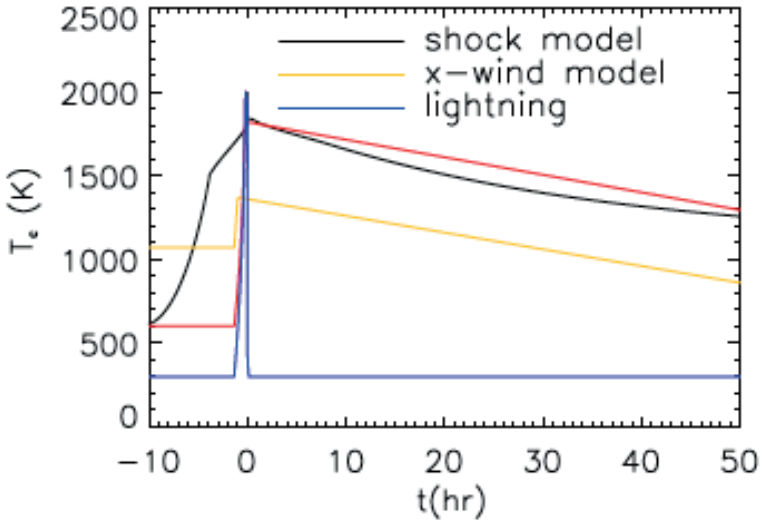


Fig. 1-12 : Modèles de formation des chondres et régimes thermiques associés (Figure de Desch et al., 2012). La courbe rouge représente la courbe de vitesse de refroidissement des chondres établie sur la base de contraintes expérimentales.

Pour d'autres modèles, les chondres se sont formés au cours d'impacts entre des planétésimaux (Urey, 1956 ; Hutchison, 1988 ; 2005). Ce modèle récemment remis à jour dans la littérature (Asphaug et al. 2011 ; Sanders et Scott, 2012 ; Johnson et al., 2014) propose que la formation des chondres résulte de façon directe ou indirecte d'impacts entre planétésimaux provoquant après une rupture catastrophique, la fusion partielle ou totale des éjectas et éventuellement leur ré-accrétion. Dans le modèle d'Asphaug et al. (2011), dit de *Hit and Run*, la formation des chondres s'effectuerait au cours d'impacts à faible vitesse entre des planétésimaux (vitesse de 100 m/s et planétésimaux de 30-100 km de diamètre), dans le panache formé par la collision accrétionelle (Fig. 1-13). Dans le modèle de Sanders et Scott (2012), les chondres seraient le résultat de la cristallisation d'un spray de gouttelettes de silicates liquide, produites durant un impact dans un océan magmatique. Enfin les modèles de Johnson et al. (2014) invoquent la formation des chondres dans des jets de matière produits lors d'impacts à plus grandes vitesses (> 1km/s) sur des corps de plus grande taille.

Il est clair que les études récentes sur les chondres montrent un regain d'intérêt pour ce type d'environnements, hautement énergétiques et en relation avec des surfaces planétaires (e.g. Krot et al., 2005 ; Libourel et Krot, 2007 ; Sanders et Scott, 2012). Les âges de différenciation des météorites de fer basés sur le système ^{182}Hf-^{182}W (1 Ma après la formation des CAI ; Kuijer et al., 2014) vont dans le même sens et indiquent une accrétion très précoce des premiers corps astéroïdaux, de 200000 à 300000 ans après la formation des CAI (Kuijer et al., 2014 ; mais aussi Qin et al.,

2008 ; Kleine et al., 2005). Ces résultats sur le jeune âge d'objets différenciés (ici les météorites de fer), font écho à l'observation astronomique toute récente de corps planétaires en train de se former par accrétion dans le disque protoplanétaire d'une étoile vieille d'à peine 1 Ma dans la constellation du Taureau (Fig. 1-2). Ces résultats rendent viables les environnements planétaires pour la formation des chondres, dont les âges indiquent qu'ils se forment de façon quasi synchrone de la formation des CAI, ou les postdatent de quelques 10^5 ans (Connelly et al., 2012, Villeneuve et al., 2009) .

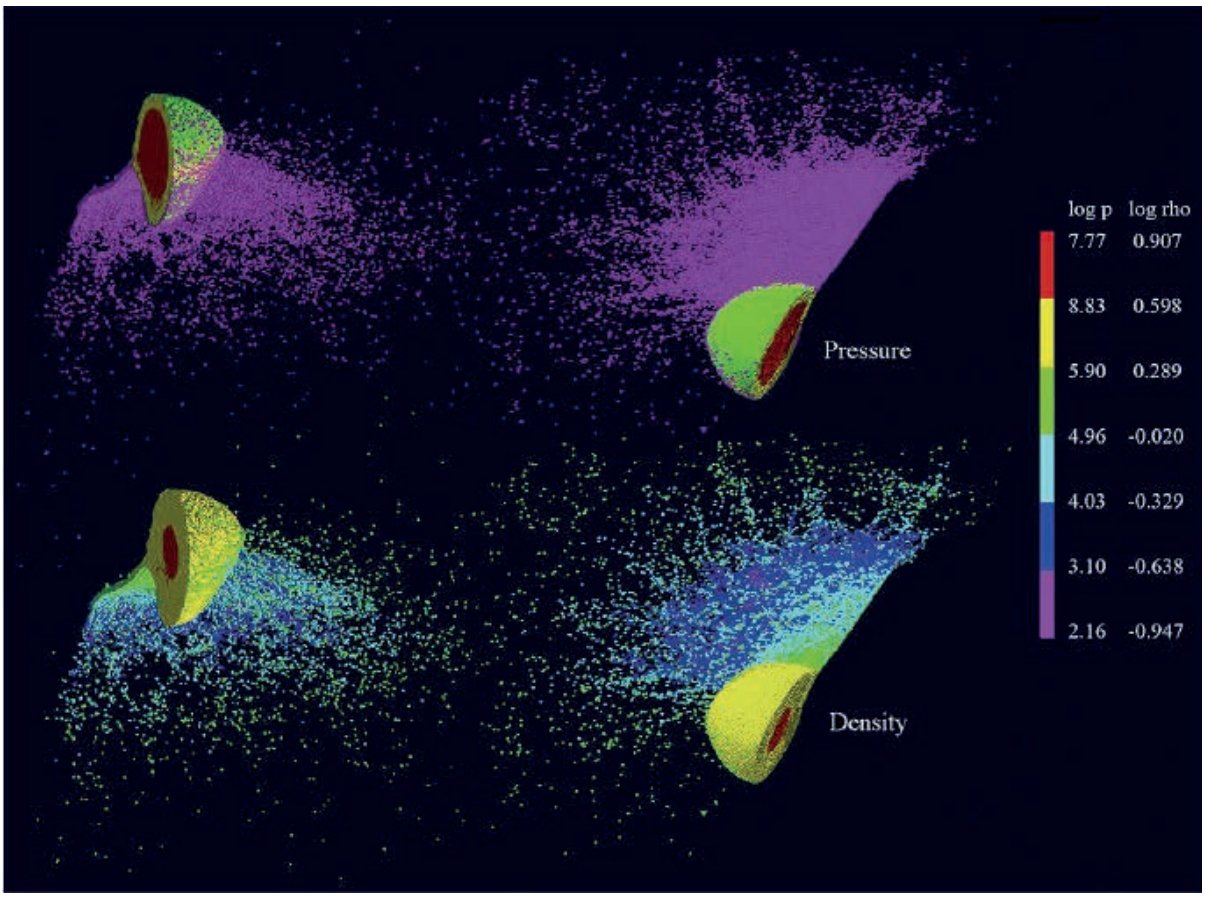


Fig. 1-13 : Images résultant de la simulation d'impacts à faible vitesse (100 m/s) entre des planétésimaux (30-100 km). Les chondres pourraient être produits dans le panache formé au cours de l'impact (Figure 3, Asphaug et al., 2011).

1-2-2- Les matrices

Si les chondres sont en général les constituants essentiels des chondrites ordinaires (60-80%), dans les chondrites carbonées la matrice est souvent beaucoup plus abondante (Tableau 1-1). La matrice des chondrites les plus primitives est finement, à très finement cristallisée, constituée en proportions variables de silicates, de matériel amorphe, de métal, de sulfures, d'oxydes, de matière carbonée (Tableau

1-3). La minéralogie des silicates est extrêmement variée avec des silicates anhydres et hydratés. Les matrices sont riches en éléments volatils, peuvent contenir de la matière carbonée, des grains présolaires. Leur caractère primitif est attesté par le déséquilibre de la texture, de la minéralogie, des compositions chimiques, isotopiques (« hotspots » d'anomalies isotopiques : D/H, $^{15}N/^{14}N$, grains présolaires). Du fait de leur très fine granulométrie les matrices sont extrêmement sensibles aux processus secondaires astéroïdaux tels que le métamorphisme et l'altération aqueuse et sont généralement affectées par ces processus plus largement que les chondres. Il est très difficile de déchiffrer la part de ce qui est primaire de ce qui est secondaire dans les paragenèses des matrices, et leur origine est extrêmement controversée. Le cas des olivines riches en fer, appartenant à la solution solide Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 qui constituent souvent une part importante du volume des matrices, en constitue peut être le meilleur exemple (voir également Chapitre 5).

Formation des matrices

Les solides formant la matrice (ou leurs précurseurs, si les phases observées sont issues d'une transformation par métamorphisme ou par altération aqueuse) pourraient être des condensats nébulaires (e. g. Larimer et Anders, 1967 ; Huss et al., 1981 ; Ciesla et al., 2003). Certains auteurs ont plutôt considéré qu'une partie pouvait être issue du nuage moléculaire (e.g. Alexander et al., 2001 ; Alexander, 2005). D'autres envisagent que la matrice soit formée par des processus d'évaporation et de recondensation au cours de la formation des chondres (e.g. Wasson et Trigo-Rodriguez 2004 ; Scott et Krot, 2005 ; Huss et al., 2005).

Le modèle de formation classique des chondrites est un modèle à deux composants (Anders, 1964 ; Grossman et Wasson, 1982 ; Shu et al., 1996 ; Alexander et al., 2001), où chondre et matrice sont formés dans des régions séparées de la nébuleuse protosolaire (voir Fig. 1-11). La matrice est formée dans un réservoir de composition CI, tandis que les chondres sont formés plus près du Soleil dans un réservoir appauvri en éléments volatils. L'appauvrissement en éléments volatils de la chondrite serait dans ce cas lié à une plus ou moins grande proportion de composants appauvris (les chondres et les CAI).

Plusieurs études suggèrent qu'il existe une complémentarité chimique entre la matrice et les chondres dans les chondrites carbonées (e.g. Hezel et Palme, 2010 ; Klerner et Palme, 2000 ; Hezel et Palme, 2008 ; Palme et al., 1992 ; Bland et al., 2005). L'origine de cette complémentarité reste très controversée. En effet, l'empreinte possible des processus secondaires (métamorphisme et/ou altération aqueuse) sur les signatures chimiques des chondres et de la matrice complexifie le message chimique de la plupart des chondrites (Huss et al., 2005). Savoir si cette complémentarité existe est très important, car elle implique que chondres et matrice se forment dans le même réservoir, plus ou moins appauvri en éléments volatils

(Hezel et Palme, 2010 ; Bland et al., 2005). Elle indiquerait potentiellement que chondre et matrice sont cogénétiques.

Groupe de chondrite	Type	Minéraux de la matrice
Carbonées		
CI	1	Serpentine, saponite, ferrihydrite, magnétite, carbonate (Ca-Mg), pyrrhotite
CM	2	Serpentine, tochilinite, pyrrhotite, silicates amorphes, calcite
CR	2	Olivine, serpentine, saponite, rares magnétites, FeS, pentlandite, pyrrhotite, calcite
CO	3.0	Silicates amorphes, forstérite, enstatite, Fe-Ni métal, sulfures, silicates riches en fer
(ALHA77307)	3.1-3.7	Magnétites
CO		Olivines ferreuses, silicates amorphes, phyllosilicates, oxydes de fer
CV réduites	3	Olivines ferreuses, pyroxènes pauvres en Ca, métal pauvre en nickel, FeS
CV oxydées		
Type Bali	3	Olivines ferreuses, phyllosilicates, fayalite, pyroxènes à Ca-Fe, néphélines, pentlandites, magnétites
Type Allende	3	Olivines ferreuses, phyllosilicates, pyroxènes à Ca-Fe, néphélines, pentlandites
Carbonées non classées		
Acfer 094	3.0	Silicates amorphes, forstérite, enstatite, pyrrhotite, ferrihydrite, phyllosilicates
Adelaide	3	Olivines ferreuses, silicates amorphes, enstatite, pentlandite, magnétites
Ordinaires		
LL (Semarkona)	3.0	Smectite, olivines ferreuses, forstérite, enstatite, calcite, magnétite
H, L, LL	3.1-3.6	Olivines ferreuses, silicates amorphes, pyroxènes, albite, Fe-Ni métal.
Autre		
K (Kakangari)	3	Enstatite, forsérite, albite, troilite, Fe-Ni métal, ferrihydrite

Tableau 1-3 : Diversité des constituants des matrices dans les différentes classes de chondrites. Scott et Krot (2005) et références ci-incluses.

Auréoles de matrice à grains fins

Des auréoles de matrice à grain fin (*fine-grained rims* en anglais) entourent les chondres dans plusieurs familles de chondrites et notamment dans les chondrites carbonées (e.g. Christophe Michel-Lévy, 1976 ; Ashworth, 1977 ; Allen et al., 1980 ; Scott et al., 1984 ; Metzler et Bischoff, 1996 ; Ciesla et al., 2003 ; Cuzzi, 2004) (Fig. 1-14). On les rencontre également autour des CAI, et plus généralement autour des composants les plus grossiers des chondrites. Elles sont très communes dans les CV et les CR, où elles sont essentiellement constituées d'olivines fayalitiques, et dans les CM où elles contiennent des phyllosilicates. Leur structure concentrique suggère que la matière qui les compose a été accrétée sur le chondre avant l'incorporation sur le corps parent ce qui leur a valu le nom d'auréoles d'accrétion, *accretionary rims* en anglais ; Metzler et Bischoff (1996) décrivent leur structure comme sédimentaire. Ils notent également que leur épaisseur est corrélée à la taille du noyau (chondre ou CAI) qu'elles entourent. Deux grandes questions entourent la formation de ces objets, à savoir si elles ont un lien génétique avec la formation des chondres (e.g. Scott et Krot, 2005 ; Huss et al., 2005, et quelle est l'empreinte des processus astéroïdaux (métamorphisme et/ou altération aqueuse) sur la paragenèse nébulaire primitive (minéralogie et composition) (e.g. Kring, 1991 ; Ciesla et al., 2003 ; Tomeoka et Ohnishi, 2014).

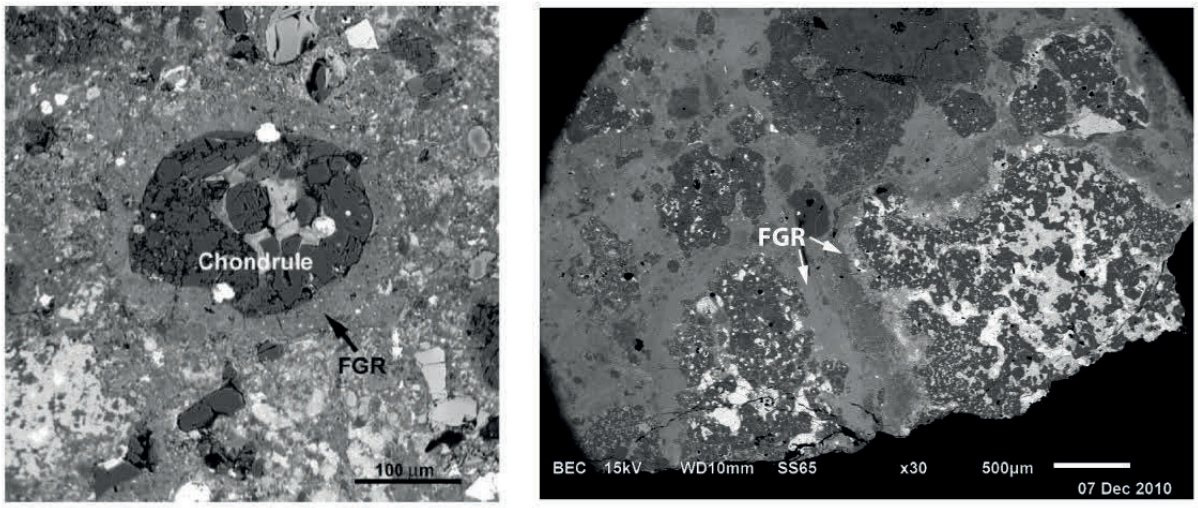


Fig. 1-14 : Images en électrons rétrodiffusés de chondres et de leurs auréoles de matrice à grain fin (FGR), dans la chondrite CM Murray (à gauche, figure 1 de Ciesla et al., 2003) et dans Vigarano (à droite).

Chapitre 2

Problématiques, objets et méthodes

Cette thèse s'intéresse aux mécanismes de formation des chondres et de leurs auréoles de matrice à grain fin. Elle propose en particulier de tester l'idée d'une formation des chondres et de leurs auréoles de matrice à grains fins lors d'un continuum de conditions physico-chimiques et de dégager les implications d'une formation dans une unité de temps et de lieu.

2-1- Problématique

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence des zonations de composition dans la mésostase des chondres (e.g. Matsunami et al., 1993) ainsi que des hétérogénéités de la composition isotopique de l'oxygène dans diverses phases minéralogiques (e.g. Chaussidon et al., 2008 ; Ushikubo et al., 2012, 2013). Ces zonations et hétérogénéités isotopiques sont le mieux expliquées par des processus d'interaction avec la phase vapeur au cours de leur formation à haute température (e.g. Libourel et al., 2006 ; Alexander et al., 2008 ; Chaussidon et al., 2008). A ces zonations et hétérogénéités de composition s'ajoute souvent une zonation minéralogique. La figure 2-1 montre l'exemple de trois chondres présentant des rapports olivine/pyroxène différents. A mesure que le rapport pyroxène/olivine augmente, la répartition du pyroxène, d'abord cantonnée à la périphérie du chondre est plus pénétrative de l'intérieur du chondre. Le pyroxène se développe aux dépends de l'olivine, cette dernière évoluant vers une morphologie xénomorphe, attestant de sa résorption. Les rapports pyroxène/olivine des chondres sont positivement corrélées à un enrichissement des mésostases en SiO_2 (e.g. Libourel et al., 2006). Dans ce cadre la dissolution de l'olivine et la cristallisation du pyroxène pourraient se faire par une réaction du type :

$$Mg_2SiO_{4\ (forstérite)} + SiO_{2\ (liq)} = 2\ MgO_{\ (liq)} + 2\ SiO_{2\ (liq)} = Mg_2Si_2O_{6\ (enstatite)}$$

D'autre part, les chondres se forment au cours de refroidissements dont les vitesses sont encore très mal contraintes (1-1000 K/h) (e.g. Hewins et al., 2005 ; Wick et Jones, 2012). Pour autant, le devenir du gaz présent dans l'environnement des chondres lors de leur formation est une question importante. En effet, l'interaction liquide/gaz qui prévaut à haute température pourrait être relayée par une interaction solide/gaz à plus basse température (à la température de transition vitreuse) et/ou par de la condensation. Dans ce cas, les chondres pourraient avoir été

formés conjointement avec les auréoles de matrice qui les entoure fréquemment, notamment dans les chondrites carbonées (Fig. 2-2).

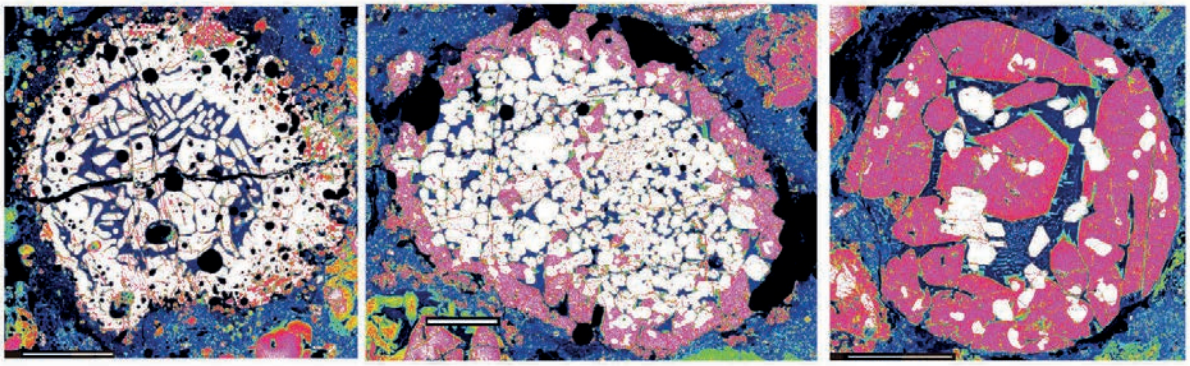


Fig. 2-1 : Images en fausses couleurs de trois chondres de type I montrant une gradation des proportions d'olivine (blanc) et d'enstatite (rose) (Images : communication personnelle de Jeff Grossman, 2000). Notez la répartition d'abord périphérique du pyroxène puis pénétrative de l'intérieur du chondre.

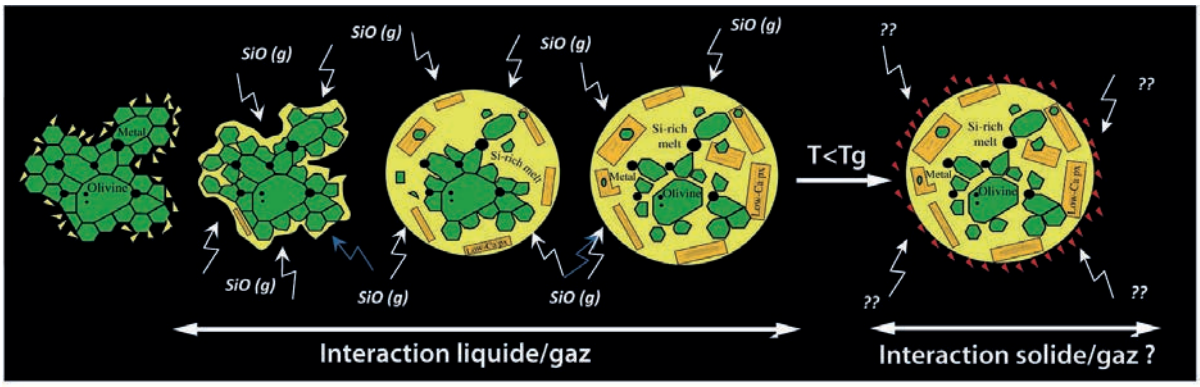


Fig. 2-2 : Continuité d'interaction avec le gaz pour la formation des chondres et de leurs auréoles de matrice ? Modifié d'après Libourel et al., 2006.

Quelles seraient les implications de la formation des chondres et de leurs auréoles de matrice dans une même unité de temps et de lieu ? Ils pourraient enregistrer un continuum de vitesses de refroidissement ainsi qu'un continuum de composition chimique et de composition isotopique de l'oxygène. Vérifier si une telle continuité existe implique de bien connaître la minéralogie, les compositions chimiques et isotopiques des chondres et de leurs auréoles de matrice, ainsi que les régimes thermiques qui les ont été formés.

La gamme de vitesse de refroidissement proposée par la littérature est large pour les chondres porphyriques (1-1000 K/h). Ces vitesses impliquent des temps d'exposition à haute température (au dessus de la température de transition vitreuse,

$T_g \approx$ 1000-800°C) extrêmement variables (de la dizaine de minutes à la centaine d'heure). Le taux de préservation de l'olivine dans les chondres pourrait refléter un temps d'interaction avec le gaz et ainsi nous informer sur les durées d'exposition à haute température des chondres (1550-1300°C), et possiblement préciser les vitesses de refroidissement subies par les chondres. D'autre part, le régime thermique subi par les chondres est peu connu à plus basse température (en dessous du T_g), une gamme qui nous intéresse particulièrement pour le devenir du gaz qui entoure le chondre. Par ailleurs, les études concernant les matrices sont peu nombreuses en comparaison de celles qui concernent les chondres, et leurs conditions de formation sont encore largement débattues. Ceci s'explique en partie du fait de la très petite taille des grains qui la compose (<1 µm dans les chondrites les plus primitives), ce qui rend l'étude de leur minéralogie difficile et généralement inaccessible via les outils de caractérisation classiques (e.g. microscopie électronique à balayage, microsonde électronique). Pour participer à cet effort de connaissance des chondrites, cette thèse s'est alors focalisée naturellement sur l'étude conjointe des chondres et de leur auréole de matrice.

2-2- Méthodes

La thèse propose de répondre à ces questions par une double approche : une approche expérimentale et une approche de caractérisation des chondres et de leurs auréoles de matrice à grains fins au sein d'un échantillon primitif : la chondrite de type CV3 Vigarano.

2-2-1- Etude expérimentale de la dissolution des olivines

Nous avons ainsi conduit une étude expérimentale focalisée sur la détermination des vitesses de dissolution de l'olivine sur une large gamme de composition caractéristique des mésostases des chondres. Les expériences ont été conduites à haute température (1450-1550°C). Les résultats de cette étude constituent le cœur du chapitre 3.

2-2-2- Caractérisation des chondres et des auréoles de matrice de Vigarano

Pourquoi Vigarano ?

Vigarano fait partie d'une famille remarquable de chondrites, les CV, qui sont caractérisées par des degrés de métamorphisme modérés et d'altération aqueuse faibles à modérée. Leurs caractéristiques les placent parmi les échantillons

extraterrestres les plus primitifs. Les CV sont notamment caractérisées par de grandes abondances en CAI, et une matrice essentiellement constituée de grains fins d'olivines fayalitiques (Fa30-Fa100) (e.g. McSween, 1977), auxquelles sont associées un cortège de phases mineures ayant donné lieu à une complexe classification. Parmi ces phases mineures, on trouve notamment des silicates ferro-calciques (pyroxènes de la solution solide diopside-hedenbergite, et andradites). On distingue les CV oxydées (CV_{ox}) des CV réduites (CV_{red}), dont Vigarano fait partie, sur la base de la minéralogie des assemblages opaques. Les CV_{red} sont notamment caractérisées par un assemblage opaque qualifié de réducteur (fer métal, de faibles abondances de magnétite), des sulfures composés de troilite (peu de pentlandite) ainsi qu'une quasi absence de phyllosilicates (répartition très localisée lorsque ceux-ci sont présents). Par opposition les CV oxydées sont riches en magnétite, les sulfures sont nickélifères et le métal est généralement absent. Le groupe des CV oxydées est lui même encore subdivisé en deux familles : les CV oxydées de type Allende (CV_{oxA}) et les CV oxydées de type Bali (CV_{oxB}), selon l'absence ou la présence de phyllosilicates.

L'origine des olivines a constitué l'objet d'un considérable débat. Si les modèles actuels favorisent une origine secondaire par des processus d'altération aqueuse et/ou de métamorphisme à basse température et sur le corps parent des CV (e.g. Krot et al., 1997 ; 2004 ; Zolotov, 2006 ; Abreu et Brearley, 2011), une origine par condensation dans le gaz avait été proposée dans les travaux généralement plus anciens (e.g. Palme et Fegley, 1990 ; Weisberg et Printz, 1998). La découverte récente, dans Allende, de fabriques sphériques portées par ces olivines et dont l'orientation est centrée sur les chondres suggère une origine pré-accrétionnaire (Bland et al., 2011), de quoi relancer le débat sur leur origine. Par comparaison avec Allende, qui est sans doute la chondrite carbonée qui a été la plus étudiée, relativement peu de travaux ont porté sur Vigarano, et ce alors que la classification la place comme l'une des CV les moins altérées et les moins métamorphisée. Sur la base du degré de maturation de la matière carbonée elle est classée 3.1-3.4 (Bonal et al., 2006). C'est la seule chute observée du groupe des CV réduites. C'est dans ce cadre que nous avons choisi Vigarano pour cette étude.

Minéralogie et fabriques des chondres

L'étude de la minéralogie, des textures et des fabriques des pyroxènes et des olivines des chondres a été conduite par diffraction électronique des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD) sur un microscope dédié à ce type de mesure, le CrystalProbe (Géosciences Montpellier). Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre 4.

Minéralogie et composition chimique des auréoles de matrice à grains fins

La minéralogie des auréoles de matrice à grain fin a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) (imagerie et mesure des compositions des phases par EDS) sur des coupes minces (FIB) (Fig. 2-3). Nous avons également mesuré la composition chimique de la matrice sur de petites zones par microscopie électronique à balayage (EDS) (Chapitre 5).

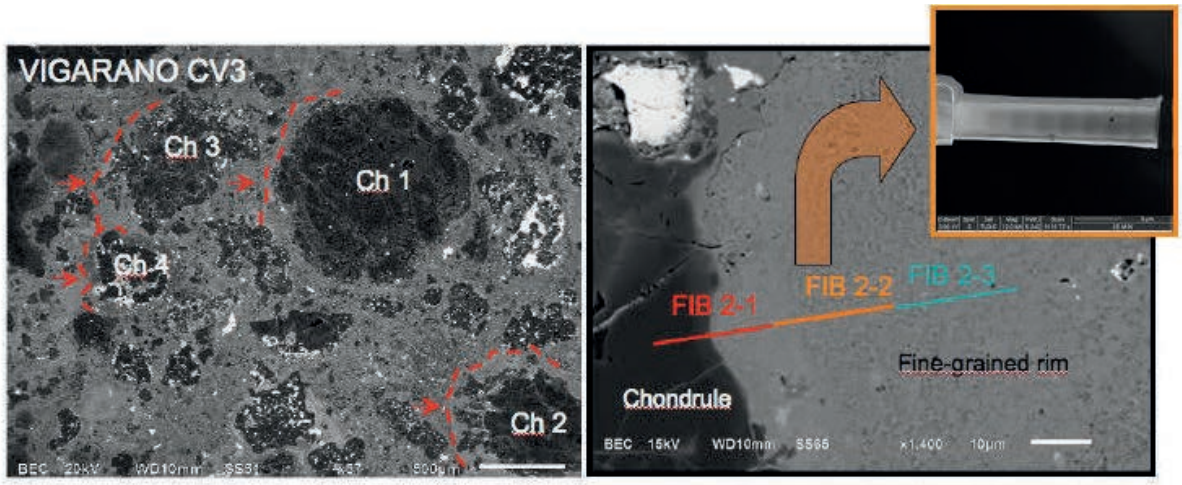


Fig. 2-3 : L'étude de la minéralogie des auréoles de matrice entourant les chondres (image de gauche) a été réalisée par microscopie électronique en transmission sur des coupes FIB prélevées in-situ (image de gauche).

Mesure de la composition isotopique de l'oxygène des chondres et de leurs auréoles de matrice

La composition isotopique de l'oxygène a été mesurée dans les olivines et les pyroxènes des chondres ainsi que dans les olivines fayalitiques des auréoles de matrice à grains fins qui les entoure, ainsi que dans la matrice plus éloignée des chondres (Fig. 2-4). Les mesures ont été faites in situ à la sonde ionique CAMECA 1280 (HIGP, Hawaii). Un protocole adapté à la mesure des olivines fayalitiques finement cristallisées de la matrice a été mis en place (Chapitre 5).

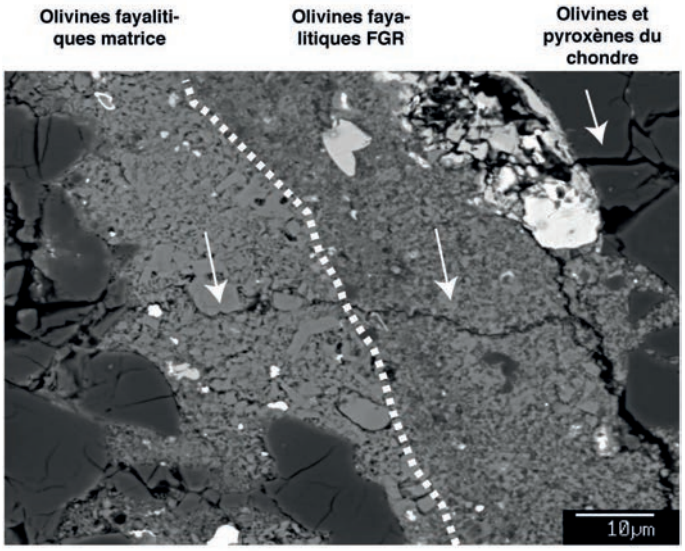


Fig. 2-4 : Mesure de la composition isotopique de l'oxygène à la sonde ionique dans les chondres (olivines et pyroxènes) et dans les auréoles de matrice les entourant, ainsi que dans la matrice clastique plus éloignée (olivines fayalitiques).

Fabriques des olivines des auréoles de matrice

Nous avons également mesuré les fabriques des olivines fayalitiques des auréoles de matrice et de la matrice plus éloignée du chondre par EBSD.

2-3- L'olivine

L'olivine étant le minéral phare de cette étude, cette partie est dédiée à des rappels sur sa structure et sur ses transitions de phase.

L'olivine est un silicate ferromagnésien de formule générale $M_1M_2SiO_4$, où le Si occupe les sites tétraédriques et où les sites octaédriques M1 et M2 sont occupés par des cations bivalents. La composition est définie principalement définie par les pôles purs de la forstérite (Mg_2SiO_4), la fayalite (Fe_2SiO_4) et la larnite (Ca_2SiO_4).. Dans les météorites, on trouve également de la kirschsteinite ($CaFeSiO_4$).

Sa structure cristalline est orthorhombique. Dans le groupe d'espace Pbnm, ses paramètres de maille sont a=4.75 Å, b= 10.19 Å et c=5.98 Å. La figure 2-5 montre sa structure projetée selon l'axe a. L'olivine est généralement considérée comme une solution solide idéale. Dans le détail cependant, on note une préférence d'occupation du Fe pour le site M1.

Dans les roches magmatiques, les axes a et c sont généralement des axes de croissance préférentiels (e.g. Donaldson, 1976) et les facettes {100} et {001} sont peu développées, contrairement aux facettes {010}. Les facettes les plus communes sont

dans l'ordre {010}, {110}, {021}, {111}, {120}, {101} et {001} (Hart, 1978). La figure 2-5 présente les formes cristallines d'une forstérite.

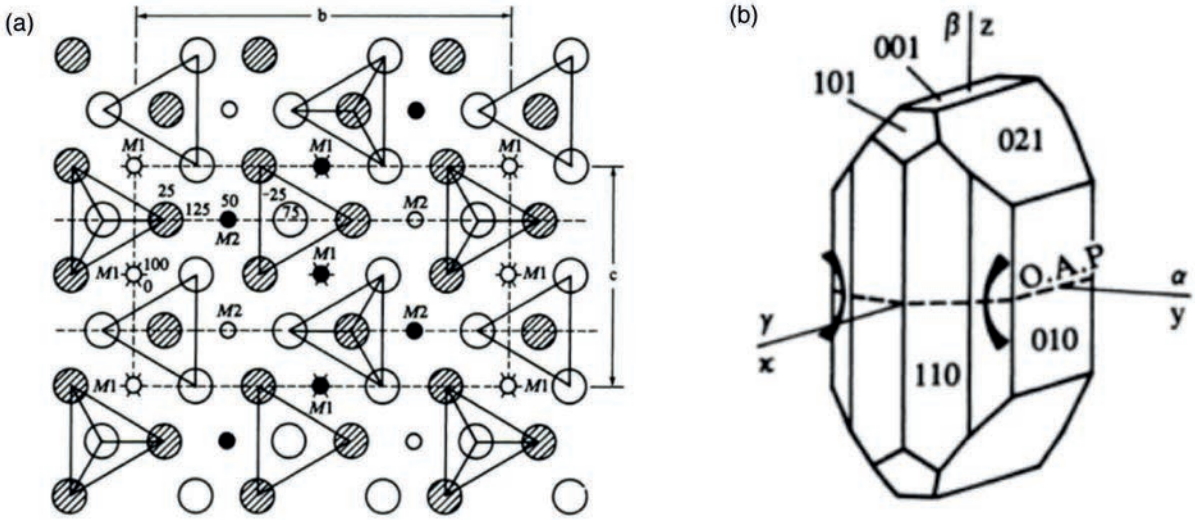


Fig. 2-5 : (a) Structure idéale de l'olivine parallèle au plan (100). Les atomes de Si sont au centre des tétraèdres et ne sont pas montrés. (b) Morphologie et facetage de la forstérite. D'après Deer et al., 1982.

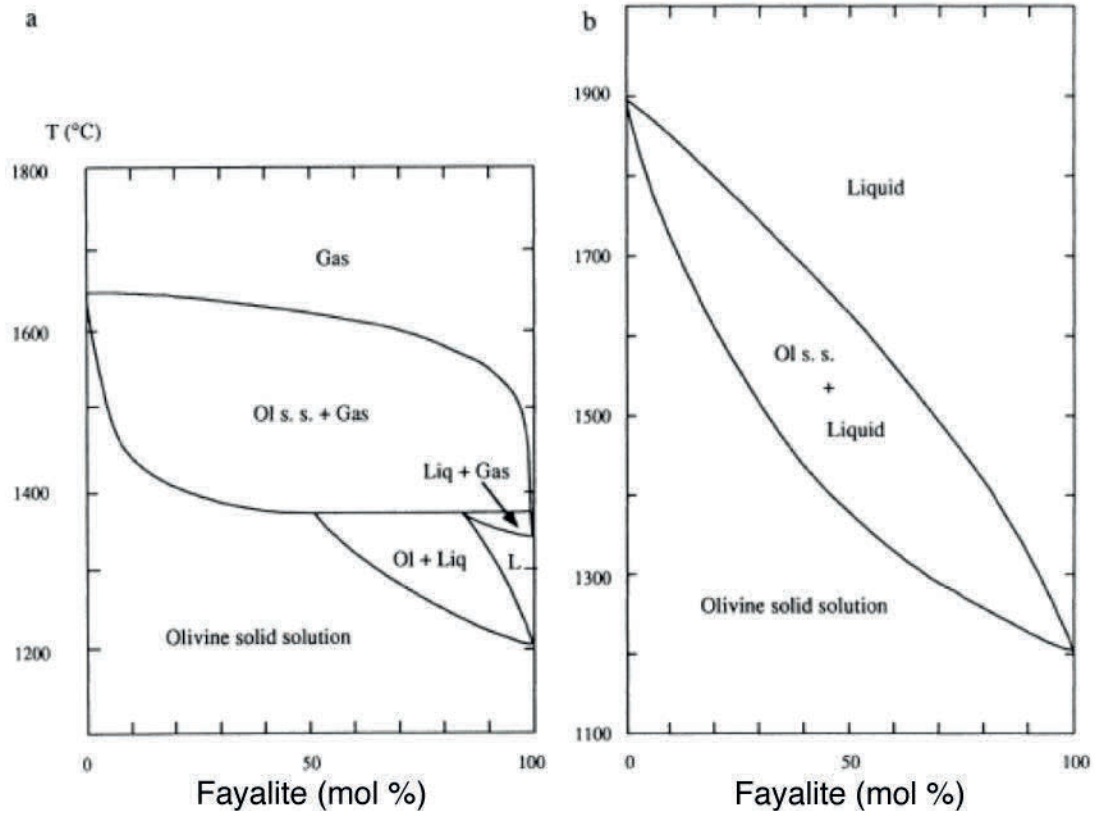


Fig. 2-6 : Diagrammes binaires (Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4) de transition de phases de l'olivine à 10^{-6} bar (a) et à 1 bar (b). D'après la figure 3 Nagahara et al., 1993.

La figure 2-6 présente les diagramme binaires Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 des relations de phase de l'olivine coexistant avec une phase vapeur à 10^{-6} bar (Nagahara et al., 1993) et une phase liquide à 1bar (Bowen et Schairer, 1935). La comparaison entre les deux diagrammes montre que le gaz qui coexiste avec une olivine de composition donnée est beaucoup plus riche en fer que le liquide. Autrement dit, à l'équilibre, la composition du gaz qui condense de l'olivine évolue plus vite vers des teneurs élevées de fer, qu'un liquide cristallisant de l'olivine. A 10^{-6} bar, au dessus de 1450°C les termes condensés sont très magnésiens, Fo>90. A plus basse température la composition des solides évolue très vite : sur une gamme de 50°C on obtient des termes qui vont de Fa20 à Fa30. Le point triple où l'olivine coexiste avec une phase vapeur et une phase liquide se situe aux alentours de 1380°C à 10^{-6} bar.

Chapitre 3

Dissolution de l'olivine dans les silicates fondus et application à la formation des chondres

3-1- Introduction....34
3-1-1- Objectifs de l'étude....37
3-1-2- Quels liquides ?....38
3-1-3- Quel protocole pour mesurer des vitesses de dissolution ?....39
3-2- Méthodes expérimentales et analytiques....42
3-2-1- Matériaux de départ : olivine et verre....42
3-2-1-1- Cristaux d'olivine....42
3-2-1-2- Verres....43
3-2-2- Protocole expérimental....44
3-2-4- Microtomographie aux rayons X....45
3-2-5- Détermination de la distance de dissolution....48
3-2-5-1- Distances de dissolution locales....48
3-2-5-2- Distance de dissolution moyenne....48
3-2-5-3- Erreurs et incertitudes....49
3-2-6- Analyse des compositions du verre à la microsonde électronique....49
3-2-7- Paramètres thermo-physiques des liquides utilisés pour les expériences....50
3-3- Caractérisation générale de la dissolution dans les liquides silicatés....52
3-3-1- Caractérisation pétrographique des olivines partiellement dissoutes....52
3-3-1-1- Evolution de la forme des olivines au cours des expériences....52
3-3-1-2- Caractérisation de l'interface cristal liquide....53
3-3-1-3- Profils de concentration dans le verre adjacent à l'olivine....54
3-3-2- Longueurs de dissolution : anisotropie de la dissolution....55
3-3-2-2- Anisotropie cristallographique de la dissolution ?....58
3-3-2-3- Anisotropie liée à la géométrie du cristal ?....59
3-3-3- Evaluation du rôle joué par la convection....60
3-3- Dissolution de l'olivine appliquée à la formation des chondres....63
3-5- Conclusions et perspectives....106

3-1- Introduction

La pétrologie expérimentale s'est longtemps attachée à déterminer les conditions de formation (P, T, compositions) des assemblages minéralogiques observés dans les roches naturelles. Ces travaux précurseurs ont notamment abouti à la construction des diagrammes de phases qui nous renseignent sur les conditions d'équilibre et offrent une grille de lecture fondamentale pour la compréhension des roches observées. Cependant dans bien des cas, les lois de la thermodynamique considérées seules ne suffisent pas à expliquer les paragenèses observées dans les roches ; ainsi de nombreux minéraux, formés à haute pression par exemple (diamant) ne devraient pas être observés à la surface de la terre. La cinétique des réactions doit être prise en compte.

A pression constante un magma est à l'équilibre lorsque le liquide est à saturation vis à vis du minéral ou de l'assemblage minéralogique qu'il contient. Un changement de composition du système ou de température peut rompre l'équilibre menant à une sursaturation ou une sous-saturation du liquide. Le retour vers les conditions d'équilibre, est généralement permis par la cristallisation (liquide sursaturé) ou la dissolution (liquide sous-saturé) d'un ou plusieurs minéraux. La sous-saturation du liquide survient par modification de sa composition ou par augmentation de la température. La cinétique de la réaction de dissolution est très importante puisqu'elle permet ou non, en contexte géologique le retour à l'équilibre. Ainsi de nombreuses roches figent au cours de leur refroidissement des assemblages minéralogiques hors équilibre. Si les vitesses de dissolution sont connues, on dispose d'un chronomètre pour estimer les durées d'exposition de certains minéraux à haute température. Ainsi les cinétiques de dissolution des minéraux dans les liquides silicatés ont par exemple été utilisées pour déterminer les vitesses d'ascension des magmas (minéraux des enclaves mantelliques : olivines, orthopyroxènes, clinopyroxènes, spinelles, e.g. Thornber and Huebner, 1985 ; Brearley and Scarfe, 1986 ; Donaldson, 1990), ou encore pour mieux comprendre l'évolution de la composition des magmas lors des contaminations crustales (dissolution du quartz et/ou du feldspath, e.g. Watson, 1982 ; Donaldson, 1985b ; Shaw, 2000 ; 2004 ; 2006). Enfin une grande partie des études consacrées à la dissolution est focalisée sur les applications économiques et industrielles et notamment à la corrosion des matériaux réfractaires des fours, comme l'alumine ou les céramiques par les liquides silicatés lors de la production des verres industriels ou par les « slags » qui sont des produits secondaires de la métallurgie industrielle (e. g. Cooper and Kingery, 1964 ; Zhang et al. 2000 ; Cooper, 2009). A ces travaux expérimentaux s'ajoutent les formulations plus théoriques des équations gouvernant la dissolution avec notamment pour le domaine des sciences de la Terre, les études de Kuo et Kirkpatrick (1985) et de Zhang et al. (1989). C'est sous le couvert de ces nombreux

travaux que les mécanismes de dissolution des minéraux dans les liquides silicatés sont aujourd'hui bien documentés.

La dissolution consiste en deux réactions simultanées. L'une est la réaction à l'interface cristal-liquide et correspond au détachement des atomes sur la surface du minéral et au retrait de l'interface cristal-liquide. Elle conduit à la formation d'une couche de liquide, de composition différente du liquide initial, qui est à l'origine d'un gradient de concentration. L'autre réaction, de transport, disperse les atomes détachés dans le liquide. Le transport est fondamental car la dispersion du liquide formé à l'interface maintient le déséquilibre et donc la dissolution du cristal. La réaction à l'interface conditionne « la vitesse potentielle maximale » de détachement des atomes, vitesse qui dépend de la saturation initiale du liquide. Ce sont les conditions de transport qui permettent ou non d'atteindre cette vitesse maximale. En effet, la composition du liquide interfacial et son degré de saturation, qui contrôle la vitesse de détachement des atomes, dépend de la vitesse de transport. Ainsi la réaction à l'interface et le transport sont étroitement couplés. Dans les cas simples, l'une ou l'autre des réactions, la plus lente, contrôle la vitesse de dissolution. Ainsi si le détachement des atomes est plus rapide que le transport, le liquide interfacial est de composition constante au cours du temps, maintenu très proche de la saturation (mais très légèrement sous-saturé), la vitesse de dissolution est contrôlée par la vitesse de transport et le liquide présente un gradient de concentration. Si au contraire le transport est très rapide devant la vitesse de détachement des atomes, le liquide interfacial reste « non-saturé », et sa composition varie avec le temps vers une augmentation de la saturation, avec l'absence de gradients de concentration dans le liquide.

Les nombreuses études expérimentales et théoriques portant sur la dissolution de minéraux dans les liquides silicatés ont mis en évidence le rôle prépondérant joué par le transport dans le liquide. Ainsi dans les liquides silicatés, la vitesse de détachement des atomes, dite de réaction à l'interface, est très rapide devant la vitesse de transport et c'est cette dernière qui limite et donc contrôle la dissolution. Par exemple, Zhang et al. (1989) ont montré que la réaction à l'interface dominait le processus de dissolution de l'olivine dans un liquide andésitique pour un temps extrêmement court (< 0.2 s), négligeable dans les expériences de laboratoire ou les conditions naturelles, à la suite duquel le transport prenait le contrôle. La réaction à l'interface jouerait ainsi un rôle mineur dans le contrôle de la dissolution de minéraux dans les liquides silicatés. Ceci est appuyé par l'observation que la vitesse de dissolution est indépendante de l'orientation cristallographique. En conséquence, les cristaux partiellement résorbés sont arrondis plutôt que facettés (Donaldson, 1985a). Dans les liquides silicatés, il semble ainsi que la cinétique de réaction à l'interface ne domine le processus de dissolution que lorsque cristal et liquide ont la même composition (Kuo et Kirkpatrick, 1985). Donaldson (1985a) émet cependant

l'hypothèse que sous certaines conditions (liquides très dépolymérisés ou expériences conduites à très haute température), la réaction à l'interface puisse contrôler la dissolution.

De manière générale, les auteurs ayant travaillé sur la dissolution ont porté une grande attention aux modes de transport dans le liquide, qui peuvent être diffusifs, convectifs ou mixtes entre les deux, (e. g., Donaldson, 1990) ; le cas le plus simple étant le transport diffusif dont les grandes caractéristiques sont détaillés ci-après. L'épaisseur de liquide affectée par le gradient de concentration augmente avec la durée de la dissolution et est appelée couche limite. Ceci est dû au retrait de l'interface et au transport diffusif qui conduit à une progradation du gradient de concentration. La composition du liquide interfacial est fixe, très proche de la saturation. Les équations qui gouvernent alors la dissolution unidimensionnelle, contrôlée par le transport diffusif sont décrites par des équations qui prennent en compte le déplacement de l'interface cristal/liquide (Zhang et al., 1989) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) - V\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad x > 0, \qquad t > 0 \qquad [3-1]$$

Condition initiale :

$$C|_{t=0} = C_\infty \qquad [3-2]$$

Conditions aux limites :

$$C|_{x=\infty} = C_\infty \qquad [3-3]$$

$$D\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0} - u\,(C|_{x=0} - C_S) = 0, \quad t > 0 \qquad [3-4]$$

avec D la diffusivité effective binaire du composé qui détermine l'équilibre, C la concentration dans le liquide, C_∞ sa concentration initiale dans le liquide, C_s la concentration dans le solide, u la vitesse de croissance du liquide qui est reliée à la vitesse de dissolution du solide par le ratio de densité du cristal par rapport au liquide. Si la dissolution est contrôlée par la diffusion pure, la vitesse de croissance du liquide s'écrit (Crank, 1975) :

$$u = \alpha\sqrt{\frac{D}{t}} \qquad [3-5]$$

et où α, une constante satisfait :

$$\sqrt{\pi}\alpha e^{\alpha^2}\, erfc\,(-\alpha) = \frac{C_i - C_\infty}{C_S - C_i} \qquad [3-6]$$

avec C_i la concentration dans le liquide à l'interface. En conditions unidimensionnelles, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la racine carré du temps. La composition du liquide est déterminée par l'équation 3-7.

$$C = C_\infty + \frac{(c_i - c_\infty) erfc\left[\frac{x-L}{\sqrt{4Dt}}\right]}{erfc\left[\frac{-L}{\sqrt{4Dt}}\right]} \qquad [3-7]$$

où L, la distance de croissance du liquide, correspond à la distance de dissolution du cristal multipliée par le ratio de densité du cristal par rapport au liquide.

Dans certains cas, le transport est mixte entre diffusion et convection. Dans les charges expérimentales, qui sont généralement petites (<1 cm), les gradients de températures sont négligeables ou très faibles, et la convection est plutôt liée aux variations de composition chimique, qualifiée alors de solutale. En effet, les différences de densités entre cristal et liquide ou entre le liquide de la couche limite et le liquide initial peuvent être à l'origine d'instabilités gravitaires, initiatrices de mouvements convectifs (Kerr, 1995 ; Seedhouse et Donaldson, 1996). La convection est dite forcée lorsque le cristal se déplace par rapport au liquide et libre ou naturelle lorsqu'il s'agit de mouvements de liquides seuls. On considère généralement que la convection augmente les vitesses de dissolution par rapport à un régime de transport purement diffusif. En effet, les mouvements de masses qui sont générés peuvent éroder la couche limite, qui reste d'épaisseur constante au lieu de s'accroitre lorsque son épaisseur est contrôlée par la diffusion seule ; la vitesse de dissolution est alors maintenue constante au cours du temps, dans un régime stationnaire (Zhang, 1989 ; Donaldson, 1990). Ces effets convectifs domineraient les modes de transport dans les processus magmatiques terrestres et auraient ainsi une influence majeure sur la cinétique des processus d'assimilation/dissolution et sur l'évolution chimique des magmas (Sparks et al., 1984).

3-1-1- Objectifs de l'étude

Cette étude doit permettre de déterminer les vitesses de dissolution de l'olivine pour des compositions typiques de celles des chondres, l'objectif étant de connaître les facteurs qui favorisent ou limitent la dissolution de l'olivine (température, entrée de silice, saturation du liquide) et permettent leur préservation dans les chondres de type I. La grande gamme de composition des mésostases rencontrée dans les chondres de type I est explorée par cette étude. Ce large choix de compositions apporte également un éclairage supplémentaire sur le processus de dissolution, et notamment sur le rôle joué par la viscosité et l'activité de forstérite dans le liquide.

Enfin, le protocole mis en place, utilise pour la première fois la tomographie X pour ce type d'expériences et permet d'étudier la dissolution d'un cristal en trois dimensions (3D).

3-1-2- Quels liquides ?

L'approche de cette étude vise à utiliser des compositions qui s'approchent au mieux des compositions des chondres de type I, qui sont les plus abondants dans les chondrites carbonées et ordinaires. Les chondres de type I sont pauvres en FeO, avec des olivines forstéritiques (>Fo98) et des mésostases dont la teneur ne dépasse pas 2 à 3 wt% de FeO (Jones et Scott, 1989). Les mésostases des chondres de type I sont riches en réfractaires (jusqu'à 30 wt% d'Al_2O_3 et 25 wt% de CaO) et décrivent une large gamme de teneur en SiO_2 (de 45 à 75-80 wt%) (Fig. 3-1). Elles décrivent un trend quasi-linéaire dans le diagramme CMAS, la particularité de ces compositions étant d'être en dehors du champ de stabilité de l'olivine (Libourel et al., 2006).

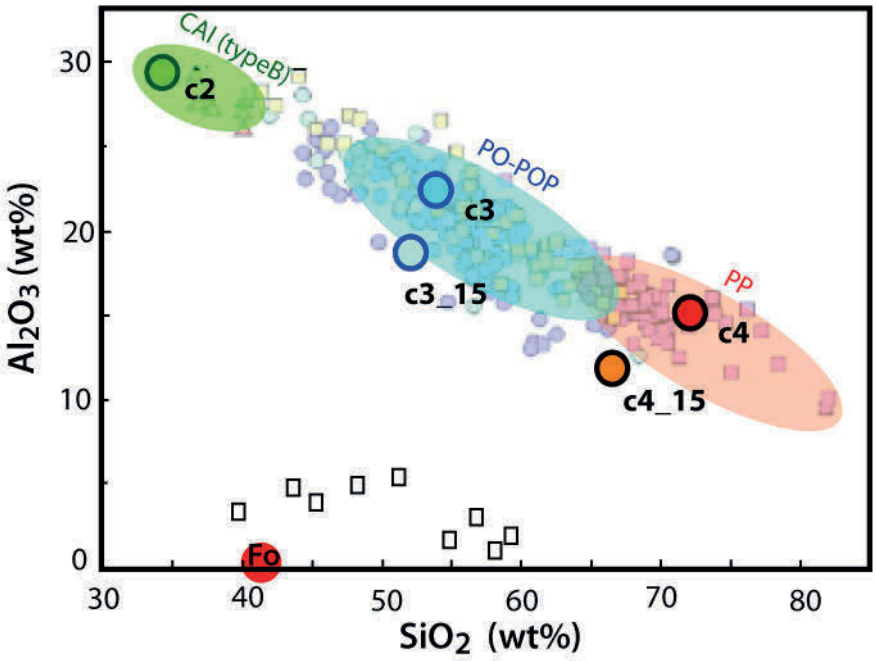


Fig. 3-1 : Composition des mésostases (Al_2O_3 vs SiO_2) et inclusions vitreuses des olivines dans les chondres de type I (données pour des chondrites ordinaires et carbonées extraites de Libourel et al., 2006). Les compositions choisies pour conduire les expériences de dissolution (c2, c3, c4, c3_15 et c4_15) ont été tracées.

Le fer est absent des compositions de départ utilisées pour les expériences, avec des forstérites pures (Fo100) et des verres synthétisés dans le système CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS). Ce système de composition est bien adapté pour notre étude

puisque ces 4 oxydes représentent à eux seuls 95 % de la masse des chondres de type I. Les alcalins (Na, K) sont également absents des matériaux de départ, bien que ces derniers puissent constituer quelques wt% des mésostases des chondres de type I.

Les compositions de liquide choisies pour les expériences de dissolution (appelées c2, c3, c4, c3_15 et c4_15, Tableau 3-1, Fig. 3-1) sont représentatives des compositions de mésostases mesurées dans les chondres de type I (Libourel et al., 2006 ; Berlin, 2009). Les compositions c3 et c4 sont typiquement rencontrées dans les chondres PO/POP et PP (respectivement) (Jones et Scott, 1989 ; Jones, 1994). La composition c2, la plus sous-saturée en SiO_2 (34 wt%), prolonge le trend des mésostases des chondres et est typique d'un CAI de type B. Deux compositions (c3_15 et c4_15) sont enrichies en forstérite modale (par 15 wt%) par rapport à c3 et c4. Ces deux liquides permettent de comprendre le rôle de la saturation en forstérite.

	Composition [wt%]					Liquidus	
Verre	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Total	Temp. (°C)	Phase
c1	15.23	37.05	38.19	9.96	100.43	1531	spinelle
c2	34.12	30.04	28.86	7.63	100.65	1496	spinelle
c3	52.72	22.76	19.72	5.24	100.44	1403	anhortite
c4	72.05	15.72	10.16	2.45	100.38	1413	tridymite
c3_15	51.58	19.55	17.27	11.81	100.21	1319	anhortite
c4_15	67.52	13.94	8.63	9.48	99.57	1402	tridymite

Tableau 3-1 : Compositions des verres de départ utilisés pour les expériences de dissolution et déterminées à la microsonde électronique

3-1-3- Quel protocole pour mesurer des vitesses de dissolution ?

Classiquement, les expériences de dissolution ont été menées en mettant au contact une seule des surfaces du cristal, d'épaisseur initiale connue (e_0), avec un liquide silicaté (e. g. Zhang et al., 1989 ; Chen et Zhang, 2008). La distance ou longueur de dissolution est déterminée après la trempe, en comparant l'épaisseur finale du cristal (e_f) avec l'épaisseur initiale. Dans ce cas simple, que nous appellerons protocole 1D, la dissolution est unidimensionnelle et la distance de dissolution (notée Δe) permet de calculer un taux de dissolution (noté τ), selon la relation [3-8].

$$\tau = \frac{\Delta e}{t} = \frac{e_0 - e_f}{t} \qquad [3-8]$$

avec t le temps de dissolution.

Ce protocole permet de s'affranchir des problèmes liés à la convection, en plaçant le cristal plus dense sous le réservoir de liquide. D'un point de vue pratique,

ce protocole est difficile à mettre en œuvre. Il faut en effet préparer un cristal d'épaisseur homogène, mettre et maintenir cristal et liquide en contact pendant toute la durée de l'expérience, assurer que le liquide ne mouille qu'une seule surface du cristal, et enfin couper la charge après expérience, de manière précise, afin de mettre à l'affleurement l'épaisseur finale du cristal et non une de ses projections. Une première série d'expériences, suivant ce protocole, a été réalisée sur la composition c3 (Fig. 3-2). Une mise en œuvre complexe et fastidieuse et des premiers résultats bruités (Fig. 3-2c) nous ont conduit à utiliser un dispositif nécessitant une préparation moins lourde et permettant de mener efficacement de nombreuses expériences de dissolution.

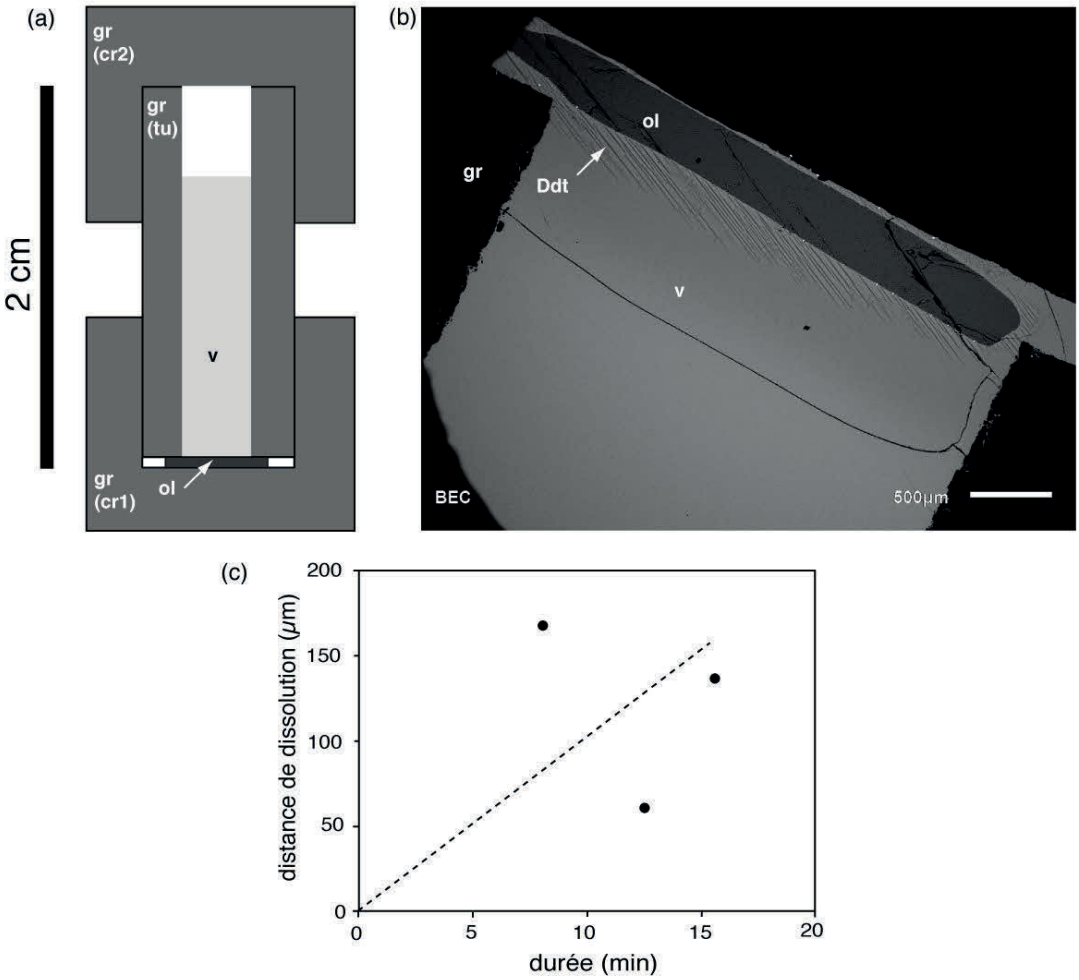


Fig. 3-2 : Protocole préliminaire initialement mis en place pour quantifier la vitesse de dissolution de l'olivine. (a) Schéma d'une charge expérimentale avant expérience. Un tube de graphite (gr-tu) est rempli de verre (v) dont la composition a été homogénéisée par fusion préalable. Un morceau de forstérite (ol), dont l'épaisseur initiale (e_0) est mesurée est placée au fond d'un creuset de graphite (gr-cr1). Un 2ème creuset de graphite (gr-cr2) est positionné de manière à constituer une capsule. Du fil de platine (non représenté) maintient l'ensemble et permet d'assurer le contact entre olivine et verre pendant

l'expérience de dissolution. (b) Image en électrons rétrodiffusés de la charge expérimentale finale obtenue après trempe et qui a été coupée longitudinalement. La mesure de l'épaisseur finale (e_f) permet de calculer la distance de dissolution $\Delta e = e_0 - e_f$. (c) Distances de dissolutions (Δe) versus temps obtenues pour 3 expériences.

Dans le protocole adopté (partie 3-2-2), le cristal est complètement immergé dans le liquide, dès lors que le creuset est placé à haute température et ce pour toute la durée de l'expérience. Après la trempe, le volume du cristal est mesuré par microtomographie aux rayons X, ce qui permet une analyse en 3 dimensions et non destructrice de la dissolution. Dans cette géométrie expérimentale, la dissolution a lieu sur toute la surface du cristal, qui est entièrement exposée au liquide. Le flux de matière dissoute se propage perpendiculairement à chacune des surfaces du cristal et peut être considéré comme unidimensionnel vis à vis de chacune des surfaces. En revanche, le flux de matière au niveau des arêtes et des angles du cristal ne peut être considéré comme unidimensionnel. Le flux a lieu dans les 3 directions de l'espace, ce qui a pour effet de faire disparaître plus vite angles et arêtes, qui ont des surfaces spécifiques plus élevées qu'un point isolé du milieu de la surface (Fig. 3-3a). Cette contribution non-unidimensionnelle sur la vitesse de dissolution sera discutée dans ce chapitre. D'autre part, du fait de l'immersion complète du cristal dans le liquide, les instabilités gravitationnelles (du cristal par rapport au liquide ou du liquide de la couche limite par rapport au liquide initial) sont possibles (Fig. 3-3b) et susceptibles d'influencer la vitesse de dissolution ; ces effets sont également discutés dans ce chapitre.

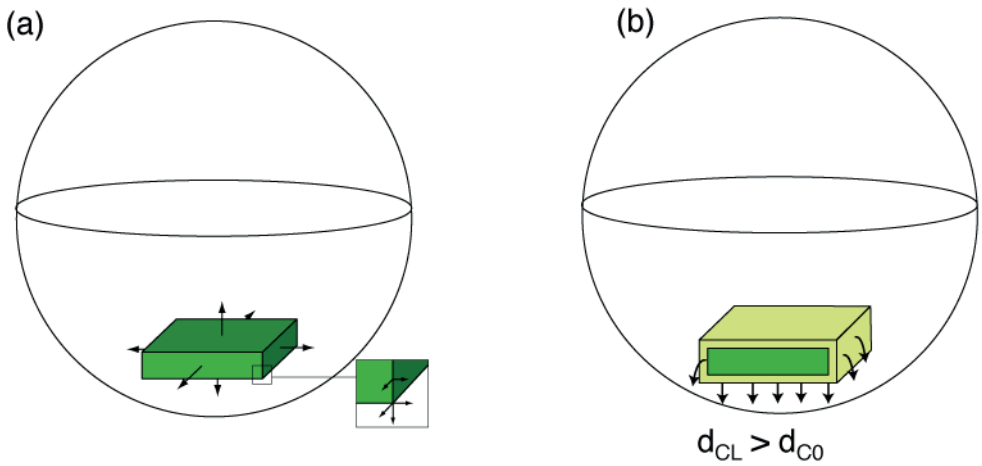


Figure 3-3 : Conséquences de l'immersion complète du cristal dans le liquide silicaté : (a) contributions non-unidimensionnelles du flux de matière le long des arêtes et au niveau des coins du cristal, (b) instabilités gravitaires de la couche limite (CL) par rapport au liquide initial de composition C0.

D'autre part, l'objectif étant de mesurer des vitesses de dissolution en fonction de la composition du liquide initial, la composition de ce dernier ne doit pas varier au cours de l'expérience. La modification de la composition du liquide du fait de l'évaporation n'est pas à craindre du fait de l'absence d'éléments volatils dans les compositions de départ (alcalins, S, Fe) et de la courte durée des expériences qui empêche toute évaporation notable des éléments modérément volatils (Si notamment, et Mg). Le réservoir de liquide doit être très grand par rapport au cristal afin d'éviter que la dissolution du cristal n'affecte sa composition. Ainsi la masse de liquide utilisée dans chaque expérience excède la masse d'olivine par un facteur d'environ 60 ; le réservoir de liquide peut être qualifié de « semi-infini ».

3-2- Méthodes expérimentales et analytiques

3-2-1- Matériaux de départ : olivine et verre

3-2-1-1- Cristaux d'olivine

Les cristaux utilisés pour les expériences de dissolution sont tous issus d'un monocristal de forstérite pure (Mg_2SiO_4) dopé au cobalt (300 ppm). Le cobalt (sous forme de Co^{2+} dans l'olivine) donne une couleur bleue au cristal et permet un repérage aisé du cristal dans les charges expérimentales. Le monocristal de forstérite a été au préalable orienté cristallographiquement par diffraction aux rayons X en utilisant une chambre de Laue (IJL, Université de Lorraine, Nancy) (a=4.756, b=10.195, c=5.981). Les cristaux individuels ont été coupés à partir du monocristal sous forme de parallélépipèdes rectangles en utilisant une scie à fil.

Les cristaux individuels ont été coupés sous forme de parallélépipèdes rectangles, avec des longueurs géométriques notées L_1, L_2 et L_3 et prises telles que, L_1//a (≈1550 µm), L_2//b (≈800 µm) et L_3//c (≈550 µm) (Fig. 3-4). Ces 3 longueurs différentes permettent de reconnaître les différents axes du cristal après résorption et ainsi d'examiner une éventuelle anisotropie de la dissolution. Les cristaux utilisés pour les expériences ont été examinés au microscope et mesurés individuellement : longueurs L_1, L_2 et L_3, ainsi que des éléments de surface afin de calculer la surface externe S_0 et le volume V_0, suivant les relations 3-9a et 3-9b.

$$S_0 = 2S_{13} + L_2 p_{13} \qquad [3-9a]$$

$$V_0 = S_{13} L_2 \qquad [3-9b]$$

où S_{13} et p_{13} correspondent respectivement à la surface et au périmètre sur les plans définis par les longueurs L_1 et L_3.

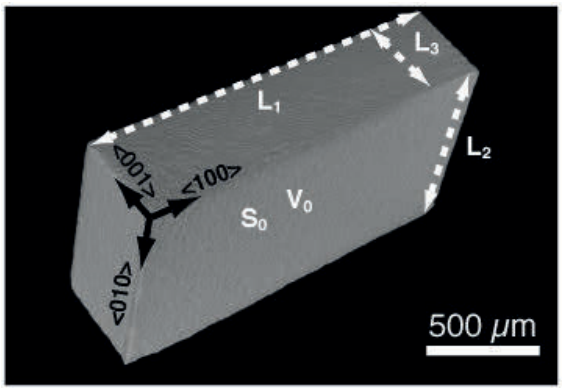


Fig. 3-4 : Olivine utilisée pour les expériences (ici imagée par microtomographie aux rayons X) et mesures (longueurs géométriques : L_1, L_2, L_3, surface : S_0 et volume : V_0)

3-2-1-2- Verres

Les différentes compositions de verre ont été préparées en mélangeant des proportions appropriées d'oxydes (SiO_2 et Al_2O_3) ou de carbonates ($MgCO_3$ et $CaCO_3$) ultrapurs. La poudre obtenue est ensuite homogénéisée par fusion dans un four à moufle à 1600°C (4h) dans un creuset de platine avant une trempe dans l'eau. Le verre obtenu, dépourvu de cristaux est ensuite broyé dans un mortier en une fine poudre utilisée pour la préparation du verre qui sert aux expériences. Les compositions ont été mesurées par analyses WDS à la microsonde électronique (CAMECA SX100, SCMEM, Université de Lorraine, Nancy) (Tableau 3-1). Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes : le faisceau électronique primaire (1 µm) est focalisé sur l'échantillon avec une intensité de 10 nA et une tension d'accélération de 15 kV. Le temps de comptage par élément (pic + bruit de fond) est de 20 s. Les standards utilisés sont une albite (Si et Al), une forstérite pure (Mg) et une andradite (Ca).

Les températures de liquidus des différentes compositions ont été déterminées par une série d'expériences 1-atmosphère (Tableau 3-1).

Pour chaque expérience, une bille de verre de la composition choisie est préparée selon la méthode de « la boucle de platine » de Donaldson et al. (1975). Le verre est ainsi fondu au four à moufle à 1600°C pour 2h avant une trempe à l'air. Les billes de verre obtenues, de composition c2, c3, c4, c3_15 et c4_15 font environ 4-5 mm de diamètre et sont dépourvues de cristaux et de bulles.

3-2-2- Protocole expérimental

Pour chaque expérience, une olivine est placée au fond d'un creuset de graphite, et par dessus celle-ci une bille de verre de composition c2, c3, c4, c3_15 ou c4_15. Le rapport de masse entre liquide et cristal est de 60 environ, de sorte que la dissolution totale du cristal est possible sans changement significatif de la composition du liquide de départ (moins de 1% pour MgO et SiO_2). Ainsi le liquide constitue un réservoir dit semi-infini. L'olivine est toujours placée de la même manière au fond du creuset, elle repose sur sa plus grande surface (L_1L_2). Ce creuset est ensuite suspendu à une canne en alumine, et placé au point chaud d'un four vertical 1 atmosphère de type GERO. La température de transition vitreuse (Tg, autour de 1000°C pour les 5 compositions) est atteinte en quelques secondes, et du fait de la faible mouillabilité des silicates fondus sur le graphite l'olivine est absorbée dans liquide, démarrant ainsi la dissolution (Fig. 3-5). Les expériences sont conduites de manière isotherme et sous flux d'argon pour empêcher l'oxydation du graphite. La température a été calibrée en utilisant un thermocouple de type S (PtRh10/Pt) contre les points de fusion de l'or (1064°C) et du palladium (1555°C).

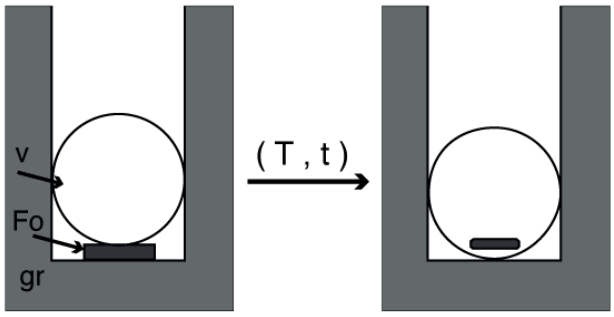


Fig. 3-5 : Dispositif pour les expériences 3D (vue en coupe). L'olivine (Fo) est placée au fond d'un creuset de graphite (gr) sur sa face L_1L_2. Une bille de verre de composition choisie (v) est placée dessus. A $T=_{Tg}$, l'olivine est absorbée dans le liquide silicaté, et la dissolution démarre.

A la fin de l'expérience, la charge est sortie par le haut du four et trempée à l'air. La vitesse de trempe est estimée autour de 100°C/s pendant les premières secondes de trempe, vitesse suffisante pour atteindre le Tg en 5 s. La charge est récupérée facilement au fond du creuset de graphite. Il s'agit d'une bille de verre contenant l'olivine partiellement résorbée (Fig. 3-6) ou dans certains cas, d'une bille de verre seule.

Les expériences ont été conduites à 3 ou 4 températures différentes pour chaque composition, températures comprises entre 1456 et 1541°C, et pour des durées allant de 238 s à 1414 s (Tableau 3-2).

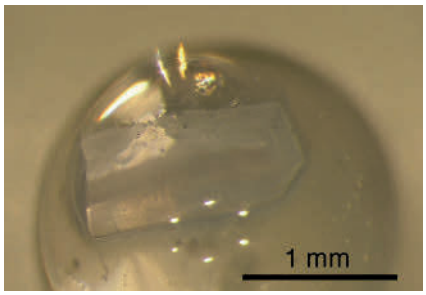


Fig. 3-6 : Charge expérimentale : bille de verre contenant l'olivine partiellement résorbée.

3-2-3- Microtomographie aux rayons X

Les charges ont ensuite été collées par 3 ou 4 et scannées par microtomographie aux rayons X. Cette technique d'imagerie repose sur l'absorption différentielle des rayons X par l'échantillon en réponse au contraste de densité que celui-ci présente. Elle permet une analyse tridimensionnelle non destructrice de l'échantillon. Un faisceau de rayons X est focalisé sur l'échantillon, le signal transmis est comptabilisé sur un détecteur digital. Le niveau d'atténuation du signal transmis dépend du rayonnement initial (longueur d'onde, énergie), de l'épaisseur et des caractéristiques du matériau traversé (densité, composition chimique). L'échantillon est en rotation sur lui même pendant la durée de l'acquisition (1 rotation complète/acquisition). La reconstruction 3D est ensuite permise par projection des données recueillies (coefficients d'atténuation) dans les 3 plans de l'espace. On obtient ainsi 3 séries de coupes de l'objet dans les plans XY, XZ et YZ, images dont le niveau de gris traduit l'atténuation du signal, les zones les plus denses correspondant aux zones les plus claires. L'appareil utilisé est un tomographe à résolution nanométrique de type Phoenix Nanotom (Institut Jean Lamour et SCMEM, Université de Lorraine, Nancy) (Fig. 3-7).

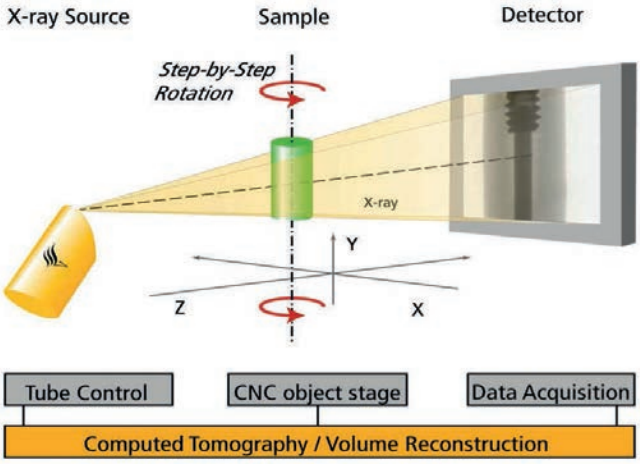


Fig. 3-7 : Imagerie 3D par microtomographie aux rayons X

Pour nos analyses, le faisceau primaire était focalisé sur l'échantillon avec une tension d'accélération de 140 kV, une intensité de 130 µA. Le temps d'exposition par pose était de 1000 ms. La résolution spatiale dépend directement de la taille de l'échantillon. Les différentes expériences ayant été scannées par groupe de 2 ou 4 billes, la taille du voxel (pixel 3D) était comprise entre 3 et 7.5 µm.

Sur la figure 3-8 sont présentées des coupes obtenues sur des charges expérimentales correspondant à différentes compositions de verre. Le contraste entre l'olivine et le verre dépend de la composition, les contrastes étant plus marqués pour les compositions c2 et c3. Le contenu important en calcium de ces verres (c2 : 28.9 wt%, c3 : 19.7 wt%) explique ce meilleur contraste, le calcium ayant un coefficient d'atténuation élevé.

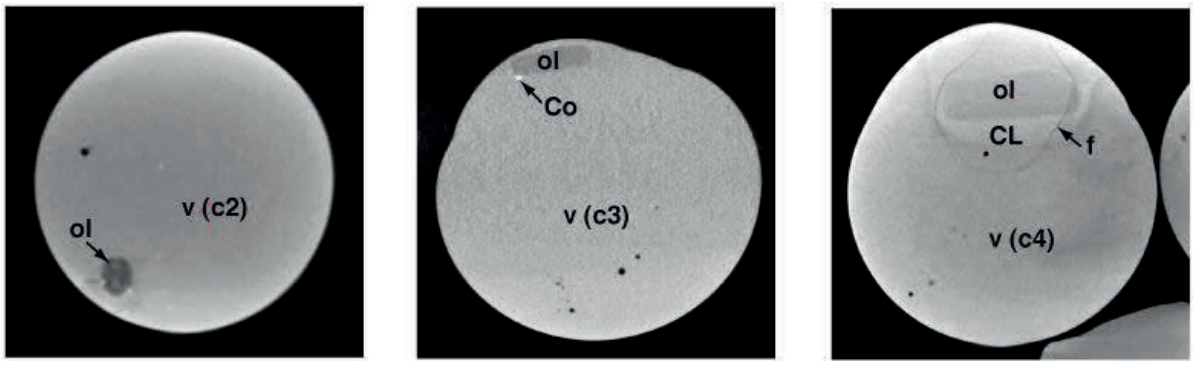


Figure 3-8 : Coupes tomographiques de charges expérimentales montrant l'olivine partiellement résorbée dans 3 verres différents (c2, c3, c4). Notez que le contraste entre l'olivine (ol) et le verre (v) diminue avec l'abondance en Ca du verre. On observe parfois des billes de cobalt (Co) à l'interface cristal/verre et de rares bulles. La couche limite (CL) est visible dans le verre c4. Le verre c4 est généralement fracturé (f) à proximité de l'olivine.

Le traitement des images permettant la reconstruction 3D des olivines a été fait sur le logiciel *VGStudio MAX*. Les images sont d'abord filtrées afin de réduire le bruit de fond et d'améliorer les contrastes entre verre et cristal. Dans le cas des expériences conduites dans les compositions c2 et c3, le contraste olivine/verre était suffisant pour isoler l'olivine par seuillage automatique des niveaux de gris et permettre sa représentation 3D (Fig. 3-8). En revanche, pour les expériences conduites dans les verres c4, c3_15 et c4_15 le contraste était beaucoup plus faible, rendant le seuillage automatique impossible. Pour ces charges, les volumes ont été reconstruits « manuellement » soit en utilisant le géomodeleur 3D *Gocad* (cas de quelques charges en début de thèse, Fig. 3-9), soit directement sur *VGStudio MAX*.

Dans les 2 cas, le volume (V_f) et les dimensions finales (l_1, l_2 et l_3) de l'olivine sont mesurés (Tableau 3-2). Les longueurs retenues le long des axes géométriques ont été prises au milieu du cristal et correspondent aux longueurs maximales.

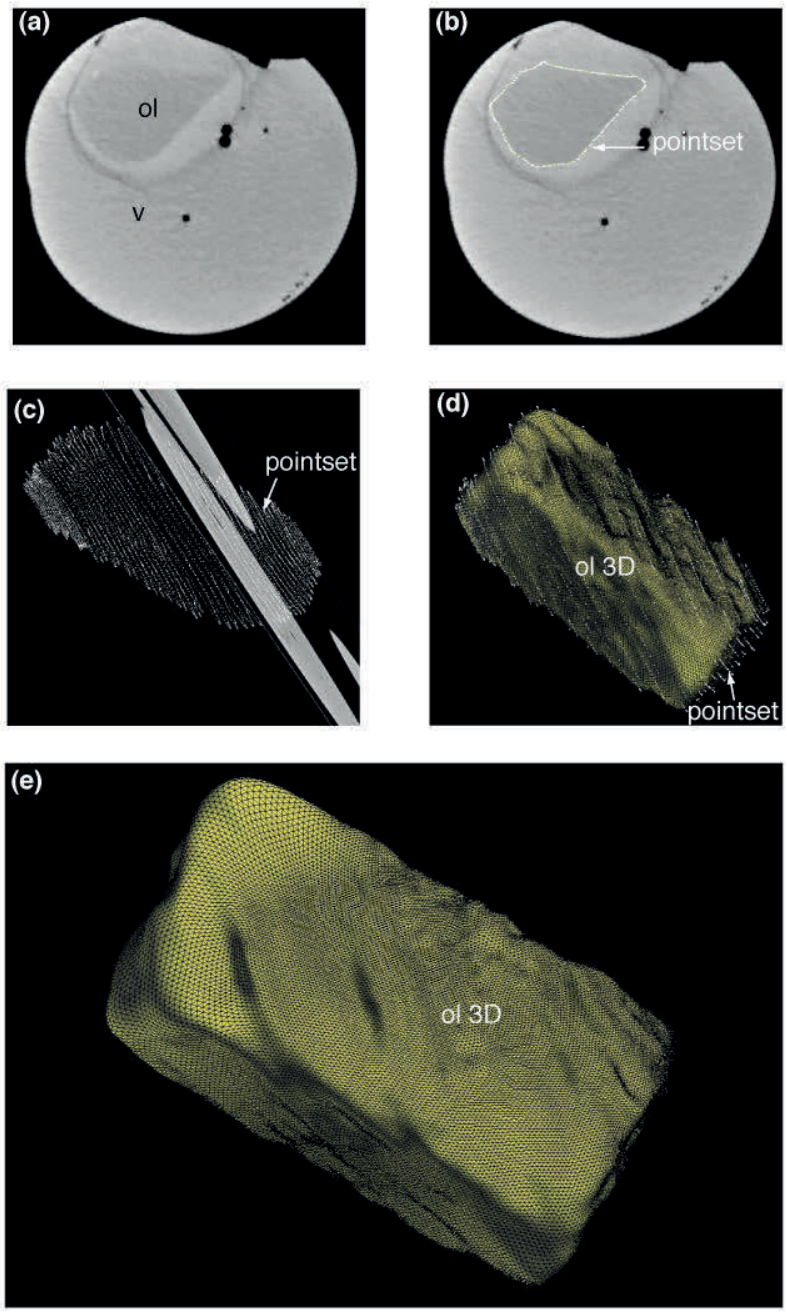


Fig. 3-9 : Reconstruction 3D des olivines analysées par microtomographie X en utilisant Gocad. (a) Les coupes tomographiques en niveaux de gris d'un même plan de la charge (i.e. XY, YZ ou XZ) sont importées et positionnées (x, y, z) dans Gocad (environ 1 coupe sur 10). Olivine : ol ; verre : v. (b) Le contour du cristal est tracé à la main sur chaque coupe (poinset). (c) Les différents pointsets définissent le contour de l'olivine, et seront utilisés comme points de contrôle pour construire l'olivine. (d) Une surface fermée (ellipsoïde), représentant l'olivine, est positionnée au cœur du pointset. Cette surface, initialement plus petite que l'olivine, est interpolée pas à pas en utilisant les pointsets comme point de contrôle. L'interpolation de la surface de l'olivine (jaune) est arrêtée lorsque celle-ci concorde au maximum avec le pointset. (e) Surface externe de l'olivine finale (vue 3D). La mesure du volume (Vf) est alors faite directement sur Gocad.

3-2-4- Détermination de la distance de dissolution

3-2-4-1- Distances de dissolution locales

La distance de dissolution ($\Delta l/2$) peut être calculée localement, le long des axes L_1, L_2 et L_3 du cristal (relation 3-10).

$$\Delta l_i/2 = (L_i - l_i)/2 \qquad [3-10]$$

avec L_i et l_i les longueurs initiales et finales du cristal, mesurée sur l'axe i. Ici les distances de dissolution sont donc des valeurs minimales et les taux calculés localement seront également des valeurs minimales. Ces valeurs locales permettent d'évaluer d'éventuelles anisotropies de la dissolution. En revanche, les taux de dissolution correspondant sont potentiellement plus bruités du fait des variations locales du processus de dissolution.

3-2-4-2- Distance de dissolution moyenne

La distance de dissolution a été également calculée en utilisant les volumes dissouts, ce qui permet de moyenner la distance de dissolution sur toute la surface du cristal. Pour cela, les volumes dissouts ($\Delta V = V_0 - V_f$) sont normalisés à la surface initiale des cristaux, en utilisant une sphère équivalente. Dans cette méthode la distance de dissolution correspond à la variation de rayon de la sphère équivalente (Δr). Le cristal parallélépipédique initial est représenté par une sphère équivalente ayant la même surface. Son rayon r_0 est défini par la relation [3-11].

$$r_0 = \left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad [3-11]$$

avec S_0 la surface du cristal initial utilisé pour l'expérience et calculée selon la relation [3-9a]. La variation de volume de la sphère équivalente (Δv) égale la variation de volume de l'olivine pendant l'expérience (ΔV) ; on obtient ainsi la relation [3-12] qui permet de calculer le rayon final de la sphère équivalente (r_f).

$$\Delta V = v_0 - v_f = \frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_f^3 \qquad [3-12]$$

avec v_0 et v_f les volumes initial et final de la sphère équivalente. Après transformation on obtient r_f (relation [3-13]) :

$$r_f = \left[\left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} - 3\frac{\Delta V}{4\pi}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad [3-13]$$

La distance de dissolution, Δr, est calculée par la relation [3-14] :

$$\Delta r = r_0 - r_f = \left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - \left[\left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} - 3\frac{\Delta V}{4\pi}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad [3-14]$$

3-2-4-3- Erreurs et incertitudes

Les erreurs sur le calcul de la distance de dissolution Δr sont déterminées par propagation des incertitudes lors des déterminations individuelles de la surface initiale, du volume initial et du volume final. La longueur initiale L_2 (connue avec une précision d'environ 10 µm), le périmètre p13 et la surface s13 du plan porté par les longueurs L_1 et L_3 (respectivement, 10% et 3% d'incertitude sur leur mesure environ), rentrent dans le calcul de la surface et du volume initial (équations 3-9a et b) et les incertitudes associées à leur mesure doivent être propagées, de même que l'incertitude de mesure du volume final, qui dépend du voxel et donc de la taille de l'échantillon tomographié. Pour ces expériences, la taille du voxel était comprise entre 3 et 7.5 µm, ce qui correspond à une erreur sur le volume final d'environ 10^6 μm^3. Ces erreurs individuelles conduisent à la détermination d'une erreur globale pour Δr, qui varie entre 4 µm pour les expériences les plus courtes et 25 µm pour les expériences les plus longues, et qui représente 10 % d'erreur (Tableau 3-2).

3-2-5- Analyse des compositions du verre à la microsonde électronique

Des profils de composition ont été mesurés à la microsonde électronique dans le verre adjacent à l'olivine partiellement résorbée (Fig. 3-10). Pour cela, certaines charges expérimentales ont été montées en résine de manière à ce que le polissage se fasse parallèlement à l'une des surfaces de l'olivine. Bien que beaucoup d'attention ait été portée à la bonne réalisation du montage, des effets de coupes sont toujours possibles. La composition du verre est ensuite mesurée le long d'un profil orthogonal à la surface de l'olivine (Fig. 3-10).

Les analyses ont été faites sur une microsonde électronique CAMECA SX100 (SCMEM, Nancy) avec un faisceau focalisé de 1-2 µm et un pas de mesure de 5 µm

ou 10 µm. La tension d'accélération est fixée à 15kV et l'intensité du faisceau primaire à 10nA. Les temps de comptage sont de 20 s. Les standards utilisés pour les corrections sont une albite (Si et Al), une forstérite pure (Mg) et une andradite (Ca).

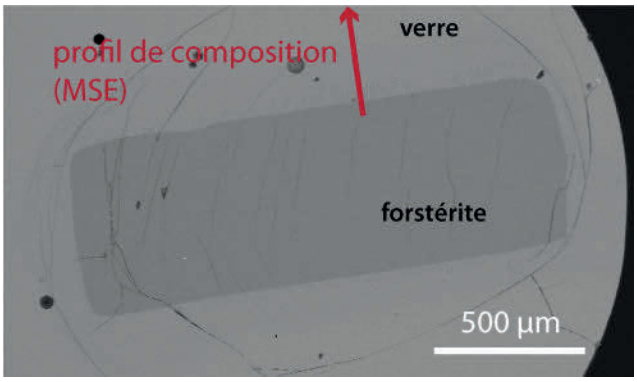


Fig. 3-10 : Mesure des profils de concentration dans le verre adjacent à l'olivine partiellement résorbée (Image BSE d'une charge expérimentale polie).

3-2-6- Paramètres thermo-physiques des liquides utilisés pour les expériences

Les verres utilisés pour les expériences montrent de très grandes variations de contenu en silice depuis un pôle très sous-saturé (34 wt% SiO_2 pour c2) jusqu'à un pôle saturé en silice (72 wt% SiO_2 pour c4). De ces forts changements compositionnels résultent des modifications importantes de la structure du liquide que l'on peut traduire par le NBO/T (Mysen et al., 1980) ou la basicité optique (Λ) (Duffy et Ingram, 1971), et qui influent notamment sur la viscosité et les propriétés de transport (diffusivité) de ces liquides. D'autre part, les liquides c3_15 et c4_15, enrichis par 15 wt% de forstérite modale par rapport à c3 et c4 respectivement, décrivent des augmentations significatives de la saturation en forstérite que l'on peut décrire par l'activité en forstérite (a_{Fo}). L'activité de forstérite rend compte du déséquilibre thermodynamique que présente le liquide avec le cristal à une température donnée et du potentiel chimique de la réaction de dissolution dans ce liquide. Nous discuterons notamment de l'influence de la viscosité et de l'activité en forstérite des liquides initiaux sur les vitesses de dissolution. Pour cela, nous les avons calculés en utilisant les bases de données thermodynamiques et le logiciel de minimisation de l'énergie de Gibbs, *FactSage* (Bale et al., 2002). *FactSage* utilise un modèle dit quasi-chimique modifié (Pelton et al., 2000 ; Pelton et Chartrand, 2001) qui est particulièrement adapté pour décrire les équilibres de phase et la viscosité des liquides silicatés, notamment dans le système CMAS.

Nous avons également calculé certains paramètres physiques des liquides, tels que le NBO/T, la basicité optique afin d'évaluer la structuration des liquides silicatés. La densité des liquides, qui intervient dans le calcul du nombre de

Rayleigh pour décrire d'éventuelles instabilités gravitationnelle de la couche limite (équation 3-15), est calculée en utilisant les modèles de Lang et Carmichael (1987) et Lang (1997). Enfin, les diffusivités du magnésium déduites des profils de concentration obtenus dans nos charges expérimentales seront comparées à celles prédites par la relation empirique de Zhang et al. (2010) (partie 3-4). Toutes ces données se trouvent dans l'annexe 3-1.

3-3- Caractérisation générale de la dissolution dans les liquides silicatés

3-3-1- Caractérisation pétrographique des olivines partiellement dissoutes

3-3-1-1- Evolution de la forme des olivines au cours des expériences

La figure 3-11 montre 4 charges issues de la même série d'expériences conduites dans la composition c3 à 1510°C. La dissolution se traduit par la réduction progressive du volume de l'olivine, qui est très importante puisque dans le cas de l'image présentée 95% de l'olivine de départ est résorbé en moins de 10 min. Cette réduction en taille s'accompagne d'une évolution morphologique importante, avec la disparition des coins des cristaux et des arêtes (voir l'olivine initiale tomographiée sur la figure 3-4), et donc un lissage progressif de la surface du cristal. Les olivines s'arrondissent et prennent une forme oblongue. Il est à noter que la granularité de la surface des cristaux observée sur la figure 3-11 est un artefact du traitement tomographique, lié au seuillage qui est fait pour isoler l'olivine du verre qui l'entoure.

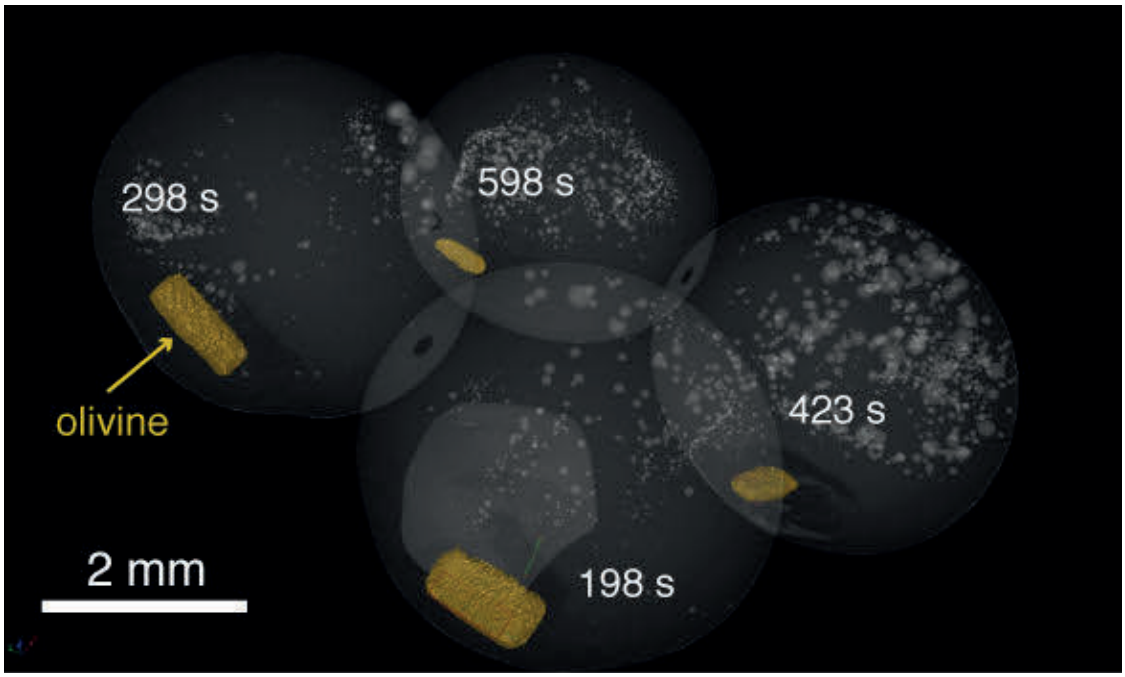


Figure 3-11 : Images tomographiques 3D des olivines partiellement résorbées dans le liquide c3 à 1510°C.

3-3-1-2- Caractérisation de l'interface cristal liquide

La figure 3-12 montre des images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges expérimentales issues du protocole 3D qui ont été montées en résine et polies pour l'acquisition des profils de composition dans le verre. Pour toutes les expériences conduites, l'olivine est la seule phase cristalline présente. L'interface monocristal/verre présente des dendrites de forstérite, dont la longueur peut atteindre 50 µm (Fig. 3-12b et c). La surface du monocristal présente une très fine rugosité (<1 µm), probablement liée à la surcroissance lors de la trempe (Fig. 3-12c). On observe de très fines billes de cobalt métallique en bordure du monocristal et également dans le verre. Les billes de cobalt sont formées au cours de la dissolution du monocristal qui contient 300 ppm de CoO. Les expériences sont conduites sous atmosphère contrôlée par un flux d'Ar, qui évite une oxydation trop importante du creuset de graphite. L'atmosphère réductrice provoque la réduction du cobalt libéré lors de la dissolution de l'olivine.

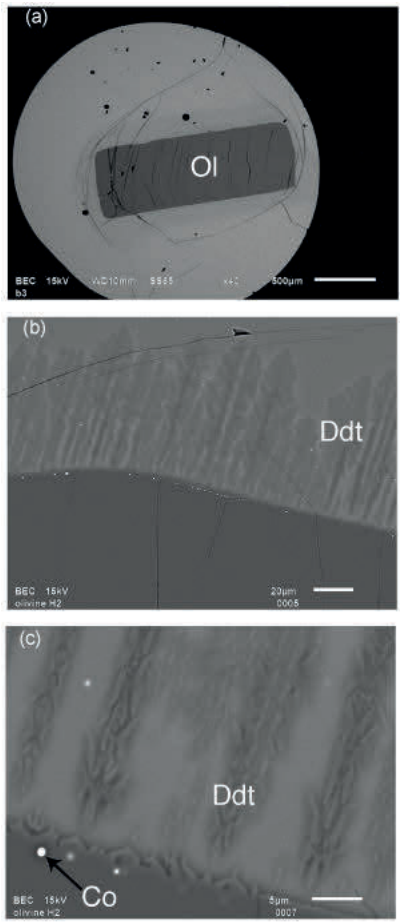


Figure 3-12 : Images BSE (MEB) des charges expérimentales, olivines dissoutes dans la composition c4. Ol : monocristal de forstérite partiellement résorbé, Ddt : dendrites de forstérite, Co : bille de cobalt métallique. (a) Expérience de 605 s à 1484°C, le monocristal de forstérite conserve une forme parallélépipédique. (b) et (c) Expérience de 945 s à 1456°C. L'interface monocristal/verre

présente des dendrites de forstérite, ainsi qu'une rugosité impartie à la surcroissance au cours de la trempe.

3-3-1-3- Profils de concentration dans le verre adjacent à l'olivine

Nous présentons ici des profils de composition obtenus dans le verre adjacent à l'olivine partiellement résorbée pour deux expériences conduites à 1456°C dans la composition c4 (Fig. 3-13). Des profils réalisés pour les olivines résorbées dans les autres liquides et à plus haute température (1531°C et 1484°C) sont présentés en partie 3-4.

La concentration des différents oxydes (MgO, SiO_2, Al_2O_3 et CaO) est tracée en fonction de la distance à l'interface cristal/verre. Cette distance est normalisée à la racine carrée du temps, afin de comparer les expériences de durées différentes. Ainsi, si la dissolution est contrôlée par la diffusion, les profils devraient être superposés (Zhang et al., 1989).

A proximité de l'interface cristal/verre, les compositions sont perturbées par les cristallites de forstérite et par la surcroissance du monocristal (Fig. 3-13). Ces cristallisations ont le plus probablement lieu au cours de la trempe. On retrouve au loin la composition du verre initial (C_0), ce qui indique que l'on peut raisonnablement considérer que le réservoir de liquide est semi-infini. Entre l'interface et le verre de composition initiale s'étire un profil de concentration. La composition du liquide interfacial (C_i) est identique pour les deux expériences conduites dans les mêmes conditions (température et composition du liquide). L'activité de forstérite dans ce liquide et à cette température a été calculée en utilisant *FactSage* (a_{Fo}=0.99) et indique que le liquide est très proche de la saturation.

Le gradient crée entre l'interface et le liquide initial est très important, surtout pour le MgO (ΔMgO = 23 wt%) et le SiO_2 (ΔSiO_2 = 14 wt%) ; il l'est moins pour l'Al_2O_3 (ΔAl_2O_3 = 6 wt%) et le CaO (ΔCaO = 2 wt%), ce dernier décrivant un profil peu marqué et moins bien défini que les autres oxydes.

Les deux profils réalisés pour des expériences de 945 et 1220 s ont la même allure et sont quasiment superposés. Il est possible qu'un effet de coupe soit à l'origine du faible écart observé entre les deux profils. En effet, du fait de la forme sphérique des charges expérimentales (Fig. 3-6), il est quasiment impossible de positionner la charge de sorte que le polissage se fasse parfaitement parallèlement à la surface de l'olivine. Ces effets de coupes sont possibles et pourraient affecter les profils de composition.

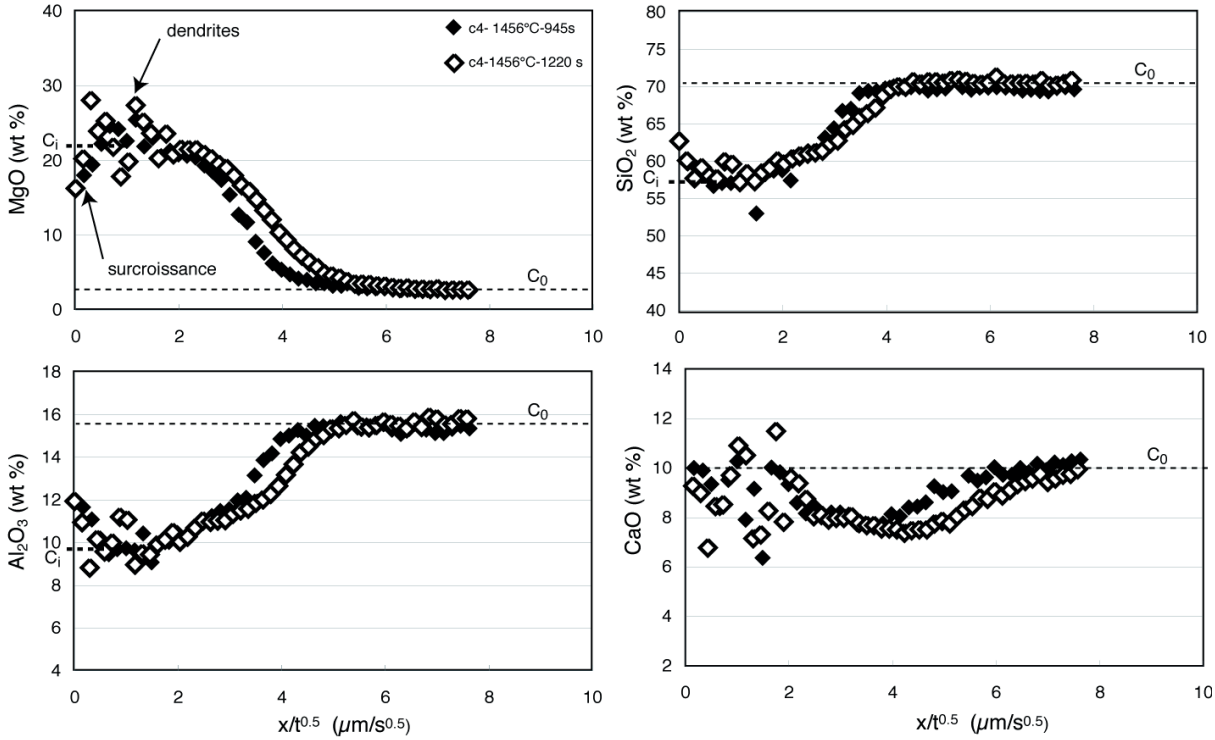


Fig. 3-13 : Profils de composition du MgO, SiO_2, Al_2O_3 et CaO mesurés à la microsonde électronique (WDS) dans le verre adjacent à l'olivine partiellement résorbée dans la composition c4 à 1456°C et pour deux durées différentes. Les compositions en oxydes sont tracées en fonction de la distance à l'interface avec le cristal (prise à 0), normalisée par la racine carrée de la durée de l'expérience. La composition du verre à l'interface (C_i) est perturbée par la cristallisation de dendrites de forstérite et la surcroissance du monocristal au cours de la trempe. Le liquide interfacial est très enrichi en MgO par rapport au liquide de composition initiale (C_0, que l'on retrouve à distance du cristal). Un profil de concentration est formé entre le liquide interfacial et le liquide de composition initial.

3-3-2- Longueurs de dissolution : anisotropie de la dissolution

Les mesures obtenues par tomographie sur les olivines après dissolution partielle (longueurs finales l_1, l_2, l_3, V_f) permettent d'estimer les longueurs de dissolution de deux manières différentes. La première consiste à calculer une longueur moyenne en utilisant les volumes. La seconde consiste à utiliser les longueurs de dissolution mesurées localement, c'est à dire selon les différents axes géométriques du cristal. La comparaison entre ces deux types de données permet de décrire l'anisotropie de la dissolution (Tableau 3-2).

Conditions expérimentales				Dimensions initiales de l'olivine					Dimensions finales de l'olivine				Distance de dissolution (μm)				Anisotropie		
Exp.	Compo.	Temp. (°C)	Durée (s)	L_1 (μm)	L_2 (μm)	L_3 (μm)	S_0 x10^{-6} (μm^2)	V_0 x10^{-8} (μm^3)	l_1 (μm)	l_2 (μm)	l_3 (μm)	V_f x10^{-8} (μm^3)	Δr ±	$\Delta l_1/2$	$\Delta l_2/2$	$\Delta l_3/2$	$(\Delta l_1/2)/\Delta r$	$(\Delta l_2/2)/\Delta r$	$(\Delta l_3/2)/\Delta r$
C2	c2	1541	238	1510	860	555	5.2	7.1	1380	720	390	3.20	86 ± 8	65	70	83	0.76	0.81	0.96
D3*	c2	1531	120	1650	840	625	5.9	8.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A5			247	1535	890	555	5.4	7.5	1380	720	390	4.00	73 ± 7	78	85	83	1.07	1.17	1.14
A2			305	1525	980	575	5.8	8.3	1270	580	360	2.20	129 ± 13	128	200	108	0.99	1.55	0.84
D5			425	1680	830	625	5.9	8.6	570	300	280	0.36	188 ± 21	555	265	173	2.95	1.41	0.92
B11			537	1490	845	560	5.1	7.0	1070	310	290	0.60	162 ±18	210	268	135	1.30	1.65	0.83
N6	c2	1500	300	1550	870	575	5.5	7.8	-	-	-	3.70	86 ± 8	-	-	-	-	-	-
N8			600	1550	950	590	5.8	8.6	-	-	-	1.50	154 ±16	-	-	-	-	-	-
N7			750	1560	900	580	5.6	8.1	-	-	-	0.19	192 ± 22	-	-	-	-	-	-
D9*	c3	1531	155	1690	835	625	6	8.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3			305	1530	975	565	5.7	8.1	1260	660	390	2.30	124 ± 13	135	158	88	1.09	1.27	0.71
E1			366	1690	815	620	5.8	8.5	1318	602	420	2.00	137 ±14	186	107	100	1.36	0.78	0.73
C1			537	1565	880	545	5.3	7.2	550	145	60	0.06	182 ± 21	508	368	243	2.79	2.02	1.33
D7**			903	1650	830	620	5.8	8.5	0	0	0	0.00	-	-	-	-	-	-	-
C8	c3	1510	198	1525	910	555	6.1	7.7	1410	780	460	4.60	56 ± 6	58	65	48	1.03	1.16	0.85
C9			298	1500	850	555	5.2	7.1	1280	650	420	2.90	93 ± 9	110	100	68	1.18	1.08	0.73
C10			423	1505	850	550	5.1	7.0	1220	540	310	1.50	134 ±14	143	155	120	1.06	1.16	0.90
C7			598	1515	880	550	5.3	7.3	965	340	210	0.35	174 ± 20	275	270	170	1.58	1.55	0.98
B12	c3	1484	285	1500	860	550	5.2	7.1	1390	760	440	3.90	69 ±7	55	50	55	0.80	0.72	0.80
B8			348	1515	865	550	5.2	7.2	1390	750	420	3.80	74 ± 7	63	58	65	0.84	0.78	0.88
B5			605	1515	910	555	5.4	7.7	680	-	-	1.50	142 ±15	418	-	-	2.94	-	-
B2			874	1500	855	565	5.3	7.2	750	290	105	0.17	178 ± 20	375	283	230	2.11	1.59	1.29
C12	c3	1465	393	1510	905	550	5.4	7.5	1390	740	430	3.90	75 ± 8	60	83	60	0.80	1.10	0.80
G3			598	1685	825	630	5.9	8.6	1420	645	430	2.72	120 ± 12	133	90	100	1.10	0.75	0.83
C11			716	1510	885	550	5.3	7.4	1060	560	320	1.40	141 ± 15	225	163	115	1.60	1.15	0.82
G4			956	1670	805	625	5.8	8.4	1100	360	200	0.44	183 ± 20	285	223	213	1.56	1.22	1.16
A4	c4	1531	247	1525	900	555	5.4	7.6	1390	700	400	4.38	66 ± 5	68	100	78	1.02	1.52	1.17
A1			305	1570	905	560	5.5	7.6	-	-	-	4.20	68 ± 7	-	-	-	-	-	-
E6*			309	1650	790	625	5.6	8.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B9			537	1520	910	550	5.4	7.5	1360	650	220	1.95	125 ± 12	80	130	165	0.64	1.04	1.32
C4	c4	1484	483	1505	860	560	5.2	7.1	1450	660	420	4.10	64 ± 7	28	100	70	0.43	1.56	1.09
H1			715	1675	910	615	6.2	9.3	1520	854	420	4.77	82 ± 8	78	28	98	0.95	0.34	1.19
G9			1414	1695	800	630	5.8	8.5	1230	590	270	1.29	159 ± 16	233	105	180	1.46	0.66	1.13
A12	c4	1456	603	1490	845	555	5.2	7.0	1350	690	435	4.51	52 ± 6	70	78	60	1.35	1.49	1.15
H3			667	1650	920	625	6.2	9.5	1555	870	560	6.27	57 ± 6	48	25	33	0.83	0.44	0.57
D12			1133	1515	835	550	5.1	7.0	1310	700	450	3.13	87 ± 8	103	68	50	1.18	0.78	0.57
H4			1222	1650	855	630	6	8.9	1575	730	455	4.42	85 ± 8	38	63	88	0.44	0.74	1.03
J17	c3_15	1531	480	1570	830	570	5.3	7.4	1080	480	320	1.13	148 ± 15	245	175	125	1.66	1.18	0.84
J20			601	1560	810	570	5.3	7.3	790	345	290	0.61	164 ± 17	385	233	140	2.35	1.42	0.85
K8	c3_15	1484	619	1560	850	580	5.4	7.6	1225	555	340	2.02	126 ± 12	168	148	120	1.33	1.17	0.95
I13			783	1530	870	570	5.4	7.7	1165	475	350	1.41	146 ± 15	183	198	110	1.25	1.35	0.75
L1			1018	1530	870	580	5.4	7.7	1025	440	245	0.89	163 ± 17	253	215	168	1.55	1.32	1.03
J11	c3_15	1456	598	1530	850	570	5.3	7.4	1390	760	475	3.88	74 ± 7	70	45	48	0.95	0.61	0.64
K4			761	1660	850	580	5.7	8.1	1480	730	440	3.91	84 ± 8	90	60	70	1.07	0.71	0.83
J16			1058	1560	910	570	5.7	8.3	1275	690	300	2.17	130 ± 13	143	110	135	1.10	0.85	1.04
I12	c4_15	1531	311	1560	850	570	5.4	7.6	-	-	-	3.41	88 ± 8	-	-	-	-	-	-
I6			671	1560	850	560	5.4	7.6	-	-	-	0.22	180 ± 20	-	-	-	-	-	-
K9	c4_15	1484	619	1690	850	570	5.6	8.0	-	-	-	3.10	102 ± 9	-	-	-	-	-	-
K3			783	1680	840	570	5.6	8.1	-	-	-	2.44	120 ± 11	-	-	-	-	-	-
K19			1212	1580	910	560	5.7	8.0	-	-	-	0.94	161 ± 17	-	-	-	-	-	-
J4	c4_15	1456	918	1560	840	580	5.3	7.5	-	-	-	3.16	94 ± 9	-	-	-	-	-	-
L4			978	1540	820	580	5.2	7.2	-	-	-	3.11	91 ± 8	-	-	-	-	-	-

*Tableau 3-2 : Données expérimentales et distances de dissolution calculées sur les expériences 3D ; distances de dissolution locales ($\Delta l_1/2$, $\Delta l_2/2$, $\Delta l_3/2$) et moyenne issue du traitement sur les volumes dissouts (Δr). *Charges pour lesquelles les profils de composition du verre ont été déterminés.*

Sur la figure 3-14 la longueur de dissolution obtenue en utilisant les volumes dissouts (Δr) est comparée avec les longueurs de dissolution locales (Δl_1, Δl_2, Δl_3) pour 4 séries d'expériences différentes. On constate que les distances de dissolution locales mesurées sont équivalentes entre elles et encadrent généralement la valeur moyenne inférée par le volume dissout pour des temps d'expériences courts,

indiquant que la dissolution est isotrope. A des temps plus longs, mais variables selon la température et la composition du liquide (8-15 min), les longueurs de dissolution locales divergent largement les unes des autres. De manière générale, Δl_3 est inférieur et assez proche de Δr, tandis que Δl_1 peut excéder Δr par un facteur 3 (Tableau 3-2). La dissolution selon l'axe l_2 excède également Δr mais de manière moindre que Δl_1. Ces résultats indiquent que la dissolution devient anisotrope et est favorisée dans l'ordre $\Delta l_1/2 > \Delta l_2/2 > \Delta l_3/2$. Cela revient à favoriser la dissolution selon les axes les plus allongés ($L_1 > L_2 > L_3$) ou selon les axes cristallographiques (a>b>c) (Fig. 3-14).

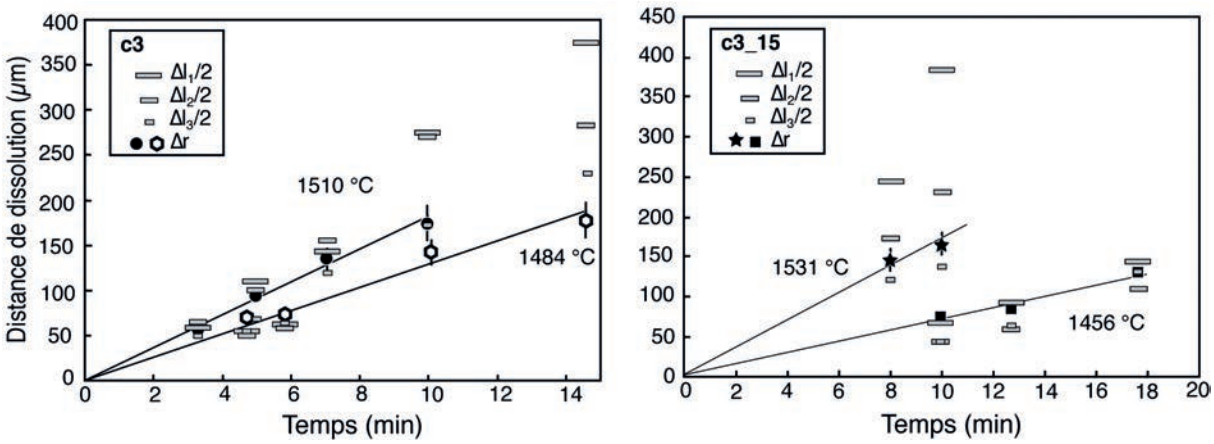


Fig. 3-14 : Distances de dissolution locales ($\Delta l_1/2$, $\Delta l_2/2$, $\Delta l_3/2$) et moyenne (Δr) dans les compositions c3 (1484°C et 1510°C) et c3_15 (1456°C et 1531°C) en fonction de la durée de l'expérience.

La figure 3-15 oppose la distance de dissolution moyenne (Δr) aux distances de dissolution locales correspondantes, pour toutes les expériences pour lesquelles ces paramètres ont été mesurés. Les distances locales sont en adéquation avec la valeur moyenne tant que la distance de dissolution moyenne est plus petite que 150 µm. Au delà de 150 µm de dissolution moyenne, la dissolution devient anisotrope avec un excès de dissolution selon les axes l_1 et l_2 du cristal. Le comportement est le même quelque soit la composition du liquide.

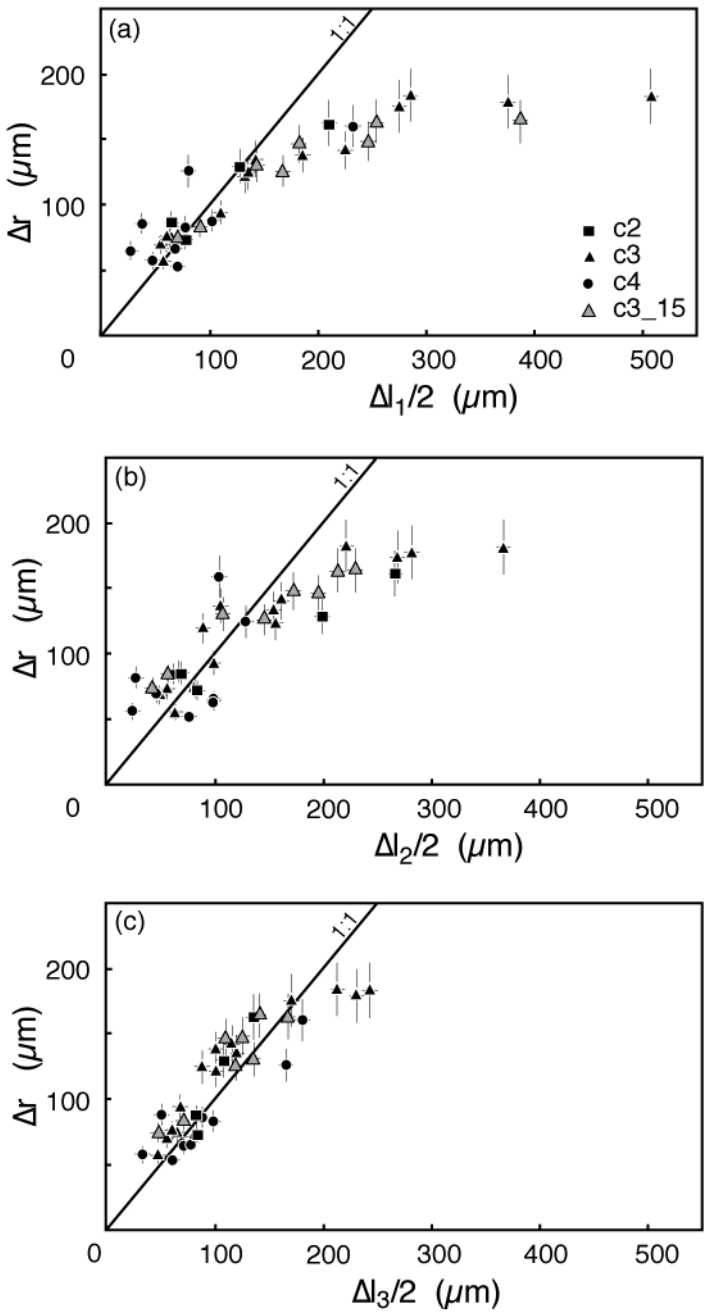


Figure 3-15 : Distance de dissolution moyenne (Δr) versus distances de dissolution locales ($\Delta l_1/2$, $\Delta l_2/2$, $\Delta l_3/2$) en fonction de la composition du liquide.

3-3-2-1- Anisotropie cristallographique de la dissolution ?

Ces résulats pourraient suggérer que la dissolution est contrôlée par l'orientation cristallographique de l'olivine. L'anisotropie cristallographique n'a jamais été reportée dans les expériences de dissolution de minéraux dans les liquides silicatés. Les seules occurrences concernent des minéraux dissouts dans des solvants de très faible viscosité tels quel les solutions aqueuses (e.g. Heimann, 1973 ; Awad et al., 2010) dans lesquels la diffusion est rapide devant le détachement des atomes.

L'anisotropie cristallographique de la dissolution supposerait en effet un contrôle par la réaction à l'interface (ou un contrôle couplé entre réaction à l'interface et transport) (Donaldson, 1985a). Les cristaux dissouts sous contrôle d'une dissolution anisotrope contrôlée par les processus de surface sont généralement facettés (Donaldson, 1985a ; Awad et al., 2000 ; Lockwood et al., 2008 ; Tsune). Aucune des olivines résorbées au cours de nos expériences ne présente de morphologie facettée, même après les expériences les plus longues, et les arêtes et coins sont au contraire émoussés. D'autre part, Awad et al. (2000), dans des expériences de dissolution de forstérite en solution aqueuse, ont montré que la dissolution était très largement favorisée (vitesses supérieures par un ordre de grandeur) le long des axes <010>. Si tel était le cas, on devrait donc observer une dissolution plus importante le long de l'axe L_2 qui est parallèle à l'axe <010> des olivines dans nos expériences. Ainsi l'anisotropie de la dissolution contrôlée par l'orientation cristallographique de l'olivine est très improbable. Nous proposons plutôt que l'anisotropie soit causée par la géométrie initiale du cristal, et en particulier par un flux diffusif non-unidimensionnel.

3-3-2-2- Anisotropie liée à la géométrie du cristal ?

Dans les travaux expérimentaux précédents, le cristal était généralement en contact avec le liquide sur une seule de ces faces, si bien que le transport dans le liquide était unidimensionnel et unidirectionnel sur toute la surface exposée au liquide. Dans d'autres expériences, plus similaires à notre dispositif, le cristal complètement immergé dans le liquide était de géométrie sphérique, et le flux radial était unidimensionnel également (Donaldson, 1985 ; 1990). Dans toutes ces expériences la dissolution était anisotrope. Dans nos expériences, le flux diffusif au niveau des arêtes et des coins n'est pas unidimensionnel (Fig. 3-3). Ces zones ayant une surface spécifique (S/V) élevée, la dispersion des atomes y est plus efficace qu'en un point situé au milieu d'une surface où le flux diffusif n'est possible que dans une seule direction. Les petites surfaces ayant une surface spécifique plus élevée («arêtes + coins)/plan»), elles devraient se dissoudre plus rapidement que de grandes surfaces. Dans nos expériences, la dissolution va croissante avec l'allongement initial de l'axe dans l'ordre $\Delta l_1/2 > \Delta l_2/2 > \Delta l_3/2$, axes dont le raccourcissement est contrôlé par des surfaces de plus en plus grandes, respectivement ($l_2l_3 < l_1l_3 < l_1l_2$). Nos résultats apparaissent donc comme compatibles avec une anisotropie liée à la géométrie initiale du cristal. Reste à expliquer pourquoi elle n'est observée que lorsque les cristaux ont atteint une certaine taille, correspondant à environ 150 µm de dissolution. Les cristaux mesureraient alors environ 250 µm d'épaisseur pour 500 µm de large et 1200 µm de long. Les longueurs finales l_1, l_2, l_3 sont prises au milieu des surfaces, en des points éloignés des coins et

des arêtes du cristal et où le transport est unidimensionnel au début. La contribution non-unidimensionnelle, qui au départ est négligeable au milieu des surfaces, augmente avec l'évolution de forme des cristaux et finit par affecter une large part de la surface des cristaux, devenant détectable d'abord sur les plus petites surfaces (l_2l_3 et l_1l_3) après 150 µm de dissolution environ, puis sur la plus grande surface l_1l_2 après 180 µm de dissolution environ. La méthode utilisée pour la mesure des longueurs de dissolution, dites locales, empêcherait de détecter l'anisotropie tant que les cristaux ne sont pas largement affectés par un transport non-unidimensionnel.

3-3-3- Evaluation du rôle joué par la convection

Le cristal est situé au bas de la bille de liquide à la fin de l'expérience. Il est généralement enrobé complètement dans le liquide. Le liquide interfacial étant enrichi en forstérite modale, il est toujours plus dense que le liquide initial. Ainsi des instabilités gravitaires pourraient se produire notamment sur le surface inférieure de l'olivine (Fig. 3-3). Le nombre de Rayleigh, notée Ra, (équation [3-15]) est un nombre adimensionnel qui caractérise l'intensité du transfert convectif par rapport au transfert diffusif. La convection naturelle est possible lorsque le nombre de Rayleigh dépasse une valeur critique Ra_c. La valeur critique au delà de laquelle la convection est possible serait de 1000 (Sparks et al., 1984 ; Seedhouse et Donaldson, 1996), ou de 2000 (Shaw, 2000).

$$Ra = \frac{g\Delta\rho}{D\eta}L^3 = \frac{g\Delta d}{D\nu}L^3 \qquad [3-15]$$

Avec g = 9.81 $m.s^{-2}$ l'accélération de la pesanteur, Δd le gradient de densité, Δρ la différence de masse volumique entre les deux liquides ($kg.m^{-3}$), L la longueur caractéristique (m), D la diffusivité dans le liquide ($m^2.s^{-1}$), η la viscosité dynamique (Pa.s) et ν la viscosité cinématique du liquide ($m^2.s^{-1}$).

La longueur caractéristique correspond à l'épaisseur de couche limite potentiellement instable (Seedhouse et Donaldson, 1996).

Nous avons calculé les épaisseurs de couche limite qui permettent d'atteindre $Ra_c = 1000$ pour les différentes compositions pour lesquelles nous avons des profils de composition, à 1531°C, 1484°C ou 1456°C. Pour cela, nous avons déterminé le gradient de densité présent entre l'interface et le liquide de composition initiale (Δd) en utilisant les différents profils. La viscosité (η) est calculée aux températures considérées en utilisant *FactSage*. La diffusivité choisie est celle du Mg, et est calculée en suivant la formule empirique de Zhang et al. (2010). Cette équation a

été déterminée via des mesures expérimentales de la diffusivité du Mg dans des compositions naturelles et synthétiques, anhydres, couvrant une grande gamme de compositions basaltiques à rhyolitiques. Les valeurs pour nos liquides ont été calculées aux températures expérimentales et se trouvent en annexe 1.

$$\ln D_{Mg} = -5.17 - 11.37X_{Si} - 2.16X_{FM} - \frac{10993 + 17839X_{SA}}{T} \qquad [3-16]$$

où D_{Mg} est la diffusivité du Mg (m^2/s) T est la température en K, X_{Si}, X_{FM} et X_{SA} sont les fractions cationiques de Si, de ferromagnésiens (Mg dans notre cas)et de Si+Al respectivement.

Le Tableau 3-3 rend compte de l'épaisseur de couche limite nécessaire pour atteindre Ra_c=1000 et 2000, ainsi que des épaisseurs mesurées sur les profils expérimentaux. Les calculs indiquent que les instabilités gravitationnelles pourraient se former, notamment dans les liquides c3_15 et c4_15 (Tableau 3-3). La couche limite formée par dissolution de l'olivine dans le liquide c3 pourrait également être instable pour des temps d'expériences plus longs.

composition	T (°C)	durée (s)	$e_{mesurée}$ (μm)	$e_{c\ (Ra=1000)}$ (μm)	$e_{c\ (Ra=2000)}$ (μm)
c2	1531	120	220	730	920
c3	1531	155	300	355	450
c4	1531	309	200	330	420
c4	1456	1222	100	350	440
c3_15	1484	619	400	360	450
c4_15	1484	783	400	260	330

Tableau 3-3 : Epaisseurs de couche limite mesurées sur les profils de composition de 6 expériences et épaisseurs critiques pour que des instabilités gravitationnelles soient susceptibles de se développer calculées pour Ra=1000 (Seedhouse et Donaldson, 1996) ou Ra=2000 (Shaw, 2000).

En revanche, le nombre de Rayleigh n'est pas porteur d'indications sur la cinétique du processus. Donaldson (1990) observe que la convection prend le relai dans le contrôle de la dissolution d'olivine dans une andésite (1300°C) au bout d'environ 5h de dissolution. Bien que nos expériences aient été conduites à plus haute température, au vu des durées très courtes des expériences (< 20 min), il nous semble peu probable que des cellules de convection vigoureuses se soient mises en place et aient pu affecter significativement les vitesses de dissolution. De plus, la convection gravitationnelle perturbe les profils de composition du liquide. En effet, la masse qui plonge est remplacée par des remontées de liquide frais. Nous donnons pour exemple les profils obtenus par Shaw en 2000, lors de la dissolution convective du quartz dans une basanite (Fig. 3-16). Ce type de perturbations n'est jamais observé dans les charges expérimentales, y compris sur les profils des compositions

c3_15 et c4_15, qui d'après le nombre de Rayleigh devraient être les plus susceptibles de convecter.

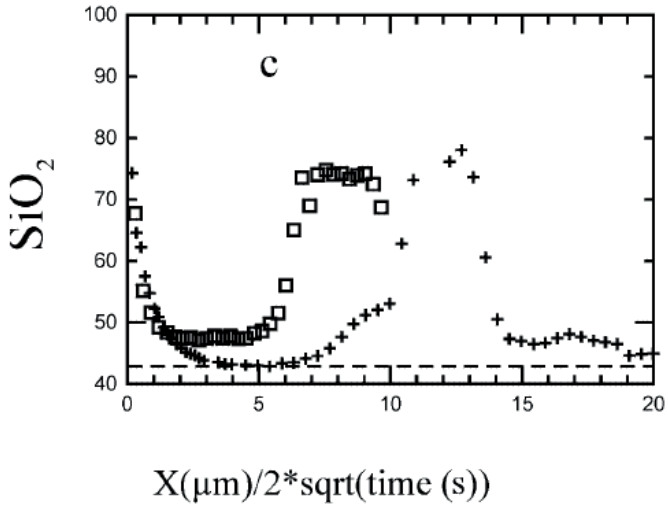


Fig. 3-16 : Profil de SiO_2 obtenu dans le verre adjacent à un cristal de quartz partiellement dissout à 1350°C dans une basanite (d'après la figure 8 de Shaw, 2000). La géométrie de l'expérience permet la convection naturelle.

3-4- Dissolution de l'olivine appliquée à la formation des chondres

Cette partie constitue le corps d'une publication soumise à Earth and Planetary Science Letters. Elle traite des vitesses de dissolution obtenues pour l'olivine dans la série de liquides silicatés (c2, c3, c4, c3_15 et c4_15) caractéristiques des mésostases des chondres. Nous décrivons la dépendance des vitesses à la température et à la composition du liquide. Ces données nous permettent de proposer une interprétation à la zonation minéralogique qui est souvent observée dans les chondres de type I.

Résumé

Les olivines magnésiennes sont ubiquistes des chondres porphyriques de type I dans plusieurs classes de chondrites. Leurs morphologies anhédrales, leur taille ou encore leur caractère poecilitique sont autant d'indices qui attestent de leur dissolution au cours de la formation des chondres. Des expériences ont été conduites à haute température afin de déterminer les vitesses de dissolution de la forstérite dans des liquides silicatés. Les vitesses de dissolution ont été déterminées en utilisant la microtomographie aux rayons X. Les résultats indiquent que la dissolution de la forstérite dans des liquides caractéristiques de ceux des chondres (1450-1540°C) est un processus rapide, avec des vitesses de l'ordre de plusieurs micromètres à dizaines de micromètres par minute. La dissolution de la forstérite dépend fortement de la composition du liquide, et diminue lorsque la saturation en forstérite et/ou la viscosité du liquide augmentent. Un modèle empirique, basé sur la saturation en forstérite et la viscosité du liquide de départ, permet de reproduire les vitesses de dissolution de l'olivine en fonction de la température et de la composition du liquide, et ce pour nos expériences et celles de la littérature.

L'application de nos résulats est en mesure d'expliquer la zonation minéralogique observée dans les chondres porphyriques de type I par des processus d'interaction des chondres avec le gaz au cours de leur formation. Nous montrons que le ratio olivine/liquide et l'entrée de silice depuis le gaz (SiO_g) dans le liquide du chondre ont des effets opposés sur la dissolution de l'olivine. Tandis que des ratios élevés d'olivine/liquide favorisent la saturation en olivine du liquide, l'entrée de silice devrait favoriser la dissolution en maintenant le déséquilibre entre l'olivine et le liquide. Au centre des chondres, où le liquide est généralement moins riche en silice, la dissolution de l'olivine se produit également, mais devrait être suivie de la cristallisation d'une surcroissance. Ce scénario est capable d'expliquer les distributions en taille des grains d'olivines dans les chondres ainsi que l'abondance préférentielle de pyroxène faiblement calcique à la périphérie des chondres. Il serait également en accord avec la diversité de signatures chimiques et isotopiques ainsi

qu'avec la diversité d'histoires thermiques que semblent enregistrer les olivines dans les chondres.

OLIVINE DISSOLUTION IN MOLTEN SILICATES: APPLICATIONS TO CHONDRULE FORMATION

Camille Soulié[1], Guy Libourel[2], Laurent Tissandier[1]

[1]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (UMR 7358, CNRS-Université de Lorraine), 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

[2]Université de Nice, Observatoire de la Côte d'Azur, UMR 7329 Géoazur, BP 4229, 06304 Nice, cedex 4, France.

Corresponding author: csoulie@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

Mg-rich olivine is an ubiquitous phase in Type I porphyritic chondrules in various classes of chondritic meteorites. Their anhedral shapes, their size distribution as well as their poikilitic textures within low-Ca pyroxene suggest they suffer dissolution during chondrule formation. Owing to a set of high temperature experiments we determined the kinetics of resorption of forsterite in molten silicates, using for the first time X-rays microtomography. Results indicate that forsterite dissolution in chondrule-like melts (1450-1540°C) is a very fast process with rates that range from several µm/min to tens of µm/min. Forsterite dissolution strongly depends on the melt composition, with rates decreasing with increasing forsterite-saturation and/or viscosity of the melt. An empirical model based on forsterite-saturation and viscosity of the starting melt composition successfully reproduces the forsteritic olivine dissolution rates as a function of temperature and composition for both our experiments and those of the literature.

Application of our results to chondrules could explain the textures of zoned type I chondrules as due to gas melt interaction during their formation. We show that the olivine/liquid ratio in one hand and the silica entrance from the gas phase (SiO_g) into the chondrule melt on the other hand, have counteracting effects on the Mg-rich olivine dissolution behavior. While high olivine/liquid ratio within chondrules promotes rapid forsterite saturation of the melt, silica entrance would favor dissolution by maintaining disequilibrium between olivine and melt. Hence this would explain the preferential dissolution of olivine as well as the preferential abundances of pyroxene at the margins of chondrules. In the silica-poorer melt of chondrule core, incipient dissolution would also occur but should be followed by crystallization of new olivine overgrowth. While explaining textures and grain size distributions of olivines, as well as the peripheral distribution of low-Ca pyroxene in porphyritic chondrules, this scenario could also be consistent with the diverse chemical, isotopic and thermal conditions recorded by olivines in a given chondrule.

1. INTRODUCTION

Chondrules are the major constituents of the most primitive meteorites, the chondrites. They are sub-millimeter to millimeter-sized igneous spherules and are mostly composed of olivine, pyroxene, mesostasis and/or opaque assemblages (Fe,Ni-metal, sulfides). They show a wide variety of textures (porphyritic, granular, barred, radial, cryptocrystalline) and compositions (FeO-rich, FeO-poor, Al-rich) that constitute our best witnesses of the thermal histories prevailing during their formation. Based on these observations and thanks to previous experimental work (Hewins et al., 2005), it is generally inferred that chondrules formed during brief heating events by complete or incomplete melting of solid dust precursors in the solar protoplanetary disk. In details, however, there is no consensus on which process formed chondrules, neither on the nature of the chondrule precursors and nor on the heating mechanism involved (e.g., Alexander and Ebel, 2012).

Type I porphyritic chondrules consist in large (20-150µm) Mg-rich olivine crystals embedded in glassy mesostasis or poikilitically enclosed in large euhedral low-Ca pyroxene phenocrysts. Porphyritic chondrules exhibit a continuous range of relative abundances in olivine and pyroxene, with two end-members in which olivine or pyroxene dominates the silicate assemblage defining porphyritic olivine (PO) type and porphyritic pyroxene (PP) type (Fig. 1). All the intermediate objects are referred to as porphyritic olivine–pyroxene (POP) type. Poikilitic olivine grains seated in low-Ca pyroxenes, being anhedral and on average smaller (typically 10 to 20 µm in diameter; see supplementary material A1) than the grains located in chondrule center suggest they suffered dissolution processes prior to pyroxene crystallization (Tissandier et al., 2002; Libourel et al., 2006; Chaussidon et al., 2008). Other candidates for significant dissolution are the relict olivines, whose presence has been revealed by their chemical and isotopic composition (Jones, 1996; Pack et al., 2005; Libourel et al., 2006; Ruzicka et al., 2007; 2008; Chaussidon et al., 2008; Rudraswami et al., 2011; Tenner et al., 2013).

The kinetics of mineral dissolution in silicate melts has extensively been studied. Previous studies mostly focused on the dissolution of upper mantle minerals, such as olivine and clinopyroxene, to understand the ultramafic xenolith survival in volcanic rocks and/or the velocity of magma ascension (Thornber and Huebner, 1985; Brearley and Scarfe, 1986; Donaldson, 1985; 1990; Chen and Zhang, 2008; 2009). Concerning olivine, experiments have been conducted in various synthetic and natural melts ranging from basaltic to rhyolitic compositions. These experiments have shown that olivine dissolution rates, varying by several orders of magnitude (from 10^{-3} µm/min to tens of µm/min), are strongly dependent on temperature and melt composition. The mesostases of Type I chondrules are typically refractory element rich (up to 30wt% of Al_2O_3 and 25wt% of CaO), iron-poor (<< 2-3wt% FeO) and span a wide and continuous range of composition from silica-poor (45wt%

SiO_2) in PO chondrules to silica-rich (up to 75-80wt% SiO_2) in some PP chondrules (Libourel et al., 2006). With regard to natural terrestrial melts, chondrule melts are significantly enriched in refractories and depleted in iron. As literature experimental data neither span the huge compositional range of chondrules nor the temperature inferred for their formation, it appears that olivine dissolution rates from previous studies cannot be extrapolated safely to chondrule formation.

As shown recently, constraints on the thermal histories of chondrules during their melting and crystallization are the most powerful tools and provide the least ambiguous tests of the chondrule formation models (Desch et al., 2012). Since olivine is an ubiquitous phase in chondrules, but show evidences of dissolution prior to low-Ca pyroxene crystallization, this work is aimed to experimentally determine the kinetics of olivine dissolution in chondrule melt proxies, in order to provide new constraints on the duration that chondrules spent at high temperature. This study is limited to Type I (FeO-poor) porphyritic chondrules, that are the most abundant in both ordinary and carbonaceous chondrites.

Conducting dissolution experiments present however several difficulties. The first one is recovering a dissolution rate from experimental runs. Classically rates are calculated by measuring the length of crystal that has been dissolved (Donaldson, 1985; 1990; Thornber and Huebner, 1985). This method requires accurate measurements on polished cross-sections of the dissolving crystal, which is not so easy to undertake in many cases. Moreover dissolution rates are not necessarily constant along the crystal surface and information relative to the third dimension is lost. Estimating the role played by convection on dissolution rates is another additional difficulty. Previous studies have tried to avoid convection in their experiments rather than quantifying it. Diffusive models were proposed (Alexander, 2010) but remained unsuccessful in chondrule-like melts in which diffusion coefficients are unknown.

To solve these issues, we conducted a new set of experiments of olivine dissolution at high temperatures and in melt compositions relevant to Type I porphyritic chondrules. An original method based on X-ray microtomography analysis of the partially resorbed olivines was used to characterize the dissolution process in 3D in the run samples and to quantify the olivine dissolution rates. Owing to this new set of experimental data, we show that a semi-empirical model, including the forsterite activity of the melt and its viscosity, allows to approximate the olivine dissolution rates for a large range of melt composition at different temperatures, and eventually help us to place constraints on the chondrule formation process.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL METHODS

CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) system accounting for at least 95 wt% of bulk compositions of Type I porphyritic chondrules (Jones and Scott, 1989; Jones, 1994), our olivine dissolution experiments were performed using pure forsterite crystals and CMAS glasses, as proxies of olivines (Fo>95) and mesostasis of Type I chondrules.

Five different glasses (Table 1) were used as starting compositions. As shown by Libourel et al. (2006), Type I chondrule mesostasis are highly forsterite-undersaturated and display from PO to PP a quasi-linear trend towards an almost pure silica-end member, in anorthite and tridymite stability fields (Fig. 1).

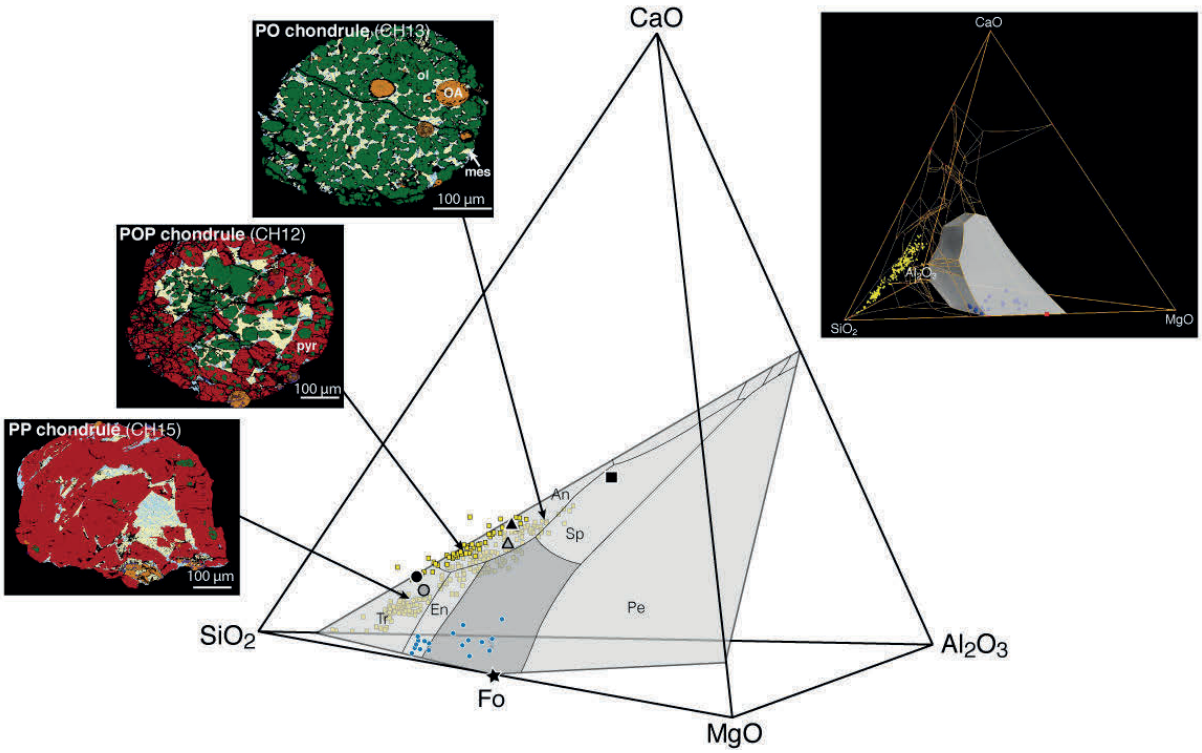


Fig. 1: Type I chondrule compositions in a CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 diagram and starting melt compositions for dissolution experiments. Bulk chondrules (blue circles), mesostasis and olivine melt inclusions compositions (yellow circles) are from Type I chondrules in UOC and CR chondrites (Libourel et al. 2006). Starting melts for experiments are referenced as c2 (black square), c3 (black triangle), c4 (black circle), c3_15 (grey triangle) and c4_15 melts (grey circle). False colors maps of type I PO (CH13), POP (CH12) and PP (CH15) chondrules are from MET00526 ordinary chondrite (Berlin, 2009).

The c3 and c4 compositions fall on this trend and are respectively typical of PO/POP and PP mesostasis. As the mesostasis/crystal ratio in Type I porphyritic chondrules is low (0.1-0.2 in UOC and CR chondrites, Berlin, 2009), any dissolution (or crystallization) of olivine would lead to significant evolution of melt composition.

This is why the selected compositions are co-planar of a plane delineated by the forsterite end-member and mesostasis trend. c3_15 and c4_15 have been enriched in modal forsterite by 15 wt% compared to c3 and c4, respectively. Starting composition c2, with only 34 wt% SiO_2, is a silica-depleted composition (close to a type B-CAI) extending the trend well beyond the range of PO mesostasis. These 5 compositions span a wide range of SiO_2 (from 34.1 to 72.1wt%) and MgO content (from 2.5 to 11.8wt%) allowing us to evaluate the respective contributions of viscosity and forsterite saturation (forsterite activity) onto olivine dissolution rates.

	Composition [wt%]					Liquidus		Forsterite activity[b] (a_{Fo})				Viscosity[b] (η) [Pa.s]				NBO/T
Glass	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Total	Temp.[a] (°C)	Phase	1550 °C	1460°C	Ea [kJ/mol]	$log_{10}(A_0)$	1550°C	1460°C	Ea [kJ/mol]	$log_{10}(A_0)$ [Pa.s]	
c2	34.12	30.04	28.86	7.63	100.65	1496	spinel	0.041	0.054	83	-3.8	0.4	0.7	168	-5.2	0.71
c3	52.72	22.76	19.72	5.24	100.44	1403	anhortite	0.030	0.039	74	-3.6	3.7	8.3	244	-6.4	0.39
c4	72.05	15.72	10.16	2.45	100.38	1413	tridymite	0.008	0.011	84	-4.5	131.7	426.6	352	-7.8	0.12
c3_15	51.58	19.55	17.27	11.81	100.21	1319	anhortite	0.235	0.311	82	-3.0	1.5	2.9	196	-5.4	0.66
c4_15	67.52	13.94	8.63	9.48	99.57	1402	tridymite	0.221	0.295	85	-3.1	17.3	42.6	265	-6.4	0.36

Table 1: Starting compositions. Starting compositions. Analyses performed by EPMA with a CAMECA-SX100 (See supplementary material A2 for analytical conditions). [a]Liquidi have been experimentally determined. [b]Viscosity and forsterite activity of starting melts have been calculated using Factsage software. Activation energies and pre-exponential factors have been calculated on temperature range for which both these parameters can be fitted by Arrhenian laws, ranges that go from 1800 to liquidus temperature for forsterite activity and from 1800°C to 1200°C for viscosity (see supplementary material A2).

In the following, is an outline of experimental and analytical methods. Detailed protocols are presented in supplementary material A2.

Starting crystals for the experiments were prepared from a pure and orientated forsterite crystal (Mg_2SiO_4). Before each experiment, individual crystals, cut as millimeter-sized orthogonal parallelepipeds, were measured (geometric lengths: L_1, L_2, L_3; surface: S_0; volume V_0).

We conducted isothermal dissolution experiments in a 1-atmosphere GERO vertical furnace at CRPG, Nancy. For each experiment, a glass bead was placed above the forsterite crystal in a graphite crucible. The melt reservoir can be considered as semi-infinite, since the glass/forsterite weight ratio averaged 60 in each experiment. The sample was then placed in the hot spot of the furnace at a dwell temperature. Due to wettability properties of molten silicates in graphite, the olivine crystal was rapidly swallowed by the melt, starting then the dissolution process (Fig. 2b). Forsterite dissolution experiments were run using the aforementioned glass compositions at 3 or 4 different temperatures comprised between 1456°C and 1541°C, above their respective liquidus and for durations comprised between 238s and 1414s (Table 2).

After quenching the final charge, which consisted in a small glass bead with partially resorbed olivine inside, was analyzed with high-resolution X-rays computed

microtomography (Institut Jean Lamour and SCMEM, Université de Lorraine, Nancy). X-ray absorption contrast permitted to isolate the forsterite grain from glass groundmass and to measure its final volume (V_f). Error on V_f measurement depends on voxel size but is typically less than 3%. We then calculated the volume variation of the crystal during dissolution experiment ($\Delta V = V_0 - V_f$).

In this work, we used this resorbed volume (ΔV) to calculate the dissolution distance for each experiment. The dissolution rate is hence averaged over the entire surface of the crystal to overcome the local heterogeneities of the dissolution process. We used an equivalent sphere method (Fig. 2d-e) to calculate the dissolution distance, corresponding to the radius variation of the equivalent sphere, Δr. The initial equivalent sphere (radius r_0) is defined as having the same surface than the starting crystal (S_0). ΔV is applied to this sphere to calculate its final radius (r_f). The dissolution distance along the entire surface of the olivine is $\Delta r = r_0 - r_f$.

For each experiment, uncertainties associated with measurements of V_0, V_f and S_0 were propagated in order to calculate a global analytical error for Δr (around 10%). It is noticeable however that using equivalent sphere to model dissolution along a parallelepipedic surface tends to underestimate dissolution distance. This is because the allocated surface per volume unit is higher in spherical geometry than in parallelepipedic one that has edges and corners. This error has not been estimated and dissolution rates are thus minimal values.

Table 2 sums up experimental conditions, olivine dimensions before and after dissolution as well as dissolution length and associated errors.

Some charges were then mounted in resin and polished in order to measure concentration profiles in the glass adjacent to the resorbing crystal. Profiles were measured by WDS analyses with EPMA (CAMECA SX100 at SCMEM, Nancy) or by EDS analyses with SEM (JEOL-JSM-6510 at CRPG, Nancy).

In order to understand the effects of melt composition on dissolution rates, the viscosity (η) and the forsterite activity (a_{Fo}) of the starting compositions have been calculated at run conditions (Table 1) using FactSage database and software (Bale et al. 2002). Since they show Arrhenian dependence to temperature from 1800°C to 1300°C, we calculated their activation energies (Ea) and pre-exponential factors (A_0) for each starting composition.

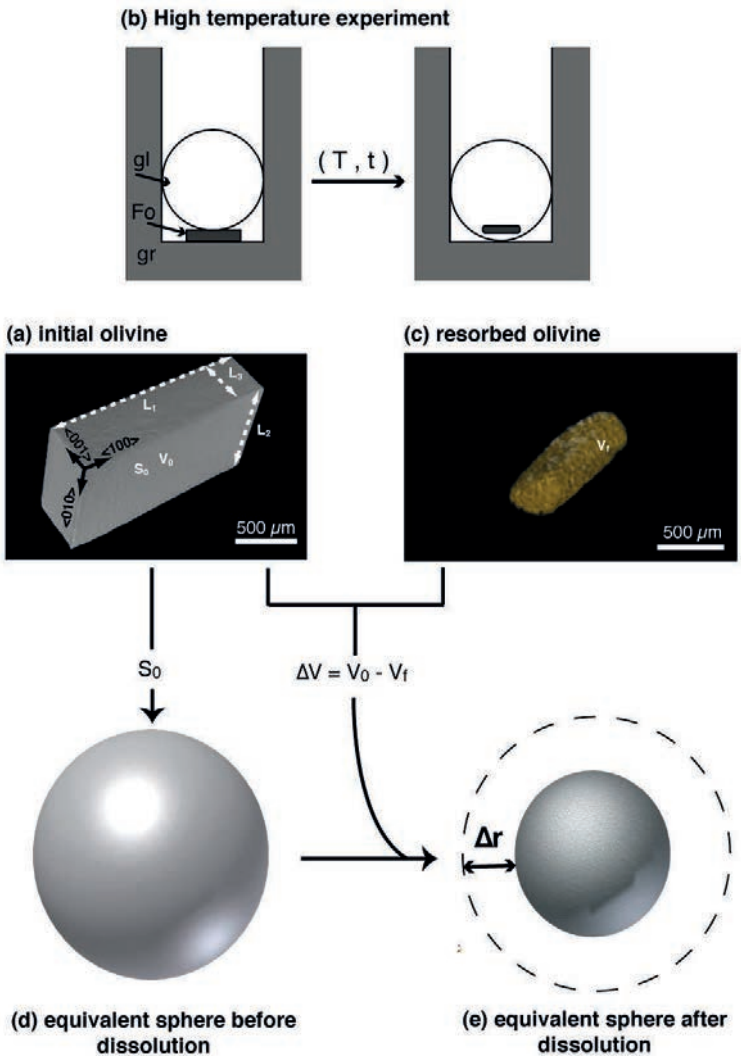


Fig. 2: Experimental protocol for olivine dissolution experiments together with the outline of the analytical methods for olivine dissolution distance determination. (a) Typical starting forsterite crystal before dissolution experiments imaged by X-rays microtomography. Forsterite crystals were oriented and measured under optical microscope (surface S_0 and volume V_0). (b) For each experiment the selected glass bead (gl) was placed above the millimeter-sized forsterite crystal (Fo) in a graphite crucible (gr) at room temperature. After high temperature experiment (T, t) and quench, the charge consists in a small sphere of glass including the partially resorbed olivine (c) 3D-reconstruction of the partially resorbed olivine using X-rays microtomography analysis is then used for final volume measurement (V_f). Volume variation during dissolution experiment is thus calculated ($\Delta V = V_0 - V_f$). (d) Equivalent sphere (radius r_0) having the same surface than the "true" starting forsterite crystal (S_0). (e) ΔV is applied to the initial equivalent sphere to calculate its radius (r_f) after dissolution. The dissolution distance along the entire surface of the olivine is $\Delta r = r_0 - r_f$, and is hence averaged over the entire surface of the crystal (see supplementary material A2 for details).

Run conditions				Ol. initial dimensions[a]					Ol. final volume[b]	Diss. Lenght	Linear diss. rate[c]				Diss. constant[d]	
Run	Melt	Temp. (°C)	Duration (s)	L_1 (μm)	L_2 (μm)	L_3 (μm)	S_0 x10^{-6} (μm^2)	V_0 x10^{-8} (μm^3)	V_f x10^{-8} (μm^3)	Δr (μm)	τ_L (μm/min)	MSWD	Ea (kJ/mol)	Log (A_0) (μm/min)	a (μm/min$^{0.5}$)	MSWD
C2	c2	1541	238	1510	860	555	5.2	7.1	3.20	86 ± 8	21.6 ± 2.1	-			43.2 ± 4.2	-
D3*			120	1650	840	625	5.9	8.6	-	-						
A5			247	1535	890	555	5.4	7.5	4.00	73 ± 7						
A2	c2	1531	305	1525	980	575	5.8	8.3	2.20	129 ± 13	20.4 ± 6.9	15.0			48 ± 23	30.0
D5			425	1680	830	625	5.9	0.4	0.36	188 ± 21			195	7		
B11			537	1490	845	560	5.1	7.0	0.60	162 ±18						
N6			300	1550	870	575	5.5	7.8	3.70	86 ± 8						
N8	c2	1500	600	1550	950	590	5.8	8.6	1.50	154 ±16	16.0 ± 1.0	1.7			44 ± 20	11.6
N7			750	1560	900	580	5.6	8.1	0.19	192 ± 22						
D9*			155	1690	835	625	6	8.8	-	-						
A3			305	1530	975	565	5.7	8.1	2.30	124 ± 13						
E1	c3	1531	366	1690	815	620	5.8	8.5	2.00	137 ±14	22.3 ± 4.8	2.7			56 ± 3.4	1.0
C1			537	1565	880	545	5.3	7.2	0.06	182 ± 21						
D7**			903	1650	830	620	5.8	8.5	0.00	-						
C8			198	1525	910	555	6.1	7.7	4.60	56 ± 6						
C9	c3	1510	298	1500	850	555	5.2	7.1	2.90	93 ± 9	18.1 ± 0.9	1.0			40 ± 17	23.0
C10			423	1505	850	550	5.1	7.0	1.50	134 ±14						
C7			598	1515	880	550	5.3	7.3	0.35	174 ± 20			250	8.6		
B12			285	1500	860	550	5.2	7.1	3.90	69 ±7						
B8	c3	1484	348	1515	865	550	5.2	7.2	3.80	74 ± 7	13.3 ± 1.7	2.4			29 ± 13	26.0
B5			605	1515	910	555	5.4	7.7	1.50	142 ±15						
B2			874	1500	855	565	5.3	7.2	0.17	178 ± 20						
C12			393	1510	905	550	5.4	7.5	3.90	75 ± 8						
G3	c3	1465	598	1685	825	630	5.9	8.6	2.72	120 ± 12	11.7 ± 0.6	0.2			36 ± 11	14.0
C11			716	1510	885	550	5.3	7.4	1.40	141 ± 15						
G4			956	1670	805	625	5.8	8.4	0.44	183 ± 20						
A4			247	1525	900	555	5.4	7.6	4.38	66 ± 5						
A1	c4	1531	305	1570	905	560	5.5	7.6	4.20	68 ± 7	14.7 ± 3.6	4.9			33 ± 12	10.4
E6*			309	1650	790	625	5.6	8.1	-	-						
B9			537	1520	910	550	5.4	7.5	1.95	125 ± 12						
C4			483	1505	860	560	5.2	7.1	4.10	64 ± 7						
H1	c4	1484	715	1675	910	615	6.2	9.3	4.77	82 ± 8	7.1 ± 1.5	2.7	400	12.7	25 ± 12	14.0
G9			1414	1695	800	630	5.8	8.5	1.29	159 ± 16						
A12			603	1490	845	555	5.2	7.0	4.51	52 ± 6						
H3	c4	1456	667	1650	920	625	6.2	9.5	6.27	57 ± 6	4.7 ± 0.7	3.6			18.1 ± 2.6	3.0
D12			1133	1515	835	550	5.1	7.0	3.13	87 ± 8						
H4			1222	1650	855	630	6	8.9	4.42	85 ± 8						
J17	c3_15	1531	480	1570	830	570	5.3	7.4	1.13	148 ± 15	17.4 ± 1.3	2.6			52.1 ± 3.7	0.9
J20			601	1560	810	570	5.3	7.3	0.61	164 ± 17						
K8*			619	1560	850	580	5.4	7.6	2.02	126 ± 12						
I13	c3_15	1484	783	1530	870	570	5.4	7.7	1.41	146 ± 15	10.9 ± 3.4	5.8	310	10.2	39.7 ± 2.3	0.1
L1			1018	1530	870	580	5.4	7.7	0.89	163 ± 17						
J11			598	1530	850	570	5.3	7.4	3.88	74 ± 7						
K4	c3_15	1456	761	1660	850	580	5.7	8.1	3.91	84 ± 8	7.1 ± 0.4	1.8			25.1 ± 9.3	9.3
J16			1058	1560	910	570	5.7	8.3	2.17	130 ± 13						
I12	c4_15	1531	311	1560	850	570	5.4	7.6	3.41	88 ± 8	16.6 ± 1.3	0.6			43 ± 86	19.0
I6			671	1560	850	560	5.4	7.6	0.22	180 ± 20						
K9			619	1690	850	570	5.6	8.0	3.10	102 ± 9						
K3*	c4_15	1484	783	1680	840	570	5.6	8.1	2.44	120 ± 11	8.9 ± 2.5	4.8	360	11.7	33.3 ± 1.8	0.2
K19			1212	1580	910	560	5.7	8.0	0.94	161 ± 17						
J4	c4_15	1456	918	1560	840	580	5.3	7.5	3.16	94 ± 9	5.8 ± 0.4	2.1			23.2 ± 1.5	1.0
L4			978	1540	820	580	5.2	7.2	3.11	91 ± 8						

*Table 2: Experimental conditions and results. [a]Initial dimensions of olivine (L_1, L_2 and L_3) were determined by measurements under optical microscope, as well as initial surface (S_0) and volume (V_0). [b]Final volume (V_f) was determined after 3D-reconstruction of the partially resorbed crystal with X-rays microtomography. [c]Time-independent dissolution parameters: dissolution rate (τ_L), regression quality (MSWD) and Arrhenius parameters (activation energy: Ea ; pre-exponential factor : A_0). [d]Time-dependent dissolution parameters (square-root of time fit) : dissolution constant (a) and regression quality (MSWD). *Charges that have been polished for concentration profiles measurement with WDS-EPMA or EDS-SEM. **Run for which complete resorption of the olivine was observed.*

3. RESULTS

3-1. Dissolution features

Typical 3D tomographic images of some charges (dissolution experiments in c3 composition) are depicted in Fig. 3a. The volume reduction in composition c3 is between 70 and 95 % despite the short duration of the experiments (between 10 and 16 min) and complete resorbtion is observed within 15min at 1531°C. This volume diminution goes with an olivine shape evolution: sharp edges and corners become smooth and tend to disappear in longer runs or at elevated temperature to form oblong crystals. For all the runs, forsterite is the only crystalline phase to be present. Interface between crystal and melt is sharp and smooth and only disturbed by dendritic forsterite formed during sample quenching.

3-2. Rates of dissolution

For each run, the mean dissolution distance, recorded as Δr (Table 2), was calculated following the method described in analytical procedure. Despite the short duration of the runs (< 20 min), the calculated Δr is noticeably elevated (from 60 µm to 180 µm) and indicative of high dissolution rates. Dissolution distance is plotted against experimental duration (Fig. 3b-f). The slope of the trend formed by the different runs conducted at same conditions (melt composition and temperature) defined the olivine dissolution rate, τ.

As show in Table 2 and depicted in Fig. 3, linear regressions passing through the origin fit better our data than square root of time function. Corresponding time-independent dissolution rates (τ_L) have been calculated using Isoplot Excel macro in order to take into account error bars of individual runs. The model integrity is supported by MSWD (mean square weighted deviation, Table 2) less than 3.8 and 3 if the number of runs is 3 or 4 respectively (Wendt and Carl, 1991). Most of the dissolution rates fall into this acceptance range.

If a fit of the dissolution distances versus the square root of time is also possible notably for runs conducted in c3_15, c4 and c4_15, it must be noticed that in most of cases it is less conclusive (Table 2). We thus choose to present our results with the rates obtained from linear fits, even if a square root model is also suitable to a certain extent to explain dissolution distances up to 180 µm; a distance that largely exceed the typical diameter of olivines into chondrules.

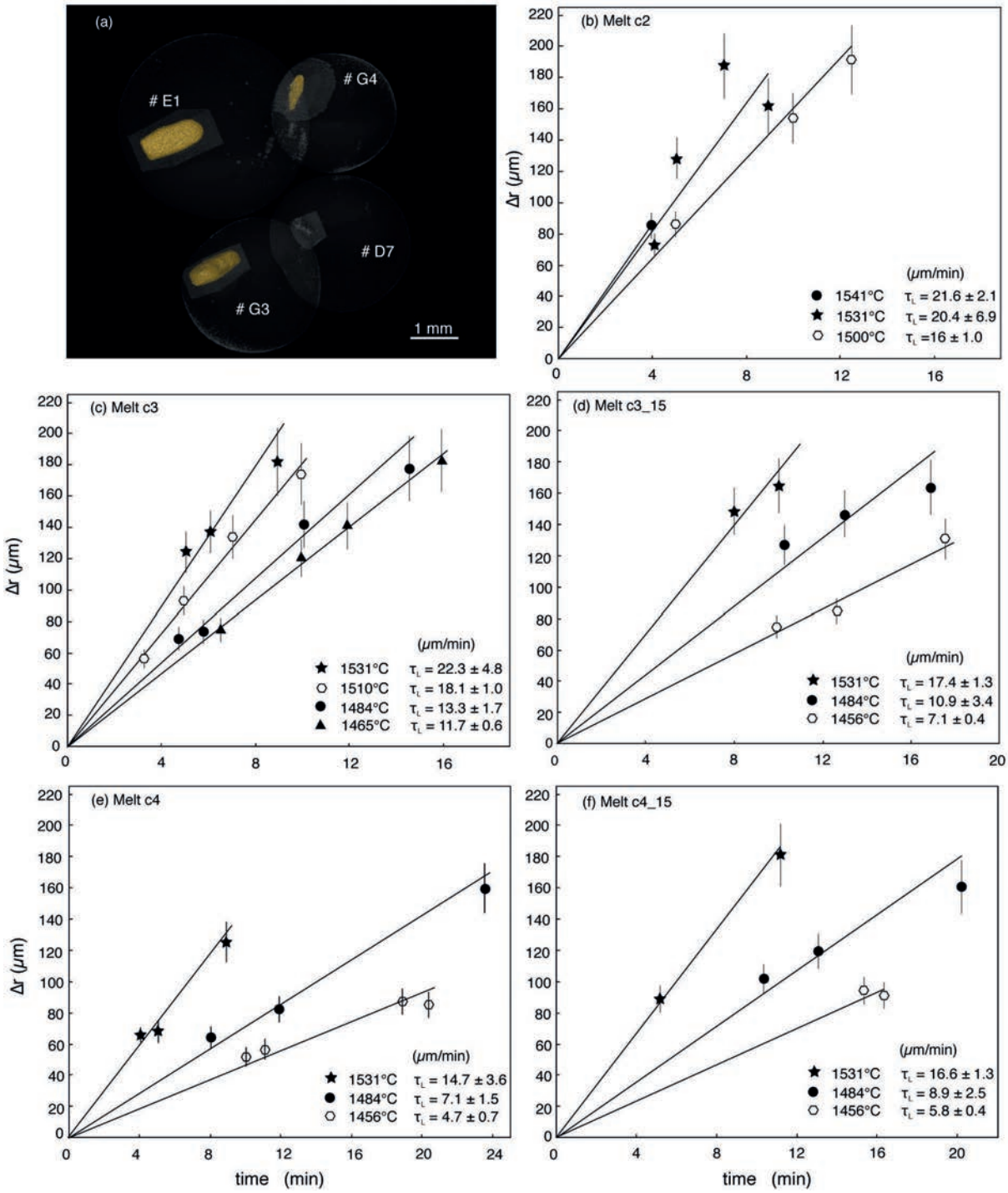


Fig. 3: (a) 3D-tomographic images of partially resorbed olivines after experiments in c3 melt, at 1531°C (runs #E1- 366s and #D7- 903s) and 1465°C (runs #G3- 598s and #G4- 956s). Volume reductions are around 70% (run #G3), 95% (run #G4), 75% (run #E1). Complete resorption is observed for run #D7. (b), (c), (d), (e) and (f): mean dissolution distance (Δr) versus duration of the experiment (t) for the different melts at various temperatures. Time-independent dissolution rates (τ_L in μm/min) and errors have been calculated using Isoplot Excel macro.

Dissolution rates (τ_L) are comprised between 22.3 µm/min in c3 at 1531°C and 4.7 µm/min in c4 at 1456°C. On this temperature range, duration necessary to observe the complete resorption of the starting forsterite is thus comprised between 15 min and 1 hour.

Dissolution rates depend on melt composition. At same temperature, dissolution is favored in c2 and c3 compositions (that show quite identical rates within errors) while lowest rates are observed in c4. Rates in c3_15 and c4_15 are intermediate, quite similar one to another. The compositional dependence is more evident at low temperatures, due to smaller errors bars. For example the difference between rates measured in c4 and c3_15 at 1531°C is 2.7 ± 3.6 µm/min while at 1456°C it is 2.4 ± 0.4 µm/min.

Olivine dissolution rates show a clear temperature dependence with a typical Arrhenian behavior (Fig. 4). The higher temperature dependence was found in c4 in which rates are increased by a factor 3 on 75°C range. Activation energies (Ea) and pre-exponential factors (A_0) for forsterite dissolution rates have been calculated (Table 2). Ea for olivine dissolution in c2 and c3-melt are quite identical to each other (195±70kJ/mol and 250±40kJ/mol, respectively). c4 and c4_15 composition that constitute the most polymerized melts display higher Ea (400±90 kJ/mol and 360±35 kJ/mol). c3_15 is in between with 310±30 kJ/mol.

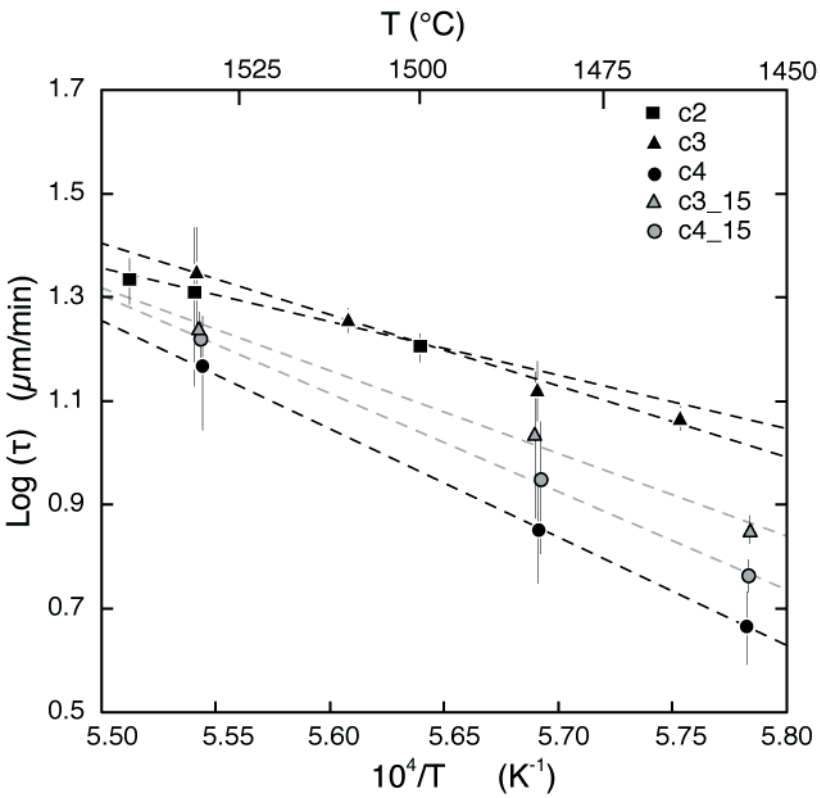


Fig. 4: Arrhenian plot for the dissolution rates. Activation energies (Ea) for olivine dissolution are 195±70 kJ/mol in c2, 250± 40kJ/mol in c3, 400±90 kJ/mol in c4, 310±30 kJ/mol in c3_15 and 360±35 kJ/mol in c4_15 melt.

3-3. Concentration profiles in the melt

Ca, Mg, Al and Si concentration profiles in the glass have been acquired and plotted against distance from crystal interface and normalized to the square root duration of the experiment for different runs (Fig. 5). Oxide variations close to the interface extending over few microns or tens of microns within the glass are frequent. This feature has commonly been observed in dissolution experiments (Zhang et al., 1989) and is attributed to the olivine overgrowth during quench. In addition, dendrite crystallization at the forsterite-melt interface is also responsible for perturbations in the profile (see for example, profile in c4 melt with disturbance on few tens of micron, Fig. 5).

The different runs all exhibit well-defined compositional gradients. Of particular interest is the MgO whose content at interface exceeds the far-field one by a factor of 2 to 14. The most important gradients are encountered in highly forsterite-undersaturated compositions, notably in the c3 and c4 starting compositions. Al_2O_3 also presents significant gradients while CaO and SiO_2 profiles are nearly flat. The initial melt composition is always recovered at a distance that depends on the diffusivity of the different oxides; MgO and CaO are the fastest diffusing species while SiO_2 and Al_2O_3 are the slowest ones. Forsterite activities of the interfacial melts have been calculated (see Fig. 5) using FactSage. Interfacial-melts are close to forsterite-saturation with activities (a_{Fo}) comprised between 0.9 and 0.99, and around a_{Fo} =0.52 for the more peculiar and silica-depleted c2 composition.

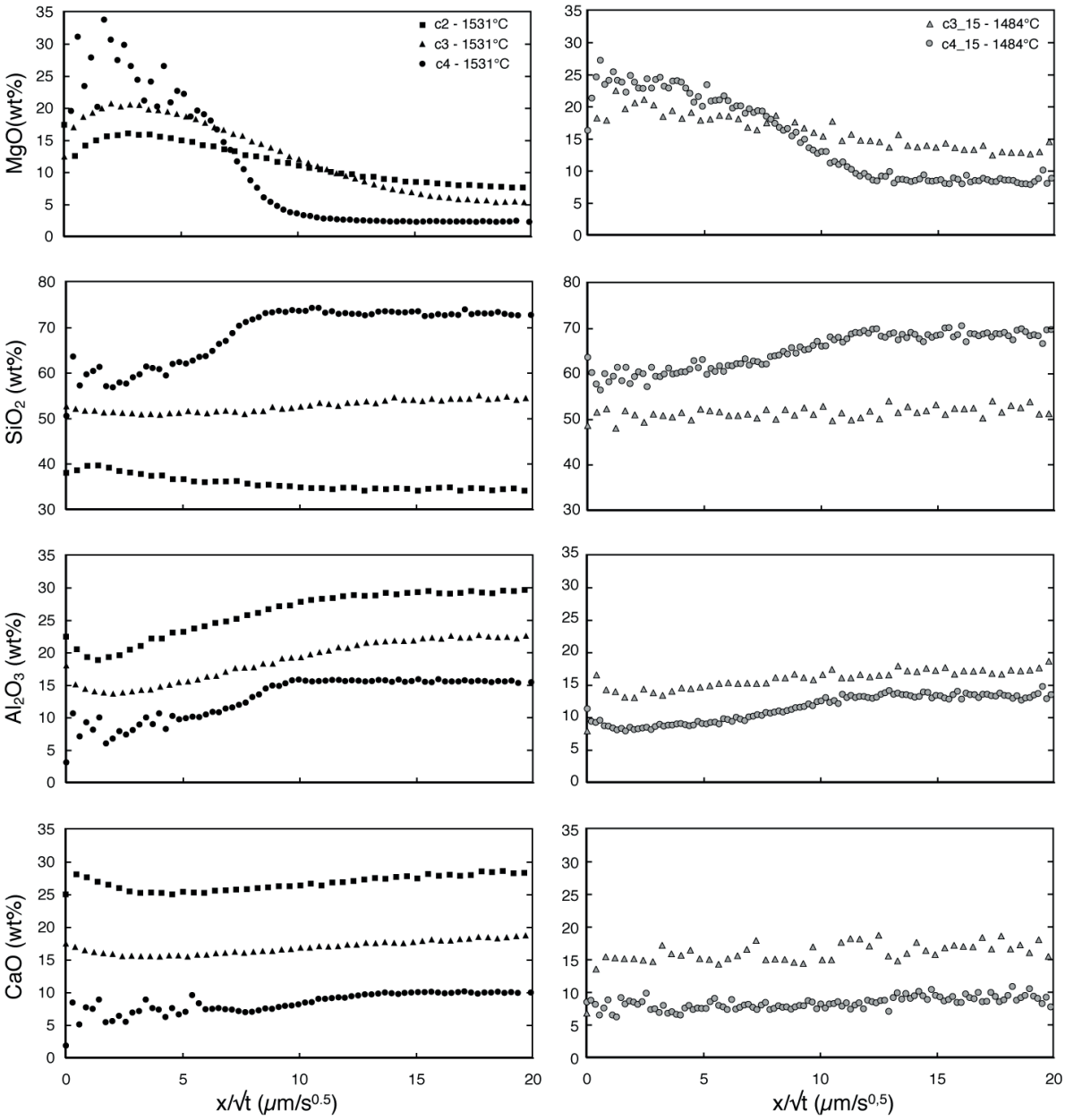


Fig. 5: Compositional profiles after dissolution experiments in melts c2 (Run #D3- 1531°C-120s), c3 (Run #D9- 1531°C-155s), c4 (Run #E6- 1531°C-309s), c3_15 (Run #K8- 1484°C-619s) and c4_15 (Run #K3- 1484°C-783s) versus distance from olivine interface normalized to the square root of experimental duration. Disturbances close to olivine interface are due to dendrite crystallization (melt c4 notably) and overgrowth of the crystal during quench. Forsterite activity (a_{Fo} calculated with FactSage) of the interfacial melts are: c2: 0.52; c3: 0.90; c4: 0.99; c3_15: 0.97; c4_15: 0.93. Profiles corresponding to c2, c3 and c4 melts were measured with EPMA and profiles corresponding to c3_15 and c4_15 melts with SEM.

4. DISCUSSION

4-1. Dissolution mechanisms

Dissolution is a two-step reaction first involving atoms detachment from crystal interface and then mass transfer away from interface into the liquid. Transport is ensured by diffusion or mixed diffusion/convection. The dissolution rate is thus limited by one of these two reactions. Theoretical and experimental investigations on olivine dissolution showed that control by interface reaction was transitional and stayed limited to very short time periods (on the order of seconds) and diffusion was reported to control the dissolution over our timescale of interest (Zhang et al., 1989; Donaldson, 1990; Chen and Zhang, 2008). Diffusion-controlled dissolution notably predicts square-root evolution of the dissolution rate with time along with saturated and constant composition of the melt at the crystal interface (Zhang et al., 1989). In our experiments, forsterite activity calculations showed that interfacial melts are saturated (or close to saturation within uncertainties). According to Zhang et al. (1989), saturated interfacial melts are not expected if interface processes are controlling the dissolution rate. This would discard that dissolution in our experiments is controlled by interface reaction kinetics.

We choose a linear model to fit olivine dissolution distance with experimental duration, even if square root of time fits could also explain experimental data. Indeed, we measured large dissolution distances (up to 180µm) on very short time interval (less than 24min), while olivine dissolution rates from literature data showing square root of time dependency were fitted on significantly larger duration (1 hour to several days) (Chen and Zhang, 2008; Donaldson, 1990). As the accuracy of the fit directly depends on number of runs, their duration and the uncertainties associated with each measurement, one should expect that olivine dissolution rates could be reasonably well fitted by a square root of time dependency within error bars. In addition, the equivalent sphere, which is used to calculate the mean dissolution distance, introduces errors that should increase with high dissolution amount (i.e., c2 and c3 melt showing the most elevated rates), possibly explaining an apparent time-independency of the dissolution rate. Also, due to parallelepipedic geometry of the crystals used in the experiments, dissolution is more efficient at edges and corners where diffusion occurs in 3D rather than in 1D in the middle of the surfaces. This is promoting a morphological evolution toward oblong-shaped crystals (Fig. 3a) and a larger part of the crystal surface would be affected by non-one dimensional diffusion, notably on small sides of the crystals (e.g. surfaces L_2L_3). This is though to increase dissolution rate compared to 1D experiments and could also linearize it. If effective, this would support that olivine dissolution in these melts is controlled by diffusion, as does the concentration profiles that can be well fitted by the diffusive-dissolution equation proposed by

Zhang et al., 2010 (see supplementary material A3). Thus that some of our runs are best fitted by linear dissolution rates is not in contradiction with a diffusive-dissolution model.

Free convection processes due to gravitational instabilities processes are classically advocated to explain time-independent dissolution rate (Kuo and Kirkpatrick, 1985; Donaldson, 1990; Zhang et al., 1989). Gravitational instabilities notably occur when density differences between the far-field melt and crystal or interfacial melt, impose falling or upwelling movements. These movements are thought to remove boundary layer and produce steady-state dissolution rates. By placing the forsterite crystal (denser than the melt) at the bottom of the crucible, forced convection is limited. But we cannot completely rule out some local instabilities of the boundary layer (notably at the lower surface of the crystal), since the interfacial liquid is denser than far-field one in all our compositions. If, in geometry comparable to our, rates can be increased by 30 % (Shaw, 2000), we clearly do not observe any large disturbances in compositional profiles (incomes of fresh melt in the boundary layer) as in Shaw's experiments. Put together these observations suggest only minor effects of convection, if any.

4-2. Olivine dissolution model

A general equation for diffusion-controlled dissolution was proposed by Zhang et al. (1989) and successfully applied to olivine dissolution experiments in basalt (Chen and Zhang, 2008). Dissolution rate depends on diffusivity and on saturation coefficient of the equilibrium-determining component. It is accepted that diffusivity enhances mass-transfer from olivine interface while undersaturation favors high concentration gradients in the melt, both promoting rapid dissolution. Therefore, the wide range of temperature and melt composition explored by our experiments allows us setting the bases of a general model for olivine dissolution in molten silicate.

At first order, viscosity is a good proxy for diffusivity (Eyring, 1936) and forsterite activity gives account for saturation degree in the melt. How these two parameters can be used in analyses of olivine dissolution rate variation with melt composition is discussed in the following.

4-2-1. Compositional dependence

In our set of experiments, the compositional dependence of the dissolution rates is particularly marked at the lower temperatures (<1500 °C; Fig. 4). The dissolution rates in c2 and c3 melts constitute the upper bounds while rates in c4 (the most viscous) always show the smallest values. Rates in c3_15 and c4_15 melts are in between, with c3_15 lower than c3 melt, and rates in c4_15 higher

than c4 melt. Above 1550°C, dissolution rates tend to converge to a similar value and are less sensitive to the melt composition.

The compositional trend from c2 to c3 and then to c4 melt is equivalent to an increase in nearly pure silica and hence to an increase in the bulk degree of polymerization of the melt as attested by NBO/T and changes in viscosity by several orders of magnitude (Table 1). This trend leads to significant decrease of the dissolution rate. On the other hand, the trend transition from c3 to c3_15 melts and from c4 to c4_15 melts results in liquids that are both significantly MgO-enriched, closer to forsterite saturation with a higher forsterite activity and more depolymerized than their starting compositions. As attested by experimental rates in c3_15 and c4_15 compared to their parental melts (c3 and c4), modal forsterite enrichment can results in two situations. In the case of a very polymerized melt (c4: NBO/T=0.12), dissolution kinetics is dominated by state of polymerization and rates are enhanced by modal forsterite enrichment in the melt (c4_15). In the case of c3 (NBO/T=0.39), which is far less polymerized than c4, saturation effect dominates the dissolution kinetics and forsterite enrichment in the melt (c3_15) decreases dissolution rates.

4-2-2. Temperature dependence

Activation energies for olivine dissolution in molten silicate are comprised between 195 and 400 kJ/mol (Fig. 4). The lowest values (for c2: 195 kJ/mol and c3: 250 kJ/mol) are consistent with activation energies reported for SiO_2 and MgO diffusivities in diffusive dissolution experiments of olivine in basalt and andesite (respectively 218 kJ/mol and 230 kJ/mol, from Chen and Zhang, 2008 and Zhang et al., 1989). Highest activation energies (c4: 400 kJ/mol and c4_15: 360 kJ/mol) are in turn compatible with values reported for Si diffusivity in dacitic melts (380-345 kJ/mol) (Baker, 1990; 1992). Activation energies for olivine dissolution are thus correlated with the bulk polymerization of the melt (see NBO/T in Table 1) and consistent with a control by diffusion.

Another remarkable feature is the linear relationship between activation energies and pre-exponential factors determined for the different melt compositions according to equation [1].

$$\text{Log}(A_0) = 2.8\text{x}10^{-5} \times \text{Ea} + 1.55074 \qquad (r^2=0.999) \qquad [1]$$

where Ea is in J/mol and A_0 in µm/min.

Winchell (1969) first described and termed “compensation effect” or “compensation law” a similar relationship in case of diffusion of different species in silicate melts. Later, Hart (1981) and Béjina et al. (2009) documented compensation for diffusion in minerals and Dearnley (1993) for mineral crystallization rates.

4-2-3. General equation for olivine dissolution rates

As this compensation effect applies for the wide range of compositions we tested, it should also stand for any melt allowing making predictions for the dissolution rate of forsterite. It supposes to know what controls Ea and A_0 for dissolution in the melt. In case of diffusion-controlled dissolution, dissolution rates are primarily controlled by diffusivity and forsterite saturation. Here we model olivine dissolution rates using viscosity and forsterite activity as proxies for these two parameters.

We perform non-linear regressions to find an equation able to predict the ratio $[Ea/Log(A_0)]_\tau$ for dissolution rates as a function of $[Ea/Log(A_0)]_{aFo}$ for forsterite activity and $[Ea/Log(A_0)]_\eta$ for viscosity of the starting composition. The equation that best reproduce the temperature dependence of the experimental rates is (equation [2]):

$$R_\tau = -\ 0.53712\ R_{aFo} - 0.8799\ R_\eta + 1.49\text{x}10^{-5}\ R_{aFo}^2 - 2.77\text{x}10^{-5}\ R_{aFo}\ R_\eta \quad (r^2=0.999) \quad [2]$$

where $R = Ea/Log(A_0)$ with Ea the activation energy in $J.mol^{-1}$, A_0 the pre-exponential factor (in µm/min for the dissolution rate, in Pa.s for the viscosity and without dimension for the forsterite activity). The indices τ, a_{Fo}, η respectively refer to dissolution rate, forsterite activity and viscosity of the starting melts.

This empirical model successfully reproduces the temperature dependence of the dissolution rates in our experiments as evidenced by the good correlation coefficient (0.999) and the low residues (typically less than 0.05%). Then equation [2] can be used to predict the temperature dependence for olivine dissolution rate (R_τ) in any melt once its viscosity (R_η) and its forsterite activity (R_{aFo}) are known. In order to do so, the equation [1] gives the corresponding A_0 (equation [3a]) and Ea (equation [3b]). Eventually these values are then used to calculate a predicted dissolution rate (equation [3c]).

$$Log(A_0) = 1.55074\ /\ (1 - 2.8\text{x}10^{-5}\ \text{x}\ R) \quad [3a]$$

$$Ea = R\ \text{x}\ Log(A_0) \quad [3b]$$

$$\tau_L = A_0 \exp(-Ea/RT) \quad [3c]$$

where τ_L is the dissolution rate ($\mu m.min^{-1}$), R the gas constant ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) and T the temperature (K).

The figure 6 compares modeled and experimental rates for our dataset and literature data available for olivine dissolution in basaltic melts. Experimental

dataset from literature spans a wide range of timescale (minutes to hundreds of hours) and compositions (basalts, andesite, rhyolite) (Chen and Zhang, 2008; Donaldson, 1985; Donaldson, 1990). In order to confront our model to literature data, we selected dissolution rate from experimental studies with a linear fit at the origin, that takes into account only shortest runs (with durations comparable to our experiments, i. e. 15 min max).

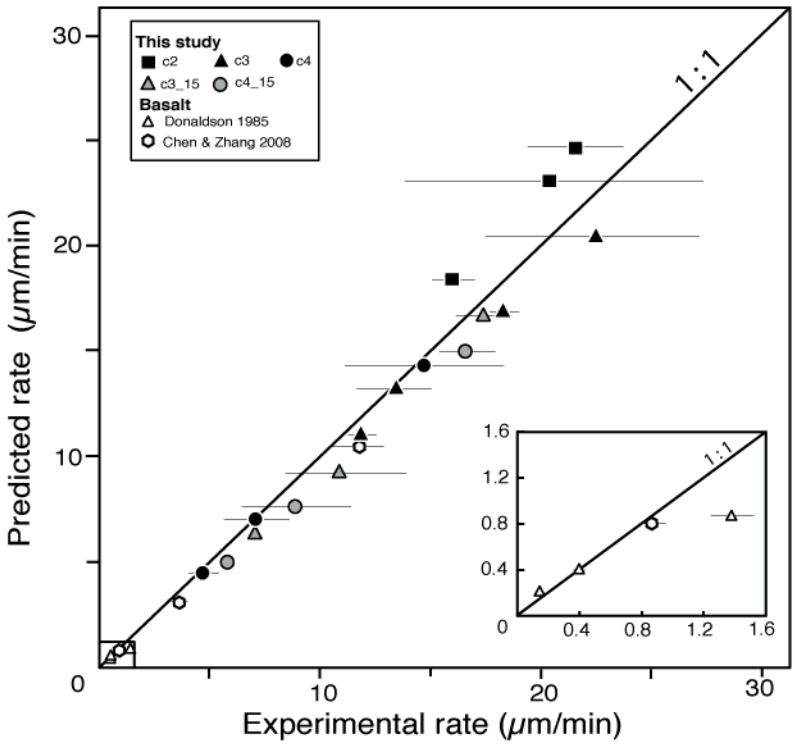


Fig. 6: Predicted and experimental olivine dissolution rates. Predicted olivine dissolution rates are calculated from the empirical model, according to equation [2], [3a], [3b] and [3c]; see text for details. Experimental dissolution rates for literature data (Chen and Zhang, 2008) were get on time-scale less than 15 min (Chen and Zhang, 2008: 11.8 μm/min (1475°C), 3.6 μm/min (1372°C), 0.9 μm/min (1270°C); Donaldson, 1985: 1.4 μm/min (1300°C), 0.4 μm/min (1250°C), 0.15 μm/min (1210°C)). Errors are 10% for literature data, and from Table 2 values for c2, c3, c4, c3_15 and c4_15.

The model successfully reproduces (within 10% errors bars) the experimental dissolution rates of our dataset and those obtained for basaltic compositions and temperatures covered by literature. The order of magnitude of the predicted dissolution rate is systematically respected despite the large variation in the dataset (from less than 1 µm/min to several tens of µm/min; natural and synthetic melt composition with a significant variation of their bulk polymerization; temperature range from 1210 to 1540°C) giving support to the robustness of our model. It is remarkable that extrapolation of this model to olivine dissolution in rhyolitic and andesitic compositions (Donaldson, 1990) also gives good approximation of the

dissolution rate (with a modeled rate of 0.8 vs 2 µm/min for andesite, and 0.08 vs 0.02 µm/min for rhyolite). The relative success of this model in predicting olivine dissolution rates over a large range of melt composition is very likely due to the specific use of the viscosity of the melt as a key parameter (Shaw, 2004; 2006) within equation 2, by comparison with olivine diffusive dissolution models lying on empirical (and sometimes ill-defined) approximations to calculate the self-diffusion coefficients of all the oxide components of the melt (e.g., Mungall et al., 2002; Alexander, 2010). Viscosities calculated from the oxide components of the melt are in contrast very robust over a large range of compositions (Grundy et al., 2008; Kim et al., 2011) suggesting that time-dependent melt dynamics can be well approximated by viscosity.

5. APPLICATION TO CHONDRULES

Olivine dissolution being a fundamental process in most igneous systems, this model can be widely applied to constrain the melt evolution during melting, melt percolation, and magma mixing, ascent and emplacement either in terrestrial or extraterrestrial environments. However, since our experiments and calibrations were performed on iron free systems, the application of our experiments is restricted to low-iron systems (e.g. komatiites or low FeO chondrules melts). With this restriction in mind, isokinetic curves for olivine dissolution (in µm/min) can be drawn for representative Type I chondrule melts (Fig. 7) and show how changes in melt composition, either due to increase of olivine saturation (i.e., isokinetic curves parallel to olivine saturation) or to increase in silica content (i.e., isokinetic curves sub-parallel to SiO_2 enrichment), control the dissolution.

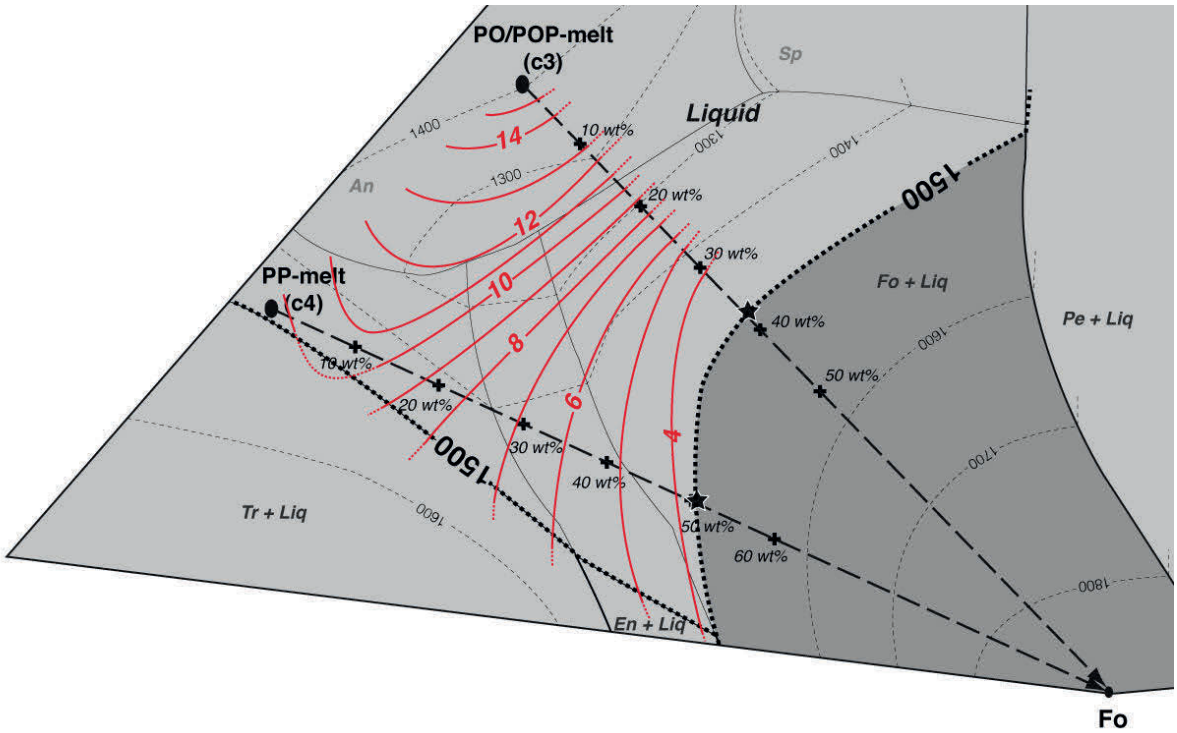


Fig. 7: Isokinetics of olivine dissolution in silicate melt at 1500°C (in µm/min, red curves) in part of the CMAS diagram relevant to chondrule melts (see Fig. 1), interpolated after calculations from our empirical model of olivine dissolution (equation [2], [3a], [3b] and [3c]). Thick dotted lines delineate the mixing lines between c3 and c4 and the Fo end-member with the percentage of mixing. At 1500°C, olivine dissolution domain (light grey) is delineated by 1500°C olivine liquidus curve on which melts are in equilibrium with forsterite. In dark grey is the forsterite crystallization domain. Olivine dissolution kinetics decreases with increasing olivine saturation. At low MgO content, increase in silica content of the melt also decreases the olivine dissolution rates (see text for further explanations).

Evidences for olivine dissolution are generally found at the margin of PO and POP Type I chondrules, where small and anhedral grains are poikilitically enclosed in larger Mg-rich low-Ca pyroxenes. Poikilitic olivine grains at the chondrule edge are on average smaller than those surrounded by mesostasis in the chondrule center (Jones, 1996; Nagahara, 1983, see also our own observation in zoned chondrules of Vigarano CV3 chondrite in supplementary material A1), and suggest a preferential dissolution of olivine at the chondrule margins prior to low-Ca pyroxene crystallization. In addition, PO and POP chondrules often show mineralogical zoning with the preferential distribution of low-Ca pyroxenes at the margins of the chondrules (Scott and Taylor, 1983). From our own observations, this preferential distribution of pyroxene is frequent in Vigarano chondrules (see supplementary material A1). This would be indicative of a radial increase in the silica activity of the mesostasis. This is interpreted to be caused by melt interaction with a SiO-rich gas during chondrule formation (Tissandier et al., 2002; Libourel et al., 2006). The correlation between silica-rich mesostasis and abundance of low-Ca pyroxene (see Fig. 1) as well as the occurrence of chemical zonation in mesostasis of some chondrules (Matsunami et al., 1993; Libourel et al., 2006; Berlin, 2009) further supports this model. Recent trace element analyses from olivine and low-Ca pyroxene phases in chondrules (Jacquet et al., 2012) are also in agreement with this view. The anticorrelation between REE abundances and pyroxene mode documented by these authors may be understood as due to dilution by addition of silica to the chondrule melt, as in the gas-melt interaction scenario of Libourel et al. (2006). In the frame of this gas melt interaction scenario during chondrule formation, the olivine dissolution process could be accounted for by a general reaction in the form of:

$$Mg_2SiO_{4\ (olivine)} + SiO_{2\ (melt)} = MgO_{\ (melt)} + 2\ SiO_{2\ (melt)} = Mg_2Si_2O_{6\ (low\text{-}Ca\ Pyroxene)}$$

in which crystallization of low-Ca pyroxene will depend on the level of SiO_2 enrichment of the chondrule mesostasis.

In the next part we discuss the bearing of our experimental dissolution rates in the frame of a gas-melt interaction scenario. Large amount of olivine dissolution, supported by smaller grain-size and anhedral grains, are obviously associated with silica-rich (low-Ca pyroxene saturated) melts. But this feature is at odds with our experiments, since rates in silica-rich melts (c4) are decreased by a factor 1.5 to 2 compared to rates in silica-poorer melt (c3) (Table 2). The objective of this last part is to discuss this paradox and reconcile our experimental data with the evidences that in natural zoned chondrules olivine dissolution essentially occur at the margins of chondrules precisely where melts would be enriched in silica. We thus focus on a hypothetic chondrule acquiring compositional zonation of the mesostasis during interaction with the gas.

Progressive enrichment in silica at chondrule margins would have tend to decrease diffusivity in these areas, installing a diffusivity barrier that led to chondrule compartmentalization, isolating olivine resorbing at chondrules margins from those resorbing in the center. Dissolution processes could then be considered separately: in a silica-poor melt in chondrule center, and in a silica-rich melt at chondrules margins.

Contrary to our experiments in which melt constituted an infinite reservoir, olivine dissolution in chondrules would have taken place in continually changing composition because mesostasis to crystal ratio is low (0.1-0.2). In response to olivine dissolution, melt would have progressively evolved toward equilibration (see evolution lines for bulk melt composition due to olivine dissolution in silica-rich and -poor melts on Fig. 7). If dissolution occurs isothermally, for example at 1500°C, the dissolution domain is delineated by 1500°C liquidus curve in the forsterite stability-field, curve on which melt is olivine-saturated and dissolution stops. The amount of resorbed olivine will both depend i) on liquid composition in which dissolution have started (more olivine can be dissolved in silica-rich melts before they reach saturation, see a_{Fo} in Table 1) and ii) on the kinetics of equilibration, that is to say how fast melt composition is changing and hence affects dissolution kinetics (silica-rich melts get longer to equilibrate).

Rate of equilibration of the melt depends on the diffusion rate of the equilibrium-determining component (MgO). As the crystal/melt interface is forsterite-saturated according to diffusion-controlled dissolution (Zhang, 1989), one can calculate the propagation with time of the saturated-front in the melt or estimate the duration for this front to encounter the one of neighboring crystals, by using equation [4].

$$x=(Dt)^{1/2} \qquad [4]$$

where x is the distance for diffusion (m), D the diffusivity of equilibrium-determining component (m^2/s) and t the time (s).

Time scale will depend on the diffusivity in the initial melt and thus on its composition. According to empiric formula from Zhang et al. (2010), Mg diffusivity at 1500°C is 2.10^{-11} and 7.10^{-13} m^2/s in c3 and c4 respectively. If individual olivine grains were initially surrounded by a 25µm thick melt layer, at 1500°C equilibrium should be reached in 30s if dissolution started in c3 and in 900s if dissolution started in c4. If dissolution started in forsterite-richer melts (20 wt% of forsterite, see Fig. 7), Mg-diffusivity is 7.10^{-11} m^2/s in c3_20 and 5.10^{-12} m^2/s in c4_20 and 10s and 130s are needed for melt to equilibrate with forsterite. These calculations point out to very rapid equilibration in silica-poor melts while it takes significantly more time in silica-rich melts. Hence, if olivine dissolution occurs isothermally, it rapidly stops

in chondrule core where melt is not significantly enriched in silica while it is still an on-going process at chondrules margins, where equilibration is slower due to silica-enrichment.

If the chondrule is cooled, saturated-melt of chondrule core becomes oversaturated, conducting to olivine recrystallization. The answer to cooling would be different at the silica-rich margin of the chondrule, where liquid is still expected to be forsterite-undersaturated, and where dissolution rates should surely decrease as well as equilibration rate, thus maintaining dissolution. The presence of low-Ca pyroxene around partially resorbed olivines supports the hypothesis that the melt was low-Ca pyroxene-saturated and did not equilibrate with olivines. According to the phase diagram (see Fig. 7), olivine dissolution in silica-rich melt forces the melt to encounter enstatite stability-field. Depending on silica-enrichment of the melt, enstatite could have started to crystallize at temperature comprised between 1450°C and 1250°C. Pyroxene crystallization does not preclude simultaneous olivine dissolution, and could even have enhanced olivine resorption, as pyroxene is a sink for MgO, that is the equilibrium-determining component for olivine. Finally olivine dissolution would have been stopped either because temperature fell below Tg, or because low-Ca pyroxene blended olivines. In this scenario, olivines in chondrule center would have resorbed first and then be mantled by an overgrowth of crystallizing Mg-rich olivine. We can reasonably expect these olivines to be larger than the ones at the chondrule margins, for which dissolution was maintained during cooling, solving the paradox rose before. The different steps of chondrule crystallization are summarized on Fig. 8.

The presence of low-Ca pyroxene at chondrules margins supports that the melt did not reach saturation in olivine. This may help to put some constraints on the duration of exposure at high temperature for chondrules, prior to low-Ca pyroxene crystallization. At chondrule margins, the melt get continuously enriched in silica by open system behavior, delaying saturation in olivine and maintaining its dissolution. In a pyroxene-saturated melt, the lower olivine dissolution rate at 1500°C is 4µm/min (Fig. 7) and complete resorbtion of a 100 µm of diameter is expected in 13 min. This duration would be quasi-equivalent for a chondrule cooling from 1500°C and at 10K/h (or less), suggesting that higher cooling rates and/or short duration of exposure at high temperature are needed to preserve olivine.

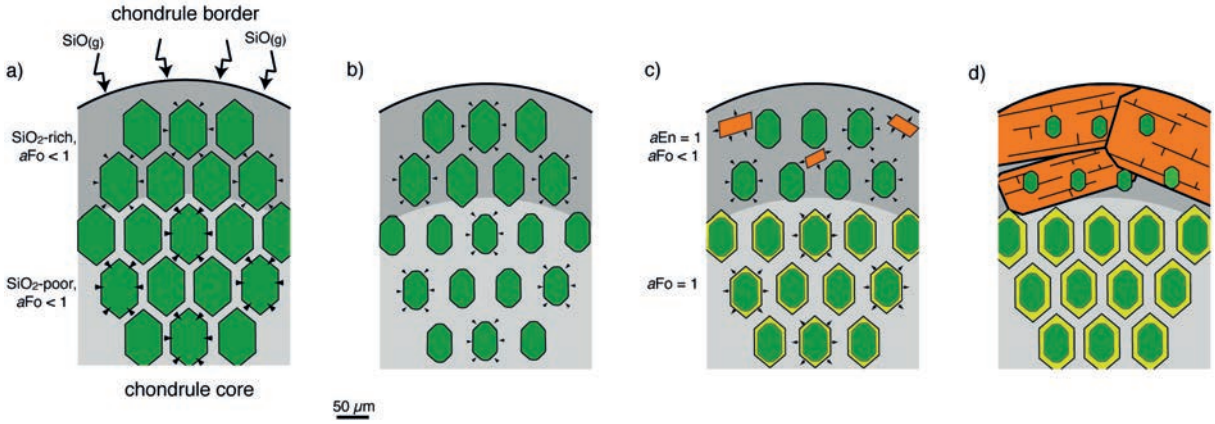


Fig. 8: Schema for olivine dissolution in Type I porphyritic chondrule (a) Chondrule interacting with SiO-rich gas at high temperature, consisting of olivine (green) plus liquid. $SiO_{(g)}$ entering the chondrule promotes both the chemical zonation of the mesostasis (SiO_2-rich border (dark grey), SiO_2-poorer center (light grey)) and disequilibrium between liquid and olivine, starting olivine resorption. Olivine resorbs faster at chondrule center (in silica-poorer melt) than at margins. (b) Saturation progressively increases in the melt leading to progressive decrease of the dissolution rates. (c) Saturation in silica-poor mesostasis of chondrule center is reached and turns into oversaturation upon cooling. Mg-rich olivine overgrowth (yellow) forms onto "relic" olivines in the chondrule core. At chondrules margins, in silica-richer and more polymerized melts, equilibration is slower and olivine is still resorbing. As olivine dissolution causes silica-rich melt to evolve via enstatite stability-field, in appropriate thermal conditions, melts become enstatite-saturated leading to its crystallization while olivine are still out of equilibrium with the melt. (d) Final texture of the chondrule, with euhedral olivines embedded in mesostasis at chondrule center and anhedral, small olivines grains at chondrule margins, poikilitically embedded in large euhedral enstatite grains. Overgrowth and relic olivines can have different compositions.

This scenario is consistent with textural observations for olivines in zoned porphyritic chondrules. In particular it can explain why olivine grains found at the margins of zoned chondrules are in general smaller than those of the center and round-shaped while olivines in chondrule center are generally larger and euhedral (Nagahara, 1983 ; Scott and Taylor, 1983). This would indeed support that at margins, olivines essentially resorbed while in chondrule core, they recrystallized.

Most of the olivines in contact with relatively silica-poor mesostasis (50 wt % of SiO_2) could have suffered a first episode of resorption in response of silica addition that should be followed by recrystallization while chondrule was cooled. According to this assertion, forsteritic core in PO and POP Type I chondrules should be considered as a "relict" grain, and its composition is likely to reflect precursor chemistry. In contrast, their Mg-rich olivine overgrowth would witness partly the open system behavior of the chondrule with a part inherited from olivine

precursor and another from the surrounding gas; this conducting to step-like compositional zoning of the Mg-rich olivines. This feature is in particular supported by the occurrence of chemical and isotopic zonation in natural olivines from type I chondrules (e. g. Steele, 1986; Pack et al. 2004, 2005; Kita et al., 2010), for which cathodoluminescence analyses revealed anhedral relict cores of olivines (generally blue, FeO-poor and refractories-rich) surrounded by euhedral overgrowth (generally red, higher FeO and refractories poorer) in PO chondrules. By contrast in the frame of our model, poikilitic olivines would not have recrystallized in the final stage of cooling and should not be chemically zoned; instead they should chemically resemble the anhedral relict grains embedded in mesostasis found in chondrule core, as supported by Nagahara's observations in ordinary chondrites (Nagahara, 1983). In such a general scheme, olivines of Type I porphyritic chondrules could have recorded two different crystallization episodes with their own cooling history. The first generation of olivine, constituting the core of the porphyritic crystals and analogous to a relict grain, could possibly be inherited from chondrules precursor (green part in Fig. 8) and would thus have properly survived high temperature event. The second generation of olivine, corresponding to the euhedral overgrowth of the porphyritic crystals (yellow part in Fig. 8), would in contrast give insights on the high temperature event responsible for chondrule formation. Jacquet et al. (2012) showed that the rapid cooling rate (in the order of 1000 $K.h^{-1}$) that seems to be recorded by low-Ca pyroxene contrasts with the more diverse cooling rate records of olivine. This may point to a nonlinear cooling history or suggest that formation of low-Ca pyroxene-rich chondrule margins was an event distinct from the formation of chondrule interior. Our model predicting two olivine populations could well explain the diversity of cooling rates inferred from olivine trace element content in Type I chondrules of carbonaceous chondrites, as well as the rapid cooling rates for low-Ca pyroxene crystallization (Jacquet et al., 2012).

6. CONCLUSIONS

1) Olivine dissolution experiments were carried on a set of synthetic melts representative of Type I chondrules mesostasis. The dissolution rates were determined with an original analytical method, based on 3D determination of dissolution distance inferred from olivine volume measurements using X-rays computed microtomography. This protocol efficiently permits to recover olivine dissolution rates and is particularly adapted for measuring large dissolution amounts.
2) Olivine dissolution in chondrule-like melts at high temperature (1450-1550°C) is particularly fast with rates comprised between 5 µm/min and 22 µm/min. Dissolution rates strongly depend on temperature and melt composition. Thanks to the large compositional variation in our dataset, we built a semi-empirical model for forsterite dissolution rates prediction that only needs to know viscosity and forsterite activity of the starting melt. It can thus predict the temperature dependence of the forsterite dissolution rate for a large span of synthetic and natural material as well as for chondrule-like melts.
3) Due to fast kinetics of olivine dissolution and to the generally low mesostasis to crystal ratio into chondrules, the melt composition would have been strongly affected by dissolution leading to its progressive saturation in olivine.
4) The silica entrance during chondrule formation plays a fundamental role. The progressive enrichment in silica in outer regions would have lead to installation of a diffusion barrier, compartmentalizing the chondrule. At chondrule center, the equilibration of the melt should have been very fast (a matter of minutes at 1500°C) and lead to olivine recrystallization (as overgrowth) during cooling. At chondrule margins equilibration is delayed due to slower kinetics in silica-rich melts, and to the continuous dilution of silica in the melt. We can explain the olivine grain size distribution in zoned porphyritic chondrules with small, anhedral and resorbing grains (poikilitically embedded in pyroxene) in silica-rich mesostasis of chondrule margins versus larger, euhedral, and crystallizing grains into silica-poorer mesostasis present at chondrule center. One of the main implications is that "relict" cores could be directly inherited from chondrule precursors while overgrowths could partly be inherited from the gas that interacts with chondrule. This would imply chemical and isotopic zonation as well as record of various thermal histories; a scenario that is consistent with chondrule observations.
5) At chondrule margins due to interaction of chondrule with SiO-rich gas, olivines are always in disequilibrium with melts, promoting their dissolution.

Their preservation in chondrules implies short exposure at high temperature and/or fast cooling rates.

7. ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully thank Jean-Marie Hiver and Jérome Sterpenich for tomography analysis and treatments and Olivier Rouer for microprobe analysis. We thank Charlotte Cappé-Kerbart, Eglantine Becker and Emmanuel Guillerm for assisting in conducting experiments during their internship. We gratefully thank Clément Ganino for his careful reading of the manuscript. This work was supported by the French National Research Agency, contract ANRBS56-008, project Shocks.

8. REFERENCES

Alexander, C.M.O' D., 2010. Modeling diffusive dissolution in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 588-607.

Alexander, C.M.O'D., Ebel, D.S., 2012. Questions, questions: Can the contradictions between the petrologic, isotopic, thermodynamic, and astrophysical constraints on chondrule formation be resolved? Meteoritics & Planetary Science 47, 1157-1175.

Baker, D.R., 1990. Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers. Contributions to Mineralogy and Petrology 104, 407-423.

Baker, D.R., 1992. Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts. Geochimica et cosmochimica acta 56, 617-631.

Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A.D., Petersen, S., 2002. FactSage thermochemical software and databases. Calphad 26, 189-228.

Béjina, F., Sautter, V., Jaoul, O., 2009. Cooling rate of chondrules in ordinary chondrites revisited by a new geospeedometer based on the compensation rule. Physics of the Earth and Planetary Interiors 172, 5-12.

Berlin, J., 2009. Mineralogy and bulk chemistry of chondrules and matrix in petrologic type 3 chondrites: implications for early solar system processes. Ph.D. Thesis, Univ. Of New Mexico.

Brearley, M., Scarfe, C.M., 1986. Dissolution rates of upper mantle minerals in an alkali basalt melt at High Pressure: An experimental study and implications for ultramafic xenolith survival. Journal of Petrology 27, 1157-1182.

Chaussidon, M., Libourel, G., Krot, A.N., 2008. Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early solar system. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 1924-1938.

Chen, Y., Zhang, Y., 2008. Olivine dissolution in basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 4756-4777.

Chen, Y., Zhang, Y., 2009. Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5730-5747.

Dearnley, R., 1993. A corresponding states equation and compensation effects in crystal growth rates. Mineralogical Magazine 57, 337-337.

Desch, S.J., Morris, M.A., Connolly, H.C., Boss, A.P., 2012. The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. Meteoritics & Planetary Science 47, 1139-1156.

Donaldson, C.H., Williams, R.J., Lofgren, G., 1975. A sample holding technique for study of crystal growth in silicate melts. American Mineralogist 60, 324-326.

Donaldson, C.H., 1985. The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt. Mineralogical Magazine 49, 683-693.

Donaldson, C.H., 1990. Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts. Mineralogical Magazine 54, 67-74.

Eyring, H., 1936. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. Journal of Chemical Physics 4, 283-291.

Grundy, A.N., Jung, I.-H., Pelton, A.D., Decterov, S.A., 2008. A model to calculate the viscosity of silicate melts: Part II: The $NaO_{0.5}$-MgO-CaO-$AlO_{1.5}$-SiO_2 system. International Journal of Materials Research 99, 1195-1209.

Hart, S.R., 1981. Diffusion compensation in natural silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 279-291.

Hewins, R.H., Connolly, H.C., Lofgren Jr, G.E., Libourel, G., 2005. Experimental constraints on chondrule formation. Chondrites and the Protoplanetary Disk, 286-316.

Jacquet, E., Alard, O., Gounelle, M., 2012. Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. Meteoritics & Planetary Science 47, 1695-1714.

Jones, R.H., 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 5325-5340.

Jones, R.H., 1996. Relict Grains in Chondrules: Evidence for Chondrule Recycling.

Chondrules and the Protoplanetary Disk, 163-172.

Jones, R.H., Scott, E.R.D., 1989. Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3. 0) chondrite. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, 523-536.

Kim, W.-Y., Yang, X., Yan, L., Pelton, A.D., Decterov, S.A., 2011. Modeling the viscosity of silicate melts containing zinc oxide. Calphad 35, 542-550.

Kita, N.T., Nagahara, H., Tachibana, S., Tomomura, S., Spicuzza, M.J., Fournelle, J.H., Valley, J.W., 2010. High precision SIMS oxygen three isotope study of chondrules in LL3 chondrites: Role of ambient gas during chondrule formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 6610-6635.

Kuo, L.-C., Kirkpatrick, R.J., 1985. Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. American Journal of Science 285, 51-90.

Lange, R. A. and Carmichael, I. S. E., 1987. Densities of Na_2O-K_2O-MgO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_3O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 2931-2946.

Lange, R. A., 1997. A revised model for the density and thermal expansivity of K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 liquids from 700 to 1900 K: extension to crustal magmatic temperatures. Contributions to Mineralogy and Petrology 130, 1-11.

Libourel, G., Krot, A.N., Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. Earth and Planetary Science Letters 251, 232-240.

Matsunami, S., Ninagawa, K., Nishimura, S., Kubono, N., Yamamoto, I., Kohata, M., Wada, T., Yamashita, Y., Lu, J., Sears, D.W.G., 1993. Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 2101-2110.

Mungall, J.E., 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 125-143.

Nagahara, H., 1983. Chondrules formed through incomplete melting of the pre-existing mineral clusters and the origin of chondrules. Chondrules and their origins, 211-222.

Pack, A., Yurimoto, H., Palme, H., 2004. Petrographic and oxygen-isotopic study of refractory forsterites from R-chondrite Dar al Gani 013 (R3.5-6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 1135-1157.

Pack, A., Palme, H., Shelley, J.M.G., 2005. Origin of chondritic forsterite grains. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 3159-3182.

Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., and Dessureault, Y., 2000. The modified quasichemical model I- Binary solutions. Metallurgical and Materials Transactions B 31, 651-659.

Pelton, A. D. and Chartrand, P., 2001. The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. Metallurgical and Materials Transactions A 32, 1355-1360.

Rudraswami, N.G., Ushikubo, T., Nakashima, D., Kita, N.T., 2011. Oxygen isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite: High precision ion microprobe studies. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 7596-7611.

Ruzicka, A., Floss, C., Hutson, M., 2008. Relict olivine grains, chondrule recycling, and implications for the chemical, thermal, and mechanical processing of nebular materials. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 5530-5557.

Ruzicka, A., Hiyagon, H., Hutson, M., Floss, C., 2007. Relict olivine, chondrule recycling, and the evolution of nebular oxygen reservoirs. Earth and Planetary Science Letters 257, 274-289.

Scott E. R. D., Taylor G. J., 1983. Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: Similarities in their properties and origins. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 88, B275-B286.

Shaw, C.S.J., 2000. The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350 C. Contributions to Mineralogy and Petrology 139, 509-525.

Shaw, C.S.J., 2004. Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS (CaO,MgO,Al_2O_3,SiO_2) system. Contributions to Mineralogy and Petrology 148, 180-200.

Shaw, C.S.J., 2006. Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts of the CMAS and CAS systems. Contributions to Mineralogy and Petrology 151, 665-680.

Steele, I.M., 1986. Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1379-1395.

Tenner, T.J., Ushikubo, T., Kurahashi, E., Kita, N.T., Nagahara, H., 2013. Oxygen isotope systematics of chondrule phenocrysts from the CO3.0 chondrite Yamato 81020: Evidence for two distinct oxygen isotope reservoirs. Geochimica et Cosmochimica Acta 102, 226-245.

Thornber, C.R., Huebner, J.S., 1985. Dissolution of olivine in basaltic liquids; experimental observations and applications. American Mineralogist 70, 934-945.

Tissandier, L., Libourel, G., Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. Meteoritics & Planetary Science 37, 1377-1389.

Wendt, I., Carl, C., 1991. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section 86, 275-285.

Winchell, P., 1969. The compensation law for diffusion in silicates. High Temperature Science 1, 200-215.

Zhang, Y., Ni, H., Chen, Y., 2010. Diffusion data in silicate melts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 72, 311-408.

Zhang, Y., Walker, D., Lesher, C.E., 1989. Diffusive crystal dissolution. Contributions to Mineralogy and Petrology 102, 492-513.

8. SUPPLEMENTARY MATERIALS

Supplementary material A1: Grain size distribution of Mg-rich olivine in zoned type I chondrules

The observation of chondrules exhibiting preferential distribution of pyroxene at their margins has been reported in carbonaceous chondrites (Scott and Taylor, 1983) and in ordinary chondrites (Jones et al., 1994). It is also observed that in type I chondrules, low-Ca pyroxene often contain poikilitic inclusions of Mg-rich olivines (Nagahara, 1983; Jones et al., 1994). It seems from these studies that olivines enclosed in in low-Ca pyroxene are on average smaller than the olivines grains seating in the mesostasis that are usually described as phenocrysts. However to our knowledge there is no quantitative study dedicated to this feature.

We report grain-size distribution for olivine determined from phase maps of type I zoned chondrules from Vigarano CV chondrite and from MET00526 ordinary chondrite (Berlin, 2009) (Fig. A1). Phase maps were collected by EDS or EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) analyses.

For each chondrule, we measured the maximum apparent length of individual grains at (1) chondrules margins where olivine are mostly poikilitically enclosed in low-Ca pyroxene and (2) in chondrule core where they are mostly embedded in mesostasis or in devitrified mesostasis. We present on Fig. A1 false color maps of 4 chondrules and their associated cumulative frequency of grainsize distribution for olivine. Distributions show that grains at margins are on average smaller than those in chondrule center. As for example, for chondrule Ch9_477-2 (Fig. A1a), grains less than 50 µm represent 75% of the population situated at margins, while they represent only 25 % of the population situated in the middle of the chondrule.

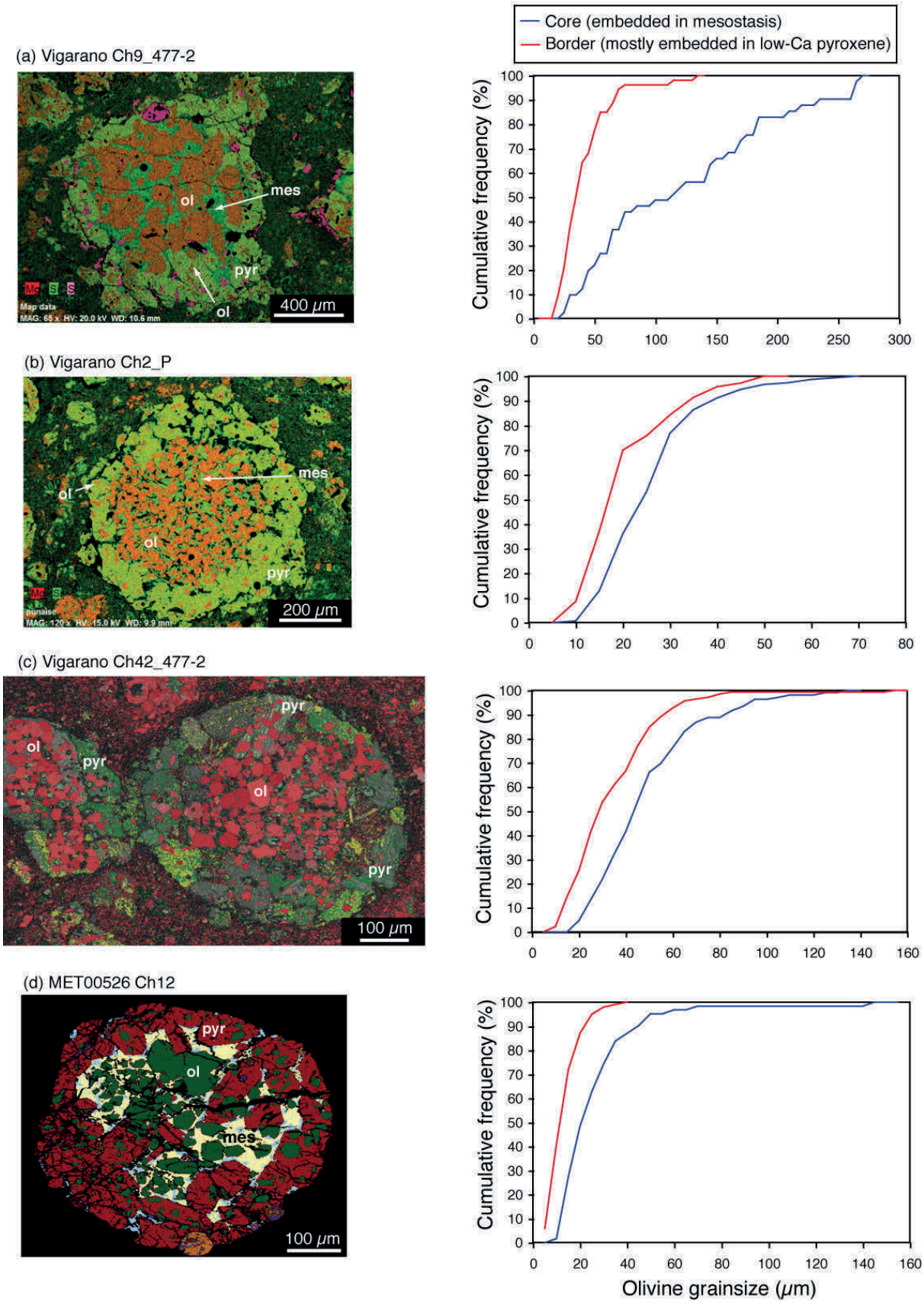


Fig. A1: *Grainsize distribution for Mg-rich olivines in zoned Type I chondrules from Vigarano CV chondrite (a, b, c) and MET00526 ordinary chondrite (d, false color map from Berlin, 2009).*

Supplementary material A2: Experimental and analytical methods

Starting materials

The crystals used for the experiments were prepared from a synthetic monocrystal of pure forsterite (Mg_2SiO_4) doped in cobalt (300 ppm). After its orientation (a=4.756 Å, b=10.195 Å, c=5.981 Å), a wire saw was used to cut millimeter-sized orthogonal parallelepipedic individual crystals. Geometric lengths were called L_1 // a, L_2 // b and L_3 // c and were chosen to be L_1 1550µm, L_2 850µm and L_3 550µm (Fig. 2a, main section of the manuscript). Individual crystals were examined under optical microscope before being used in experiments. Crystals with cracks or rough surfaces were rejected. We measured initial lengths (L_1, L_2 and L_3) and parts of external surfaces to calculate initial volume (V_0) and surface (S_0) that are necessary for the calculation of dissolution rates (relations [A2-1] and [A2-2]).

$$S_0 = 2S_{13} + L_2p_{13} \quad \text{[A2-1]}$$

$$V_0 = S_{13}L_2 \quad \text{[A2-2]}$$

where S_{13} and p_{13} stand for the surface and the perimeter on the plan defined by the lengths L_1 and L_3, respectively.

Glasses of c2, c3, c4, c3_15 and c4_15 compositions (Table 1, main section of the manuscript) were synthetized from appropriate amounts of reagent ultrapure grade oxides (SiO_2 and Al_2O_3) and carbonates ($MgCO_3$ and $CaCO_3$). The powder was homogenized and degased in a 1-atm GERO high temperature muffle furnace at 1600°C during 4 hours using platinum crucibles before being quenched into water. The recovered crystal-free glassy chips were then grounded in a mortar to a fine powder**.** This powder was then used to make small spheres of glass (diameter < 4mm) using the platinum wire loop technique (Donaldson et al., 1975). This second melting lasted 2 hours at 1600°C before quench into air. Composition of the obtained glass beads was checked by WDS-EPMA analysis (CAMECA SX-100, SCMEM, Nancy) (see below for analytical conditions). In addition, a set of 1-atmosphere quenching experiments was used to determine the liquidus temperature of these starting compositions (Table 1, main section of the manuscript).

Dissolution experiments

We conducted isothermal dissolution experiments in a 1-atmosphere GERO vertical furnace. For each experiment the selected glass bead was placed above the millimeter-sized forsterite crystal in a graphite crucible at room temperature. For all experiments, the glass/forsterite weight ratio averaged 60, ensuring that total resorption of the forsterite crystal would change the bulk starting melt composition by less than 1 wt% for SiO_2 and MgO. Accordingly, the solvent can be considered as a semi-infinite reservoir. The sample, constituted by graphite crucible + glass

bead + forsterite crystal, was then placed in the hot spot of the furnace at a dwell temperature under a flux of Ar gas to prevent the graphite crucible from oxidation. Due to wettability properties of molten silicates in graphite, the olivine crystal was rapidly swallowed by the melt, starting then the dissolution process (Fig. 2b, main section of the manuscript); only few seconds are needed for the sample to reach the glass transition temperature and to become fluid enough to ingest the forsterite grain. A PtRh6/PtRh30 thermocouple calibrated against the melting point of gold (1064°C) and palladium (1555°C) was used for temperature measurements with an accuracy of ±1°C.

At the end of experiment, the charge was quenched into air, by taking out the crucible from the top of the furnace. Cooling rate is estimated to be around 100 °C/s. At the end of a run, the recovered sample corresponds to a bead of glass including the partially resorbed olivine crystal, or in rare cases, a glass bead only.

X-rays computed microtomography

We used high resolution X-ray computed microtomography analysis to measure the final volume (V_f) of the partially resorbed forsterite crystals. Experimental charges were scanned using a Phoenix Nanotom equipped with a nanofocus computed tomography (Institut Jean Lamour and SCMEM, Université de Lorraine, Nancy). Appropriate beam conditions (acceleration voltage: 140 kV; intensity: 130 µA; exposure time: 1000 ms) permitted to get enough X-ray absorption contrast to isolate the forsterite grain from glass groundmass. Binning 2 mode was used. Spatial resolution (voxel size) depends on sample size and was between 3 and 7.5 µm. Filters allowing noise reduction and measurements were made using VGstudio MAX software. Automatic threshold of the greylevel allowed direct measurement of the olivine volume in c2 and c3 melts. However, contrast between glass and olivine being too faint in the other compositions (due to lower Ca concentration), a manual adjustment of the volume was necessary. Error on final volume measurement depends on voxel size but is typically less than 3%.

Compositional profiles

Some charges were mounted in epoxy and polished for SEM and EMPA analyses. Concentration profiles in the glass adjacent to the resorbing crystal were measured by WDS analyses on EPMA with a CAMECA SX100 (SCMEM, Nancy) or by EDS analyses on a JEOL-JSM-6510 SEM (CRPG, Nancy). Analytical conditions for wavelength-dispersive spectrometry analyses (WDS) were fixed at 10 nA for the primary beam intensity and 15kV for accelerating voltage. Counting times on peaks and backgrounds were 20 s for all elements. Spot and line profile analyses on glasses were conducted with a focused beam (1-2 µm). A set of well-known silicates (albite (Si and Al), pure forsterite (Mg), andradite (Ca)) was used as standards and matrix corrections were applied by using a PAP software routine. Detections limits in wt %

were: MgO – 0.03; SiO_2 – 0.04; Al_2O_3 – 0.04; CaO – 0.05. Step size for line profiles was 5 or 10 µm.

Activity and viscosity of the starting compositions

In order to understand the effects of melt composition on dissolution rates, the viscosity (η) and the forsterite activity (a_{Fo}) of the starting compositions have been calculated at run conditions using FactSage database and software (Bale et al. 2002). FactSage (earlier F*A*C*T) use the modified quasi-chemical model for the liquid (Pelton et al., 2000; Pelton and Chartrand, 2001) and is successful to describe experimental phase equilibria, thermodynamic and viscosity in various melts from binary to multicomponent systems and notably for CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 system.

We here present Arrhenian plots of η (Fig A2a) and a_{Fo} (Fig A2b) in the starting compositions (c2, c3, c4, c3_15 and c4_15). Activity and viscosity show arrhenian dependence to temperature: above liquidus temperature of starting melts for a_{Fo} and at least between 1600°C to 1200°C (at least) for η. Activation energies (Ea) and pre-exponential factors (A_0) were calculated after these plots, and their values (in the form of ratio Ea/A_0) were used as starting parameters to build a semi-empirical model to predict olivine dissolution rates (Table 1, main section of the manuscript).

Data reduction: calculation of the dissolution distance

In this work, for each experiment we used the resorbed volume to calculate the dissolution distance. The dissolution rate is hence averaged over the entire surface of the crystal to overcome the local heterogeneities of the dissolution process. We used an equivalent sphere method (Fig. 2, main section of the manuscript) to calculate the dissolution distance, corresponding to the radius variation of the equivalent sphere, Δr. Capital and small variables respectively refer to as the "true" crystal and the equivalent sphere.

The crystal used for the experiment is represented by an equivalent sphere (radius r_0), which has the same surface (relation [A2-3]).

$$r_0 = \left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{[A2-3]}$$

where S_0 is the surface of forsterite crystal before dissolution (calculated according to relation [A2-1]).

The volume variation of the crystal due to dissolution is:

$$\Delta V = V_0 - V_f \qquad \text{[A2-4]}$$

with V_0 the initial volume of olivine crystal and V_f its final volume measured by tomography.

The volume variation of the true olivine crystal equals the volume variation of the equivalent sphere, leading to extraction of the final radius of the equivalent sphere (r_f) (relation [A2-5]).

$$\Delta V = v_0 - v_f = \frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_f^3 \qquad \text{[A2-5]}$$

where v_0 and v_f are initial and final volume of the equivalent sphere.

After transformations, we obtained Δr (dissolution distance) using relation [A2-6].

$$\Delta r = r_0 - r_f = \left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - \left[\left(\frac{S_0}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}} - 3\frac{\Delta V}{4\pi}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{[A2-6]}$$

Δr is the olivine average dissolution distance. The uncertainty on Δr depends on the accuracy of volume and surface estimations. Errors made on L_2 (10 µm), p_{13} (10%), S_{13} (3%) and V_f (10^5-10^6 µm^3) measurements were propagated, leading to a global analytical error for Δr (Table 2, main section of the manuscript).

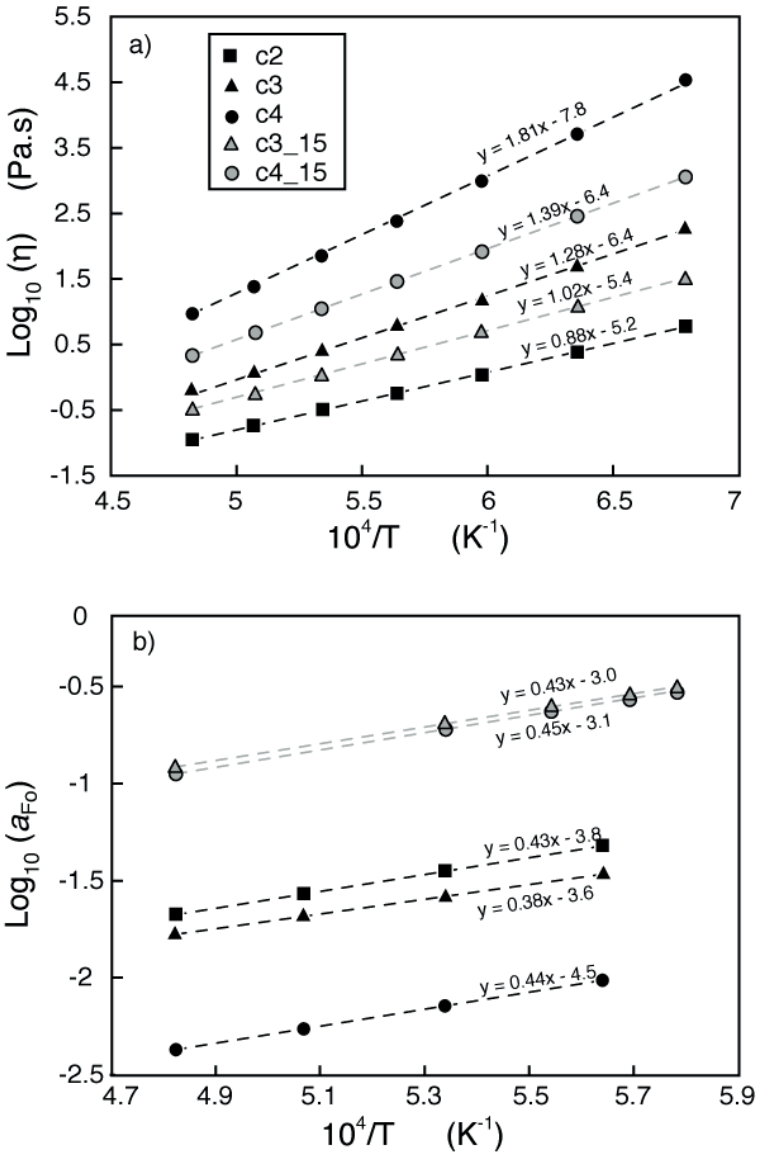


Fig. A2: *Arrhenian plots for (a) viscosity and (b) forsterite activity of the starting compositions.*

Supplementary material A3: Fits of concentration profiles

Concentration profiles in the melt that is adjacent to the resorbing olivine showed important gradients notably for MgO. We tried to model MgO concentration variations in the melt using diffusion-controlled dissolution equation, proposed by Zhang et al., 2010. This equation accounts for the moving boundary (crystal/melt interface) due to crystal dissolution. Concentration of any component at time t and distance x from crystal interface follows equation [A3-1]. It depends on melt growth distance (L), diffusivity (D), interfacial concentration (C_i) and initial concentration of the melt (C_0). Melt growth distance can be recovered using relation [A3-2].

$$C = C_0 + \frac{(c_i - c_0)\,erfc\left[\frac{x-L}{\sqrt{4Dt}}\right]}{erfc\left[\frac{-L}{\sqrt{4Dt}}\right]} \qquad \text{[A3-1]}$$

$$L = \Delta r\ d_c/d_0 \qquad \text{[A3-2]}$$

Where Δr is the crystal dissolution length, d_c the crystal density (d_c=3.25) and d_0 the starting melt density calculated following Lange and Carmichael (1987) and Lange (1997). For each profile, required crystal dissolution distance (Δr) was calculated using experimental dissolution rates (Table 2, main section of the manuscript).

For each MgO profile (one per composition) we propose two fits. For the first one, interfacial composition and Mg diffusivity have been adjusted to the experimental profile. It corresponds to the best-fit and allows to recover an experimental diffusivity. For the second fit (grey curve), the Mg diffusivity is an entered parameter calculated from empirical formula from Zhang et al., 2010 (equation [A3-3]). This equation was found to be robust for terrestrial and synthetic dry melts, going from basalt-like to rhyolite-like compositions.

$$\ln D_{Mg} = -5.17 - 11.37X_{Si} - 2.16X_{FM} - \frac{10993 + 17839X_{SA}}{T} \qquad [A3-3]$$

Mg diffusivities are consistent with literature values, i.e. always in same order of magnitude except for c2, for which Mg diffusivity calculated from the experimental profile is 30 times lower than expected by Zhang diffusivity (equation A3-3). This very depolymerized and refractory melt is exotic compared to previous experimental data, experiments that mostly focused on terrestrial compositions. This could explain why diffusivity extracted from our dissolution experiment in c2 is at odds with the one predicted from equation [A3-3]. Otherwise, the concentration profiles for these experiments are very well fitted by diffusive dissolution equation supporting that dissolution in diffusion-controlled.

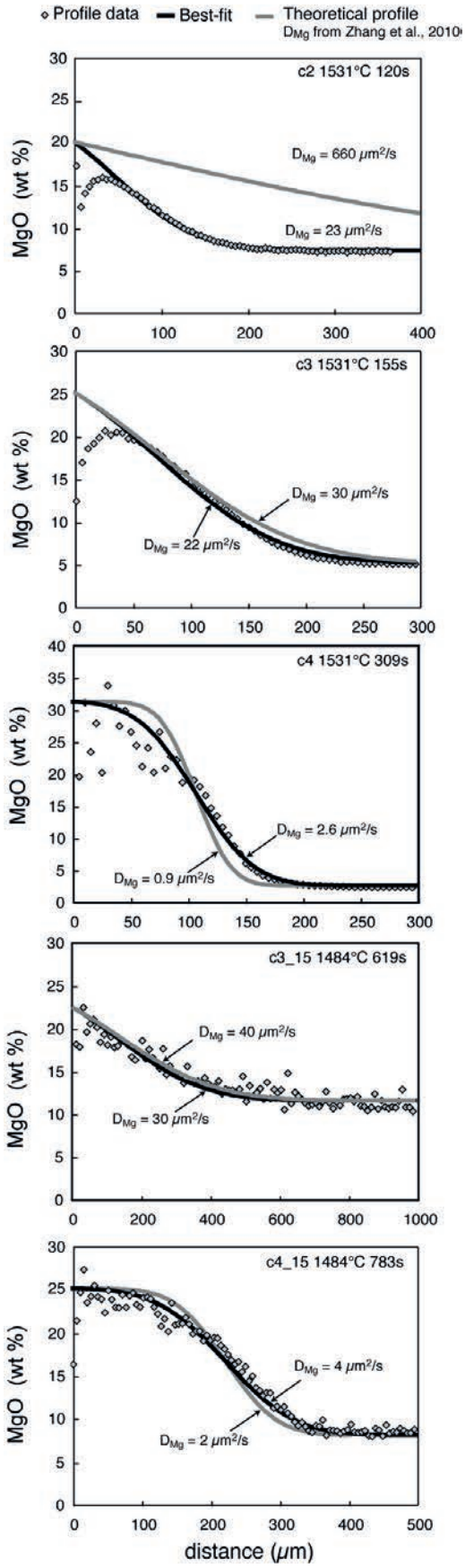


Fig. A3: *Fits of MgO profiles obtained from experimental charges.*

3-5- Conclusions et perspectives

Le protocole mis en œuvre est très facile et permet de mener à bien de nombreuses expériences. Au vu de la résolution spatiale de l'outil tomographique ($\approx 10^6$ µm^3) et des erreurs introduites par le traitement en sphère équivalente, on peut en particulier recommander ce protocole pour des dissolutions importantes, sur des expériences conduites à haute température ou dans des liquides très déséquilibrants vis à vis du cristal utilisé. L'usage de la tomographie est cependant limité pour les compositions ne contenant pas beaucoup de calcium (le meilleur absorbant des rayons X pour le CMAS), ce qui fut un problème pour les compositions contenant moins de 10-15 wt% de CaO (c4 et c4_15) obligeant à un traitement « manuel » pour la détermination des volumes, plus chronophage et sans doute plus imprécis. Une idée pour s'affranchir de ce problème serait de doper les verres en éléments lourds mais en quantités suffisamment faible pour ne pas modifier les propriétés structurales des liquides silicatés (Ge ?).

La dissolution de l'olivine dans les silicates fondus dépend fortement de la température et de la composition du liquide. Sur la gamme de températures considérées, l'influence de la composition du liquide est plus forte à basse température (1450 - 1500°C), tandis qu'aux températures plus élevées on observe une certaine convergence de la vitesse de dissolution dans les différents liquides. A température constante, la vitesse de dissolution dépend de la saturation initiale du liquide en olivine ainsi que de sa viscosité. Nos résulats semblent compatibles avec un processus gouverné par le transport dans le liquide. Si les nombres de Rayleigh indiquent que la convection est possible, son effet paraît mineur sur les vitesses déterminées, au regard des diffusivités très importantes de ces liquides à haute température. Le caractère linéaire des vitesses de dissolution pourrait être lié à une contribution non-unidimentionnelle du flux diffusif au niveau des arêtes et coins des cristaux. L'un des apports de l'outil tomographique est qu'il permet une approche en 3 dimensions du phénomène de dissolution et nous a permis de constater une anisotropie de la dissolution favorisée le long de l'axe d'allongement des cristaux. En conséquence, la morphologie des cristaux évolue par une perte progressive du caractère allongé. Ceci est en accord avec les observations que l'on peut faire sur les roches naturelles, dans lesquelles les cristaux résorbés, et l'olivine en particulier, sont généralement arrondis et ont des facteurs de formes faibles. La perte progressive du caractère anisotrope est liée au fait que la dissolution est contrôlée par le transport dans le liquide et devrait donc être la caractéristique de minéraux déstabilisés dans des solvents relativement visqueux, de type liquide silicaté. La dissolution dans les liquides silicatés est donc très différente de celle qui a lieu dans les solutions aqueuses, qui est contrôlée par la cinétique de détachement des atomes à l'interface

cristal/liquide, et résulte au contraire en un facettage des cristaux (Awad et al., 2010).

Du fait de rapports cristal/liquide élevés dans les chondres, la dissolution de l'olivine a lieu dans un liquide dont la composition évolue en permanence. Nos expériences pourraient expliquer la zonation minéralogique fréquemment observée dans les chondres porphyriques dans le cadre d'un modèle de formation en système ouvert, où de la silice entre et diffuse vers l'intérieur du chondre. Au cœur des chondres, où les olivines baignent dans une mésostase en moyenne moins riche en silice que les olivines de la bordure, la dissolution serait rapidement relayée par de la recristallisation due à une saturation rapide du liquide en olivine, ce qui est à même d'expliquer leur caractère automorphe. Sur la bordure, dans un liquide plus siliceux, la rééquilibration du liquide avec l'olivine est plus lente. Le retour vers l'équilibre est sans doute également retardé par l'entrée de silice qui dilue le MgO relaché par l'olivine ; le MgO est en effet le principal oxyde qui contrôle la saturation en olivine. Finalement la saturation en pyroxène surviendrait avant celle de l'olivine, et une part de la dissolution de l'olivine pourrait avoir été concomitante de la cristallisation du pyroxène.

Du fait de l'évolution de la composition du liquide, il est complexe de faire de la dissolution de l'olivine un chronomètre simple pour déterminer les temps passés à haute température par les chondres. Une manière de donner une première évaluation des temps passés à haute température est de considérer la préservation des olivines partiellement dissoutes dans les liquides siliceux de la périphérie des chondres. On peut pour cela borner l'évolution de la composition du liquide entre c4 (liquide de mésostase des chondres PP ou des auréoles ignées siliceuses, Krot et al., 2004a) et c4_40 (liquide saturé en enstatite, à la limite du champ de stabilité de l'olivine), ce qui donne une fourchette de vitesse raisonnable pour la dissolution de l'olivine (Fig. 7). La figure 3-17 montre l'évolution du rayon d'une olivine (50 µm au départ) au cours du temps et en appliquant divers degrés de refroidissment pour une dissolution qui débuterait aux alentours de 1400 °C. Ces calculs simples suggèrent que pour des taux de refroidissement inférieurs de 10-100 K/h la dissolution complète de l'olivine est possible à la périphérie des chondres. Pour préserver des olivines dans ce type de régime thermique, il faut que les pyroxènes en cristallisant les aient « blindées » et protégées du liquide. Une autre perspective serait de considérer le rôle des alcalins et en particulier celui du Na sur les vitesses de dissolution. Les alcalins dépolymérisant les liquides silicatés (e.g. Mathieu, 2009) et la dissolution de l'olivine étant contrôlée par le transport dans le liquide, on peut s'attendre à ce que les vitesses soient accélérées dans des mésostases contenant les alcalins. En particulier cela pourrait être le cas sur la bordure des chondres où les teneurs élevées de SiO_2 (70-80 wt%) sont corrélées avec des enrichissements en Na_2O (jusqu'à 13 wt%) (Grossman et al., 2002 ; Libourel et al., 2003 ; Mathieu, 2009). Le rôle du sodium pourrait cependant être plus complexe puisqu'il modifie également

les champs de stabilité des phases (Schairer et Yoder, 1961 ; Mathieu, 2009). En particulier dans le système CMS (CaO-MgO-SiO_2), le sodium déstabilise les minéraux silicatés polymérisés (type silicates en chaînes, tels que les pyroxènes) et stabilise au contraire les silicates peu polymérisés tels que l'olivine. Son rôle pourrait donc être complexe pour la dissolution de l'olivine dans les chondres de type I et l'on pourrait envisager la conduite d'expériences avec des concentrations appropriées de sodium pour étudier son effet sur les vitesses de dissolution de l'olivine dans les chondres.

Nos expériences ont permis de constater que la dissolution ne créee pas de golfes de corrosions si les cristaux de départ sont sains (exempts de fractures par exemple). Pourtant il arrive que dans les chondres, certaines olivines présentent des formes creusées qui ressemblent à des golfes de corrosions. Il pourrait s'agir d'anciennes inclusions vitreuses ouvertes du fait de la dissolution des cristaux. Une autre possibilité est que du liquide se soit infiltré le long de fractures préexistantes. Ainsi les golfes de corrosion dans les olivines des chondres pourraient tracer la présence d'anciennes fractures, formées avant ou pendant l'épisode de haute température qui forme les chondres.

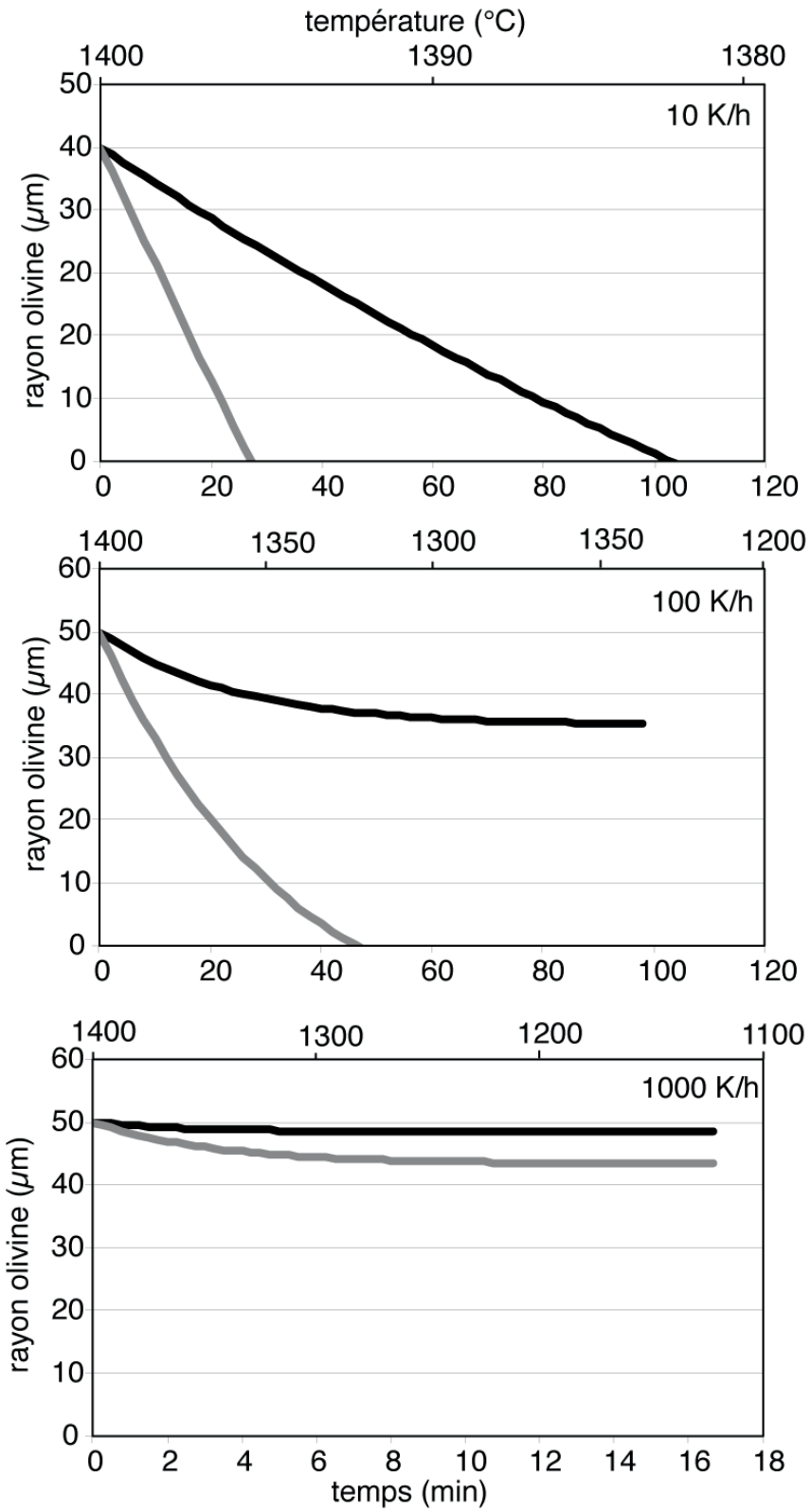


Fig. 3-17 : Préservation de l'olivine (rayon initial : 50 µm) dans les liquides siliceux de la périphérie des chondres pour différentes vitesses de refroidissment. Noir : liquide c4 ; gris : liquide c4_40 (voir Fig. 7).

Chapitre 4

Fabriques des chondres dans la chondrite Vigarano (CV3)

4-1- Introduction 113
4-1-1- Objectifs 113
4-1-2- Etat de l'art sur les fabriques des olivines dans les roches terrestres et les chondres 114
4-1-2-1- Fabriques de déformation plastique 114
4-1-2-2- Fabriques magmatiques 115
4-1-2-3- Fabrique des olivines dans les météorites 115
4-1-3- Démarche 117
4-2- Technique analytique : EBSD 119
4-2-1- Principe de l'EBSD 119
4-2-2- Protocole analytique 120
4-2-2-1- Préparation de l'échantillon 120
4-2-2-2- Cartographie EBSD 120
4-2-3- Représentation des résultats 121
4-2-3-1- Carte des orientations : angles d'Euler 122
4-2-3-2- Figures de pôle 123
4-2-3-3- Misorientations 124
4-2-4- Traitement des données 125
4-2-5- Effets de la représentation 2D 126
4-3- Résultats 128
4-3-1- Textures des chondres 128
4-3-2- Fabriques des olivines des chondres 141
4-3-2-1- Orientations préférentielles des olivines des chondres 141
4-3-1-2- Misorientations 144
4-3-1-3- Un cas particulier : le chondre 4 145
4-3-3- Fabriques et microtextures des pyroxènes des chondres 151
4-3-3-1- Abondances du pyroxène et zonations des chondres 151
4-3-3-2- Minéralogie et microtextures 153
4-3-3-3- Orientations préférentielles 155
4-4- Discussion 157
4-4-1- Origine des orientations cristallographiques préférentielles des olivines et des pyroxènes des chondres 157
4-4-1-1- Fabriques des précurseurs versus fabriques formées in-situ 157

4-4-1-2- Fabriques des précurseurs : quels processus, quels environnements ? . 158
4-4-1-3- Fabriques formées in-situ : fabriques sphériques et processus d'interaction gaz/liquide 162
4-4-2- Relation pyroxène /olivine 163
4-4-3- Contraintes sur la vitesse de refroidissement : transition clinoenstatite/orthoenstatite 165
4-5- Conclusions 169

4-1- Introduction

4-1-1- Objectifs

Nos travaux sur la cinétique de dissolution des olivines dans des liquides typiques de la mésostase des chondres de type I ont permis de forger un modèle de cristallisation des chondres en trois étapes (Chapitre 3). La texture des chondres témoignerait d'une histoire complexe ; 1) avec la cristallisation d'une première génération d'olivines possiblement héritées des précurseurs des chondres, 2) la résorption partielle de ces olivines lors de l'épisode haute température qui forme les chondres, et 3) la cristallisation d'une seconde génération d'olivines néoformées et/ou formée par surcroissance sur les reliques et dont les textures et les compositions reflèteraient les conditions de refroidissement et d'interaction du chondre avec le gaz (Fig. 8, Chapitre 3). Dans ce modèle, la seconde génération d'olivines est concomitante de la cristallisation des pyroxènes pauvres en calcium que l'on trouve habituellement sur la bordure des chondres.

Dans ce cadre, nous avons entrepris une étude texturale des chondres de type I dans Vigarano. L'objectif est de voir si les textures et microstructures des principaux minéraux constitutifs des chondres témoignent des conditions de cristallisation, avec une attention particulière portée aux orientations préférentielles. Il s'agit d'essayer de relier les potentielles fabriques et microstructures à l'événement de cristallisation, qu'il soit antérieur à la formation du chondre sensu stricto ou « in-situ » dans la gouttelette de liquide susceptible d'interagir avec l'environnement gazeux.

Ce travail s'appuie sur l'étude pétrographique en microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back-Scattered Diffraction : EBSD) des olivines et des pyroxènes de chondres porphyriques principalement, ainsi que d'AOA (Ameboid Olivine Aggregate) dans une section de la chondrite carbonée Vigarano. Nous restituons ici les principales observations et interprétations effectuées par un traitement préliminaire des données.

Ce chapitre, organisé en quatre parties, présente tout d'abord les grandes caractéristiques des fabriques des olivines dans les roches terrestres, que l'on considèrera comme des analogues potentiels pour les observations faites dans les chondres de Vigarano. Les études de la littérature traitant des fabriques des olivines dans les chondrites et achondrites sont présentées. La seconde partie du chapitre décrit les méthodes analytiques utilisées et en particulier la technique EBSD. Les principaux résultats obtenus sur les olivines et les pyroxènes sont présentés et discutés dans les troisième et quatrième parties.

4-1-2- Etat de l'art sur les fabriques des olivines dans les roches terrestres et les chondres

L'étude des orientations cristallographiques préférentielles, (en anglais *crystallographic preferred orientation* ou *lattice preferred orientation*) des minéraux des roches est un outil puissant, largement utilisé en sciences des matériaux, en planétologie et notamment par les structuralistes et géodynamiciens. L'avènement de l'EBSD a considérablement développé l'utilisation des fabriques minérales en sciences de la Terre et des matériaux. L'EBSD permet en effet de cartographier sur de grandes zones les orientations cristallographiques à des échelles micrométriques voire nanométriques, échelles jusque là inatteignables avec la platine universelle.

Ces données sont utiles à la compréhension des mécanismes et de la dynamique de la déformation des roches terrestres, en particulier des péridotites du manteau terrestre, au métamorphisme, à la mise en place des roches magmatiques (plutoniques et volcaniques). Les orientations préférentielles de l'olivine, minéral ubiquiste des roches terrestres, représentant plus de 60 % des roches mantelliques, ont été particulièrement étudiées. Un bref aperçu des fabriques des olivines rencontrées dans les roches terrestres est présenté.

4-1-2-1- Fabriques de déformation plastique

Les fabriques des olivines du manteau supérieur terrestre sont imprimées par la déformation intense que subissent les péridotites par fluage mantellique. Elles ont été extrêmement étudiées notamment dans les ophiolites et les xénolithes. Les caractéristiques détaillées des fabriques de déformation des olivines mantelliques sont notamment présentées dans les travaux de Nicolas et Poirier (1976) et Gueguen et Nicolas (1980). L'olivine se déforme intensément, principalement par fluage dislocation, bien que d'autres mécanismes (désinclinaisons) aient récemment été découverts (Cordier et al., 2014). Les plans de glissement et les directions de glissement permettant ces déformations dans l'olivine sont bien connus et ont été caractérisés dans les péridotites terrestres. L'appui des expériences et des modélisations a permis d'associer l'activation de ces systèmes de glissement au régime de contrainte, aux conditions de pression, de températures (e.g. Tommasi et al., 1999). Les fabriques des olivines mantelliques sont généralement intenses, marquées par de très fortes orientations préférentielles avec l'activation du système de glissement (010)[100] qui est le plus commun à haute température (Carter et Ave Lallemant, 1970 ; Durham et al., 1977). Ces fabriques sont caractérisées par un alignement de l'axe [100] avec la linéation, tandis que l'axe [010] constitue le pôle de la foliation. Il existe d'autres systèmes de glissement moins communs et activés par la

présence d'eau ou de liquide silicaté ((010)[001], Holtzman et al., 2003), ou par des conditions anhydres et des cisaillements très intenses ((100)[001], Jung et al., 2006).

4-1-2-2- Fabriques magmatiques

La quantité de liquide présent dans les roches joue fortement sur la rhéologie des magmas. Autour de 30 à 35 % de liquide s'opère un changement majeur de rhéologie, avec une chute rapide de la viscosité du magma. Cette fraction critique de liquide dans le magma définie la transition entre une déformation de type plastique, essentiellement à l'état solide vers une déformation de type magmatique où les particules solides sont en suspension dans le liquide et essentiellement isolées les unes des autres (Van der Molen et Paterson, 1979). Cette transition s'opèrerait en fait progressivement entre 15 et 40% de liquide avec la désagrégation progressive des amas de cristaux (Nicolas, 1992). L'intensité des fabriques décroit fortement avec la quantité de liquide et les fabriques magmatiques sont beaucoup moins marquées que les fabriques de déformation plastique des olivines du manteau.

Lorsque la concentration de cristaux en suspension dans le liquide est faible, les fabriques sont imprimées par une réorientation des cristaux dans la matrice (liquide) qui se déforme. Le développement d'une fabrique est possible lorsque les cristaux présentent une élongation préférentielle, que l'on caractérise par le facteur de forme. Ainsi les fabriques magmatiques sont des fabriques de forme en premier lieu caractérisées par des linéations. La croissance des minéraux étant souvent orientée (les minéraux ont généralement un axe de croissance préférentielle), dans la plupart des cas on observe à la fois une fabrique de forme et une fabrique d'orientation cristallographique (Nicolas, 1992). La linéation coïncide généralement avec la direction d'écoulement du magma. Les mécanismes et la cinématique de réorientation des cristaux sont complexes et dépendent notamment du facteur de forme des cristaux, de la concentration de particules et de la contrainte de cisaillement (Nicolas, 1992 ; Ildefonse et al., 1992 ; Arbaret et al., 1996). L'intensité de la fabrique est d'autant plus importante que le facteur de forme est grand. La proportion de cristaux influence également l'intensité des fabriques et dans les suspensions concentrées la réorientation est favorisée par les interactions entre les particules. Les fabriques de roches litées, par exemple celles des gabbros, sont en général intenses et à la fois planaires et linéaires (exemple des gabbros lités : Benn et Allard, 1989).

4-1-2-3- Fabrique des olivines dans les météorites

La présence de joints triples au sein d'amas d'olivines dans des chondres à texture granoblastique et porphyrique témoigne de l'équilibrage des olivines, formant

une texture de recuit à priori peu compatible avec la cinétique de refroidissement rapide mise en avant pour les chondres porphyriques (Libourel et Krot, 2007). Elle serait héritée directement des précurseurs ou de générations antérieures de chondres (Libourel et Krot, 2007, Whattam et Hewins, 2009). La texture à joints triples telle qu'elle est observée dans les chondres nécessiterait une certaine pression lithostatique, et suggèrerait une origine planétaire (Libourel et Krot, 2007). Si ces olivines sont des fragments lithiques hérités du manteau de planétésimaux différenciés ou en cours de différenciation, alors ils pourraient présenter des fabriques minérales témoignant des conditions de déformation plastique à l'état solide ou de fabriques magmatiques.

Des travaux récents, focalisés sur les diogénites issus de corps parents de type Vesta, ont montré l'existence de fabriques compatibles avec de la déformation plastique à l'état solide (Fig. 4-1), mettant au jour l'existence de dynamiques mantelliques précoces sur des planétésimaux différenciés (Tkalcec et al., 2013 ; Tkalcec et Brenker, 2014).

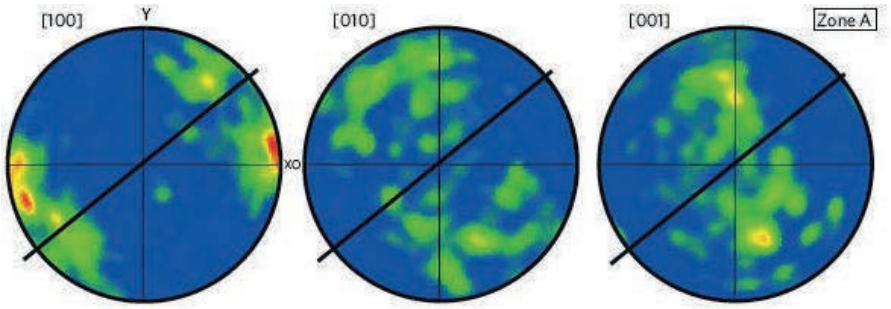


Fig. 4-1 : Fabrique des olivines de la diogénite NWA 5480 (D'après Tkalcek et al., 2013 : figure 2)

Il existe très peu d'études sur les fabriques minérales dans les chondres. A la fin des années 60, Dodd et collaborateurs ont révélé l'existence d'orientations préférentielles portées par les olivines des chondres porphyriques de chondrites ordinaires (Dodd et Teleky, 1967 ; Dodd, 1969) (Fig. 4-2). Depuis, à notre connaissance aucune autre étude d'orientations cristallographiques préférentielles n'a été entreprise sur les chondres. Ces fabriques sont de type linéaire et ont été interprétées comme résultant de circulations dans un magma partiellement cristallisé. Selon les auteurs les fabriques portées par les olivines des chondres sont incompatibles avec du choc ou du métamorphisme sur les corps parents des météorites. Elles traceraient au contraire des circulations de liquide dans des corps magmatiques de grande taille (chambres magmatiques), conditions incompatibles avec une cristallisation dans les chondres.

Fig. 4-2 : Fabrique des olivines d'un chondre porphyrique de type I de la chondrite ordinaire Parnallee (D'après Dodd, 1969 : figure 4)

4-1-3- Démarche

Les chondres présentant des amas d'olivines à joints triples, qui n'ont pas été considérés dans les travaux de Dodd et Teleky (1967) et Dodd (1969) ont été les cibles privilégiées de notre étude EBSD.

Cette étude se focalise sur les textures et fabriques des chondres de type I de la chondrite carbonée de type CV, Vigarano. Plusieurs chondres ont été cartés par EBSD sur le Crystal Probe à Géosciences Montpellier. Un repérage préalable au microscope électronique à balayage (JEOL-JSM-6510, CRPG) a permis de sélectionner les objets étudiés par EBSD. La variété de types pétrographiques des chondres pauvres en FeO (type I) est explorée avec des chondres porphyriques, granoblastiques et barrés. Un AOA a également fait l'objet de cette étude.

La figure 4-3 répertorie et localise les chondres et AOA étudiés sur la section de Vigarano 477-2.

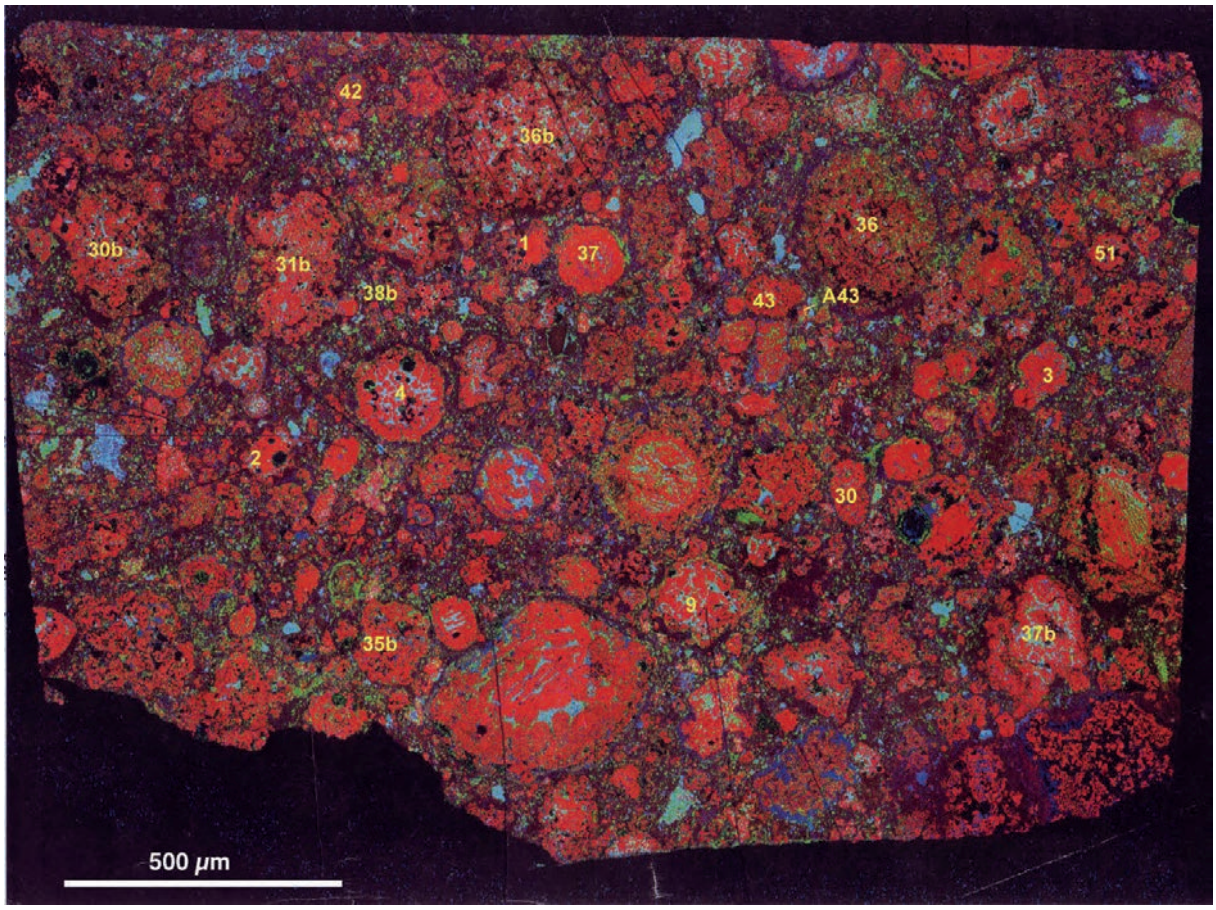


Fig. 4-3 : Localisation des chondres étudiés par EBSD sur la section de Vigarano 477-2

4-2- Technique analytique : EBSD

4-2-1- Principe de l'EBSD

La technique EBSD, pour Electron BackScattered Diffraction, est utilisée pour la caractérisation des orientations cristallographiques de minéraux, des textures et l'identification de phases. Les données sont acquises via le détecteur EBSD, dont les microscopes électroniques à balayage peuvent être équipés. Cette technique est largement développée et trouve de nombreuses applications notamment en sciences des matériaux et en géologie. Il s'agit d'un équipement relativement simple, monté sur les microscopes électroniques à balayage. La technique EBSD peut être appliquée sur n'importe quelle surface de matériau poli et conducteur, et à ce titre ne nécessite pas de préparation lourde de l'échantillon si ce n'est un bon polissage. Son principe de fonctionnement est ici succinctement présenté ; plus de détails peuvent être trouvés dans l'ouvrage de Schwarzer et al., 2009.

Le faisceau d'électrons primaire est focalisé sur l'échantillon dont la surface est généralement inclinée de 70° par rapport au faisceau incident. Une partie des électrons primaires déviés de manière élastique (i. e. sans perte significative d'énergie) ressort par la surface d'incidence et sont appelés électrons rétrodiffusés. Parmi ceux-ci, les électrons qui satisfont la loi de Bragg sont diffractés par les plans du réseau cristallin. Ils ont des trajectoires coniques et fluorescent ensuite sur l'écran de phosphore. La diffraction sur les différents plans atomiques du cristal forment ainsi des patterns caractéristiques, appelés lignes de Kikuchi ou patterns de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSP) (Fig. 4-4). L'information est ensuite collectée via une caméra CCD qui est placée derrière l'écran de phosphore.

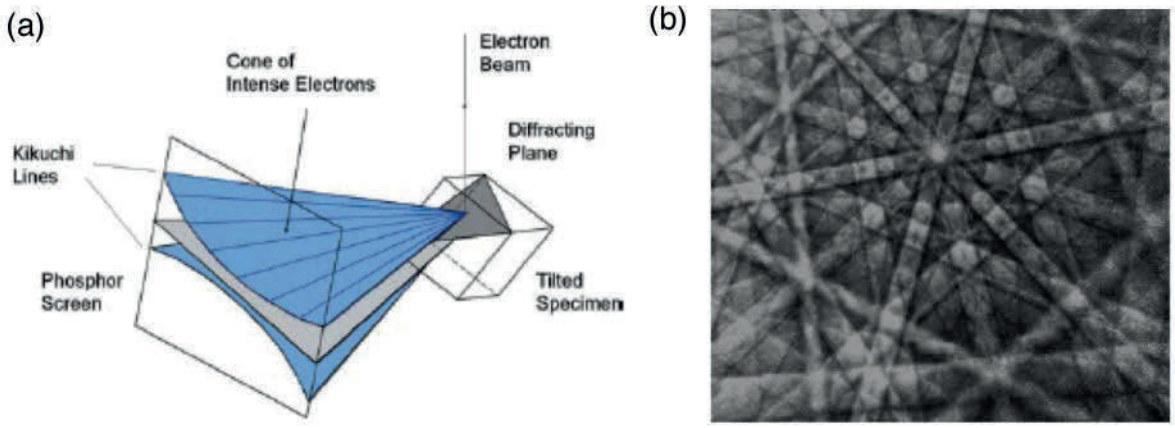


Fig. 4-4 : (a) Principe de l'EBSD et (b) lignes de Kikuchi (d'après Schwarzer et al. (2009))

Ainsi les lignes de Kikuchi sont caractéristiques d'une structure cristalline, permettant une indexation de la phase minéralogique et de son orientation cristallographique.

La forte inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau incident augmente la collecte des électrons diffractés. La contrepartie est une moins bonne résolution spatiale que sur un MEB classique, mais qui peut être améliorée en diminuant la tension d'accélération. La résolution est considérablement améliorée sur les MEB à effet de champ, pouvant atteindre jusqu'à 10-20 nm sur les métaux.

Le signal EBSD est un signal de surface qui sonde seulement les 30 premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. La métallisation de l'échantillon est à proscrire afin d'éviter la dégradation de la qualité du pattern de diffraction par la contamination du carbone de surface. Ainsi l'analyse de matériaux peu conducteurs tels que les silicates ou les oxydes nécessite un vide faible dans la chambre du microscope afin de limiter la charge de la surface de l'échantillon.

4-2-2- Protocole analytique

4-2-2-1- Préparation de l'échantillon

La lame mince de Vigarano477-2 a été polie de manière classique jusqu'au ¼ µm. Un polissage de précision est ensuite effectué à la silice colloïdale afin d'éliminer toutes les irrégularités de surface. La section n'est pas métallisée pour l'EBSD.

4-2-2-2- Cartographie EBSD

Le CamScan Crystal Probe X500-FE de Géosciences Montpellier est un microscope électronique à balayage dédié à la mesure EBSD. Ces caractéristiques (canon à effet de champ, pression variable) permettent une mesure à haute résolution des orientations cristallographiques. Sa particularité est que la platine est à plat alors que le canon à électron est incliné à 70°, ce qui permet une stabilité sur de longues heures d'acquisition ainsi que la possibilité de conduire des expériences (chauffe et/ou déformation) conjointement à la mesure des orientations, ce qui fait du Cristal Probe un instrument unique en France.

Les conditions analytiques pour la cartographie des orientations cristallographiques sont identiques pour tous les chondres, avec la tension d'accélération fixée à 15 kV, l'intensité à 2-4 nA. Le vide dans la chambre est faible (2 Pa, *low-vacuum mode*). Les réglages préliminaires permettent d'optimiser la qualité des patterns de diffraction pour les différentes phases ainsi que la résolution

spatiale (taille du spot, distance de travail, temps de pose). Le pas de mesure est fixé (entre 0.2 et 1.7 µm pour les analyses effectuées sur le CrystalProbe).

Les phases et orientations sont ensuite indexées automatiquement par le logiciel CHANNEL 5 suivant le pas de mesure. L'indexation est basée sur la comparaison des angles interplanaires (angle entre 2 lignes de Kikuchi) et des distances interplanaires (épaisseur des lignes de Kikuchi) mesurés sur le pattern de diffraction de la phase à indexer avec les valeurs théoriques du pattern idéal contenues dans la bibliothèque de la machine. Chaque indexation est associée à une erreur par rapport au pattern idéal, appelé MAD (mean angular deviation) qui doit être faible. La limite au delà de laquelle l'indexation doit être considérée comme mauvaise est de 1.3°. Pour les chondres les différentes phases sont indexées sous forme de forstérite, d'orthoenstatite, de clinoenstatite ou de diopside (voir Tableau 4-1 pour les paramètres de maille a, b, c, α, β, γ). Les orientations sont référencées par les angles d'Euler, où la surface de l'échantillon est prise comme référentiel (voir partie 4-2-3-1 et Fig. 4-6).

Les analyses ont été faites au cours de plusieurs sessions. La première session était dédiée aux fabriques des forstérites. Les pyroxènes ont été indexés sous forme d'orthoenstatite et de diopside seulement, la clinoenstatite n'ayant pas été sélectionnée. De ce fait des erreurs d'indexation sont probables, notamment au niveau du diopside dont les proportions sont surestimées. Ainsi les cartes EBSD des chondres ch1, ch2, ch3, ch9, ch30b, ch31b, ch35b, ch36b, ch37b et ch38b ne seront pas utilisées pour l'étude de la minéralogie et des fabriques des pyroxènes. Les pyroxènes ont été analysés sur d'autres chondres (ch30, ch36, ch42, ch43, ch51) au cours d'une session spécifique où forstérite, orthoenstatite, clinoenstatite et diopside ont été inclus dans la bibliothèque d'indexation.

Minéral	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å ou °)					
		a	b	c	α	β	γ
forstérite	Pbnm	4.756	10.207	5.98	90	90	90
orthoenstatite	Pbca	18.2406	8.8302	5.1852	90	90	90
clinoenstatite	$P2_1/c$	9.606	8.8131	5.17	90	108.35	90
diopside	C2/c	9.746	8.99	5.251	90	105.63	90

Tableau 4-1 : Paramètres de maille utilisés pour l'indexation des différents minéraux.

4-2-3- Représentation des résultats

La visualisation des résultats et le traitement des données sont effectués via le logiciel CHANNEL5. Les données brutes peuvent être visualisées sous la forme de cartes (qualité de pattern de diffraction = contraste de bande, phases, orientations des angles d'Euler, misorientations) ou de figures de pôles (Fig. 4-5). Le principe de ces représentations est brièvement expliqué ci-après.

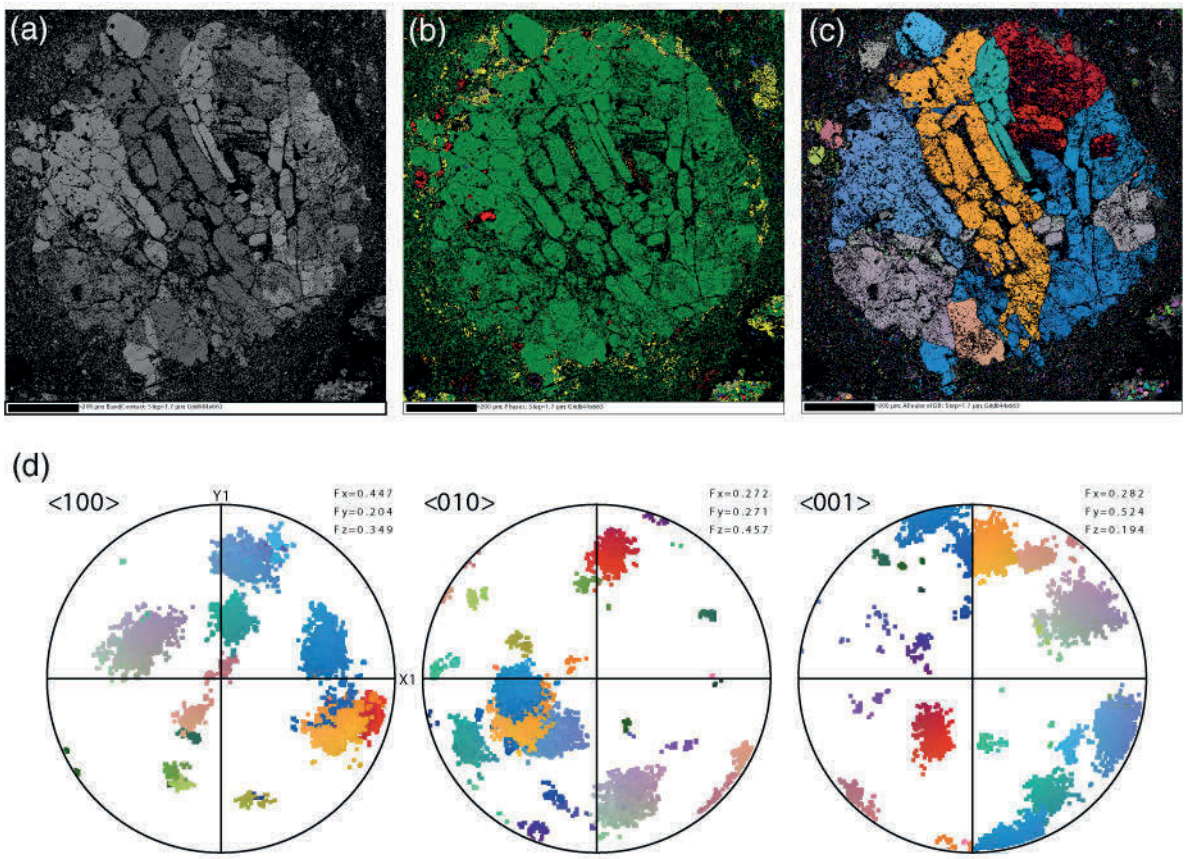


Fig. 4-5 : Représentations des données EBSD brutes (a) Qualité du pattern d'indexation. (b) Phases : olivine (vert), clinoenstatite (jaune), troilite (rouge). (c) Carte des orientations cristallographiques de l'olivine (angles d'Euler) et (d) figures de pôle associées.

4-2-3-1- Carte des orientations : angles d'Euler

Les cartes d'orientations (Fig. 4-5c) correspondent aux angles d'Euler. Les angles d'Euler, notés φ1, ϕ et φ2 (notation de Bunge), correspondent aux rotations nécessaires pour faire coïncider les axes cristallographiques aux axes d'un référentiel fixé qui est celui de la position de l'échantillon dans le microscope (notés x, y, z). Les angles d'Euler sont calculés par 3 rotations successives comme le montre la figure 4-6 : une première rotation d'un angle φ1 autour de l'axe z, une seconde rotation d'un angle ϕ autour de l'axe x, suivie d'une troisième rotation d'un angle φ2 autour de z.

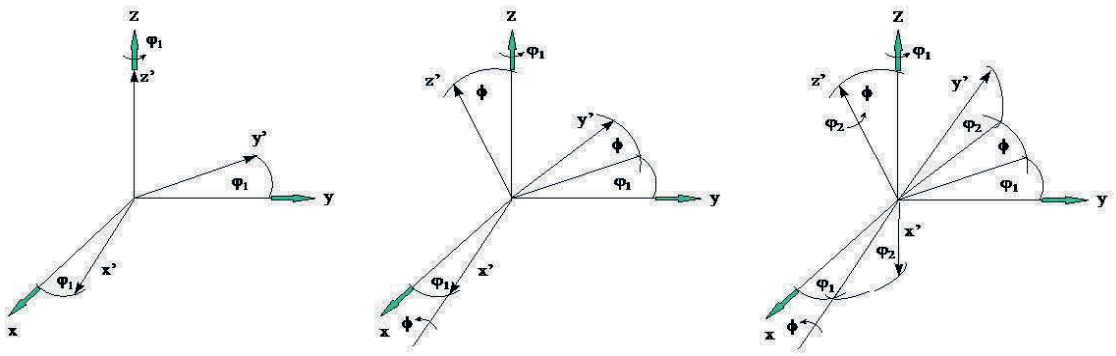


Fig. 4-6 : Définition des angles d'Euler (φ1, ϕ, φ2) pris entre le référentiel de laboratoire (= de l'échantillon) (x, y, z) et du cristal (x', y', z').

L'orientation d'un cristal est ensuite représentée en échelles de couleur RVB (Rouge, Vert, Bleu), où les variations de rouge traduisent les variations de φ1, le vert les variations de ϕ et le bleu les variations de φ2. Les cartes d'orientations des angles d'Euler ne sont pas toujours faciles à interpréter, car deux grains peuvent avoir des couleurs très différentes alors qu'ils présentent une orientation proche. Ces cartes permettent en revanche de visualiser les limites de grains et seront utilisées pour caractériser les textures.

4-2-3-2- Figures de pôle

La projection stéréographique est utilisée pour représenter les orientations cristallographiques. Les orientations des axes cristallographiques prises par rapport au référentiel de l'échantillon sont projetées dans un canevas de Schmidt (conservation des aires) et sur l'hémisphère inférieur. L'orientation choisie pour chaque grain est l'orientation moyenne de celui-ci. Ceci évite de surreprésenter les orientations de certains grains lorsque la granulométrie de l'échantillon est hétérogène. L'analyse des fabriques d'orientations cristallographique nécessite un minimum de 100-150 grains (Ben Ismaïl et Mainprice, 1998).

Les figures de pôle correspondant aux orientations discrètes des différents axes cristallographiques des cristaux (d'olivine ou de pyroxène) sont produites en utilisant CHANNEL5 (Fig. 4-7a). Ces orientations discrètes sont ensuite converties en densités en utilisant des fonctions de distribution d'orientations (ODF) et lissées par une fonction gaussienne (Fig. 4-7b). Le logiciel *PF* (Mainprice et Silver, 1993) a été utilisé.

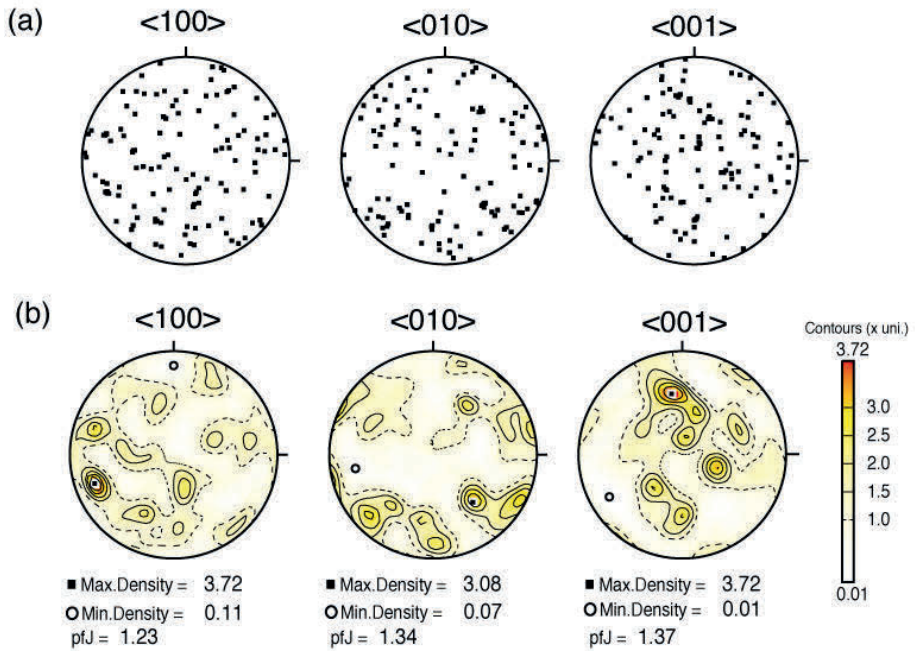


Figure 4-7 : Figure de pôle des orientations des axes cristallographiques <100>, <010> et <001> pour les olivines (122 grains) du chondre ch2. (a) Orientations discrètes. (b) Densité d'orientations.

C'est cette représentation qui sera utilisée par la suite pour décrire les orientations cristallographiques des olivines et des pyroxènes, pour lesquelles les figures de pôle correspondant aux axes a, b et c (qui seront aussi notées [100], [010] et [001] ou encore <100>, <010>, <001>) seront tracées.

L'index de texture, appelé J-index ou encore pfJ-index pour les figures de pôle, caractérise l'intensité de la fabrique (Bunge, 1982 ; Mainprice et Silver, 1993). Cet indice a une valeur de 1 pour une fabrique random et infinie pour un monocristal. Il est un bon marqueur de l'intensité de la déformation plastique et du régime de contrainte (Mainprice et Silver, 1993 ; Michibayashi et Mainprice, 2004). Ainsi les fabriques de déformation plastique ont des J-index élevés (4-10) et des pfJ-index qui s'échelonnent entre 1.5 et 4. Le marqueur d'intensité de fabrique (pfJ) ainsi que le maximum et minimum de densité d'orientation seront reportés sur les figures de pôle (Fig. 4-7b).

4-2-3-3- Misorientations

Les cartes de misorientations permettent de rendre compte de variations d'orientation cristallographique par rapport à un point de référence. Les misorientations sont basées sur les angles d'Euler (notation de Bunge : φ1, ϕ, φ2). Pour construire une carte de misorientation, un point d'un grain est choisi pour définir une orientation de référence. Le degré de misorientation maximal est choisi et fixé (par exemple 20°) et une échelle de couleur rend compte de la gamme de misorientation. On peut ainsi étudier des variations d'orientation au sein d'un même

grain afin de visualiser de la déformation intracristalline ; on fixera pour cela le degré de misorientation maximal à 10°. Une limite plus élevée permettra l'étude des misorientations entre grains voisins.

4-2-4- Traitement des données

Les données brutes doivent être traités principalement afin de réduire le bruit qui affecte l'analyse des textures et fabriques. Le taux et la qualité de l'indexation des phases et des orientations cristallographiques varient notamment en fonction de l'état de surface, de la granulométrie et de la minéralogie. Ainsi les pixels noirs de la figure 4-8a correspondent à des zones non-indexées. On observe aussi fréquemment des erreurs d'indexation sous forme des pixels isolés présentant une orientation différente de tous les pixels environnants (Fig. 4-8a). Ces erreurs présentent souvent un caractère systématique et sont communes lors des mesures EBSD des silicates (Prior et al., 2009). Elles sont généralement liées à une mauvaise reconnaissance des éléments de symétrie du pattern de diffraction lors de l'indexation, du fait d'un temps de pose court ou de la mauvaise qualité de pattern.

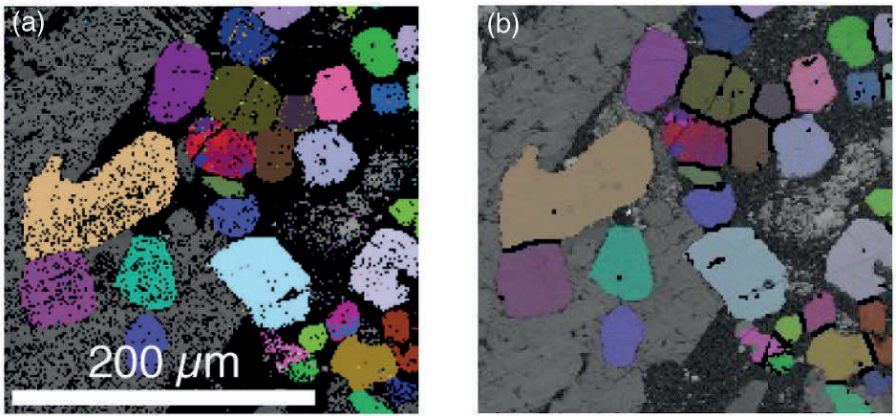


Fig. 4-8 : Première étape du traitement des données. (a) image brute montrant l'orientation des olivines superposée sur le contraste de bande. Notez les absences d'indexation (pixels noirs) et les erreurs d'indexation au sein des grains d'olivines. (b) Réduction du bruit et interpolation (5 voisins) nécessaires à la reconstruction des joints de grains (en noir).

La première étape du traitement des données EBSD consiste à nettoyer les images pour éliminer les erreurs d'indexation et reconstituer les limites de grains. Ce traitement est effectué via des routines du programme CHANNEL 5. Les pixels isolés sont éliminés. Les erreurs d'indexation présentant un caractère systématique (lié aux éléments de symétrie du cristal) sont recherchées et interpolées sur l'orientation des pixels voisins. De même, les pixels vides peuvent être comblés lorsque les pixels voisins présentent une orientation commune. L'orientation des pixels non-indexés est

interpolée sur la base d'une orientation identique d'au moins 5 pixels voisins. Les limites de grains sont ensuite automatiquement reconstituées. La misorientation interne maximale pour la limite de grain est de 10°. La figure 4-8b montre le résultat de cette première étape de traitement sur les olivines de chondres.

La seconde étape de traitement est préliminaire au tracé des figures de pôles. Les grains dont la taille est inférieure à deux fois le pas de mesure sont éliminés (grains plus petits que 1.6 à 3.4 µm selon les chondres). De même, on supprime les grains d'olivine et de pyroxène indexés dans la matrice qui entoure le chondre soit en créant une région d'intérêt qui ne comprend que le chondre, soit en éliminant les grains plus petits que 5 à 10 µm.

Enfin une routine permet de considérer une seule orientation cristallographique par grain afin de ne pas créer d'artefact sur la figure de pôle.

Limites de la méthode de traitement pour les pyroxènes

Ce traitement est optimal pour les olivines des chondres : il permet une reconstruction cohérente des limites de grains des olivines indispensable au tracé des figures de pôle, et ne crée pas d'artefact textural.

En revanche, du fait de la complexité texturale des pyroxènes (intercroissances de clinoenstatite et orthoenstatite, macles polysynthétiques, voir partie 4-3-3-2), il n'est pas possible d'obtenir l'orientation moyenne d'un grain en utilisant les traitement des routines automatiques de CHANNEL5. Une région d'intérêt correspondant à chaque monocristal a été sélectionnée à la main afin de tracer les figures de pôle correspondantes (voir partie 4-3-3-3).

4-2-5- Effets de la représentation 2D

Les cartographies des chondres présentent des sections quelconques dans un objet de géométrie sphérique. Cela a des conséquences importantes sur l'étude des zonations minéralogiques et certaines orientations cristallographiques à symétrie sphérique, en particulier celles qui touchent les pyroxènes (partie 4-3-3). Si la section est dans le plan équatorial du chondre, les fabriques et zonations mesurées sur cette section sont représentatives de celles de l'objet 3D. En revanche certains chondres sont sans doute sectionnées près de leur pôle et du fait de la répartition périphérique du pyroxène les abondances de minéraux à l'affleurement sur ce type de sections ne sont pas représentatives de l'objet 3D. Il en va de même des fabriques et en particulier de la fabrique sphérique des pyroxènes que l'on met en évidence sur le chondre 42 (partie 4-3-3-3). Dans une section effectuée les orientations des pyroxènes ne montreront pas de symétrie sphérique. Le rôle de l'effet de coupe sur les fabriques minérales mesurées est plus largement discuté dans le chapitre 6 qui traite des

orientations préférentielles des olivines dans la matrice à grain fin qui entoure les chondres.

4-3- Résultats

4-3-1- Textures des chondres

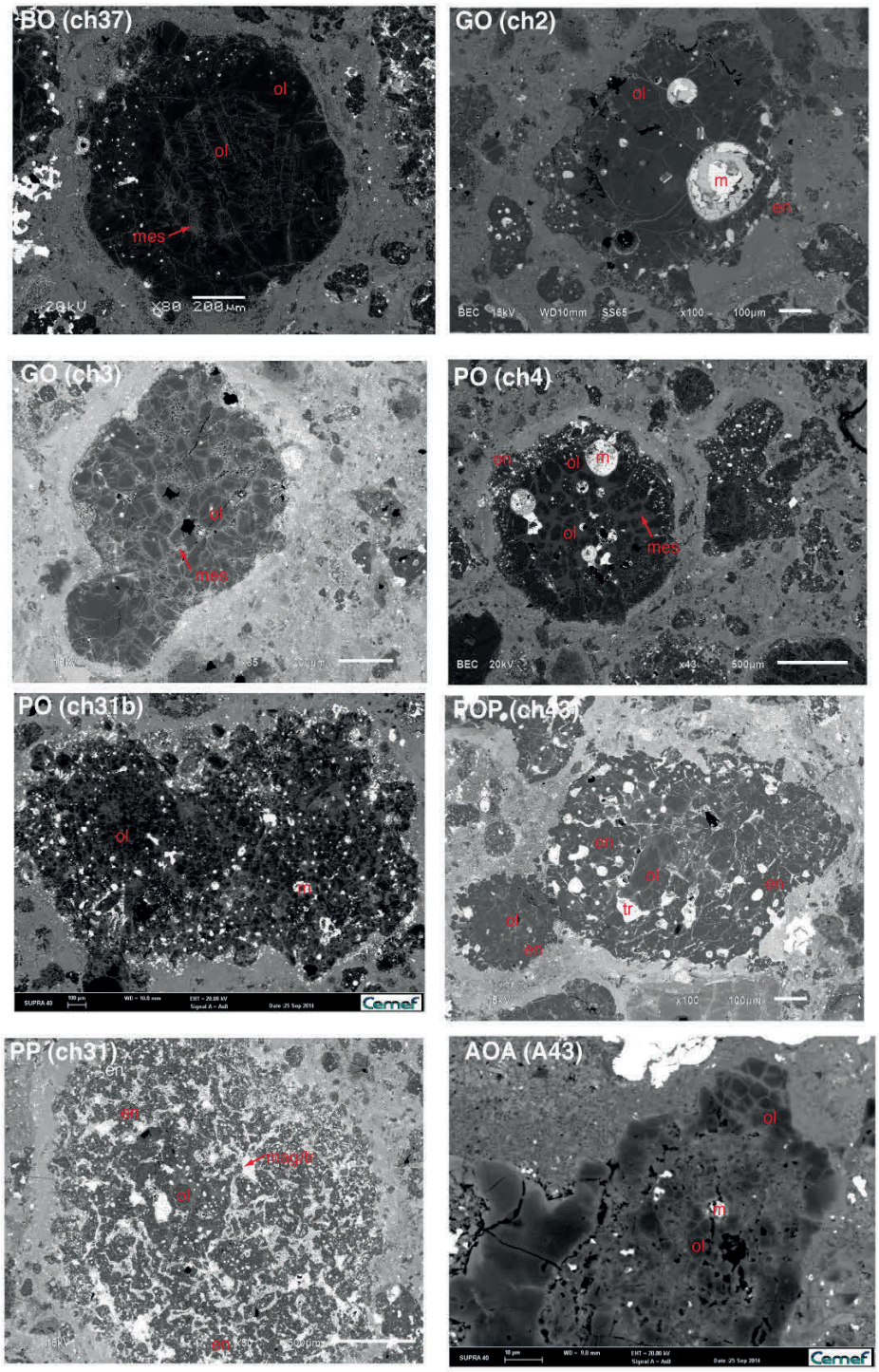


Fig. 4-9 : Images BSE de quelques chondres et AOA étudiés par EBSD. BO : barré à olivine, GO : granoblastique à olivine, PO : porphyrique à olivine, POP porphyrique à olivine et pyroxène, PP : porphyrique à pyroxène (olivines poecilitiques).

Les chondres sélectionnés (types I) balaient la diversité de types pétrographiques rencontrée dans la section de Vigarano avec des chondres porphyriques à olivine (PO), à olivine et pyroxène (POP) et à pyroxènes (PP), des chondres granoblastique à olivine (GO) ainsi qu'un chondre barré à olivine (BO) (Fig. 4-9). Les chondres porphyriques, qui sont les plus abondants dans la section de Vigarano, ont été les plus étudiés. Le tableau 4-2 résume les principales caractéristiques pétrographiques des chondres étudiés. Les figures 4-13 à 4-22 présentent les cartographies EBSD des phases et des orientations en angles d'Euler des principales phases minérales obtenues sur tous les types de chondres. Le traitement des données ayant été fait sur plusieurs sessions le code couleur choisi pour représenter les différentes phases (forstérite, orthoenstatite, clinoenstatite, diopside) n'est pas le même pour tous les chondres.

N°	Type	Olivines à joints triples	Texture poecilitique	Répartition périphérique de l'enstatite
1	GO	oui	oui	oui
2	GO	oui	non	fine bordure (< 50 μm)
3	PO	oui	non	fine bordure (< 100 μm)
4	PO	non	non	fine bordure (< 50 μm)
9	PO	non	oui	oui
30	POP	oui	oui	non
30b	POP	localement	oui	oui
31b	PO	oui	non	fine bordure
35b	POP	localement	oui	oui
36	POP/PP	non	oui	-
37	BO	-	-	-
37b	POP	localement	oui	non
38b	POP	oui	oui	non
42	POP	localement	oui	oui
43	POP	non	oui	oui
A43	AOA	oui	-	-
51	POP	localement	oui	oui

Tableau 4-2 : Caractéristiques pétrographiques des chondres et AOA étudiés.

Dans les chondres où l'olivine forstéritique ($Fo_{98-99.5}$) domine l'assemblage minéralogique, la texture à joints triples (joints de grains orientés à 120°) est fréquente. Les olivines sont généralement sub-automorphes et polygonales. Les joints de grains peuvent être secs ou présenter du liquide interstitiel en plus ou moins grande quantité dans les chondres granoblastiques et porphyriques. L'équilibre de la texture se matérialise également par la granulométrie des olivines qui est très homogène et élevée sur certains chondres (200-100 µm, ex. ch1, ch2, ch3, ch9) et des joints de grains très rectilignes (Fig. 4-10). D'autres chondres présentent des olivines plus petites (50-100 µm, ex. ch30, 31b, 35b). Les chondres à gros grains sont

constitués de peu d'olivines (40-200 grains) alors que les chondres plus finement cristallisés en comptent davantage (200-1100 grains).

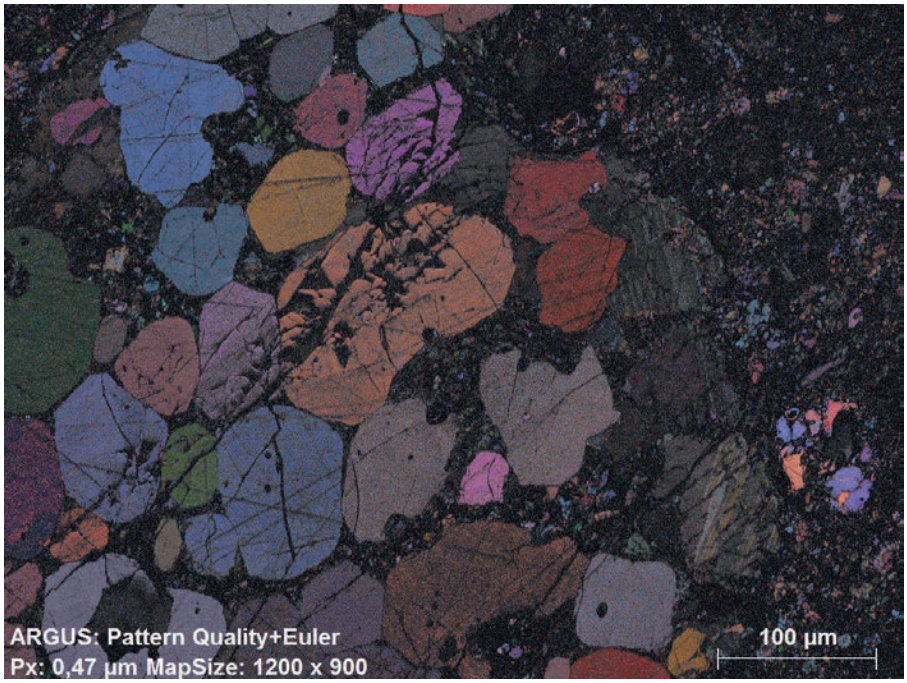


Fig. 4-10 : Texture à joints triples des olivines d'un chondre granoblastique (ch3) (carte des angles d'Euler). La mésostase remplie les interstices, les joints de grains sont rectilignes et la granulométrie élevée (70-150 µm).

On note également une évolution plus ou moins prononcée de cette texture selon les chondres (Fig. 4-11), avec la perte du caractère automorphe quand la quantité de liquide interstitiel augmente. Cependant ce qui s'apparente à des *passées* de joints triples reste reconnaissable dans beaucoup de chondres. La dissolution des olivines est à l'origine de cette désagrégation progressive (Libourel et Krot, 2007).

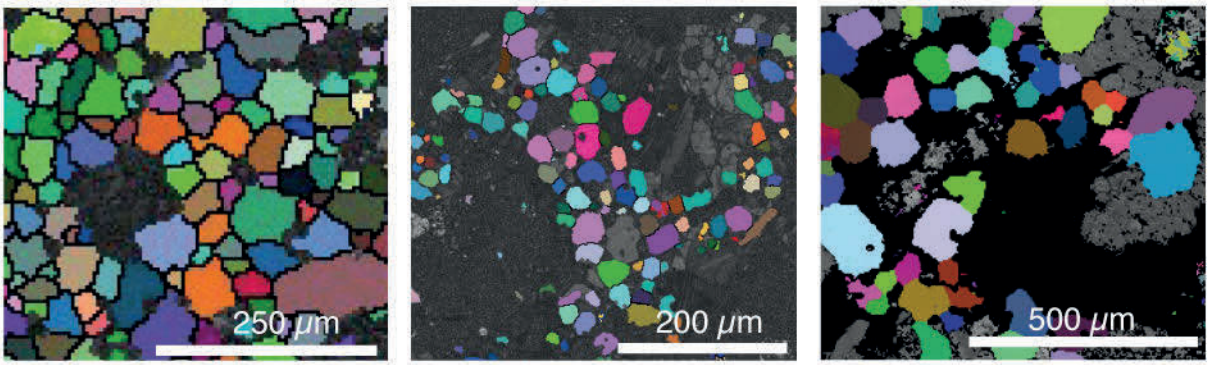


Fig. 4-11 : Texture à joints triples (120°) dans les olivines des chondres. De gauche à droite : ch 31b, ch38b, ch51 et perte progressive du caractère automorphe et de la cohésion des grains avec l'augmentation de le teneur de liquide interstitiel.

La plupart des chondres PO ou GO présentent du pyroxène (enstatite : $En_{97.5-99}$) sur leur périphérie sous forme d'auréoles (50 à 200 µm d'épaisseur) (Fig. 4-9). Le pyroxène peut former de larges plages et contenir des cristaux d'olivines, formant une texture poecilitique (Fig. 4-12). La répartition périphérique du pyroxène caractérise également les chondres où le pyroxène est plus abondant (POP, ex. ch42 et ch43). De même, la texture poecilitique est rencontrée dans la plupart des chondres porphyriques où olivine et pyroxène sont présents. Les olivines présentent généralement un caractère moins automorphe dans les chondres où le pyroxène devient abondant (chondres POP et PP).

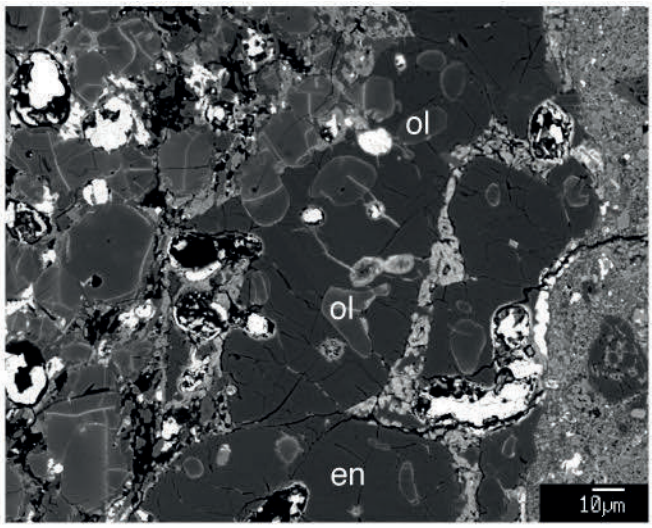


Fig. 4-12 : Image BSE de la bordure du chondre ch42 : répartition périphérique de l'enstatite (en) et texture poecilitique (ol : olivine).

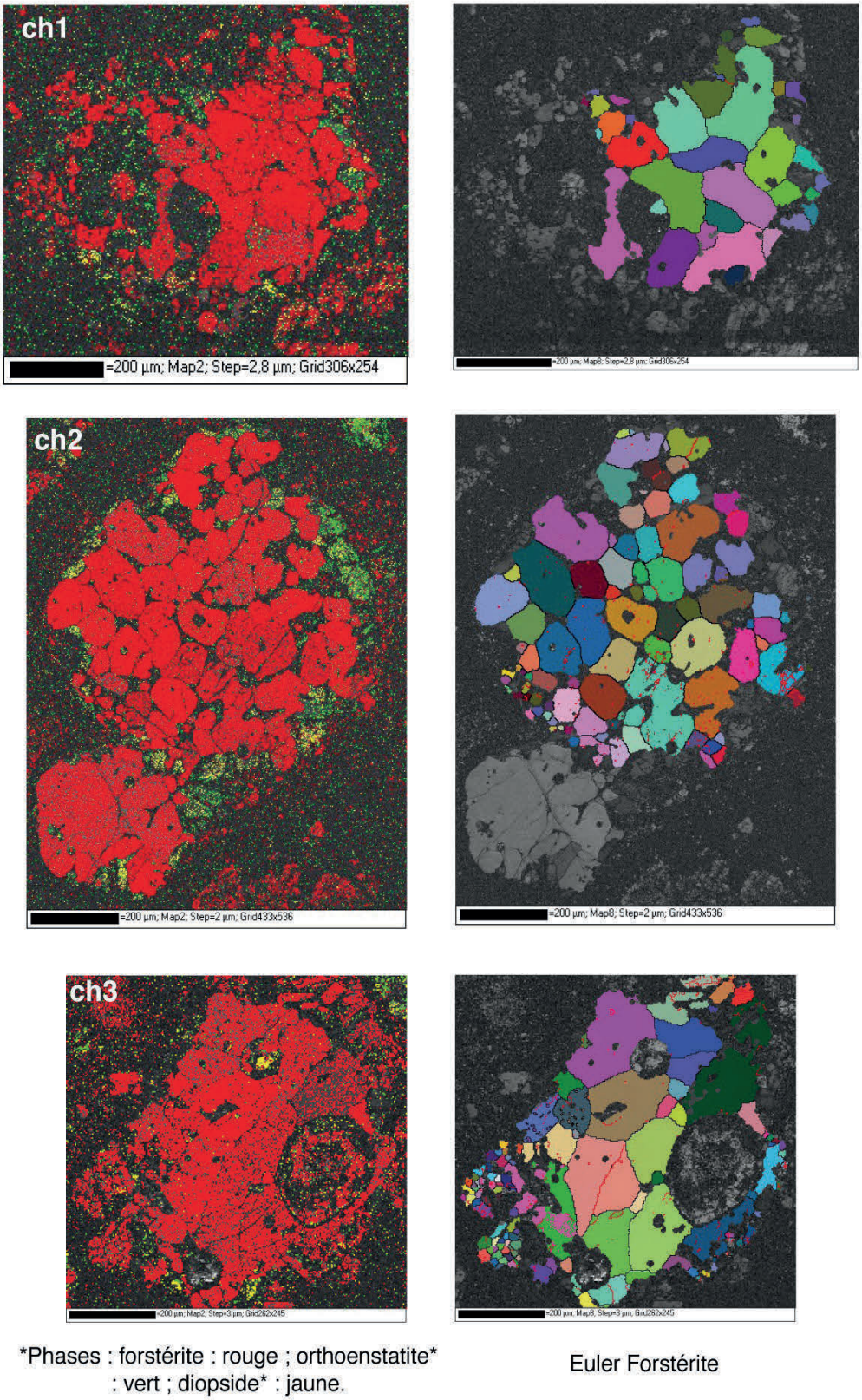


*Fig. 4-13 : Cartographies EBSD des chondres 1, 2 et 3. *Phases pour lesquelles les proportions sont susceptibles d'être sur- ou sous-estimées (absence de la clinoenstatite dans la bibliothèque d'indexation).*

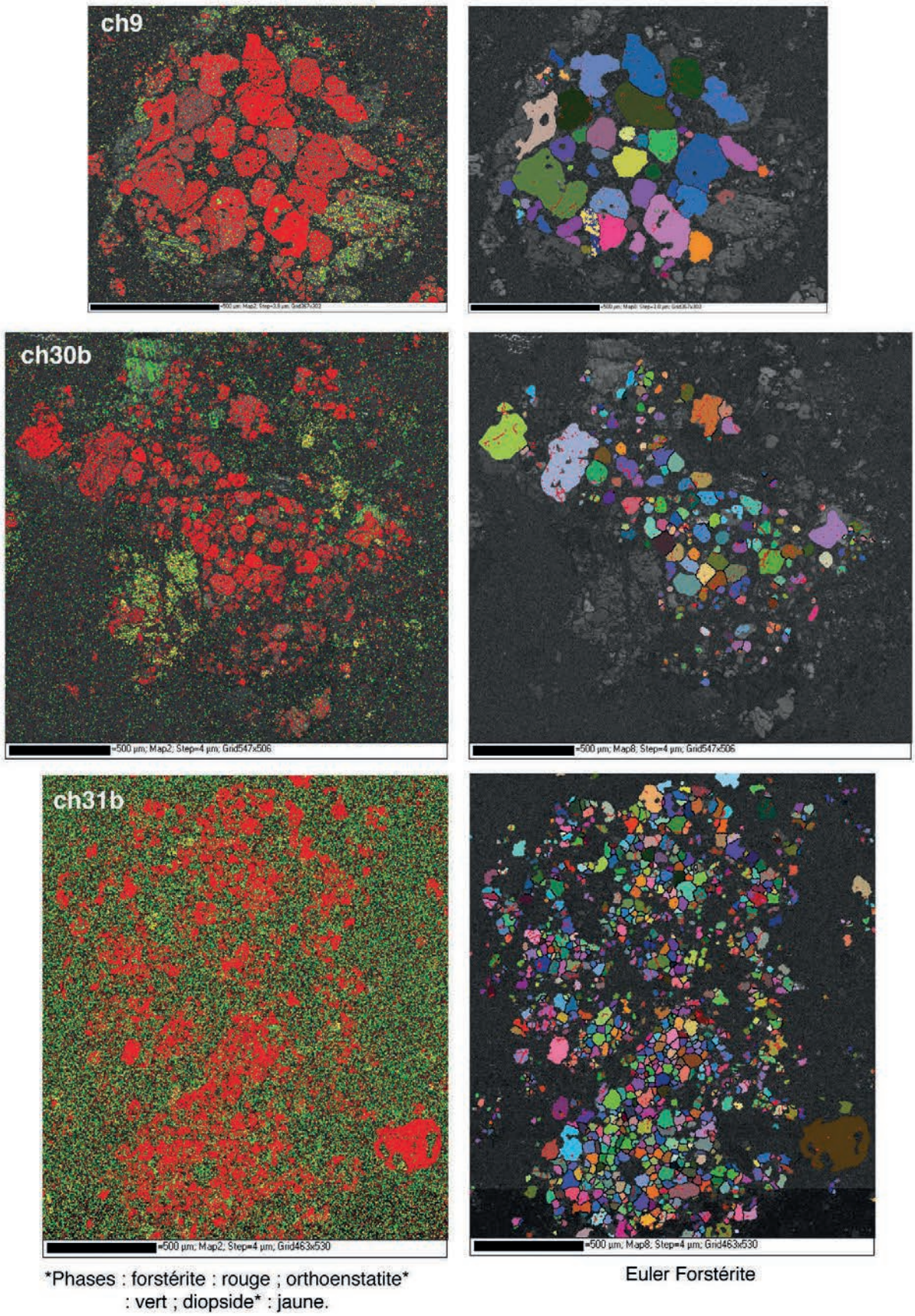


*Fig. 4-14 : Cartographies EBSD des chondres 9, 30b et 31b. *Phases pour lesquelles les proportions sont susceptibles d'être sur- ou sous-estimées (absence de la clinoenstatite dans la bibliothèque d'indexation).*

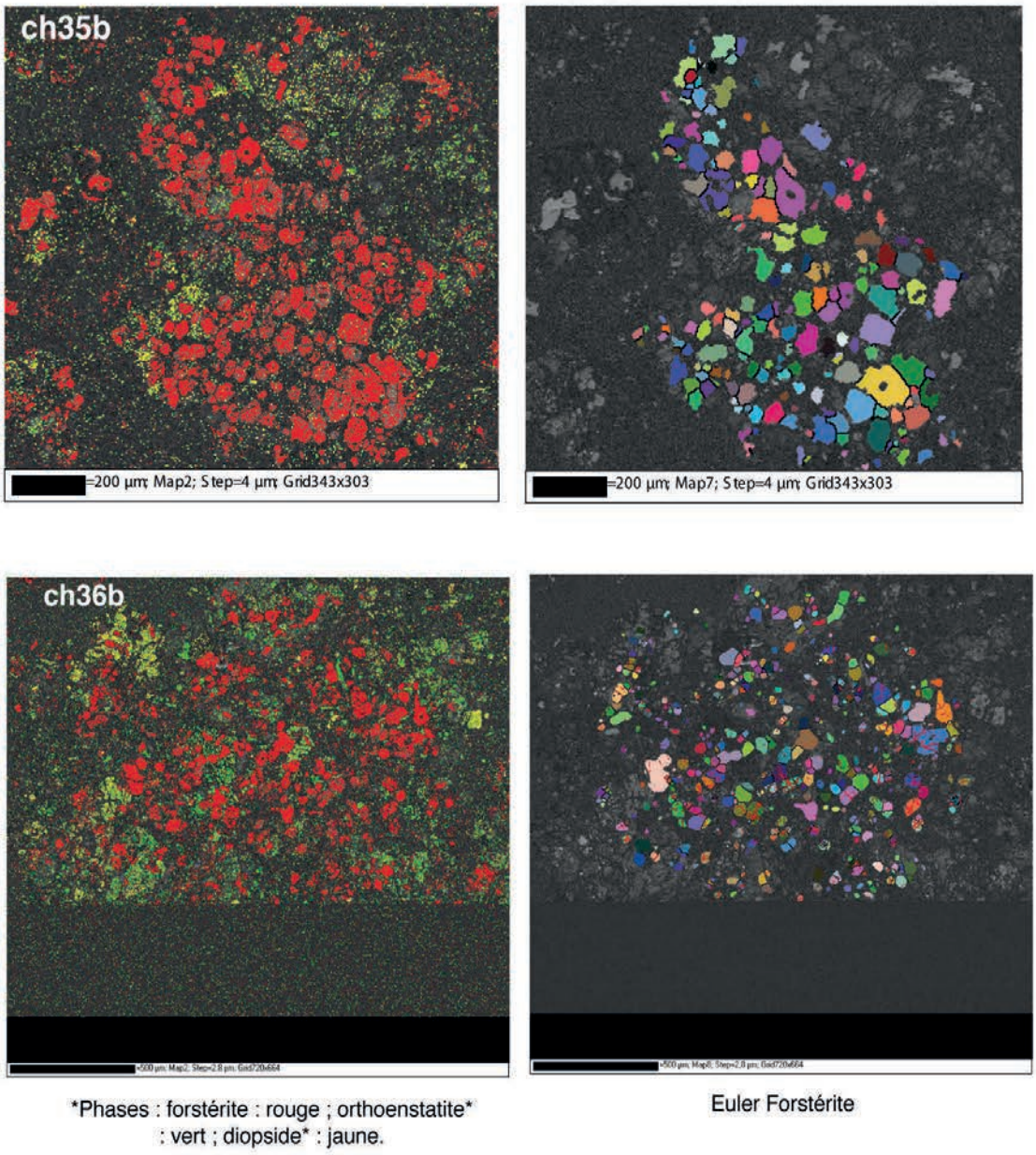


*Fig. 4-15 : Cartographies EBSD des chondres 36b et 36b. *Phases pour lesquelles les proportions sont susceptibles d'être sur- ou sous-estimées (absence de la clinoenstatite dans la bibliothèque d'indexation).*

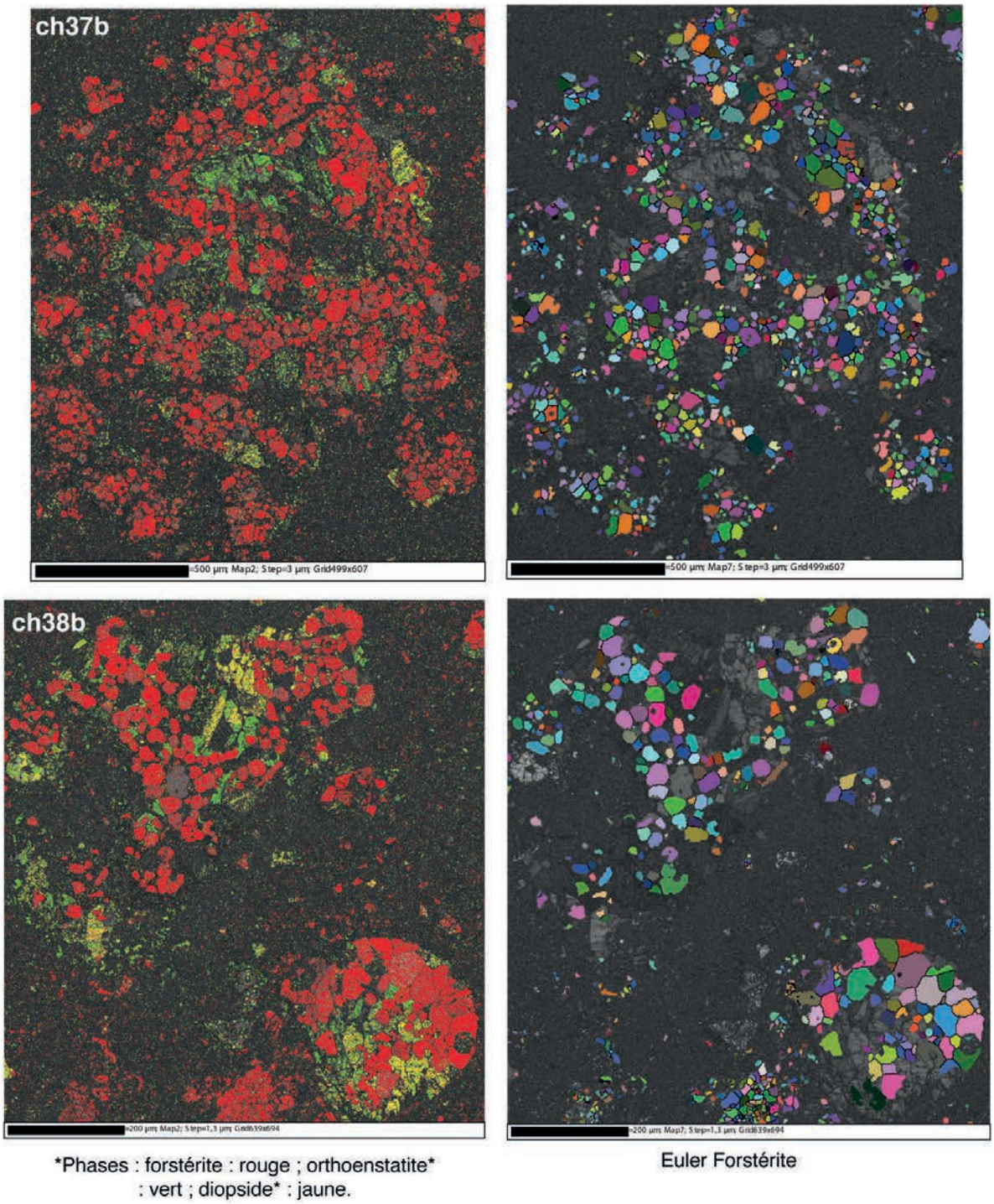


*Fig. 4-16 : Cartographies EBSD des chondres 37b et 38b.*Phases pour lesquelles les proportions sont susceptibles d'être sur- ou sous-estimées (absence de la clinoenstatite dans la bibliothèque d'indexation).*

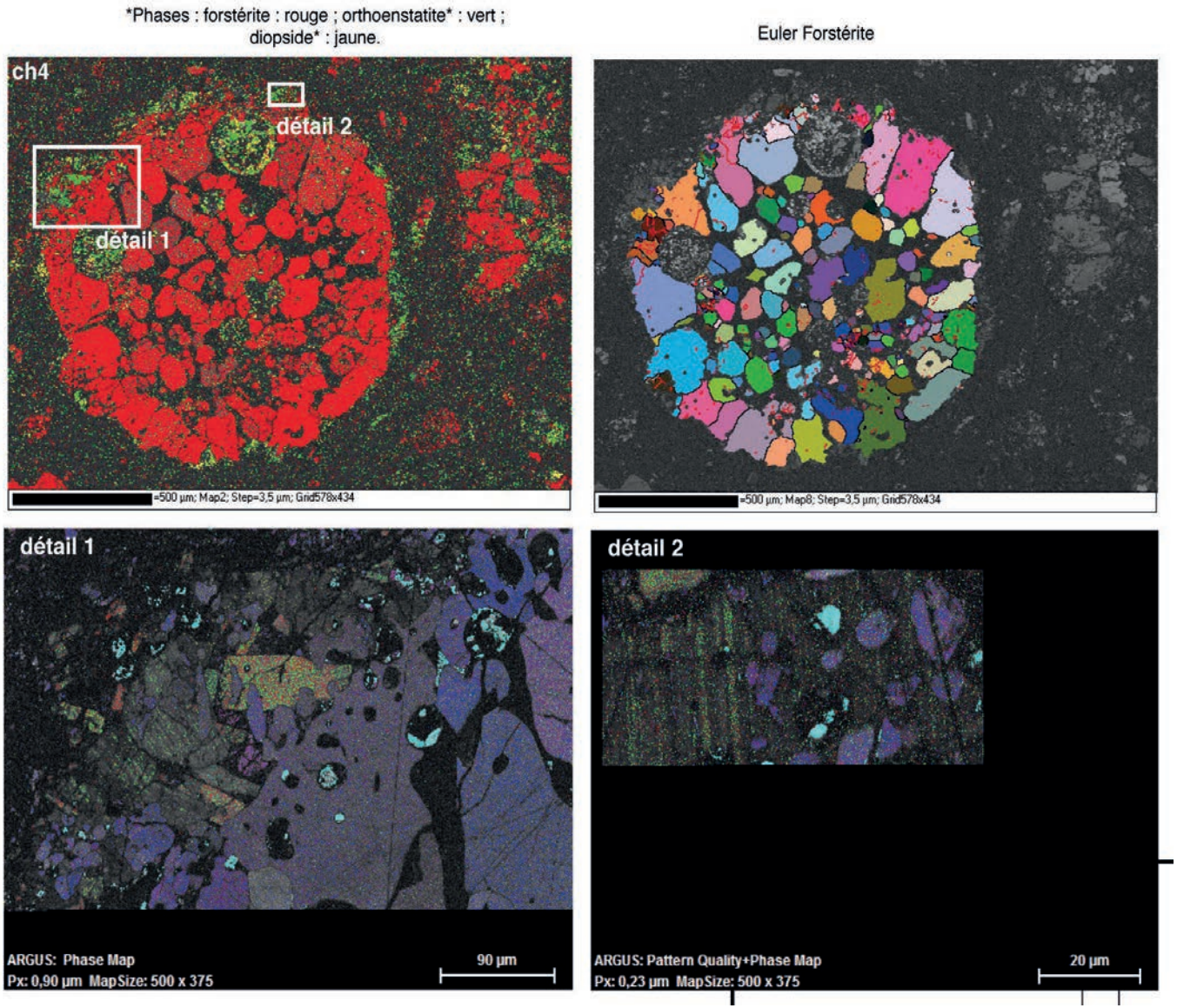
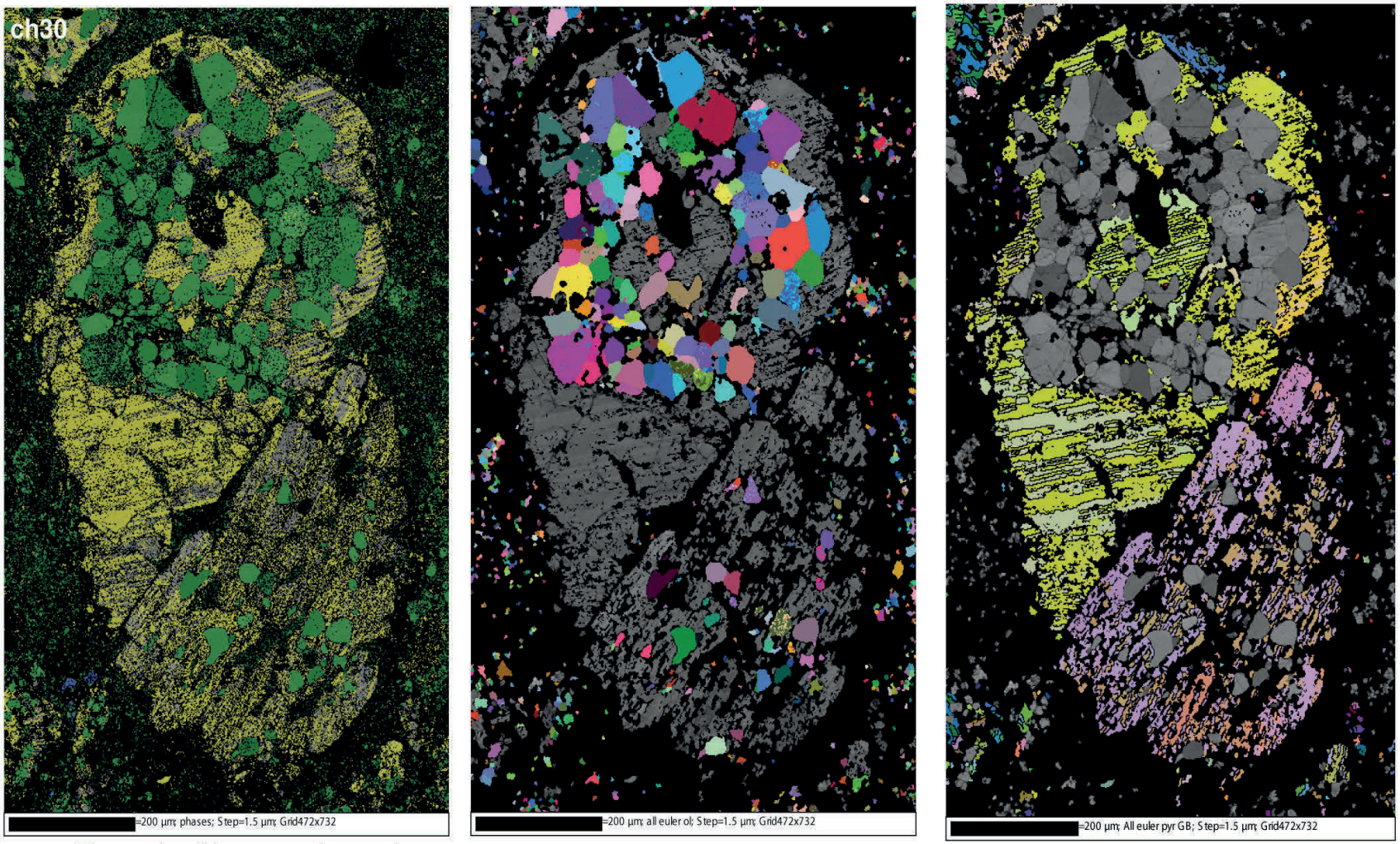


Fig. 4-17 : Cartographies EBSD du chondre 4.

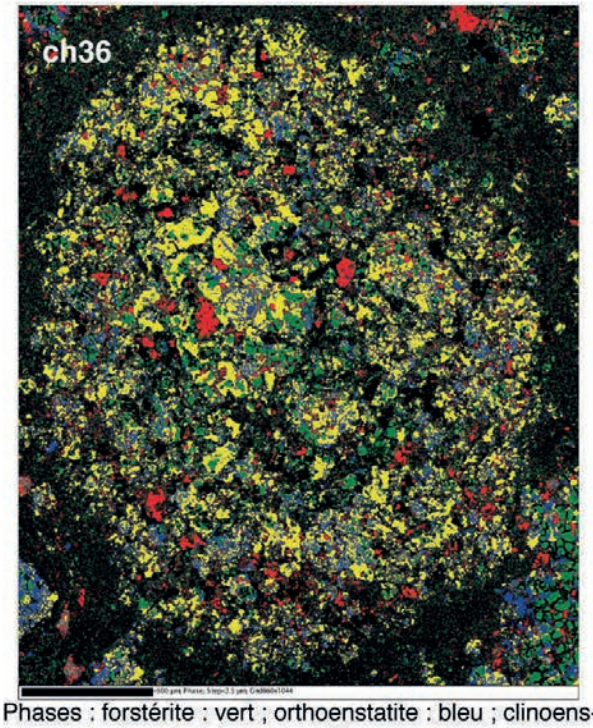


Phases : forstérite : vert ; orthoenstatite : gris ; clinoenstatite : jaune.

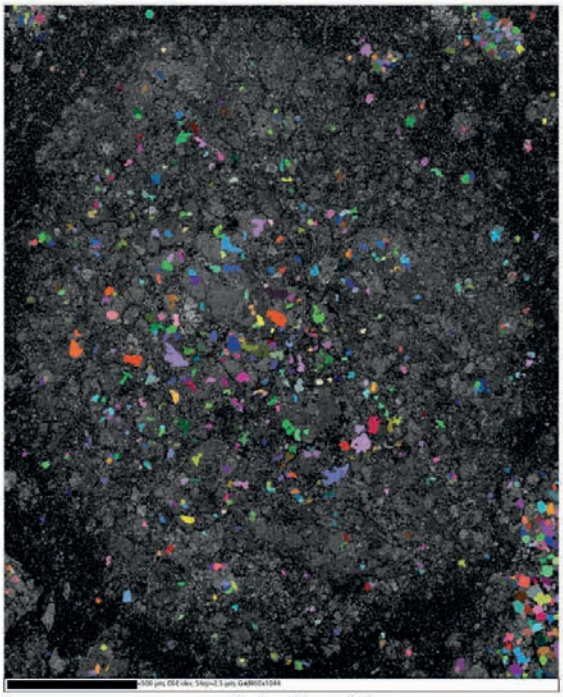
Euler Forstérite

Euler Otho-/Clinoenstatite

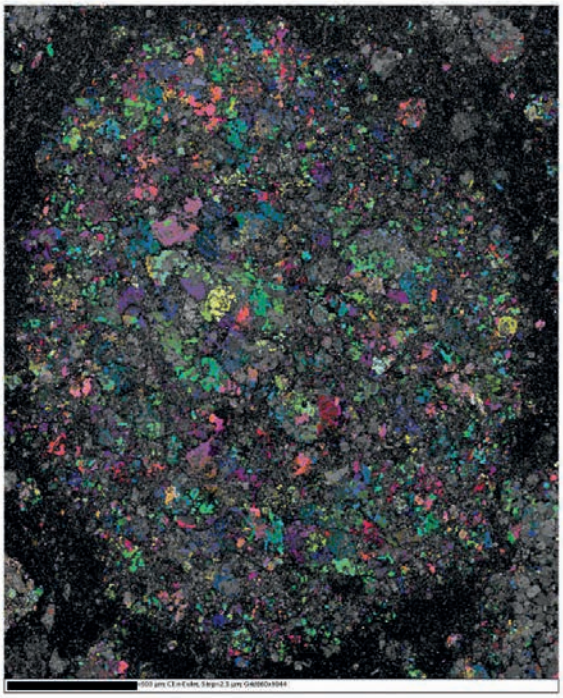
Fig. 4-18 : Cartographies EBSD du chondre 30.



Phases : forstérite : vert ; orthoenstatite : bleu ; clinoenstatite : jaune ; troilite : rouge.

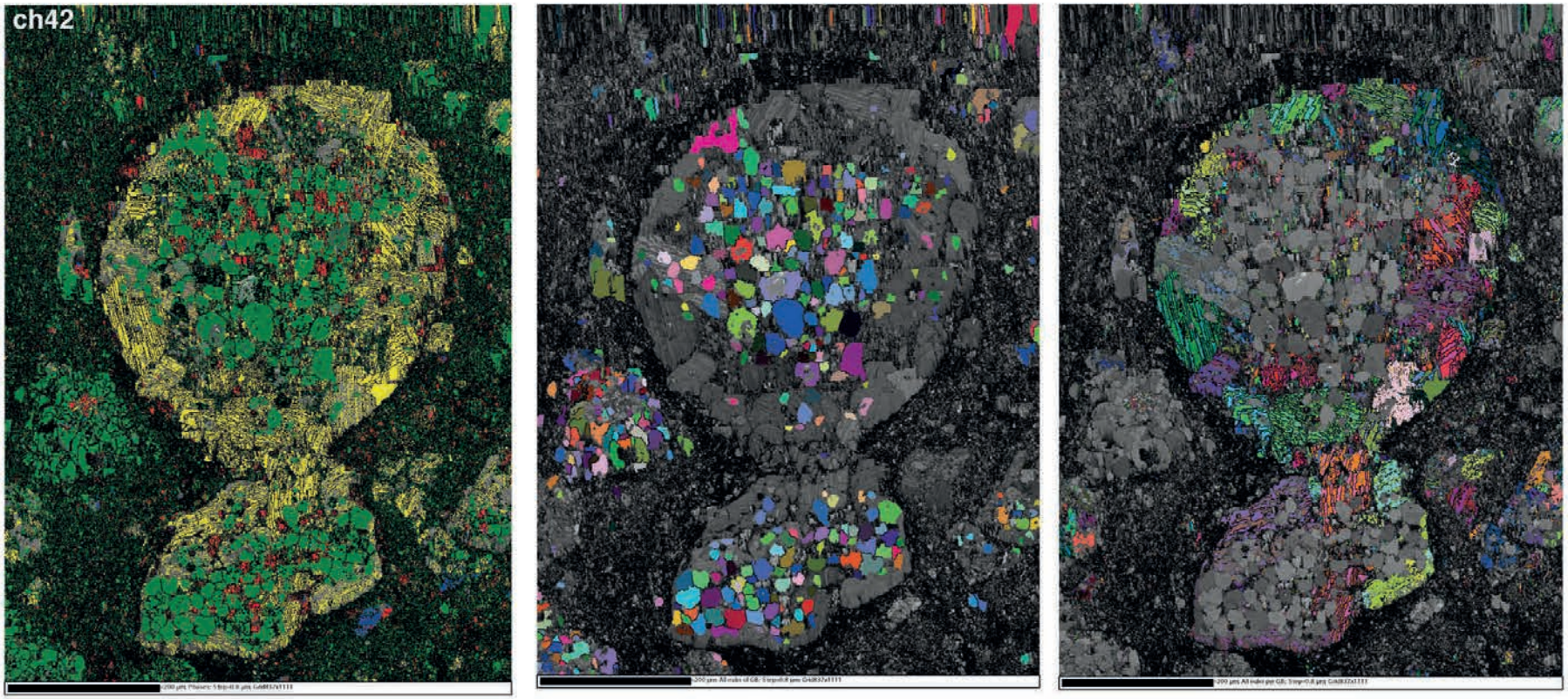


Euler Forstérite



Euler Otho-/Clinoenstatite

Fig. 4-19: Cartographies EBSD du chondre 36.



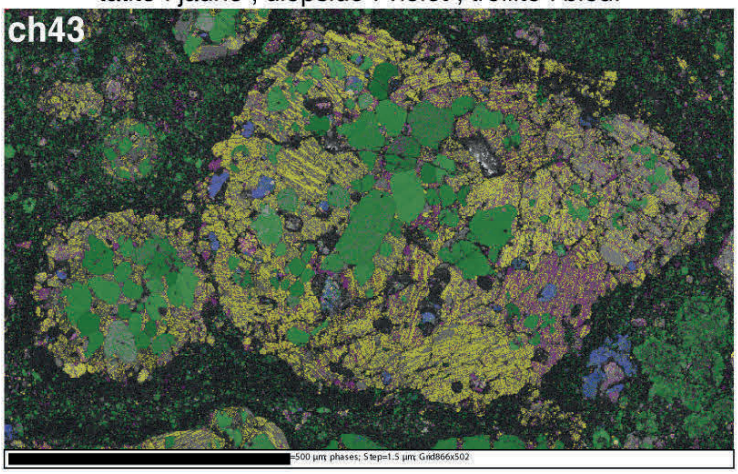
Phases : forstérite : vert ; orthoenstatite : gris ; clinoenstatite : jaune ; magnétite : rouge ; troilite : bleu.

Euler Forstérite

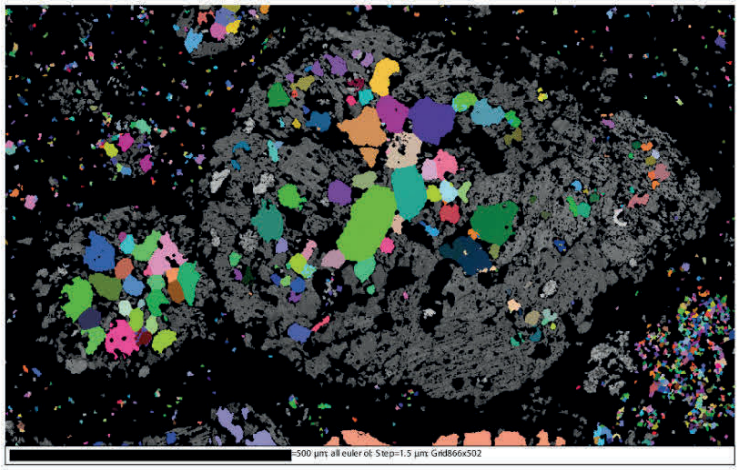
Euler Otho-/Clinoenstatite

Fig. 4-20 : Cartographies EBSD du chondre 42.

Phases : forstérite : vert ; orthoenstatite : gris ; clinoenstatite : jaune ; diopside : violet ; troilite : bleu.



Euler Forstérite



Euler Otho-/Clinoenstatite

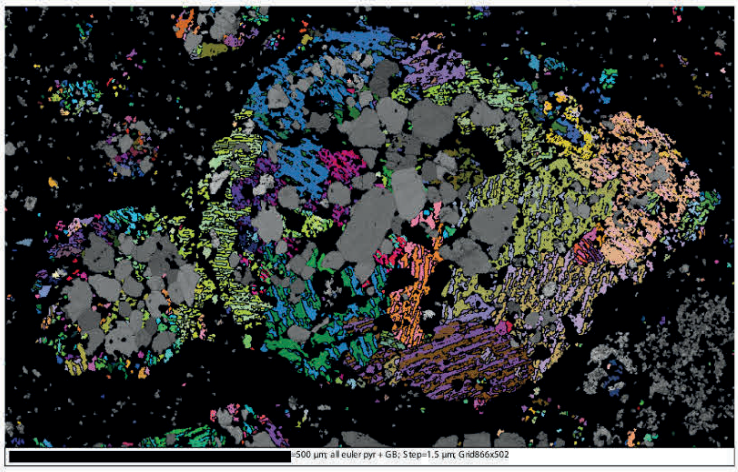


Fig. 4-21 : Cartographies EBSD du chondre 43.

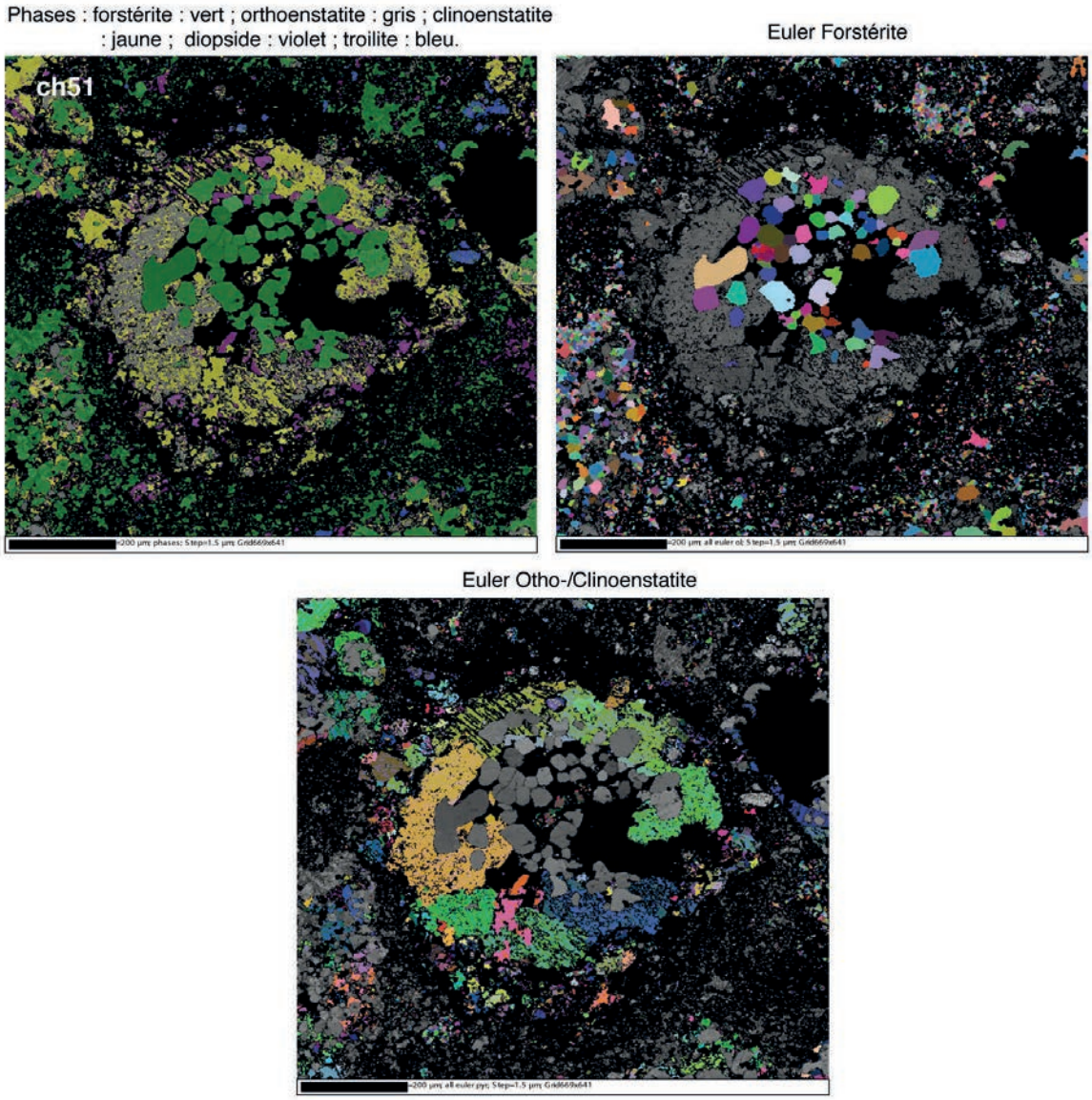


Fig. 4-22 : Cartographies EBSD du chondre 51.

4-3-2- Fabriques des olivines des chondres

4-3-2-1- Orientations préférentielles des olivines des chondres

L'étude des orientations préférentielles des olivines a été entreprise de manière systématique sur chaque chondre et AOA cartographiés par EBSD par le tracé de figures de pôles. L'ensemble des figures de pôle tracées pour les olivines se trouve en annexe. Dans cette partie ne seront présentées que les exemples les plus significatifs.

Généralités

On peut distinguer 3 cas de figures. Le cas le plus fréquemment rencontré est une orientation aléatoire des olivines, où aucune tendance de fabrique ne se dégage,

ce qui est en particulier marqué par des intensités de fabriques très faibles (pfJ=1.02-1.05) (exemple du chondre ch37b, Fig. 4-23c). Au contraire quelques chondres présentent une orientation préférentielle des olivines, avec une intensité de fabrique plus élevée (pfJ = 1.20-1.65), et généralement davantage marquée sur les axes *a* et *c* (exemple du chondre ch30b, Fig. 4-23a). Le dernier cas de figure concerne des chondres possédant des intensités de fabriques intermédiaires (pfJ = 1.10-1.15), pour lesquels l'orientation préférentielle est peu marquée mais n'est pas aléatoire (Fig. 4-23b).

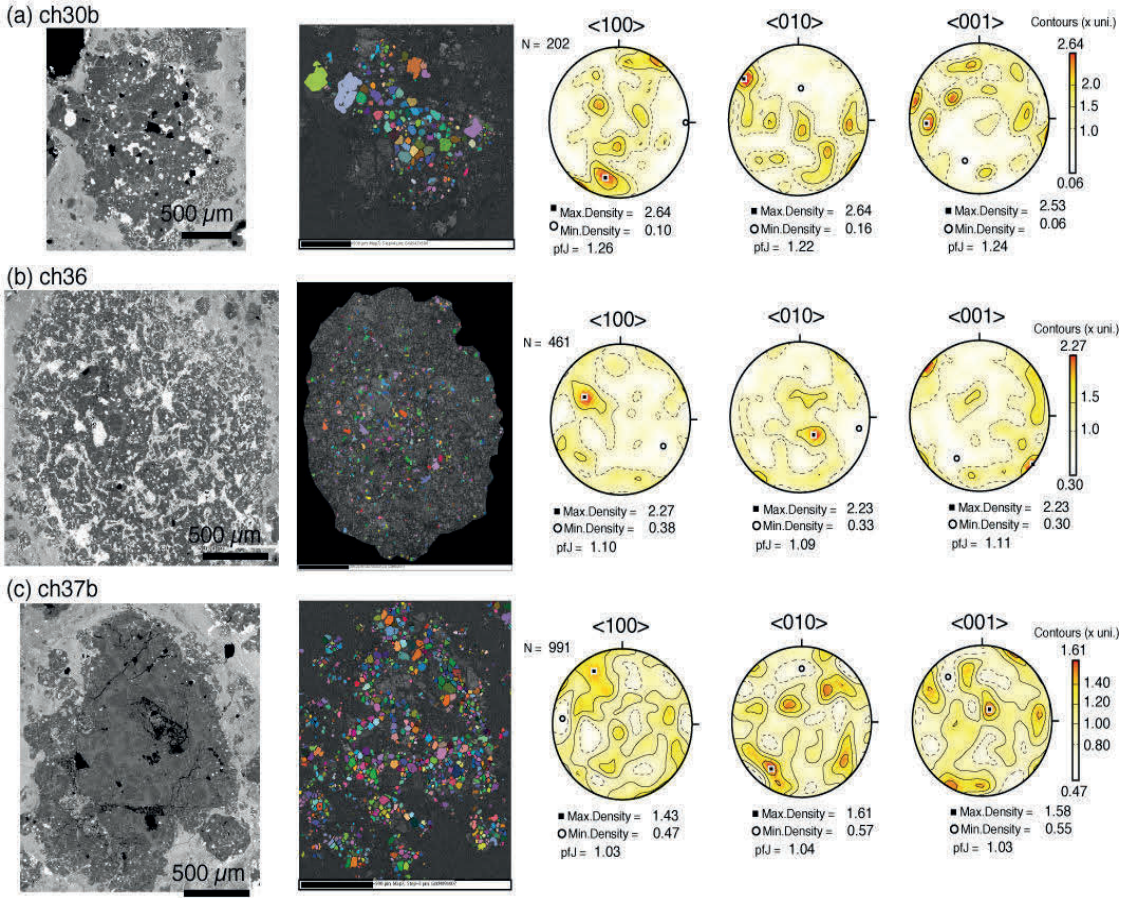


Fig. 4-23 : Fabriques des olivines des chondres. (a) Cas d'une fabrique bien marquée. (b) Fabrique peu marquée. (c) Absence de fabrique.

L'absence de fabrique concerne notamment les chondres à grains grossiers (en particulier ch1, 2, 3 et 9), ce qui dans ces cas pourrait être imputé au petit nombre de grains d'olivines dans ces chondres (70-150 grains). Le seul AOA cartographié (Fig. 4-9) ne présente pas d'orientation préférentielle des olivines. Les fabriques marquées concernent au contraire plutôt des objets possédant un grand nombre d'olivines (500 grains) de divers types pétrographiques (PO, PP). Les chondres pour lesquels des fabriques ont été identifiées sont : ch4, 30b, 31b, 35b et 36. Les fabriques sont en général plus marquées (pfJ plus élevé) le long des axes a et c des olivines (Fig. 4-23a).

Plusieurs fabriques au sein du même chondre

Le chondre 31b pris dans son entier semble posséder une fabrique mais qui reste assez mal définie. La carte des angles d'Euler (Fig. 4-24a) montrent plusieurs agglomérats d'olivines, espacés l'un de l'autre par de la mésostase. Ces noyaux présentent des textures identiques (joints triples envahis par du liquide) ainsi qu'une granulométrie équivalente. Les figures de pôles ont été tracées individuellement sur deux agglomérats (Fig. 4-24c et d). Les fabriques locales restent faiblement marquées mais pourraient être différentes l'une de l'autre avec notamment des orientations préférentielles différentes sur les axes a et b.

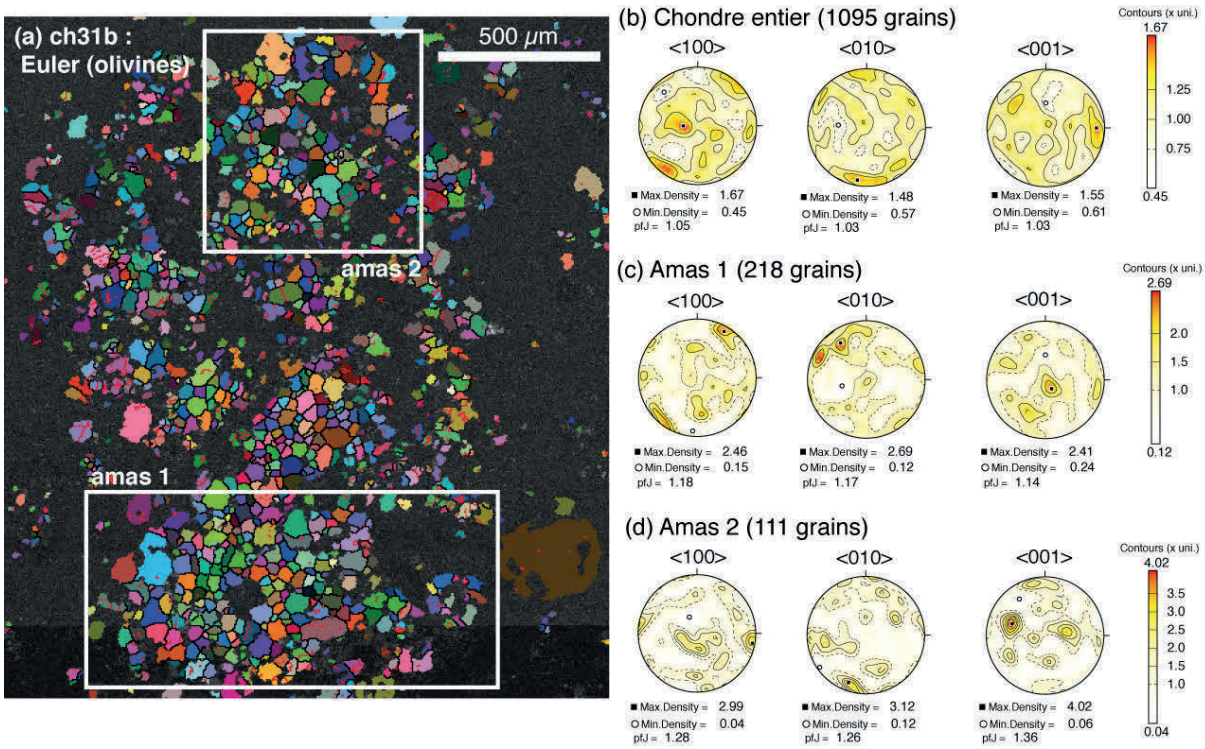


Fig. 4-24 : Figures de pôle d'amas d'olivines à joints triples au sein du chondre 31b.

Si cette différence d'orientation est réelle, ces agglomérats auraient des fabriques différentes, peu compatibles avec une cristallisation in situ dans le chondre. L'hypothèse la plus vraisemblable serait alors celle d'un collage à chaud de plusieurs fragments lithiques possédant déjà leur propre fabrique. Les chondres « collés » sont nombreux dans la section de Vigarano (ex. ch3, ch42, ch43), mais le chondre ch31b est le seul qui présente des fabriques.

4-3-1-2- Misorientations

Afin de mesurer le degré de misorientation entre des grains d'olivines voisins, des cartes de misorientations ont été tracées et sont présentées sur les figures 4-25 et 4-26.

Olivines des cœurs de chondres

Les grains d'olivines voisins présentant des joints triples montrent des misorientations généralement élevées (>20-30° et souvent supérieures à 40°).

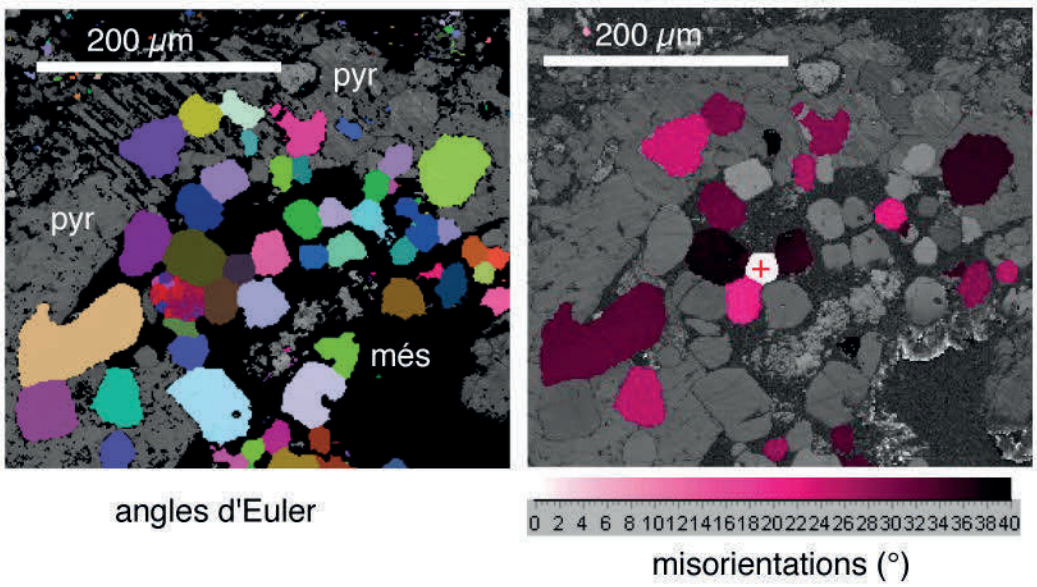


Fig. 4-25 : Misorientations des olivines du cœur du chondre 51. A gauche : carte en angles d'Euler des olivines. A droite : misorientations par rapport à l'orientation d'un grain pris pour référence (croix rouge) comprises entre 0° (blanc) et 40° (noir).

Olivines poecilitiques

Sur la figure 4-26 sont présentées trois plages d'enstatite issues de la périphérie du chondre 42 et qui contiennent plusieurs olivines poecilitiques. Les olivines possèdent des teintes différentes sur les cartes d'angles d'Euler indiquant des misorientations importantes. Les grains inclus dans la même plage d'enstatite sont caractérisés par des misorientations fortes ; la plupart des grains montrant entre eux des misorientations supérieures à 40°. Ces observations peuvent être généralisées à l'ensemble des chondres étudiés. Ceci écarte la possibilité que les olivines poecilitiques proviennent de la dissolution d'un monocristal.

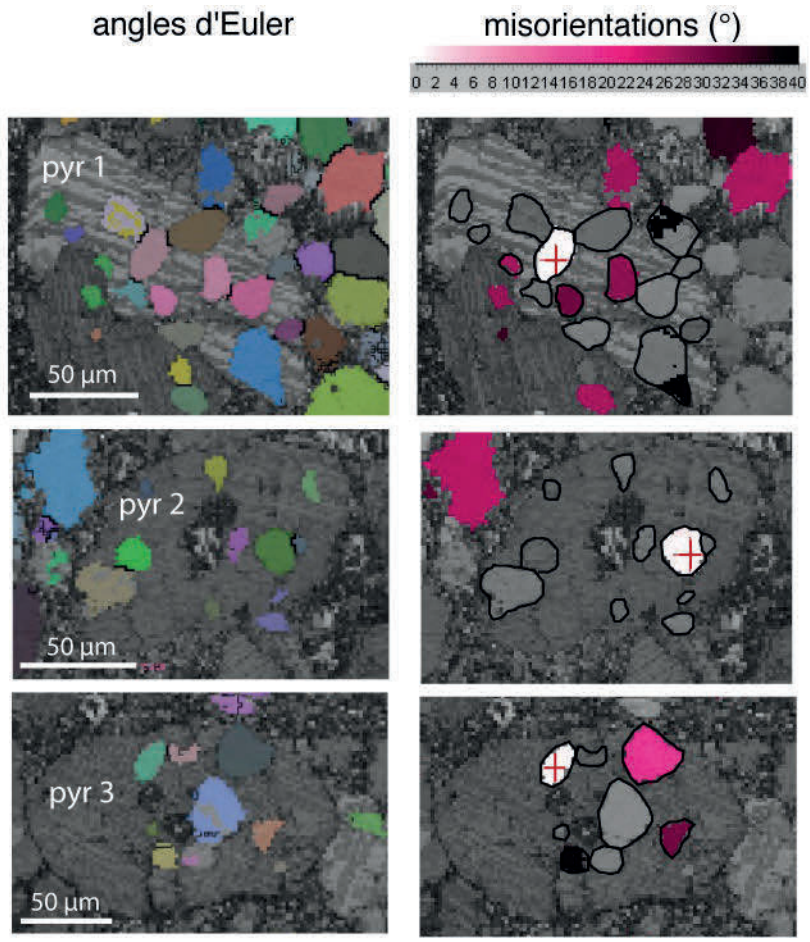


Fig. 4-26 : Misorientations des olivines poecilitiquement incluses dans l'enstatite : exemple de 3 pyroxènes de la bordure du chondre 42. A gauche : cartes en angles d'Euler des olivines. A droite : misorientations par rapport à l'orientation d'un grain pris pour référence (croix rouge) comprises entre 0° (blanc) et 40° (noir). La plupart des olivines incluses au sein du même grain de pyroxène présentent entre elles des misorientations supérieures à 40°.

Les olivines de la bordure du chondre présentent des misorientations similaires à celles rencontrées dans le cœur du chondre. La différence essentielle est la taille plus petite et le caractère clairement xénomorphe des olivines poecilitiques, indiquant une résorption plus importante.

4-3-1-3- Un cas particulier : le chondre 4

Textures et fabriques

Le chondre 4 est un chondre porphyrique dominé par l'olivine et dont la texture est hétérogène. Au centre du chondre, les olivines (50 -100 µm) baignent dans la mésostase vitreuse. Sur la bordure, de grands cristaux allongés forment une palissade jointive avec très peu de liquide interstitiel (Fig. 4-27a). Ces deux populations

d'olivines présentent une texture sub-automorphe avec des olivines en partie facetées, notamment lorsqu'elles sont en contact avec la mésostase. Les olivines de la bordure semblent montrer des orientations préférentielles, comme indiqué par les teintes de couleurs proches dans certaines zones du chondres sur la carte des angles d'Euler (Fig. 4-27a). Les figures de pôle des olivines constituant l'ensemble du chondre ont été tracées ainsi que celles des olivines du cœur et de la périphérie (Fig. 4-27b, -c et -d).

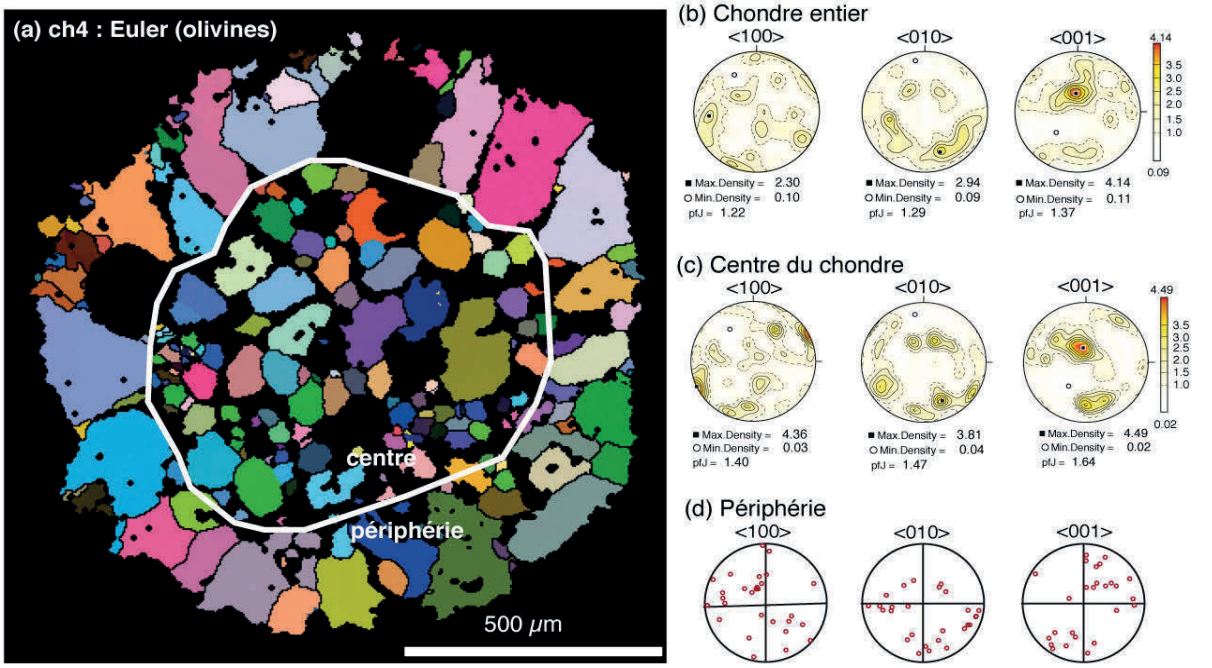


Fig. 4-27 : Fabriques des olivines du chondre 4. (a) et (b) Carte d'Euler et projections stéréographiques de l'orientation des olivines du chondre. (c) Projections stéréographiques des olivines du cœur et (d) de la périphérie.

A l'échelle du chondre entier les olivines présentent une orientation préférentielle surtout marquée au niveau des axes c (Fig. 4-27b). La fabrique enregistrée par les olivines du cœur est à la fois plus marqué que celle du chondre entier (chondre entier : 1.22<pfJ<1.37 ; cœur : 1.40<pfJ<1.64) et mieux définie : on retrouve l'orientation subverticale des axes c, les axes a sont orientés NE/SW (par rapport au référentiel de l'échantillon), et les axes c définissent un maximum de densité subhorizontal orienté SSE. Le nombre de grains considérés sur la périphérie étant petit (≈ 30 grains), seules les orientations discrètes ont été reportées sur le stéréogramme (Fig. 4-27d). Les axes a des olivines de la périphérie sont concentrés dans les quarts NW et SE du stéréogramme, tandis que les axes c balaient les quarts NE et SW, orientations très différentes des olivines du cœur du chondre.

Le chondre 4 semble posséder deux populations d'olivines, identifiables à la fois par la texture (cœur : petites olivines baignant dans le liquide ; périphérie : grands cristaux jointifs et allongés) et leur fabriques.

Signatures chimiques des olivines : cathodoluminescence

Le chondre 4 a été cartographié par cathodoluminescence. Deux de ces cartes sont présentées sur la figure 4-28. Les olivines périphériques sont caractérisées par des cœurs luminescents et xénomorphes et une fine surcroissance sombre et automorphe. Ce signal contraste avec celui obtenu pour les olivines du cœur du chondre qui ne présentent pas ou très peu de luminescence, concentrée au cœur des cristaux sous forme de relique. Ces olivines sont également automorphes.

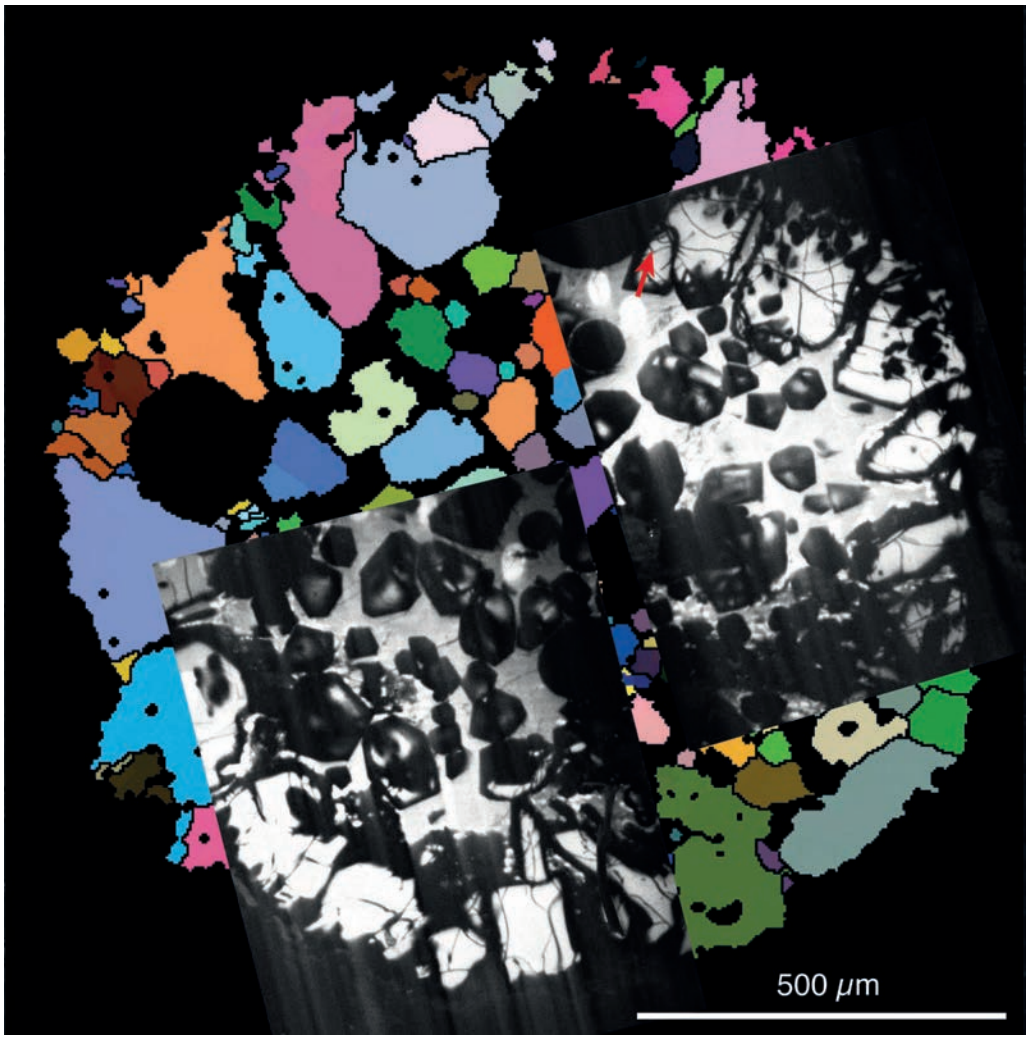


Figure 4-28 : Images en cathodoluminescence du chondre 4 superposées sur la carte EBSD des angles d'Euler. La luminescence affecte pour l'essentiel, les olivines forstéritiques de la périphérie. Seuls quelques grains du cœur du chondre présentent une luminescence sous forme de reliques xénomorphes. L'ensemble des grains présente une surcroissance sombre et automorphe (plus développée sur les grains du cœur). La flèche rouge correspond à la trace du profil EDS (Fig. 4-29).

La cathodoluminescence de ces olivines forstéritiques ($Fo_{99.7}$) est associée à des teneurs élevées en Al_2O_3 (0.27 wt%), CaO (0.65 wt%) et TiO_2 (0.27 wt%) et des

teneurs faibles en FeO (0.26 wt%) (Tableau 4-3). Par comparaison, le signal cathodoluminescent est très atténué dans les surcroissances qui d'après les profils EDS sont plus riches en FeO et pourraient être plus pauvres CaO (Fig. 4-29). Nos résultats sont en accord avec les précédents travaux qui ont montré que le signal cathodoluminescent des olivines forstéritiques (Fo>98%) était étroitement corrélé à des teneurs élevées en réfractaires et notamment en Al_2O_3 et TiO_2 (e.g. Steele, 1986a ; 1986b ; Jones et Carey, 2006).

Les compositions des olivines luminescentes du chondre 4 sont compatibles avec celles des olivines réfractaires des chondres des chondrites ordinaires et carbonées, identifiées comme reliques sur la base de leurs signatures géochimiques (éléments traces, composition isotopique de l'oxygène) (Pack et al., 2004 ; 2005).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	Fo (mol%)
olivine luminescente*	43.05	0.11	0.27	0.08	0.26	0.00	56.02	0.65	100.49	99.70

Tableau 4-3 : Composition des olivines (en wt %) luminescentes du chondre 4. Mesures effectuées à la microsonde électronique, issues de Libourel et Chaussidon (2011).

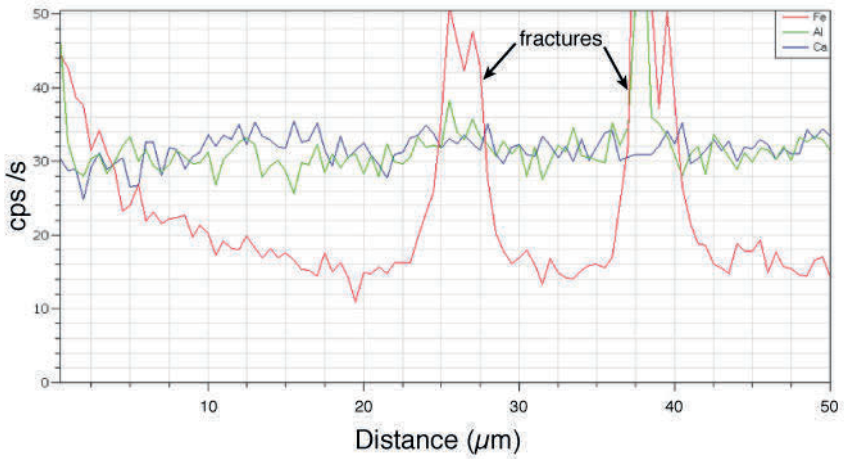


Fig. 4-29 : Profil EDS du Fe, Al et Ca mesurés au MEB depuis la surcroissance et jusqu'au cœur xénomorphe d'une olivine du chondre ch4.

Le caractère xénomorphe des cœurs luminescents des olivines versus automorphe de la partie sombre témoigne de la résorption des olivines puis de leur recristallisation. L'absence de reliques ou leur petite taille (<50 µm) dans les olivines du cœur indique une résorption importante et préférentielle des olivines du cœur.

Misorientations intracristallines et fracturation des grains

Sur la figure 4-30 sont représentées des misorientations intracristallines pour plusieurs grains d'olivine de l'intérieur du chondre 4 et de la bordure. Les grains du chondre 4 montrent soient des misorientations très faibles (< 3°), soit des

misorientations un peu plus importantes, aux alentours de 6-10°. Les grains du cœur du chondre, qui sont les plus petits, sont caractérisés par de faibles misorientations (<3°), tandis que les olivines palissadiques de la bordure montrent des misorientations intracristallines plus importantes, de l'ordre 7-8° et jusqu'à 10°. On remarque également que c'est la partie située sur l'extrême bordure qui présente généralement le plus d'hétérogénéité d'orientation dans des domaines qui s'apparentent à des sous-joints.

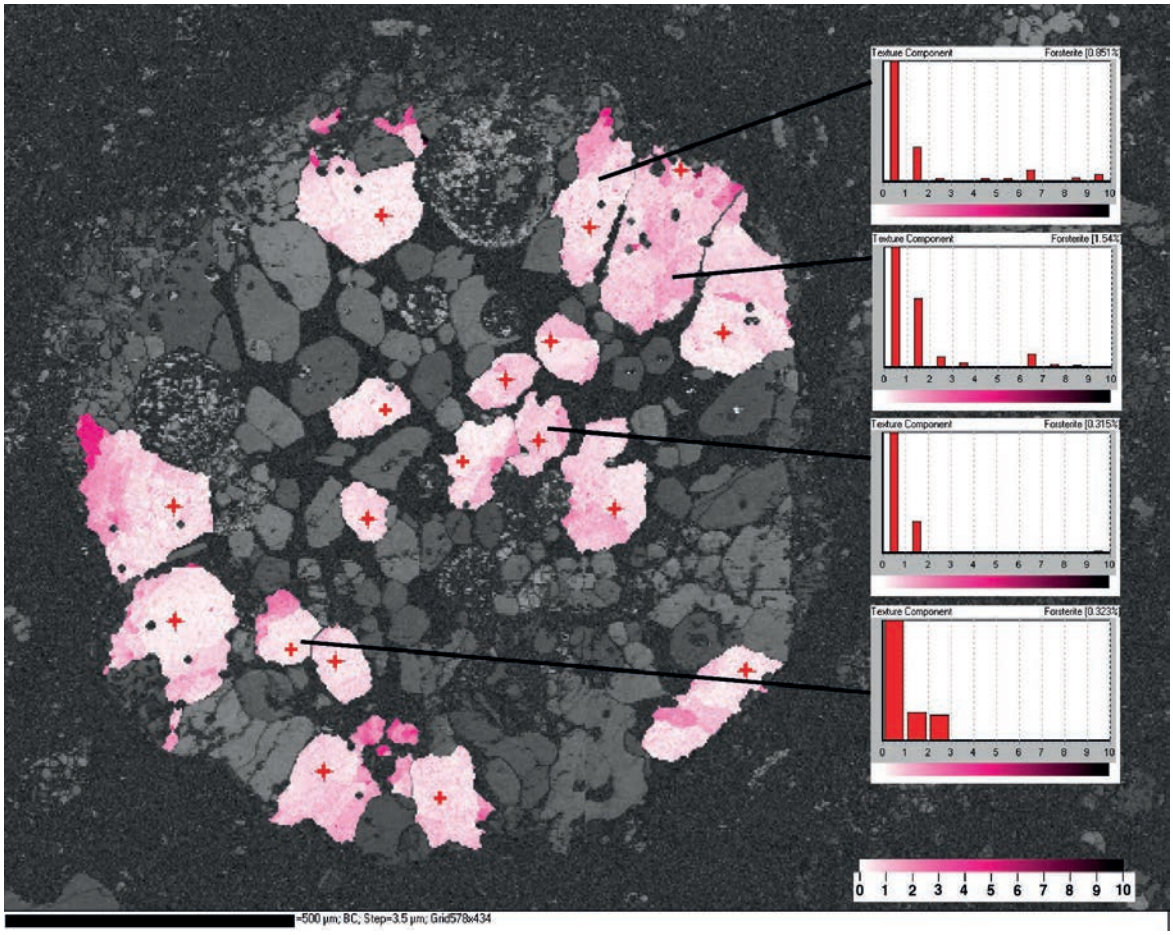


Fig. 4-30 : Misorientations intracristallines de plusieurs grains du chondre 4. L'orientation de référence prise pour chaque grain correspond à la croix rouge. Les misorientations sont comprises entre 0 et 10°. Pour quelques grains l'histogramme de misorientation est représenté.

Les images MEB en cathodoluminescence et BSE montrent une grande densité de fractures au sein des grains formant un réseau subparallèle aux sous-joints identifiés sur les cartes de misorientation (Fig. 4-31). Ces fractures touchent uniquement les olivines et ne sont pas pénétratives de la mésostase. Elles affectent par contre le cœur des cristaux aussi bien que la surcroissance et sont généralement plus remplies par des phases riches en fer. D'autres sont vides et ont vraisemblablement été créées lors du polissage de la section. Il paraît probable que les misorientations importantes enregistrées par les grains soient liées à la fracturation

des grains. Cette fracturation n'est pas héritée des grains précurseurs puisqu'elle touche aussi bien la relique que la surcroissance ; il apparaît plus probable qu'elle ait été formée lors du refroidissement rapide du chondre.

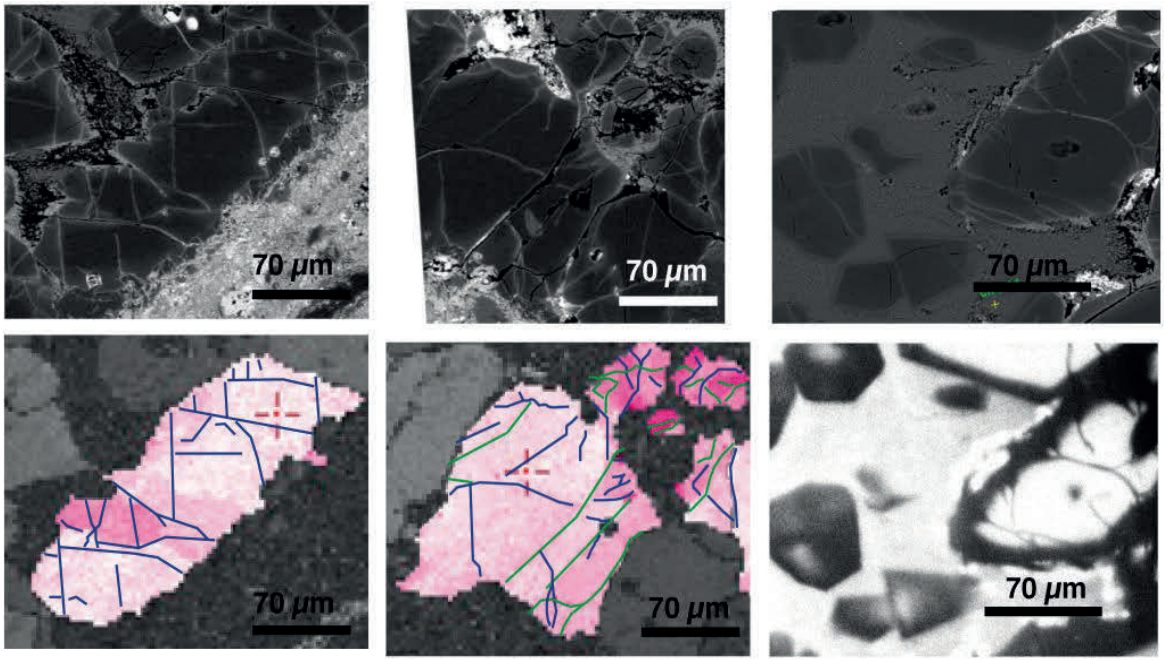


Fig. 4-31 : Fracturation des olivines du chondre 4. Haut : images BSE de 3 zones du chondre. Bas : misorientations intracristallines ou cathodoluminescence sur ces zones. Fractures remplies de phases riches en FeO (bleu) ou de polissage (vert). La fracturation est subparallèle aux domaines de misorientations, n'atteint pas la mésostase mais est pervasive de la relique et de la surcroissance.

Plusieurs grains cassés ?

Les teintes roses d'olivines voisines dans les quarts NE et SW du chondre ont des orientations cristallographiques proches, en particulier sur l'axe a (Fig. 4-32). De même, les grains marrons au NW et les grains pastels du N du chondre montrent des orientations proches et surtout le long de leurs axes a et b respectivement. Localement les misorientations s'expliquent par des rotations autour des axes a ou b, faisant apparaître les plans (100) ou (010) comme plans de glissement préférentiels. Ainsi ces grains pourraient provenir de monocristaux qui auraient été fragmentés le long des plans (100) ou (010), plans le long desquels du liquide aurait percolé et dissout partiellement les olivines. Ceci est compatible avec les résultats expérimentaux qui font apparaître les plans (100) et (010) comme plans de fracturation dominants (fracturation pinacoïdale) sur des olivines soumises à des chocs (Müller et Hornemann, 1969 ; Bauer, 1979). La fabrique des grains de la bordure pourrait être héritée de l'orientation des cristaux « précurseurs » les plus gros ou les mieux conservés. La fabrique des olivines du cœur serait formée au cours de la recristallisation.

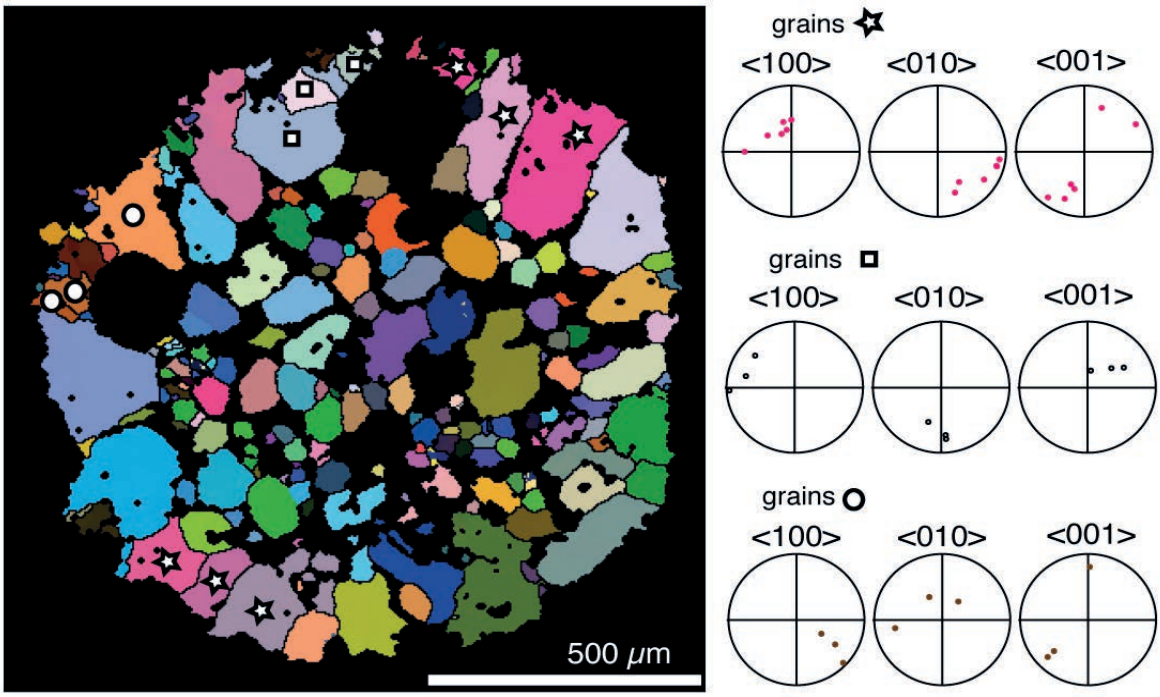


Fig. 4-32 : Grains de la périphérie du chondre 4 partageant des orientations proches de un ou plusieurs axes cristallographiques.

4-3-3- Fabriques et microtextures des pyroxènes des chondres

Cette partie présente l'étude détaillée des pyroxènes des chondres porphyriques de type I. Y seront présentées les zonations minéralogiques des chondres, la minéralogie et les fabriques des pyroxènes ainsi que les relations qu'il entretient avec l'olivine. Les chondres auxquels nous nous réfèrerons plus particulièrement (ch4, ch30, ch42, ch43, ch51 et ch36) ont été sélectionnés pour une cartographie EBSD spécifique des pyroxènes. Tous les chondres ont été cartés dans leur entier à l'exception de ch4 pour lequel le pyroxène constitue un liseré discontinu ; nous présentons pour ce chondre deux cartes de détail de la bordure du chondre (Fig. 4-17). Des traitements d'images (ImageJ) ont été utilisés pour estimer les proportions (surfaciques) des différentes phases (olivine, ortho- et clinoenstatite, diopside), ainsi que la taille des grains.

4-3-3-1- Abondances du pyroxène et zonations des chondres

Les rapports surfaciques de pyroxène par rapport à l'olivine des chondres vont croissant depuis le chondre ch4 (18 % de pyroxène : PO) jusqu'au ch36 (80 % de pyroxène : POP, à la limite du pôle PP) (Tableau 4-4).

Ces chondres sont très clairement zonés avec l'abondance préférentielle du pyroxène par rapport à l'olivine sur la bordure. La figure 4-33 présente l'exemple de deux chondres présentant ces zonations ainsi que des délimitations proposées pour

définir le cœur et la périphérie. Les proportions de phase au cœur et à la périphérie des différents chondres étudiés se trouvent dans le tableau 4-4. Au cœur, on note une plus grande abondance d'olivines, baignant souvent dans la mésostase (ici dévitrifiée) (ex. ch42, Fig. 4-33a) ou englobées dans des pyroxènes (ex. ch43, Fig. 4-33b). Les olivines sont en moyenne plus petites à la périphérie, ce qui atteste de leur résorption préférentielle dans ces zones (Tableau 4-4). La texture poecilitique est systématique dans les chondres POP et PP (Tableau 4-2), cantonnée à la périphérie pour les chondres les plus riches en olivine, ou présente jusqu'au coeur pour les plus riches en pyroxène.

Nos observations sont similaires à celles de Marrocchi et Libourel (2013) sur Vigarano. La zonation des chondres affecte tous les types pétrographiques (PO, POP et PP) et semble être une caractéristique des chondres de Vigarano.

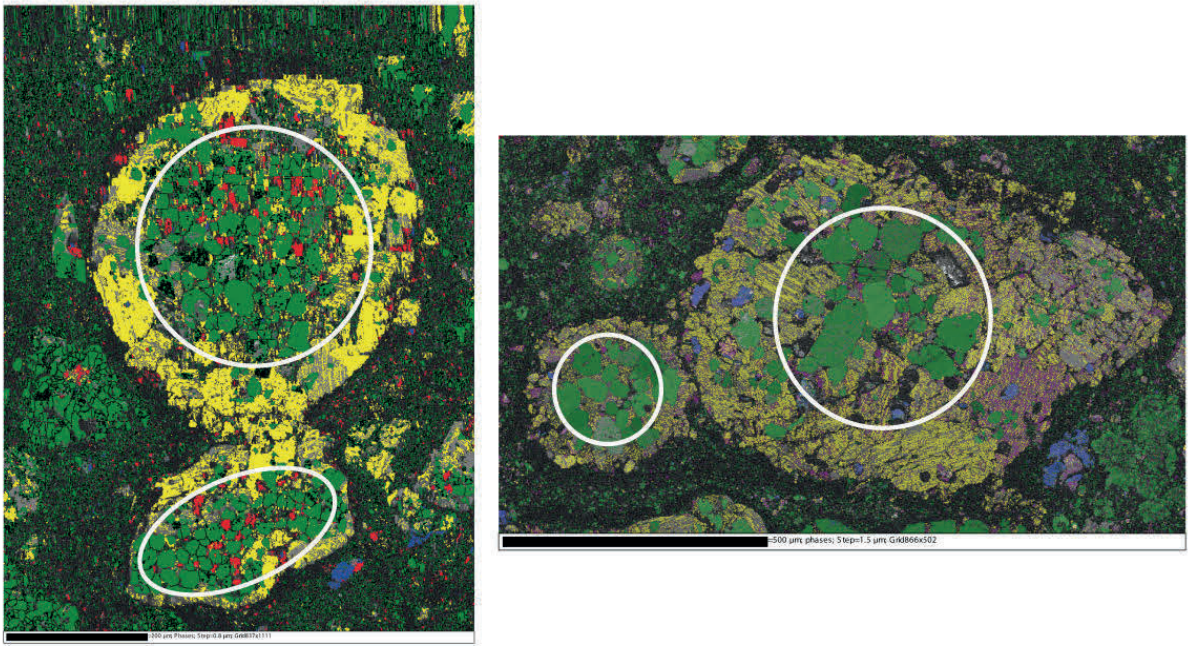


Fig. 4-33 : Zonation et abondance préférentielle de l'olivine au cœur(s) des chondres (cerclés de blanc) et du pyroxène à la périphérie des chondres ch42 (gauche) et ch43 (droite). Cartes des phases EBSD (vert : forstérite ; jaune : clinoenstatite ; gris : orthoenstatite ; violet : diopside ; rouge/bleu : opaques)

Chondre N°	Type	En/(En+Ol) (%)			Taille moyenne des olivines (µm)	
		chondre	coeur	périphérie	cœur	périphérie
4	PO	18	-	-	-	-
9*	POP	28	7	72	120	40
42	POP	55	24	77	48	33
43	POP	70	35	81	48	27
51	POP	74	22	88	-	-
36	POP/PP	80	72	86	-	-

Tableau 4-4 : Zonation des chondres : % surfacique d'enstatite et taille des olivines (enlever ch3).

4-3-3-2- Minéralogie et microtextures

L'enstatite domine l'assemblage minéralogique des pyroxènes. Elle se présente sous forme de larges plages, avec une élongation apparente pouvant atteindre 200 à 400 µm. Le pyroxène calcique, parfois constitué d'une auréole fine de pigeonite, est indexé sous forme de diopside. Il est présent ponctuellement en bordure de l'enstatite et souvent en surcroissance sur celle-ci, avec des tailles de grains de l'ordre de 20 à 50 µm (ex. des chondres 43 et 51, Fig. 4-21 et 4-22).

Les cartes EBSD montrent que l'enstatite est présente sous deux formes : orthorhombique (orthoenstatite) et monoclinique (clinoenstatite) (Fig. 4-12c). La clinoenstatite est dominante, et peut constituer entièrement certains grains et forme des macles polysynthétiques le long des plans (100) (Fig. 4-35b). L'orthoenstatite, lorsqu'elle est présente est systématiquement associée à la clinoenstatite, sous forme d'intercroissances le long des plans (100) (Fig. 4-34).

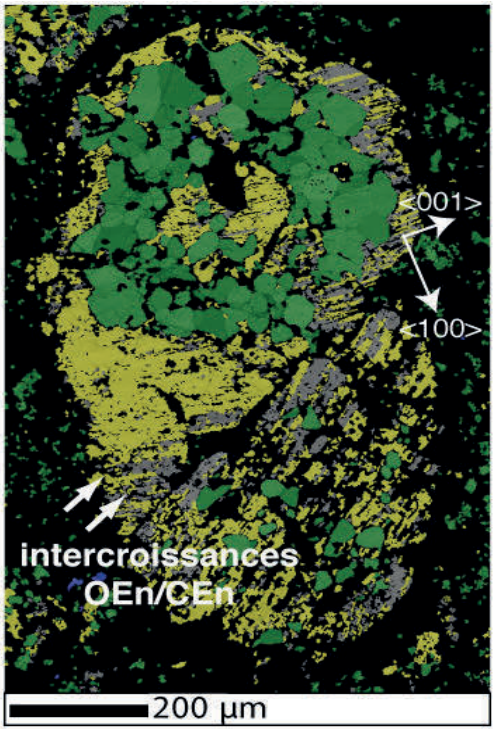


Fig. 4-34 : Intercroissances de clinoenstatite (CEn) et orthoenstatite (OEn) : exemple du chondre 30.

L'enstatite (ortho- ou clinoenstatite) présente de nombreuses fractures qui sont généralement perpendiculaires aux plans de macles polysynthétiques (Fig. 4-35a) ou aux plans d'intercroissance orthoenstatite/clinoenstatite. Ces fractures doivent être liées à un changement de phase. L'étude combinée des images BSE et de l'orientation cristallographique par EBSD montre que ces fractures sont perpendiculaires aux axes *c* de l'enstatite.

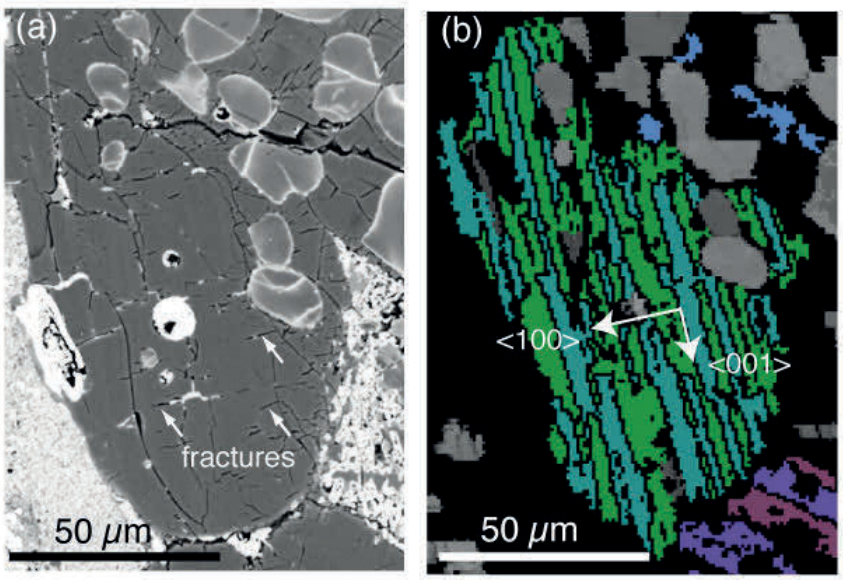


Fig. 4-35 : Clinoenstatite du chondre 42. (a) Image BSE montrant le réseau de fracturation. (b) Image EBSD (angles d'Euler) montant les macles polysynthétiques de la clinoenstatite.

Les proportions d'orthoenstatite par rapport à la clinoenstatite sont variables d'un chondre à l'autre : la forme monoclinique constitue 100% de l'enstatite du chondre ch4 contre environ 70% dans ch36 (Tableau 4-5). Les chondres présentent eux mêmes une certaine variabilité, avec des plages d'enstatite composées exclusivement de clinoenstatite alors que les cristaux voisins sont composés d'intercroissances à orthoenstatite et clinoenstatite (Fig. 4-34, Tableau 4-5).

		En/(En+Ol) (%)	CEn/(CEn+Oen) (%)
	ch4	18	100
	ch42	55	87
	ch43	64	74
	ch51	72	77
	ch36	80	73
grains	grain 1	-	32
individuels	grain 2	-	57
(ch43)	grain 3	-	79

Tableau 4-5 : Proportion surfacique d'orthoenstatite (OEn) et de clinoenstatite (CEn) dans les différents chondres et dans des grains individuels. Dans le chondre 4, les proportions de CEn/OEn et résultent de cartographies effectuées sur deux petites zones et les proportions indiquées nécessitent d'être vérifiées. Pour tous les autres chondres, les proportions sont mesurées sur l'intégralité du chondre.

La proportion de clinoenstatite par rapport à l'orthoenstatite diminue lorsque la quantité d'enstatite du chondre augmente (Tableau 4-5). Les deux cas extrêmes observés sont ch4, un chondre de type PO dans lequel le pyroxène est présent à

l'extrême périphérie sous forme d'un liseré discontinu (<100 µm) et pour lequel les grains cartés sur deux zones sont uniquement constitués de clinoenstatite (Fig. 4-17), et le chondre ch36, chondre PP dans lequel la clinoenstatite constitue environ 70% (Fig. 4-19). Les chondres POP montrent des proportions intermédiaires d'orthoenstatite et clinoenstatite.

4-3-3-3- Orientations préférentielles

Les orientations cristallographiques des pyroxènes magnésiens ont été étudiées sur les chondres 31, 42, 43 et 51. Seules les enstatites du chondre 42 présentent une fabrique notable qui est présentée ci-après (Fig. 4-36).

Le chondre 42 est constitué de deux noyaux d'olivines à texture granoblastique qui sont entourés par une bordure de pyroxène. La zonation de ce chondre est extrêmement bien définie avec la répartition systématique du pyroxène sur la bordure du chondre. La clinoenstatite domine l'assemblage minéralogique des pyroxènes et forme de larges plages allongées (allongement apparent pouvant atteindre 150 µm). La direction d'allongement maximal apparent des sections d'enstatite est souvent subparallèle à la surface du chondre. L'étude des orientations cristallographiques des plus grandes plages de pyroxènes a été entreprise via le tracé des figures de pôle des pyroxènes répartis autour des deux noyaux d'olivines du chondres (Fig. 4-36a). On observe que les axes c sont préférentiellement orientés de manière parallèle ou subparallèle à la bordure locale du chondre, direction qui coïncide généralement avec la direction d'allongement apparente des sections (Fig. 4-36c). Réciproquement, la direction des axes a est généralement sécante sur la surface du chondre (Fig. 4-36b). Ainsi les pyroxènes définissent une fabrique sphérique, en relation avec la surface du chondre.

On peut noter que la fabrique est plus claire sur la bordure *ouest* que sur la bordure *est* du chondre. Comme la section de la lame est quelconque par rapport au chondre, il est possible que la partie est soit plus éloignée d'un plan équatorial, ce qui expliquerait que les axes c des pyroxènes soient moins tangents à la bordure du chondre. Ceci pourrait être une des raisons pour lesquelles la fabrique sphérique des pyroxènes des autres chondres n'ait pas été mise en évidence.

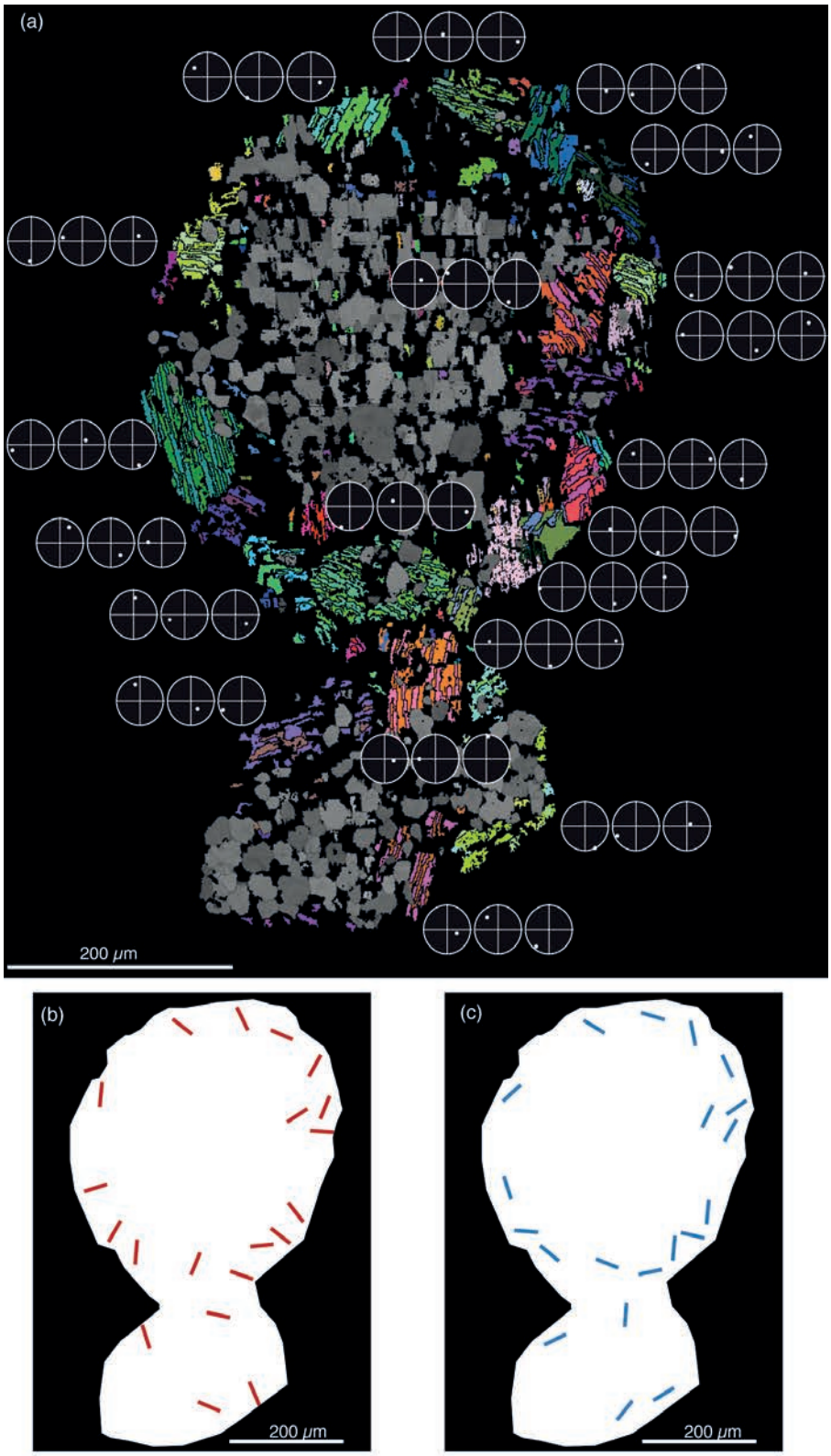


Fig. 4-36 : Fabrique sphérique des pyroxènes d'un chondre zoné (ch42). (a) Figures de pôle (gauche : axe a <100> ; milieu : axe b <010> ; droite : axes c <001>) des principaux grains de clinoenstatite et orthoenstatite (2 grains). (b) Direction des axes a, préférentiellement orthogonale ou sécante sur la surface du chondre. (c) Direction des axes c, préférentiellement subparallèles à la surface du chondre.

4-4- Discussion

4-4-1- Origine des orientations cristallographiques préférentielles des olivines et des pyroxènes des chondres

Il existe des orientations cristallographiques préférentielles dans les olivines et pyroxènes magnésiens des chondres. Les fabriques des olivines sont dans l'ensemble très faibles, avec des intensités (pfJ) comprises entre 1.2 et 1.6. Elles restent néanmoins bien définies sur plusieurs chondres (ch30b, ch31b notamment). Les olivines porteuses de fabriques ont des textures équilibrées, à joints triples et sont automorphes (ch30b) à sub-automorphe (ch31b). Des fabriques moins claires sont également observées sur des chondres à texture porphyrique (cœur du chondre ch4, et olivines poecilitiques du chondre 31). L'orientation préférentielle est davantage marquée sur les axes a et c des olivines. Certains chondres pourraient être porteurs de plusieurs fabriques (ch4, ch31b). D'autre part, les pyroxènes de la périphérie du chondre 42 sont porteurs d'une fabrique sphérique.

4-4-1-1- Fabriques des précurseurs versus fabriques formées in-situ

La texture à joints triples que présentent les olivines des chondres a été interprétée par Libourel et Krot (2007) comme résultant d'un frittage/recuit au cours de l'exposition prolongée des olivines à haute température. Les expériences de recuit d'olivines magnésiennes (Whattam et al., 2008) produisent bien des textures à joints triples mais nécessitent une centaines d'heure d'exposition à des températures supérieures à 1450°C en particulier pour les textures les plus grenues, fréquemment observées dans les chondres et notamment dans Vigarano (Fig.4-10). Ces conditions de chauffe sont incompatibles avec la formation des chondres porphyriques pour lesquels des vitesses de refroidissement élevées (1-1000 K/h, Radomsky and Hewins 1990 ; Connolly and Hewins, 1991 ; DeHart and Lofgren, 1996 ; Hewins et al., 2005 ; Wick and Jones, 2012) et donc des durées d'exposition nécessairement courtes à haute température sont attendues. Ces olivines seraient des reliques, constitutives du matériau précurseur des chondres (Libourel et Krot, 2007 ; Whattam et Hewins, 2009). Si elle est avérée, la découverte de chondres possédant plusieurs fabriques (ch31b) va également dans ce sens, avec la nécessité que ces fabriques aient été acquises avant le soudage des différentes unités et la cristallisation du pyroxène. Les chondres présentant plusieurs « noyaux » d'olivines sont nombreux dans la section de Vigarano (ex. ch42, ch43) et pourraient correspondre à divers noyaux de matériel précurseur accrétés et soudés ensemble lors de l'événement thermique qui a formé les chondres. Les olivines de la périphérie du chondre 4 pourraient être issues de la

fragmentation de grains plus grossiers issus du matériau précurseur. Sur certains amas de grains, les joints formés par les olivines dites palissadiques pourraient correspondre à d'anciens plans de fractures, qui ont des orientations compatibles avec les plans de fracturation préférentiels formés lors de chocs conduits entre 5 et 43 GPa (Müller et Hornemann, 1969).

Les fabriques sphériques existent pour les pyroxènes du chondre 42. Elles se traduisent en terme de zonations minérales (présence préférentielle du pyroxène sur la périphérie des chondres), de fabrique de forme (élongation des pyroxènes parallèlement à la bordure du chondre) et d'orientation cristallographique préférentielle. La cristallisation du pyroxène semble étroitement liée à la surface du chondre et s'est faite in-situ.

4-4-1-2- Fabriques des précurseurs : quels processus, quels environnements ?

L'hypothèse d'une origine secondaire des fabriques, par métamorphisme, par compaction ou par chocs, postérieure à l'accrétion des chondres sur le corps parent est peu tangible. D'un point de vue textural, le métamorphisme de choc résulte en une diminution de la porosité de la chondrite et en l'aplatissement des chondres (e.g. Lindgren et al., sous presse). Ces mêmes pétrofabriques sont reproduites lors d'expériences de chocs conduites sur Murchison et Allende par (Tomeoka et al., 1999 ; Nakamura et al., 2000). La plupart des chondres de la section de Vigarano étudiée (Fig. 4-3) sont ronds et ne présentent pas de texture d'aplatissement. Vigarano est par ailleurs considérée comme l'une des CV les moins choquées (type S1, < 5GPa) (Scott et al., 1992).

S'il est possible de produire des olivines à joints triples par recuit à haute température et à pression atmosphérique (Whattam et al., 2008) la porosité est difficile à éliminer. Les olivines expérimentales montrent en particulier une importante porosité intracristalline (Fig. 4-37), y compris lorsque la maturation est assistée par du liquide, porosité qui n'est jamais observée dans les olivines des chondres. La pression lithostatique serait nécessaire pour produire les textures observées dans les objets naturels. Il semble donc difficile de produire ce type de texture dans un environnement nébulaire. De plus l'origine magmatique d'au moins une partie des olivines à joints triples est attestée par la présence d'inclusions vitreuses (Faure et al., 2012) (Fig. 4-38). Une origine planétaire est favorisée par Libourel et Krot (2007) et Faure et al. (2012).

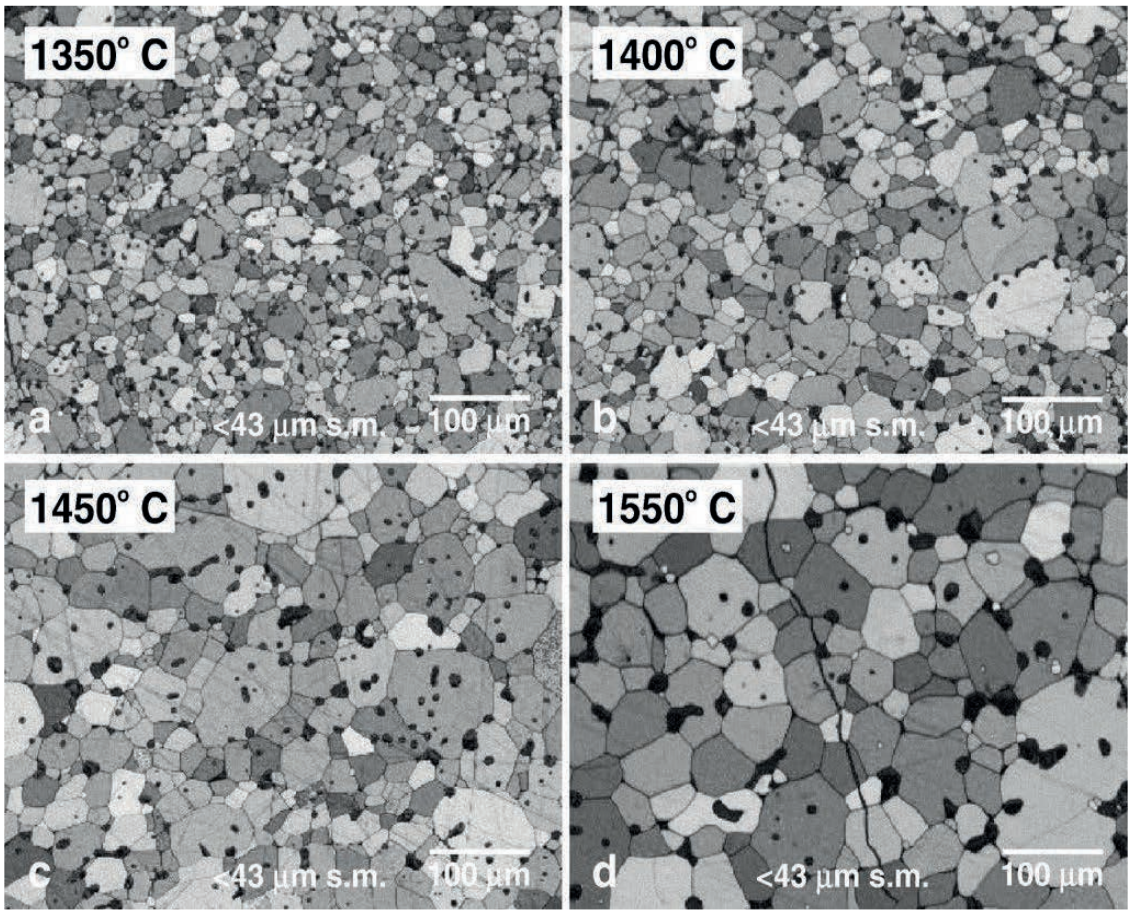


Fig. 4-37 : Images EBSD (band contrast) des textures produites lors du recuit d'olivines après 100h à des températures comprises entre 1350 et 1550°C. La texture à joints triples est présente mais les agrégats possèdent une importante porosité intracristalline. D'après la figure 2 de Whattam et al. (2008).

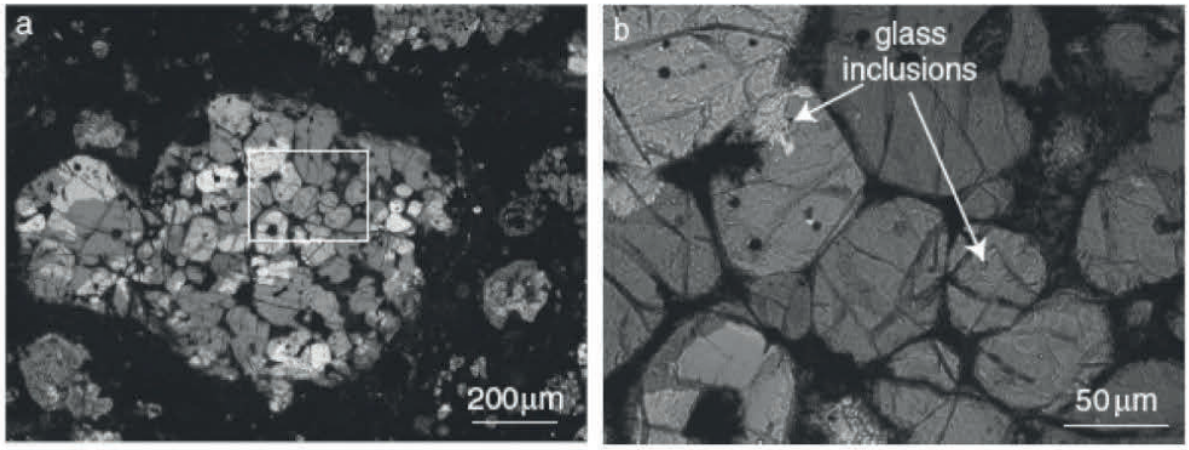


Fig. 4-38 : Images en lumière transmise (microscopie optique) d'inclusions vitreuses dans des olivines du chondre ch3 (Vigarano 477-2) montrant des textures à joints triples. D'après la figure 4 de Faure et al. (2012).

Des fabriques portées par les olivines ont récemment été découvertes dans des diogénites (HED)(Fig. 4-1), que l'on considère provenir de Vesta (Tkalcek et al., 2013 ; Tkalcek et Brenker, 2014). Les fabriques enregistrées correspondent à de la déformation plastique à l'état solide et sont susceptibles d'avoir été formées par des mouvements de convection liés à des instabilités gravitaires dans le manteau d'un planétésimal différencié et ceci entre 8 et 50 Ma après la formation des CAI (Tkalcek et al., 2013). Cette découverte confirme l'existence de dynamiques mantelliques précoces dans les planétésimaux différenciés ou en cours de différenciation. Les fabriques enregistrées par les olivines dans les chondres de Vigarano diffèrent cependant des observations faites par Tkalcek et ses collaborateurs. En terme d'intensité, les fabriques au sein des chondres sont beaucoup plus faibles que les fabriques de déformation plastique qu'ils on observé ou celles caractéristiques des olivines du manteau terrestre (pfJ : 1.5-4, Michibayashi et Mainprice, 2004).

L'intensité des fabriques mises en évidence dans Vigarano se rapproche de celles obtenues par Dodd et Teleky (1967) et Dodd (1969) sur les chondres porphyriques des chondrites ordinaires de Hallingeberg (L3.4), Krymka (LL3.2) et Parnallee (LL3.6) (Fig.4-2). Ces travaux ont mis au jour l'orientation cristallographique préférentielle des olivines avec des fabriques de type linéaire, associées à une fabrique de forme avec l'élongation préférentielle des olivines le long des axes a et c. Ces fabriques ont été interprétées comme une croissance orientée dans un écoulement de magma. Les auteurs estiment que ces orientations préférentielles sont incompatibles avec une cristallisation des olivines dans la gouttelette de liquide que constitue les chondres. Elles témoigneraient au contraire d'une cristallisation dans un grand volume de magma, tel celui d'une chambre magmatique et une origine planétaire plutôt que nébulaire est proposée. Cependant la plupart des populations d'olivines porteuses de fabriques dans les chondres de Vigarano ne présentent pas de fabrique de forme ; il n'y a pas de linéation observable et les olivines n'ont généralement pas d'axe d'élongation préférentielle. Les fabriques existent de plus dans des chondres porteurs de la texture à joints triples (ch30, ch31b), texture à priori incompatible avec une fabrique magmatique.

Une analogie entre les fabriques mesurées dans les chondres de Vigarano et celles des roches mantelliques imprégnées de magmas de type MORB ou tholéiitique pourrait constituer une piste prometteuse. Les textures d'olivines à joints triples plus ou moins disloquées y sont en effet rencontrées. Les travaux de Boudier (1991) sur les picrites de l'ophiolite de Troodos montrent l'existence de fabriques faibles portées par des olivines flottant dans une matrice vitreuse. Ces fabriques partagent à la fois des caractéristiques de déformation plastique (système de glissement [010](100)) et magmatique (cristaux automorphes, faible fabrique de forme). Boudier (1991) interprète ces olivines comme étant des xénocristaux mantelliques partiellement dissouts lors de la percolation d'un magma tholéiitique, puis recristallisés lors du refroidissement du magma. Un autre exemple est celui de troctolites des séquences

gabbroïques de la lithosphère océanique dont les caractéristiques géochimiques témoignent de l'imprégnation de péridotites mantelliques par des liquides basaltiques (Drouin et al., 2009). L'étude microstructurale (Drouin et al., 2010) montre que les fabriques des olivines portent en partie les caractéristiques d'une déformation plastique à haute température. Ces fabriques ont la particularité de montrer des intensités très faibles et résulteraient de la désagrégation de la structure initiale de la péridotite par percolation de liquide et dissolution des olivines. Dans les chondres, la présence de passées de joints triples (Fig. 4-11) témoigne de la désagrégation de la structure initiale par la dissolution. Une analyse complémentaire des misorientations des olivines des chondres de Vigarano permettrait de caractériser les plans de glissement à l'origine des fabriques observées, et de déterminer si elles sont compatibles avec de la déformation plastique, et l'affaiblissement ou l'oblitération de ces fabriques par la percolation de liquide, la dissolution et l'éventuelle recristallisation lors de la formation des chondres.

Les récents travaux de Welsch et al. (2012) et Welsch et al. (sous presse à Geology) offrent de nouvelles perspectives sur l'origine des phénocristaux d'olivines dans les océanites de la Réunion et d'Hawaii. Les zonations de phosphore des phénocristaux indiquent une cristallisation complexe initialement sous forme dendritique, puis un murissement des textures (Fig. 4-39). Cette cristallisation précoce sous forme de dendrites pourrait être à l'origine de la formation de plans de dislocations, de misorientations et de sous-joints de grains. Ainsi ces travaux remettent en cause l'interprétation classique que l'on fait de ces microstructures dans les olivines, à savoir qu'elles traceraient une déformation plastique à l'état solide, faisant de ces olivines des xénocristaux mantelliques. Les mécanismes invoqués par Welsch et al. (2012) offrent une perspective intéressante pour expliquer les fabriques des olivines des chondres, et qui pourraient être explorées en utilisant des méthodes similaires, par cartographie de la répartition des éléments mineurs peu mobiles (exemple : Al, P).

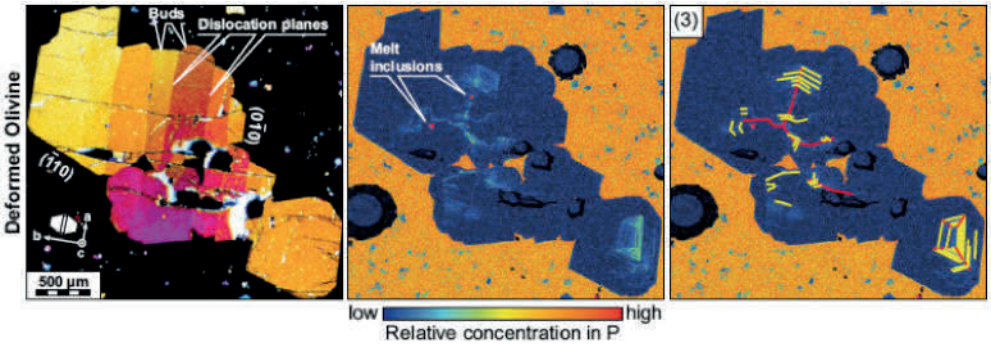


Fig. 4-39 : Zonations de phosphore d'un phénocristal d'olivine issue d'une océanite (Hualalai, Hawaii). D'après la figure 1 de Welsch et al., article sous presse à Geology.

4-4-1-3- Fabriques formées in-situ : fabriques sphériques et processus d'interaction gaz/liquide

Les fabriques cristallographiques sphériques des pyroxènes, mises au jour sur la périphérie des chondres, sont associées à une fabrique de forme qui voit leur élongation préférentielle selon les axes c et ce, parallèlement à la surface du chondre.

La répartition périphérique des pyroxènes dans les chondres PO et POP serait due à l'enrichissement en silice du liquide lors de l'interaction du chondre avec un gaz riche en $SiO_{(g)}$ (Tissandier et al., 2002 ; Libourel et al., 2006). La présence de gradients de concentration en silice et alcalins dans la mésostase de chondres porphyriques (Matsunami et al., 1993 ; Libourel et al., 2006) témoigne de leur diffusion vers le centre du chondre. L'enrichissement en silice serait responsable de la saturation des mésostases en enstatite, provoquant ainsi sa cristallisation à haute température. La cristallisation de l'enstatite serait favorisée le long de l'axe court (axe c), perpendiculairement au gradient radial de silice, favorisant ainsi l'élongation des cristaux parallèlement à la bordure de chondre. Les enstatites formées expérimentalement par interaction de liquide silicaté avec un gaz riche en SiO (Tissandier et al., 2002) possèdent d'ailleurs cet allongement caractéristique (Fig. 4-40). Nous interprétons les fabriques enregistrées par les pyroxènes des chondres comme des fabriques de croissance principalement contrôlée par le gradient d'activité en enstatite dans la mésostase des chondres et donc par le gradient de silice.

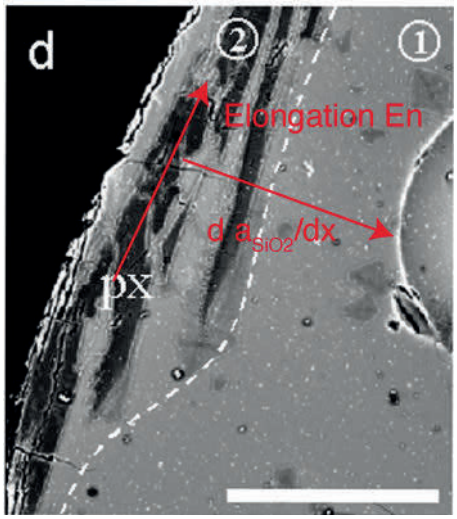


Fig. 4-40 : Pyroxènes formés lors de l'interaction liquide/SiO(g) (Expérience conduite à 1730 K, durée : 300s) (Fig. 4d de Tissandier et al., 2002). L'allongement préférentiel des pyroxènes est parallèle à la surface de la charge expérimentale et perpendiculaire au gradient d'enrichissement en silice du liquide. Echelle = 100 µm.

4-4-2- Relation pyroxène /olivine

La texture poecilitique, où de grandes plages de pyroxènes englobent plusieurs grains d'olivines, est très fréquente dans les chondres de Vigarano. Les olivines y sont petites (plus petites que celles baignées de mésostase du cœur des chondres zonés) et xénomorphes, ce qui atteste de leur dissolution. Le contact systématique entre pyroxène et olivine et la texture poecilitique sont habituellement interprétés comme le résultat d'une réaction péritectique (Jones, 1994 ; Wick et Jones, 2012), du type :

$Mg_2SiO_{4\,(Fo)} + SiO_{2\,(liq)} = Mg_2Si_2O_{6\,(En)}$

Cette réaction se produirait à cause de la différenciation du liquide, différenciation causée par la soustraction d'olivine au liquide lors de sa cristallisation. La réaction a lieu sur un pallier thermique et s'achève lorsque l'un des réactifs, forstérite ou liquide, est totalement consommé. Nous interprétons la dissolution de l'olivine et la cristallisation du pyroxène de manière différente (Chapitre 3) : l'olivine se dissoudrait dans le liquide en réponse à l'enrichissement en silice, la dissolution apporte au liquide le MgO nécessaire à la cristallisation du pyroxène, tandis que la silice vient du gaz. La réaction que nous proposons est du type :

$Mg_2SiO_{4\,(Fo)} + SiO_{2\,(liq)} = 2MgO_{\,(liq)} + 2\,SiO_{2\,(liq)} = Mg_2Si_2O_{6\,(En)}$

Ces réactions ont des conséquences différentes en terme de composition des liquides. Si la réaction est de type péritectique, la composition du liquide évolue le long de la courbe réactionnelle. Les compositions de liquide des mésostases des chondres de type I suivent un trend, qui est d'une part très différent d'une droite de soustraction des liquides provoquée par la cristallisation de l'olivine et d'autre part tout aussi éloigné des compositions de liquide attendues sur la courbe réactionnelle (Fig. 4-41). Dans le mécanisme que nous invoquons, n'importe quel liquide dans le champ de l'enstatite satisfait à la fois à la dissolution de l'olivine et à la cristallisation du pyroxène dès lors que l'on est en dessous de la température liquidus.

D'un point de vue textural, la réaction péritectique nécessite à la fois forstérite et silice de sorte que la nucléation du pyroxène a forcément lieu sur la surface de l'olivine. La croissance du pyroxène se faisant aux dépends du cristal d'olivine, la texture résultante devrait être une auréole coronitique de pyroxène sur l'olivine. De fait, la réaction péritectique est invoquée pour expliquer la texture coronitique que l'on trouve dans les roches la croûte lunaire (Arai et al., 2013) ou dans les gabbros (Turner et Stüwe, 1992 ; Fig. 4-42).

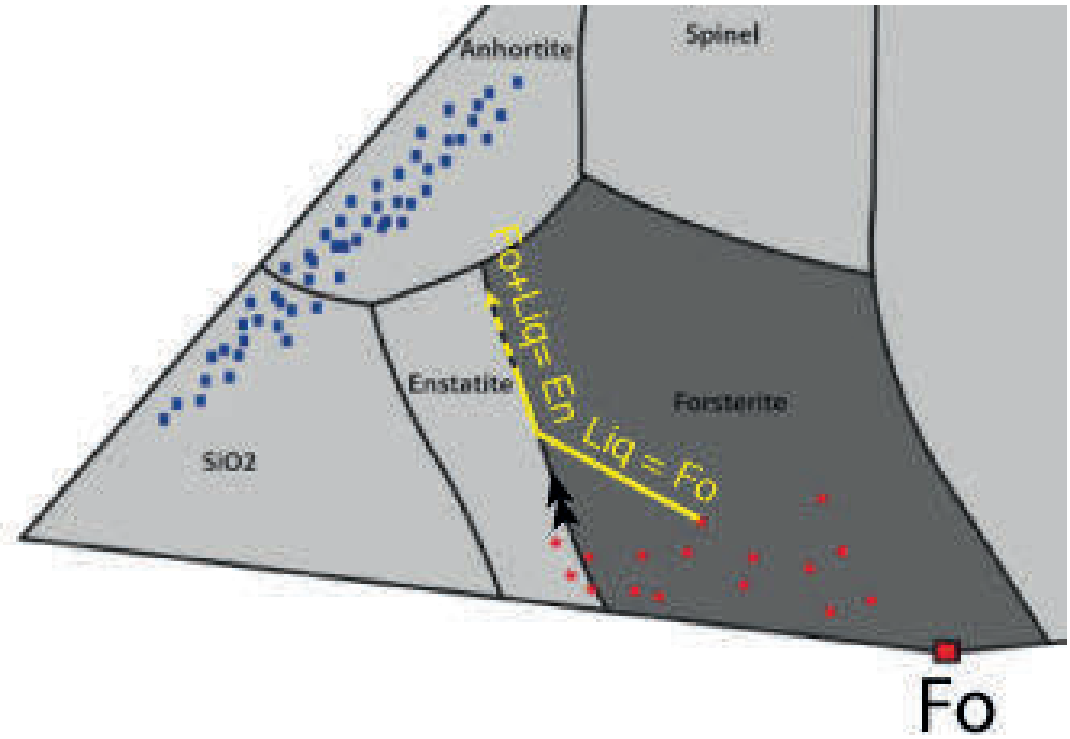


Fig. 4-41 : Section du diagramme de phase dans le système CMAS, montrant les compositions bulk de chondres de type I (étoiles rouge) et des mésostases (carrés bleus) dans des chondrites carbonées (CR) et ordinaires (d'après les données de Libourel et al., 2006). En jaune, le trajet d'évolution de la composition d'un liquide cristallisant d'abord de l'olivine puis du pyroxène sur la courbe réactionnelle, suivant la réaction péritectique : Fo + Liq = En.

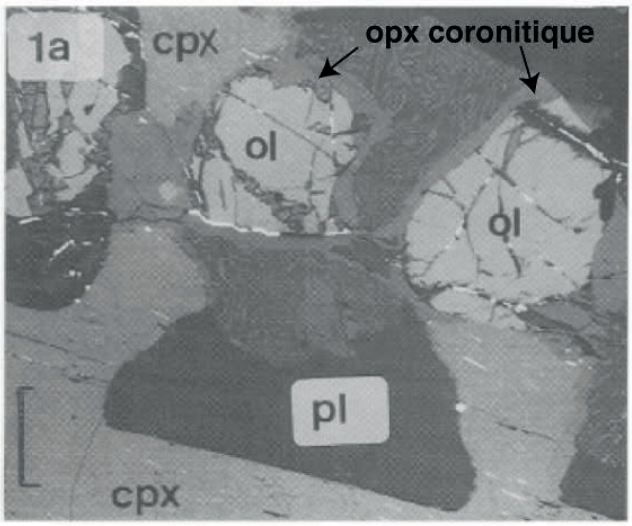


Fig. 4-42 : Orthopyroxènes coronitiques autour d'olivines dans un gabbro (Black Hill) (d'après Fig. 1a de Turner et Stüwe, 1992). Orthopyroxènes supposés s'être formés par la réaction péritectique Ol + SiO_2 (liq) = En.

Dans les chondres, le pyroxène forme une texture poecilitique et englobe des cristaux d'olivines qui sont résorbés comme l'atteste leur forme xénomorphe. Les orientations cristallographiques des olivines incluses dans la même plage de pyroxène

sont différentes, indiquant qu'il s'agissait au départ de cristaux différents (Fig. 4-26). Il n'y a pas de relation structurale/contrôle cristallographique entre les olivines qui se résorbent et le pyroxène qui cristallise. Dans les chondres de type POP ou PP, les olivines se résorbent indépendamment des pyroxènes dans le liquide. Les observations faites dans d'autres types de chondres appuient également que la dissolution des olivines est indépendante de la réaction péritectique : des olivines xénomorphes sont observées dans des chondres de type PO où le pyroxène est absent (ex : reliques réfractaires dans ch4, Fig. 4-28), ou au contact des bordures de silice pure des *Silica-rich Igneous Rims* (SIRs) dans certaines chondrites CR (Krot et al., 2004) (Fig. 4-43).

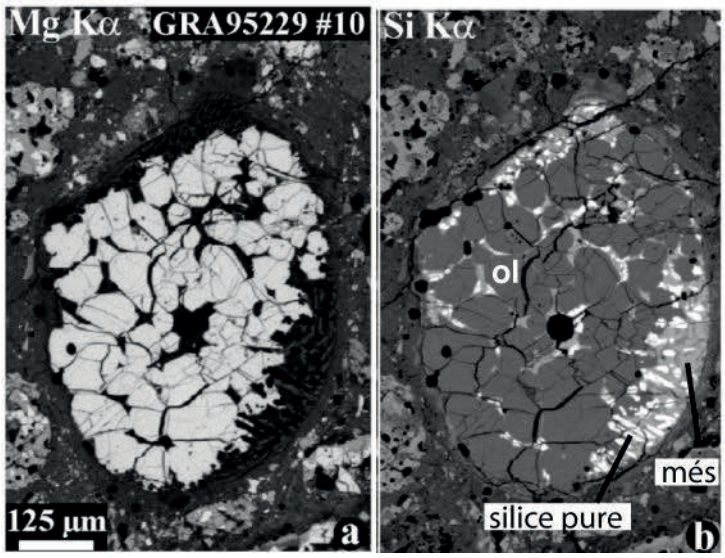


Fig. 4-43 : Cartographies élémentaires d'un chondre de la chondrite CR GRA95229 possédant une auréole ignée riche en silice (SIR). Les olivines partiellement résorbées sont au contact de silice pure. (D'après figure 6 de Krot et al., 2004)

Dans les chondres, les pyroxènes montrent une répartition périphérique, une croissance préférentielle selon l'axe c et une fabrique sphérique que nous imputons à l'existence d'un gradient radial de concentration de silice dans le liquide. L'entrée de silice déstabilise l'olivine qui se résorbe dans le liquide. Le liquide de la périphérie voit une augmentation de l'activité en SiO_2, en MgO du fait de la dissolution de l'olivine, et donc en enstatite qui cristallise au cours du refroidissement.

4-4-3- Contraintes sur la vitesse de refroidissement : transition clinoenstatite/orthoenstatite

L'enstatite présente trois polymorphes : la protoenstatite (orthorhombique), l'orthoenstatite (orthorhombique), et la clinoenstatite (monoclinique). La protoenstatite est la forme de haute température (>1000°C). Non trempable, elle n'est jamais observée à température ambiante et s'inverse spontanément en

orthoenstatite, clinoenstatite ou un mélange des deux au cours du refroidissement et ce dès que la température chute en dessous de 1000°C. Les expériences de Smyth (1974) ont permis de déterminer les conditions d'inversion de la protoenstatite en clinoenstatite ou orthoenstatite. Il a montré que les rapports clino-/orthoenstatite dépendaient de la vitesse de refroidissement. Seule une trempe instantanée (<1s) produit de la clinoenstatite pure, qui est maclée. Pour des vitesses de refroidissement de plus en plus lentes, on observe un mélange d'orthoenstatite et de clinoenstatite sous forme d'intercroissances, et où la proportion d'orthoenstatite augmente graduellement. La clinoenstatite qui est métastable à basse température s'inverse en orthoenstatite lorsqu'elle est réchauffée. Dans leurs travaux, Brearley et Jones (1993) ont développé une approche expérimentale plus quantitative qui lie les proportions des deux pyroxènes avec la vitesse de refroidissement sur une gamme de 2 K/h à 10000 K/h (Fig. 4-44). Leurs résultats confirment ceux de Smyth, et seules des vitesses de refroidissement de 10000 K/h produisent de la clinoenstatite pure.

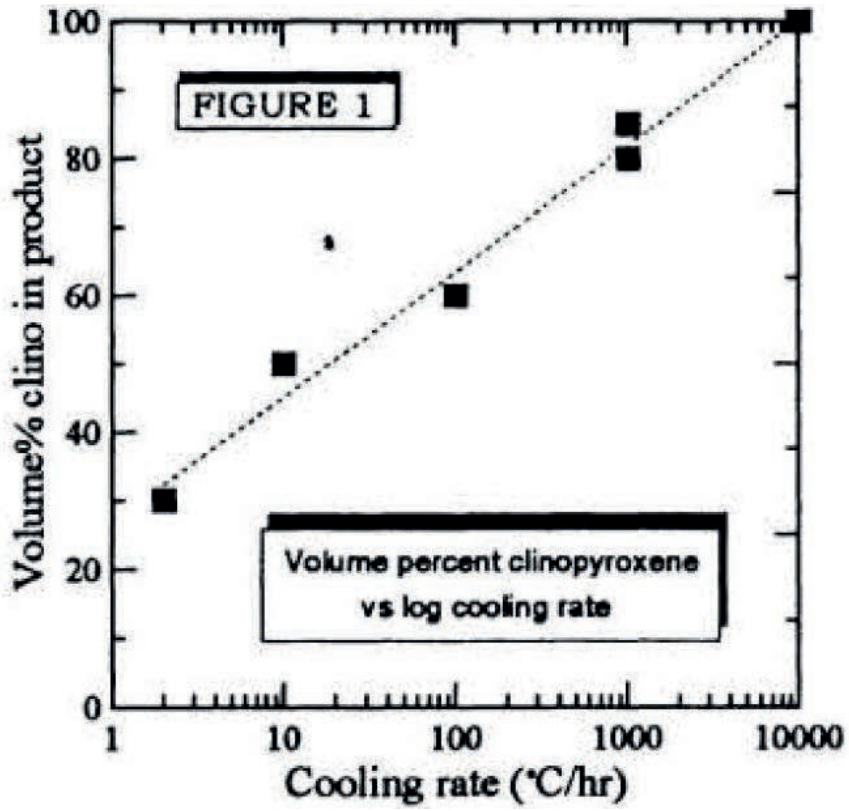


Fig. 4-44 : Proportion de clinoenstatite/orthoenstatite versus vitesse de refroidissement (Figure 1 de Brearley et Jones, 1993).

Dans les chondres des météorites, où le polymorphisme de l'enstatite a été beaucoup étudié (e.g. Ashworth, 1980 ; Yasuda et al., 1983 ; Watanabe et al., 1985), il a été montré que la clinoenstatite était abondante et il est généralement admis qu'elle résulte de l'inversion de protoenstatite au cours d'un refroidissement rapide. Le passage par la forme de haute température (protoenstatite) est attesté par

l'observation d'un réseau de fractures perpendiculaire à l'axe <001> des pyroxènes, produit du fait du raccourcissement qui accompagne la transformation de la protoenstatite à la clinoenstatite le long de cet axe (protoenstatite c = 5.351 Å, clinoenstatite : c = 5.169 Å) (Yasuda et al., 1983).

Notre étude par EBSD des chondres de Vigarano confirme les observations déjà faites dans d'autres chondrites. Le réseau de fractures de l'enstatite indique la cristallisation des pyroxènes à haute température (> 1000°C). La proportion de clino- par rapport à l'orthoenstatite dans les chondres porphyriques est très élevée, comprise entre 70 et 87 % et pourrait possiblement atteindre les 100% dans le chondre PO étudié (ch4) pour lequel aucune orthoenstatite n'a été indexée sur les 2 zones cartographiées. Cette dernière observation demande cependant d'être confirmée par une cartographie sur d'autres zones.

D'après la calibration expérimentale de Brearley et Jones (1993), ces proportions indiquent des vitesses de refroidissement hautement variables pour les chondres de Vigarano comprises entre 250 K/h et 2000 K/h et possiblement une vitesse aussi élevée que 10000 K/h pour le chondre ch4 (Fig. 4-45b). Les grains d'enstatite d'un même chondre ont des compositions hétérogènes (ex. ch43 : 30% < (CEn/OEn) < 80%, Tableau 4-5). Brearley et Jones (1993) ont relevé ce même type d'hétérogénéité dans les pyroxènes des charges expérimentales refroidies entre 100 et 1000 K/h.

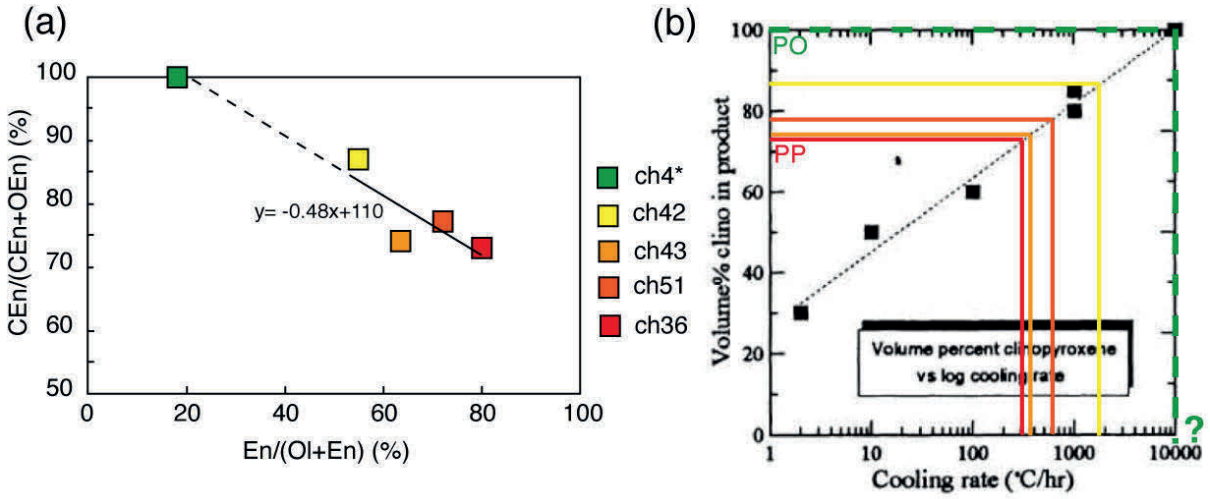


Fig. 4-45 : (a) Corrélation entre la proportion de clinoenstatite du chondre et son type pétrographique et (b) vitesses de refroidissement possibles. (b) Modifié d'après Brearley et Jones, 1993.

Ces vitesses peuvent être déduites en dessous de 1000°C, qui est la température d'inversion de la protoenstatite. L'étude des lamines d'exsolution des pyroxènes calciques au MET, qui informe sur les vitesses de refroidissement sur des gammes de température élevées (entre 1350-1200°C, Weinbruch et Müller, 1995), serait un bon complément à notre étude pour caractériser le régime thermique dans son entier et en

particulier déterminer si le refroidissement subie par ces chondres est ou non linéaire. Ce type d'étude a été entrepris par Müller et al. (1995) sur les chondres d'Allende ; ils ont montré que le refroidissement des chondres avait un caractère non linéaire avec des vitesses de l'ordre 0.03-25 K/h sur la gamme 1350/1200°C et des vitesses possiblement aussi élevées que 10000 K/h en dessous de 1000°C. L'étude structurale fine des lamines d'exsolution des pyroxènes calciques (15-50 nm) n'est pas possible par EBSD mais cette technique, qui permet la cartographie de la structure des pyroxènes à grande échelle (échelle du chondre, comparaison entre les chondres) apporte un éclairage nouveau sur la variabilité minéralogique et texturale des enstatites dans les chondres porphyriques.

L'abondance de clinoenstatite qui va croissante dans l'ordre ch36> ch43 > ch51 > ch42 > ch4, est inversement proportionnelle à l'abondance de pyroxène dans le chondre (Fig. 4-45a). Plus le pyroxène est abondant et plus la vitesse de refroidissement indiquée par les proportions clino/ortho est lente (Fig. 4-45b). Ainsi le chondre 46 (POP à la limite du pôle PP) enregistre une vitesse de refroidissement de 250 K/h, tandis que le chondre 42 témoignerait d'un refroidissement plus rapide, de l'ordre de 2000 K/h.

L'étude des pyroxènes sur 5 chondres suggère que l'abondance de pyroxène dans le chondre et la dissolution de l'olivine sont corrélées à la vitesse de refroidissement, en accord avec des durées d'interaction plus longues de ces chondres avec le gaz. Ce qui signifierait que le principal levier pour l'interaction du chondre avec le gaz est la vitesse de refroidissement (et non pas l'absence de gaz, ou de faibles pression partielles ou la fermeture du système « chondre » par la cristallisation d'une phase sur la bordure).

Les vitesses de refroidissement déterminées par la structure des pyroxènes magnésiens sont en accord avec la gamme de vitesses inférées par diverses études de la littérature, et notamment celles qui permettent de reproduire les textures des chondres porphyriques (100 et 1000 K/h, Radomsky et Hewins, 1990), d'expliquer le contenu en éléments traces des pyroxènes des chondres de Vigarano (1000 K/h, Jacquet et al., 2012). Nos propres données sur la dissolution de l'olivine (Chapitre 3) montrent que leur préservation à la périphérie des chondres dans les liquides les plus riches en silice (PP) requiert des vitesses de refroidissement supérieures à 10-100 K/h. Les chondres les plus riches en olivines (ch4) pourraient avoir été soustraits à l'interaction avec le gaz par des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10000 K/h.

4-5- Conclusions

L'étude des chondres de Vigarano par EBSD apporte pour la première fois des informations sur les fabriques et microstructures des olivines et pyroxènes à grande échelle. La diversité des types pétrographiques (GO, PO, POP, PP) des chondres est explorée.

Cette étude révèle l'existence de fabriques de faible intensité portées par les olivines au sein de plusieurs chondres. Ces fabriques existent sur des populations d'olivines à joints triples, texture incompatible avec une cristallisation au sein du chondre, et pour laquelle nous favorisons une origine relictuelle et planétaire. Les mécanismes de formation de ces fabriques (déformation plastique à l'état solide ou déformation en suspension dans un magma) restent à déterminer. Les fabriques des olivines à joints triples contrastent avec les fabriques sphériques des pyroxènes et des olivines concentrées sur la périphérie de certains chondres. Leur cristallisation, concomitante de la formation proprement dite des chondres, serait permise par des processus d'interaction du chondre avec la phase vapeur.

La faible intensité des fabriques associée à la texture à joints triple pourrait correspondre à des reliques de fabriques de déformation plastique (de type mantellique) initialement bien marquées, mais oblitérées lors de la désagrégation et la dissolution progressive des amas d'olivines. L'étude systématique des misorientations permettrait de caractériser les systèmes de glissement à l'origine des fabriques pour déterminer si un environnement mantellique est possible.

Les textures et les fabriques des olivines et pyroxènes des chondres de Vigarano pourraient être compatibles avec un modèle de cristallisation des chondres en trois étapes avec 1) cristallisation du précurseur et acquisition d'une fabrique 2) dissolution des olivines 3) cristallisation des enstatites, cristallisation et/ou recristallisation des olivines. La dissolution des olivines est attestée par leur caractère xénomorphe extrêmement répandu dans la section étudiée. Les preuves de dissolution suivie de cristallisation et/ou recristallisation des olivines restent rares dans les chondres de Vigarano, qui contient beaucoup de chondres porphyriques à pyroxènes. Le chondre 4 constitue le meilleur exemple avec ses passées désagrégées de textures à joints triples témoignant d'une dissolution et le caractère automorphe (olivines de la périphérie) à subautomorphe des olivines du cœur.

Les orientations cristallographiques des olivines englobées dans un monocristal de pyroxène (texture poecilitique) attestent que la dissolution des olivines est indépendante de la cristallisation des pyroxènes. La dissolution a nécessairement lieu avant la cristallisation des pyroxènes et le rôle joué par une réaction péritectique du type : olivine + SiO_2 (liq) = enstatite, est mineur pour la dissolution des olivines. Cette réaction pourrait éventuellement assister la nucléation du pyroxène.

Les microtextures des pyroxènes et en particulier l'abondance de clinoenstatite témoignent d'un refroidissement rapide des chondres lors de leur formation (250 K/h-2000 K/h). La corrélation entre les rapports clinoenstatite/orthoenstatite et enstatite/olivine suggère des vitesses de refroidissement décroissantes depuis les chondres PO vers les chondres PP, et des durées d'interactions croissantes avec la phase gazeuse.

Chapitre 5

Caractérisation des auréoles de matrices à grains fin de Vigarano (CV3)

5-1- Introduction 174
5-1-1- Origine des olivines fayalitiques des matrices des chondrites ? 174
5-1-2- Objectifs de l'étude 176
5-2- Méthodes analytiques 178
5-2-1- Microscopie électronique à balayage 178
5-2-2- Microsonde électronique 178
5-2-3- Microscopie électronique en transmission 178
5-2-3-1- Préparation des échantillons 179
5-2-3-2- Principe de fonctionnement du MET 179
5-2-3-3- Analyses par EDS 180
5-2-4- Sonde ionique 180
5-2-4-1- Principe général de la mesure isotopique par sonde ionique 181
5-2-4-2- Conditions d'analyse 181
5-3- Résultats 185
5-3-1- Compositions chimiques des FGR et de la matrice de Vigarano 185
5-3-2- Minéralogie des FGR et de la matrice de Vigarano 187
5-3-2-1- Transition chondre/FGR 188
5-3-2-2- Auréoles de matrices à grains fins (FGR) 190
5-3-2-3- Matrice clastique 193
5-3-2-4- Composition chimique des olivines 194
5-3-2-5- Composition chimique des spinelles 196
5-3-2-6- Composition chimique de la matière interstitielle 197
6-3-2- Composition isotopique de l'oxygène 200
6-3-2-1- Caractéristiques pétrographiques des olivines étudiées 200
6-3-2-2- Compositions isotopiques 202
5-4- Discussion 206
5-4-1- Hétérogénéités minéralogiques et chimiques 206
5-4-2- Apport de ces nouvelles données aux modèles de formation des olivines fayalitiques (Fa40-65) 208
5-4-3- Continuité chimique chondre/FGR ? 212
5-4-4- Discontinuité de la composition isotopique 214
6- Conclusions et perspectives 217

5-1- Introduction

Dans ce chapitre nous interrogeons les relations compositionnelles que les chondres entretiennent avec leur auréole de matrice à grains fins. Nous décrivons les caractéristiques minéralogiques, compositionnelles et isotopiques des auréoles de matrice à grains fins qui entourent les chondres de Vigarano. Les auréoles de matrice à grains fins, en anglais appelées « fine-grained rims » seront dénotées par l'acronyme anglais FGR dans la suite de ce chapitre. Les FGR de Vigarano sont essentiellement constitués d'olivines fayalitiques (Fa50-Fa40).

5-1-1- Origine des olivines fayalitiques des matrices des chondrites ?

Les olivines riches en fer sont ubiquistes des matrices des chondrites carbonées et en particulier des CV mais également de celles des chondrites ordinaires (Huss et al., 1981 ; Nagahara, 1984 ; Weisberg et Printz, 1998). Dans les matrices des CV elles peuvent former des halos qui entourent les olivines forstéritiques ou les pyroxènes magnésiens des chondres ou bien des veines qui traversent les olivines forstéritiques (Peck et Wood, 1987 ; Hua et al., 1988 ; Weinbruch et al., 1990). Mais l'essentiel du volume de la matrice est souvent constitué de cristaux micrométriques souvent allongés et tabulaires comme dans Allende (CV3) (Weisberg et Printz, 1998) ou dans Krymka (OC) (Weisberg et al., 1997). Leur origine a été et reste l'objet d'un intense débat. Deux types de modèles s'affrontent dans la littérature. Le premier prévoit une formation par condensation dans un gaz oxydant à haute température par des réactions de condensation et/ou d'interactions entre des solides déjà formés et ce gaz (e.g. Hua et al., 1988 ; Weisberg et al., 1997 ; Weisberg et Printz, 1998 ; Weinbruch et al., 1990 ; Palme et Fegley, 1990). Si tel était le cas, la matrice serait essentiellement constituée de solides primitifs et nous informerait principalement sur la période précédant l'accrétion sur les corps parents. Le modèle alternatif à cette première interprétation est un modèle astéroïdal dans lequel les olivines riches en fer ainsi que le cortège de phases mineures associées ne seraient pas des condensats primitifs mais seraient des produits de transformation issus de réactions métamorphiques et/ou d'altération aqueuse sur le corps parent (e.g. Brearley, 1989 ; Kojima et Tomeoka, 1996 ; Krot et al. 1997 ; Krot et al., 2004 ; Zolotov et al. 2006). Dans ce deuxième scénario, la matrice nous informerait moins sur l'histoire nébulaire primitive, que sur l'histoire post-accrétionelle des chondrites. Ce débat persistant est nourri par les ambiguïtés que posent les caractéristiques des matrices des CV. La quasi-absence de phases hydratées, la très petite taille des grains et l'hétérogénéité compositionnelle et texturale des olivines sont autant d'arguments en faveur d'une origine par condensation. En revanche la difficulté à condenser des

olivines riches en fer dans un gaz de composition solaire ou leur présence dans des veines semble indiquer une formation à basse température sur le corps parent.

Dans un gaz de composition solaire, la condensation d'olivines fayalitiques constitue un obstacle majeur (Fedkin et Grossman, 2006). Les calculs thermodynamiques montrent que le fer métal est stable au moment où l'olivine forstéritique condense à haute température. L'incorporation de fer dans l'olivine ne pourrait avoir lieu qu'à basse température lorsque le fer métal réagit avec l'eau du gaz pour former du FeO et s'équilibrer avec les silicates magnésiens (pyroxènes) déjà condensés (Larimer, 1967 ; 1968 ; Grossman et al., 2012). Des olivines contenant 18-28% de fayalite seraient formées à des températures d'environ 500 K (Grossman, 1972). Ce modèle s'accorde avec les observations faites dans les chondrites ordinaires dans lesquelles la composition moyenne des olivines est de l'ordre de 20-30% de fayalite. Cependant, à ces températures, l'interdiffusion Mg-Fe devient négligeable et la cinétique de la réaction est si lente que l'obtention des termes fayalitiques par un équilibrage entre les silicates magnésiens et du fer métal devient impossible (Palme et Fegley, 1990 ; Fedkin et Grossman, 2006).

Une alternative est proposée par Palme et Fegley (1990) qui envisagent la formation des halos fayalitiques que l'on trouve autour des olivines forstérites de la matrice d'Allende, par condensation à haute température et dans un gaz plus oxydant que le gaz canonique. A l'équilibre, la condensation d'olivines dans un gaz en tous points canonique mais dont on modulerait la fugacité d'oxygène débute toujours par des termes très forstéritiques ($<10^{-2}$ mol de FeO). Si le gaz est oxydant, à mesure que la température diminue et que le magnésium disparaît du gaz du fait de son incorporation dans des forstérites et enstatites, le gaz est significativement enrichi en fer et permet la condensation d'olivines fayalitiques. La fugacité d'oxygène pourrait augmenter dans des environnements ayant des ratio de poussière par rapport au gaz élevés, qui favoriseraient une évaporation importante (Wood, 1967 ; Rubin et al., 1988). Palme et Fegley (1990) calculent que des ratios de poussière/gaz 500 fois plus élevés permettent d'obtenir des olivines fayalitiques à haute température, de l'ordre de 1200°C à 10^{-6} bar. Au demeurant, en système fermé, ce mécanisme ne pourrait expliquer la formation que d'une quantité limitée d'olivines fayalitiques, puisqu'au moment où débute la condensation d'olivine fayalitique (1% Fa), 95% du magnésium se trouve déjà condensé dans des forstérites ou enstatites. Des alternatives pourraient provenir d'une condensation dans des conditions de sursaturation importantes du gaz (Grossman et al., 2012) ou d'un régime de condensation fractionnée qui, par une ségrégation rapide des solides condensés permettrait de produire des vapeurs beaucoup plus riches en fer, plus à même de condenser des olivines riches en fer (Nagahara, 1993).

5-1-2- Objectifs de l'étude

Cette étude est centrée sur les relations chimiques et isotopiques qui existent entre les chondres et leur FGR dans Vigarano. Cette relation est abordée par l'étude de la minéralogie et de la composition chimique des FGR et par l'étude de la composition isotopique de l'oxygène des phases des chondres (olivines et pyroxènes) et des olivines fayalitiques du FGR. Nous nous intéressons également à la matrice plus éloignée des chondres, qui comme nous le verrons, possède une minéralogie plus diversifiée que les FGR et est généralement clastique (présence de fragments de chondres, de CAI, de métal).

Une des principales difficultés de l'étude de la matrice (au sens large) des chondrites primitives réside dans la très petite taille des grains. Dans Vigarano, la taille des olivines fayalitiques, qui constituent l'essentiel du volume de la matrice, est généralement inférieure à 1 µm. Par conséquent une étude par microscopie électronique à transmission (MET) in-situ, sur des coupes minces prélevées dans les FGR et la matrice, a été réalisée en complément des techniques plus classiques de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microsonde électronique (MSE). Les observations effectuées au MET complémentent la seule étude de ce type qui existe sur Vigarano, conduite par Abreu et Brearley (2011). Notre étude est davantage ciblée sur les compositions minérales et en particulier sur celles des olivines fayalitiques (Fa45-Fa100) et de la matière interstitielle composée d'amorphes et de matériaux cryptocristallins.

La composition isotopique de l'oxygène des olivines et des pyroxènes des chondres, ainsi que de leurs FGR et de la matrice a été mesurée in-situ par sonde ionique (CAMECA IMS-1280). Les données de composition isotopique de l'oxygène des olivines des olivines fayalitiques (Fa30-Fa100) matricielles sont rares dans la littérature (Choi et al., 1998 ; 2000 ; Hua et al., 2005 ; Krot et Nagashima, 2012). L'essentiel des données concernent les fayalites 100 et à notre connaissance ce sont les premières mesures entreprises dans Vigarano. Le principal obstacle à ce type de mesure est la petite taille des grains. Par conséquent un protocole analytique adapté (faisceau de 2 µm) a été mis en place pour ces mesures.

Nous avons sélectionné 6 chondres pour cette étude de Vigarano (Fig. 5-1). Ils sont de divers types pétrographiques (types I et II, PO, POP et PP).

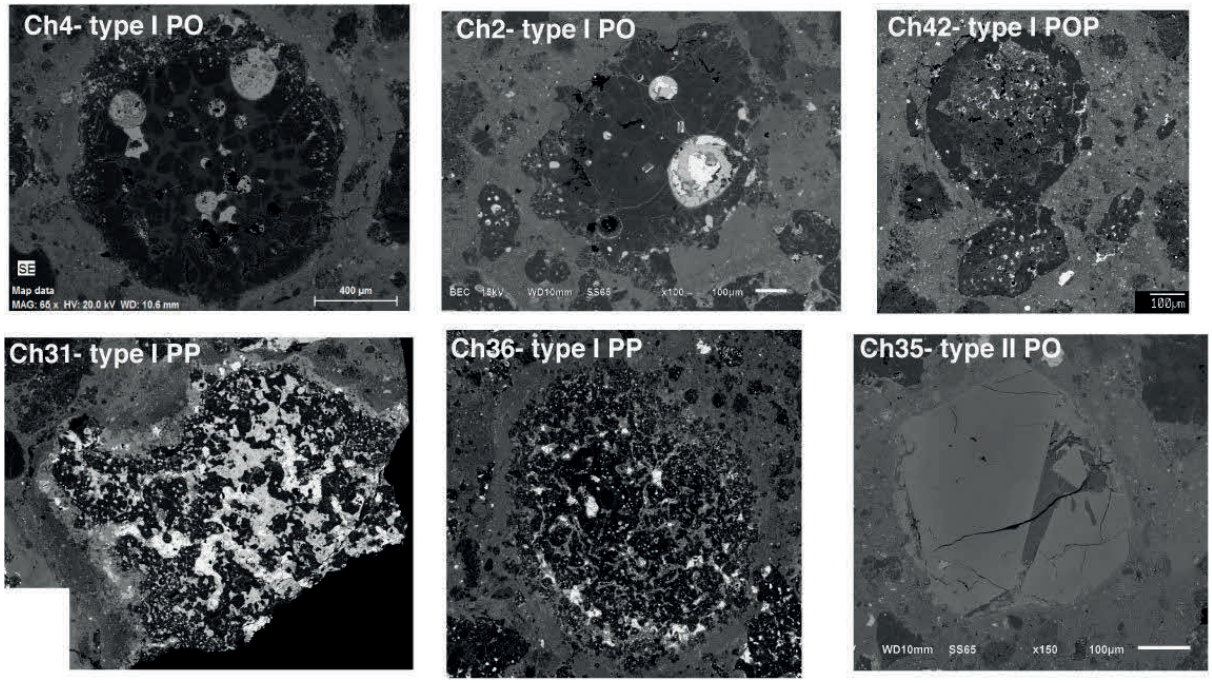


Fig. 5-1 : Images BSE des chondres de Vigarano sélectionnés pour l'étude minéralogique, chimique et isotopique des FGR.

5-2- Méthodes analytiques

5-2-1- Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour les repérages préliminaires aux différentes analyses (préparation des coupes amincies (coupes FIB) pour l'analyse MET, mesure des compositions chimiques des FGR, mesure des compositions chimiques et isotopiques des olivines). La composition chimique des FGR a été mesurée par EDS par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB FEG). Des zones d'environ 50x50 µm ont été balayées pendant 10 min, la tension d'accélération était fixée à 15kV.

5-2-2- Microsonde électronique

Nous avons mesuré la composition chimique des olivines fayalitiques (Fa50-Fa100) de la matrice et des FGR présentes autour de plusieurs chondres par analyse WDS (Wavelenght Dispersive X-ray Spectroscopy) à la microsonde électronique (JEOL Hyperprobe JXA-8500F, HIGP, Hawaii). Seul les grains d'olivine de plus de 4-5µm ont été sélectionnés pour l'analyse. La tension d'accélération est fixée à 15 kV et l'intensité du faisceau primaire à 10nA. Les standards utilisés pour les corrections sont une fayalite synthétique (Fa100) pour Si et Fe, une olivine de San Carlos (Fo92) pour Mg, un grenat manganésifère pour Mn, une chromite pour Al et Cr et un verre de sphène pour Ca. Les résultats d'analyses sont consignés dans l'annexe 3.

5-2-3- Microscopie électronique en transmission

La très fine granulométrie de la matrice de Vigarano nous a conduit à utiliser la microscopie électronique en transmission. Cette technique permet d'obtenir des résolutions nanométriques sur des microscopes conventionnels. Le faisceau d'électrons traverse un échantillon dont l'épaisseur est généralement inférieure à 100 nm. Le MET peut être utilisé en mode imagerie (analyse du faisceau transmis), en mode diffraction (analyse des électrons déviés élastiquement), ou en mode analytique (analyse des rayons X émis par EDS « Energy Dispersive Loss »). Le volume d'excitation est très faible (jusqu'à 10^{-6} µm^3), ce qui permet d'accéder à la composition chimique (éléments majeurs) de phases très finement cristallisées qui est inaccessible par l'utilisation des techniques plus classiquement utilisées (microscopie électronique à balayage ou microsonde électronique). L'imagerie et les analyses chimiques ont été réalisées sur le microscope FEI Tecnai G2-20 (UMET, Lille).

5-2-3-1- Préparation des échantillons

Des coupes minces ont été préparées par la technique de Focused Ion Beam (FIB). Cette technique permet la préparation d'échantillons minces (<100 nm) en vue de l'étude par microscopie à transmission. Elle permet le prélèvement des coupes in-situ, de sorte que les observations sont localisées. Six coupes FIB ont été préparées par David Troadec (IEMN, Université de Lille 1) d'environ 5µm de large, 15 µm de long ont été préparées dans les FGR et la matrice clastique de 2 chondres (Fig. 5-12).

Les microscopes utilisés sont des microscopes électroniques à balayage munis d'un canon à électrons et d'un canon d'ions gallium. Une couche de platine est déposée et protège la zone à extraire. Le faisceau ionique creuse ensuite la zone, la lame est affinée puis extraite et déposée sur une grille MET.

5-2-3-2- Principe de fonctionnement du MET

Les électrons sont produits par canon à électron constitué d'un filament de LaB6 et accélérés à des tensions élevées (200 kV). La taille et le caractère convergent, divergent ou parallèle du faisceau primaire sont contrôlés par des lentilles électromagnétiques (lentilles condenseurs). Les électrons arrivent dans la partie dite de formation du microscope, où les ils sont redirigées par la lentille objectif, soit dans le plan image (mode image), soit dans le plan focal (mode diffraction) (Fig. 5-2). Enfin l'image ou le cliché de diffraction sont projetés et agrandis sur l'écran.

La diffraction des électrons incidents est permise sur les plans réticulaires du cristal si la loi de Bragg est vérifiée : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, où θ est l'angle du faisceau incident, λ sa longueur d'onde et d_{hk} la distance entre 2 plans réticulaires.

En mode imagerie, un diaphragme sélectionne une partie des électrons qui ont traversé l'échantillon. Ce diaphragme permet le passage du faisceau transmis en champ clair ou du faisceau diffracté en champ sombre. Les images MET qui sont présentées dans ce chapitre ont été réalisées en champ clair. Le contraste est principalement lié au pouvoir diffuseur de la matière traversée ; les zones qui diffusent peu les électrons (constituées d'éléments légers, trous) seront claires. Au sein des cristaux, les zones sombres correspondent aux plans réticulaires diffractés en condition de Bragg. Nous avons également utilisé le mode STEM pour « Scanning Transmission Electron Microscopy », dans lequel le faisceau parallèle (5 nm) balaie l'échantillon.

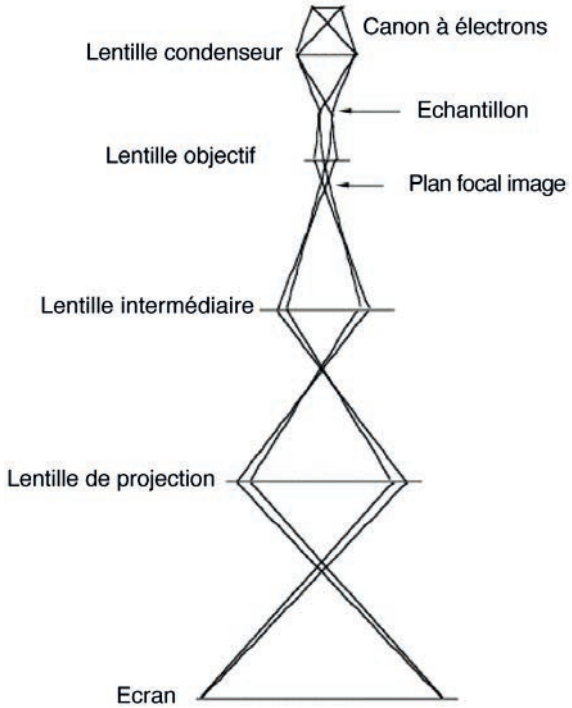


Fig. 5-2 : Schéma simplifié de la colonne d'un microscope électronique à transmission.

5-2-3-3- Analyses par EDS

Le détecteur des rayons X est situé au dessus de l'échantillon. Pour les analyses ponctuelles, la taille du faisceau est de l'ordre de 8 nm. Pour les profils elle est de l'ordre de 10 nm. Les spectres, profils et cartes obtenues sont traitées sur le logiciel *Offline*. La quantification élémentaire (spectres ponctuels, profils) comprend une correction du fond continu du spectre, la prise en compte du facteur de sensibilité (k-facteur) du détecteur vis à vis de l'élément considéré et du facteur d'absorption. Les k-facteurs sont déterminés expérimentalement sur des échantillons pris pour standard et dont la composition est bien connue. Le facteur d'absorption dépend de l'élément considéré, de l'épaisseur et de la densité de l'échantillon. Les incertitudes sur les mesures sont de l'ordre de 1-5 % sur les éléments majeurs mais atteignent 15-20 % sur les éléments mineurs tels que le soufre, le manganèse ou encore le sodium.

5-2-4- Sonde ionique

La mesure des compositions isotopiques de l'oxygène incluant la quantification de l'isotope mineur ($^{17}O \approx 0.037$ %) dans les silicates de taille modeste nécessite une technique offrant à la fois une bonne résolution spatiale (typiquement inférieure à 5 µm) et une grande résolution de masse permettant la séparation du pics de l'oxygène $^{17}0$- de celui de l'hydrure (^{16}OH-), deux conditions que satisfait la sonde ionique haute résolution (Secondary Ion Mass Spectrometer Cameca 1280-HR, Hawaii).

Les compositions isotopiques seront exprimées, dans la suite de ce manuscrit, en unité delta normalisées par rapport au standard international SMOW (Standard Mean Ocean Water) telles que:

$$\delta^{18}0 = \left[\frac{\left({}^{18}O/{}^{16}O \right)_{éch}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O \right)_{SMOW}} - 1 \right] \times 10^3 \text{ et } \delta^{17}0 = \left[\frac{\left({}^{17}O/{}^{16}O \right)_{éch}}{\left({}^{18}O/{}^{16}O \right)_{SMOW}} - 1 \right] \times 10^3$$

Les fractionnements indépendants de la masse de l'oxygène (correspondants aux écarts à la droite de fractionnement terrestre) sont définis tel que:

$$\Delta^{17}O \equiv \delta^{17}O - 0.52 \times \delta^{18}O$$

5-2-4-1- Principe général de la mesure isotopique par sonde ionique

La mesure des compositions isotopiques de l'oxygène dans les olivines magnésiennes (Fo100 to 98) et des pyroxènes pauvres en calcium (En98) des chondres, ainsi que des olivines des FGR et de la matrice (Fa-50 to 60 and Fa100) ont été réalisées sur une sonde Cameca 1280-HR à l'université d'Hawaii.

La microsonde ionique IMS 1280 (Cameca) est un spectromètre de masse à double focalisation (en énergie et en masse, voir Fig. 5-4) de large rayon de courbure qui permet d'atteindre des résolutions en masse M/ M supérieure à 5000 en multicollection. Pour rappel, la résolution de masse requise pour une mesure simultanée des masses ^{16}OH- (m=17.002854 uma) et ^{17}O- (m= 16.99913) est de 4566.

La source ionique de cet instrument consiste en un faisceau d'ions primaire focalisé, à haute énergie, sur la surface préalablement polie de l'échantillon, qui génère un faisceau d'ions secondaire (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometer). La polarité du faisceau primaire (Cs+ ou O-) est choisie en fonction de l'élément d'intérêt.

5-2-4-2- Conditions d'analyse

Pour cette étude, nous avons sélectionné 3 chondres de la section de Vigarano477-2, deux chondres PP (CH31 and CH36) et un chondre PO (CH42). Ces objets ont été sélectionnés sur un critère de taille, leur FGR contenant des olivines fayalitiques de diamètre supérieur à 5 µm adapté à la mesure par sonde ionique (avec un faisceau primaire focalisé de 2 µm, voir ci-dessous). Trois sessions d'analyses ont été réalisées avec comme cibles, i) les olivines et pyroxènes des chondres, et dans les

FGR, ii) les olivines fayalitiques (Fa50-Fa65) et iii) les olivines fayalitiques (Fa95-Fa100).

Nous avons utilisé une source de césium (Cs+) de ≈1nA pour extraire l'oxygène sous forme O^- à partir d'une surface analysée de 10 x 10 µm². Pour les olivines et les pyroxènes des chondres, le balayage est réduit à 7 x 7µm². Enfin, dans le cas des olivines de petite taille appartenant à la matrice, le faisceau primaire est focalisé pour atteindre une taille de 2 µm (Fig. 5-3). La compensation des charges à la surface de l'échantillon est assurée par un nuage électronique (généré dans la colonne primaire par un canon a électrons, voir Fig 5-4).

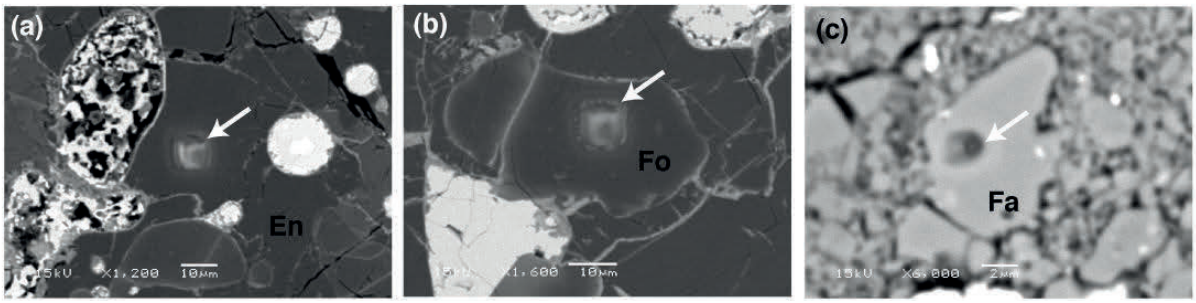


Fig. 5-3 : Images BSE des grains analysés à la sonde ionique. Pour l'analyse des compositions isotopiques de l'oxygène des (b) olivines forstéritiques et (a) des pyroxènes magnésiens des chondres le faisceau primaire balaie des zones de 7 par 7 µm, pour les petites olivines fayalitiques de la matrice et des FGR (c) un faisceau de 2 µm est focalisé sur le grain.

Les ions secondaires ont été mesurés sur deux cages de Faraday (^{16}O- et ^{18}O-) et sur un multiplicateur d'électrons (^{17}O-). Pour chaque échantillon, la mesure comprend 60 cycles d'analyse, où l'on alterne la mesure simultanée des ions ^{16}O- et ^{17}O- (qui dure 4s pour les olivines et pyroxènes des chondres ou 20s pour les olivines de la matrice), avec celle des ions ^{16}O- et ^{18}O- (10s pour les olivines et pyroxènes des chondres ou 20s pour les olivines de la matrice). Les rapports $^{17}O/^{16}O$ et $^{18}O/^{16}O$ mesurés pour l'échantillon correspondent au rapport moyen mesuré sur 30 cycles corrigé de l'interférence isobare de ^{16}OH- sur ^{17}O- (voir ci-dessous).

5-2-3-3- Corrections associées à la mesure des compositions isotopiques par sonde ionique et erreurs associées

La correction des mesures peut être décrite, de manière simplifiée, en deux étapes:

La première étape consiste à soustraire l'influence de la queue de pic du $^{16}0H$ sur le pic de ^{17}O. Cette dernière est évaluée à 20 ppm et il s'en suit:

$$(^{17}O/^{16}O)_{\text{corrigé de 16OH}} = (^{17}O_{cps} - 0.00002 \times {}^{16}OH_{cps})/^{16}O_{cps}$$

La deuxième étape, commune à toutes les analyses par sonde ionique, a pour but de corriger de l'effet du fractionnement instrumental de masse (IMF pour Instrumental Mass Fractionation). Ce fractionnement isotopique dépend de la matrice (i.e. de la composition chimique du minéral analysé) et a été évalué par la mesure répétée de standards de composition connue, assimilable à la composition de nos échantillons. Pour les olivines forstéritiques des chondres et les Fa50-65 nous avons utilisé une olivine standard naturelle (San Carlos, Fo98). Pour les olivines fayalitiques (Fo95-100), nous avons travaillé avec une fayalite synthétique pure (Fa100). Enfin un orthopyroxène a été ajouté à cette collection de standards pour les enstatites des chondres (Tableau 5-1). L'IMF appliqué aux mesures est la moyenne de l'IMF évalué sur les standards à chaque session (soit 4 mesures avant et 4 mesures après chaque session).

$$\delta^{18}O = (^{18}O/^{16}O)_{mesuré} \ / \ (^{18}O/^{16}O)_{SMOW} - 1) - IMF_{18}$$
$$\delta^{17}O = (^{17}O/^{16}O)_{corrgé\ 16OH} \ / \ (^{17}O/^{16}O)_{SMOW} - 1) - IMF_{17}$$

Avec $IMF_{18} = \delta^{18}O_{std\ mesuré} - \delta^{18}O_{std\ vrai}$ et $IMF_{17} = \delta^{17}O_{std\ mesuré} - \delta^{17}O_{std\ vrai}$

Pour chaque rapport isotopique ($\delta^{18}O$ et $\delta^{17}O$), les incertitudes sont exprimées à 2σ et prennent en compte l'erreur interne à 2σ (écart type de la mesure de l'échantillon sur les 30 cycles d'analyse) et l'erreur externe (écart type de la mesure sur les standards) comme suit :

$$2\sigma = \sqrt{2\sigma_{int}^2 + \sigma_{ext}^2}$$

Standard:	$\delta^{18}O$	$\delta^{17}O$	$\Delta^{17}O$
San Carlos (Olivine)	5.3	2.7	0
Synthetic Forsterite	10.6	5.3	-0.2
Natural Enstatite	1.9	0.9	-0.1

Tableau 5-1: Valeurs isotopiques des matériaux de références (standards) utilisés pour cette étude.

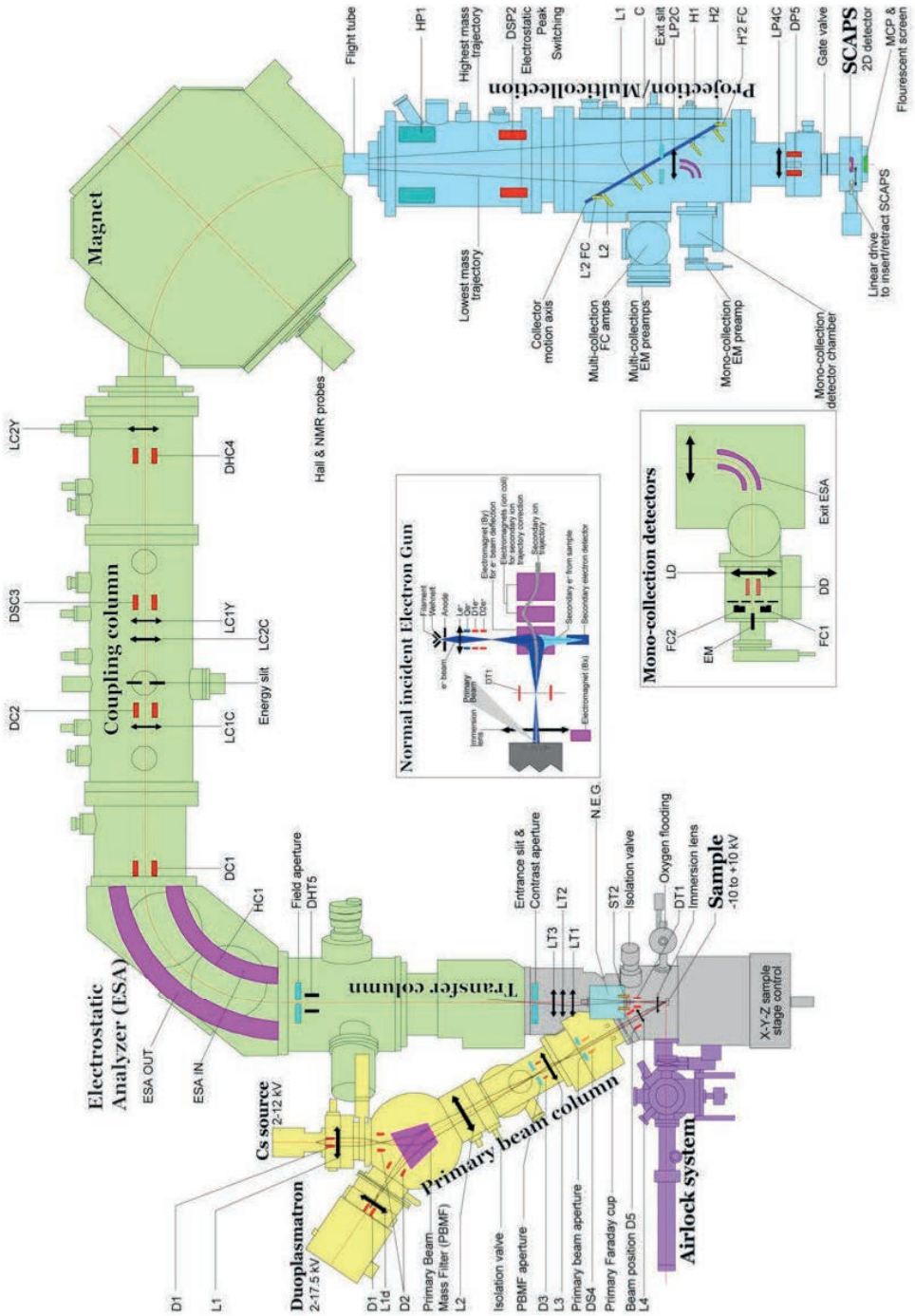


Fig. 5-4 : Schéma simplifié de la sonde ionique Cameca IMS1280-HR La colonne primaire (représentée en jaune) produit un faisceau source (dans notre cas Cs+) ainsi qu'un faisceau d'électrons (compensation des charges à la surface de l'échantillon). L'échantillon est placé à la jonction de la colonne primaire et de la colonne secondaire (en bas à gauche de l'image). Le spectromètre de masse à double focalisation est constitué d'un secteur électrostatique et d'un aimant (en vert sur l'image). La détection simultanée des ions ^{16}0-, ^{17}0- et ^{18}0-) est réalisée sur deux cages de faraday et un multiplicateur d'électron placés sur l'axe fixe de la multi collection (en bleu). Modifié d'après un document Cameca.

5-3- Résultats

5-3-1- Compositions chimiques des FGR et de la matrice de Vigarano

Nous avons analysé par EDS au MEB FEG la composition chimique de petites zones de FGR et de matrice autour des chondres ch2, ch4, ch36 et ch42 (Fig. 5-5). Pour cela, plusieurs zones d'environ 50 x 30 µm ont été analysées dans le FGR de chaque chondre et la matrice clastique voisine. La figure 5-5 montre l'exemple des zones sélectionnées autour du chondre ch2. Les analyses élémentaires se trouvent dans les tableaux 5-2 et 5-3.

La principale caractéristique de la matrice par rapport au FGR est une apparence plus clastique, avec d'abondants fragments de chondres, de CAI et d'opaques. Cette hétérogénéité se retrouve aussi dans une minéralogie généralement plus variée, comme nous le verrons dans la partie 5-3-2-3.

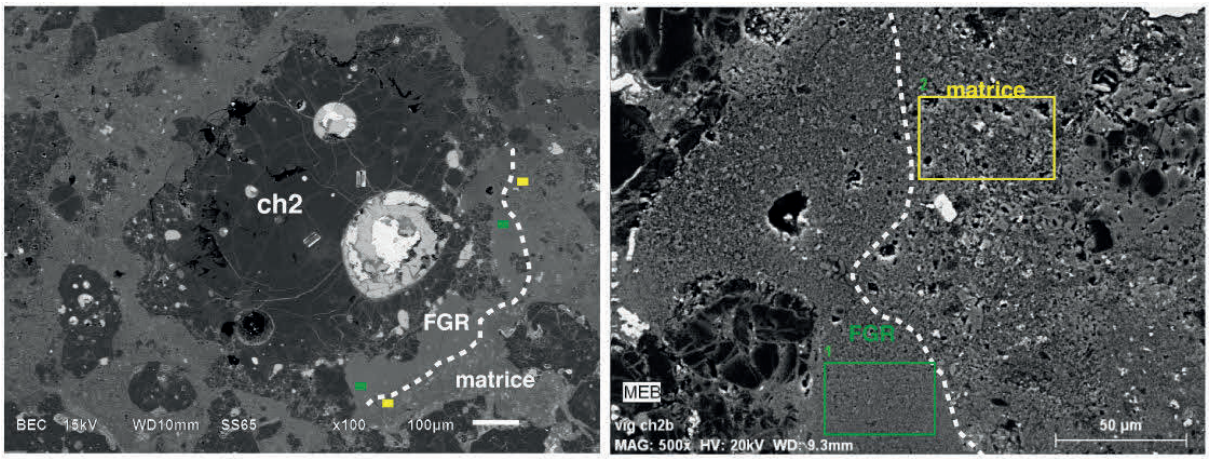


Fig. 5-5 : Zones sélectionnées autour du chondre ch2 pour l'analyse de la composition chimique du FGR et de la matrice par EDS.

Chondre	2	2	4	4	4	36	36	42	**Moyenne FGR**	Ecart type
Na	0.595	0.77	0.65	0.67	0.81	1.06	1.38	0.58	**0.81**	0.28
Mg	12.69	14.68	11.27	11.53	13.37	12.35	12.51	12.72	**12.64**	1.06
Al	1.615	1.61	2.14	2.58	2.24	2.3	2.49	2.87	**2.23**	0.44
Si	11.97	11.53	11.29	11.49	13.43	12.19	12.74	12.36	**12.13**	0.72
P	0.005	0.04	0	0	0.04	0	0	0	**0.01**	0.02
S	0.775	0.26	0.42	0.22	0.18	0.26	0.25	0.2	**0.32**	0.20
Cl	0.025	0.01	0.02	0.04	0.03	0.01	0.06	0.05	**0.03**	0.02
K	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.09	0.08	0.02	**0.04**	0.04
Ca	0.115	0.19	0.3	0.29	1.61	0.35	0.38	0.41	**0.46**	0.48
Cr	0.14	0.12	0.11	0.1	0.15	0.13	0.12	0.13	**0.13**	0.02
Mn	0.125	0.11	0.13	0.12	0.12	0.14	0.13	0.12	**0.12**	0.01
Fe	21.46	19.2	22.4	20.18	16.37	18.99	18.09	19.73	**19.55**	1.89
Ni	0.4	0.64	1.11	1.76	1	1.21	1	0.98	**1.01**	0.40
O	-	50.84	50.17	51.01	50.63	50.93	50.77	49.83	**50.60**	0.44
fe#	0.63	0.57	0.67	0.64	0.55	0.61	0.59	0.61	**0.61**	0.04

Tableau 5-2 : Composition chimique (%atomique) de zones de FGR sélectionnées autour de différents chondres. Mesures EDS réalisées au MEB-FEG.

Chondre	2	2	36	36	42	42	**Moyenne matrice**	Ecart type
Na	1.32	0.91	0.88	0.79	0.76	0.66	**0.89**	0.23
Mg	11.95	14.1	14.07	14.53	14.26	13.49	**13.73**	0.94
Al	3.98	2.35	2.65	2.76	1.63	2	**2.56**	0.81
Si	12.40	12.39	14.51	13.64	13.57	12.86	**13.23**	0.83
P	0.01	0.11	0.08	0.13	0.01	0	**0.06**	0.06
S	0.77	0.31	0.32	0.21	0.1	0.14	**0.31**	0.24
Cl	0.08	0.02	0.08	0.03	0.02	0.01	**0.04**	0.03
K	0.13	0.03	0.07	0.07	0.04	0.03	**0.06**	0.04
Ca	0.16	0.58	2.09	1.53	1.08	0.36	**0.97**	0.74
Cr	0.12	0.2	0.12	0.18	0.14	0.12	**0.15**	0.04
Mn	0.12	0.14	0.08	0.12	0.1	0.13	**0.12**	0.02
Fe	18.48	18.96	14.06	15.22	18.12	20.22	**17.51**	2.36
Ni	0.50	0.76	0.62	0.69	0.58	0.73	**0.65**	0.10
O		49.15	50.37	50.1	49.58	49.26	**49.69**	0.53
fe#	0.61	0.57	0.50	0.51	0.56	0.60	**0.56**	0.04

Tableau 5-3 : Composition chimique (%atomique) de zones de matrice clastique sélectionnées autour de différents chondres. Mesures EDS réalisées au MEB-FEG.

Sur la figure 5-6, les abondances des éléments (classés par ordre de volatilité croissante) ont été normalisées à la composition des CI dans la matrice et les FGR de Vigarano.

Les abondances de Ni, Mg, Fe, Si sont chondritiques ou sub-chondrites. A l'exception du Na qui est enrichi par rapport à la composition d'une CI (et peut être du K, mais cet élément montre des abondances très variables), les éléments volatils sont appauvris dans la matrice et les FGR. Le rapport Ca/Al est très fractionné avec un enrichissement fort en Al et un appauvrissement en Ca par rapport aux CI dans les deux cas. Le Ni, le Fe et le Mn sont les seuls éléments qui sont plus abondants dans le FGR que dans la matrice. La matrice a une composition qui est plus hétérogène, en particulier pour les éléments Ca et S.

Nos données sont comparées aux données acquises par Zolensky et al. (1993) dans les FGR et la matrice de Vigarano et d'Allende. Nos données sont globalement en accord avec celles de Zolensky et al. (1993). Comparativement, la matrice d'Allende est davantage fractionnée que Vigarano par rapport aux CI avec des appauvrissements plus marqués en éléments volatils.

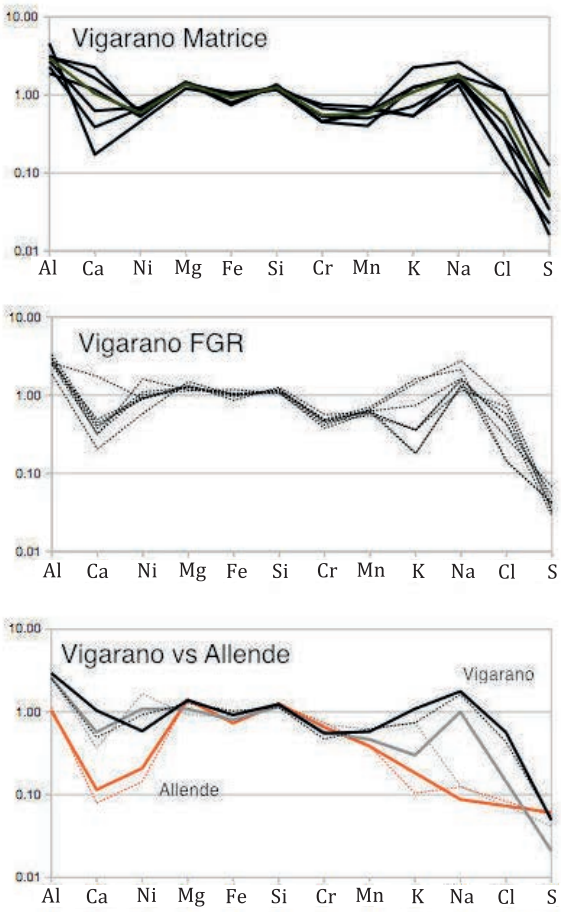


Fig. 5-6 : Abondances élémentaires (at% normalisés aux CI) dans la matrice (haut) et les FGR (milieu) de Vigarano. Bas : en noir, nos données (continu : moyenne matrice ; pointillé : moyenne FGR) ; en gris, données de Zolensky et al. (1993) sur Vigarano (continu : moyenne matrice ; pointillé : moyenne FGR) ; en orange, données de Zolensky et al. (1993) sur Allende (continu : moyenne matrice ; pointillé : moyenne FGR).

5-3-2- Minéralogie des FGR et de la matrice de Vigarano

Les données sont présentées autour des deux chondres étudiés au MET (ch2 et ch4) et localisées dans trois zones : à la transition chondre/FGR (FIB_2-1), dans le FGR un peu plus éloigné du chondre (FIB_2-2 et 2-3 et FIB_4-1 et 4-2) et dans la matrice clastique (FIB 2-4) (Fig. 5-7).

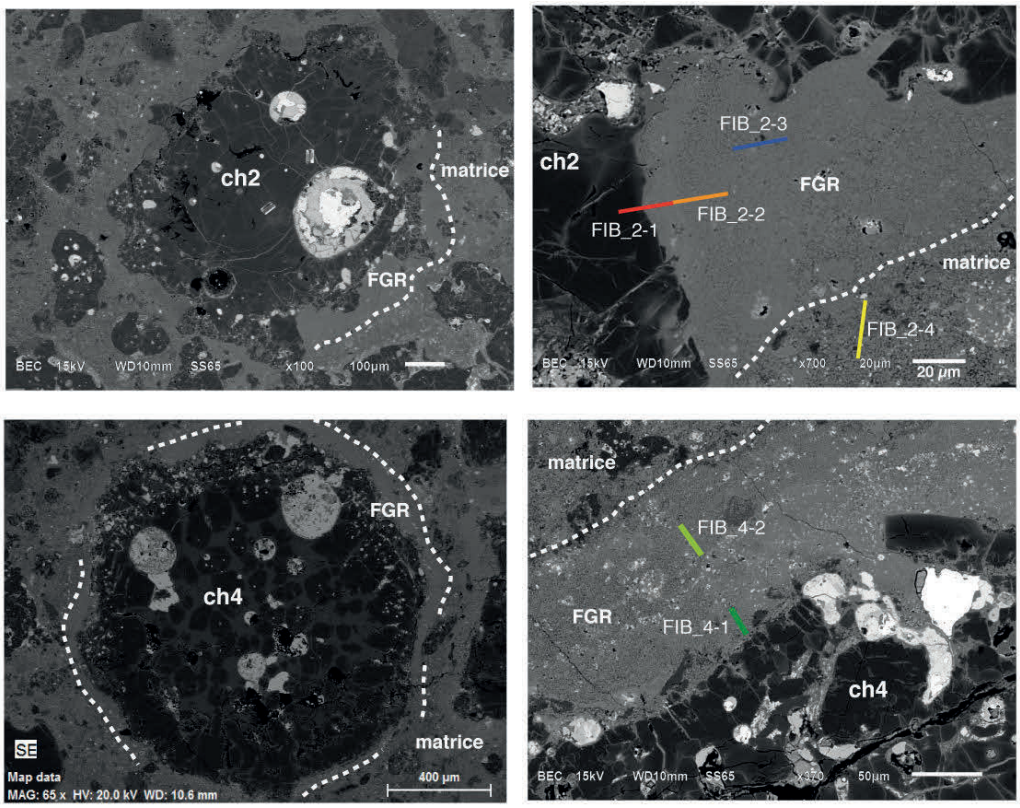


Fig. 5-7 : Localisation des coupes FIB réalisées autour des chondres ch2 et ch4 pour l'étude en microscopie électronique à transmission des FGR et de la matrice.

5-3-2-1- Transition chondre/FGR

La coupe FIB_2-1 a été réalisée à la transition entre l'olivine du chondre ch2 et le FGR (Fig. 5-7). Les images MET montrent un contact franc entre l'olivine du chondre, montrant la présence de marches (Fig. 5-8). Côté matrice, l'olivine est fayalitique (Fa40), tandis que vers le centre du chondre, elle est forstéritique (Fa1). Le profil de composition mesuré par EDS au MET (Fig. 5-9) fait apparaître depuis le chondre vers la matrice : un profil d'interdiffusion Fe-Mg, où la composition évolue depuis une forstérite presque pure (Fa1) vers une composition de fayalitique (Fa40) sur environ 3 µm avant que la composition de l'olivine ne se stabilise à Fa40. Les contrastes observés dans l'olivine sur les images en champ clair montrent qu'il s'agit du même cristal, la fayalite poussant en surcroissance sur l'olivine magnésienne du chondre. On trouve au niveau de cette surcroissance, des oxydes de fer ainsi que des inclusions de spinelles ferrifères, proches du pôle hercynite. L'olivine forstéritique du chondre possède une importante densité de défauts cristallins. Le FGR est essentiellement composé de petits grains (généralement inférieurs à 1 µm) d'olivine fayalitique (Fa42-50) emballés dans une matière interstitielle cryptocristalline.

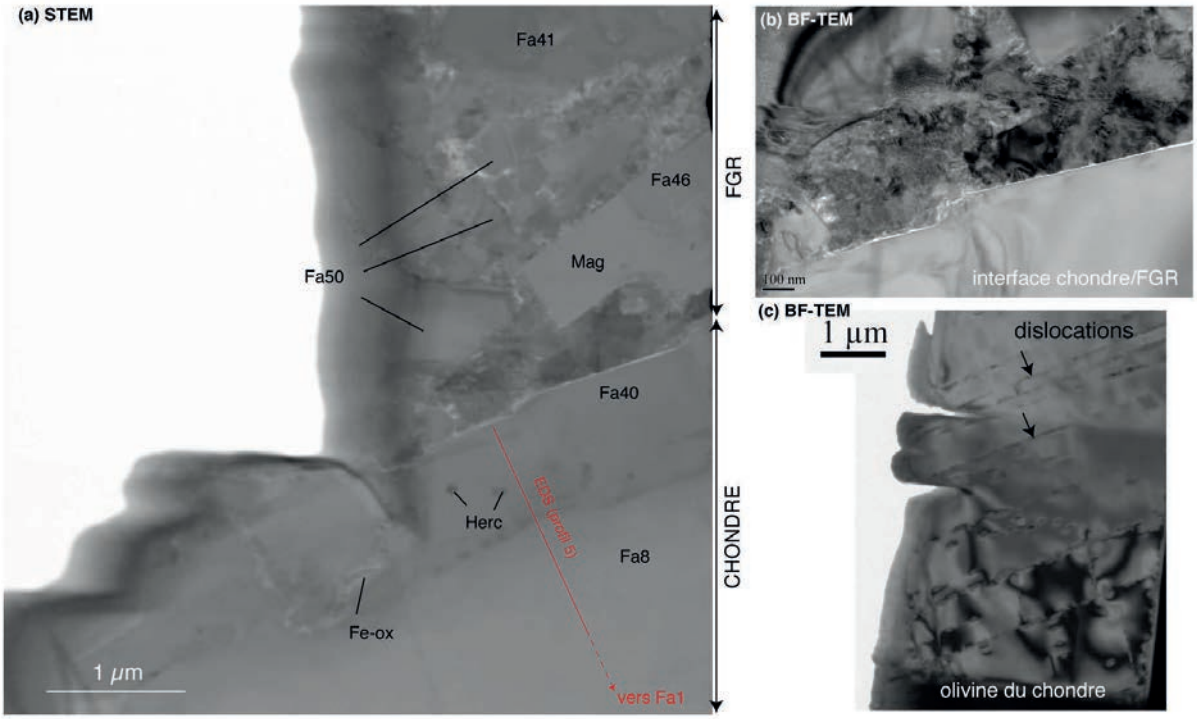


Fig. 5-8 : Images de la transition chondre/FGR (FIB_2-1 : ch2) (a) L'olivine riche en fer (Fa40) pousse en surcroissance sur l'olivine forstéritique du chondre. La transition est marquée par une interdiffusion Fe/Mg (trace du profil 5 en rouge, voir Fig. 5-9), la présence d'oxydes de fer et d'inclusions d'hercynite (Herc) en inclusion. (c) Image MET en champ clair : l'olivine forstéritique du chondre possède une grande densité de dislocations, régulièrement espacées. (b) Image Met en champ clair : la surface fayalitique de l'olivine du chondre est marquée par des marches. Légendes : Fa_{xx} : % molaire de fayalite de l'olivine ; Herc : hercynite ; Mag : magnétite.

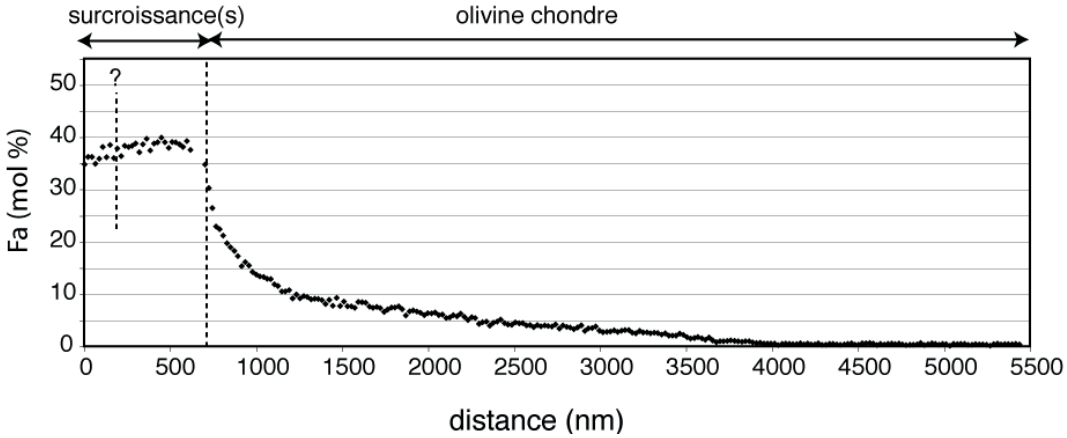


Fig. 5-9 : Profil de composition (EDS-MET) dans l'olivine du chondre ch2 (profil 5, coupe FIB_2-1, voir fig. 5-8 pour la localisation). Présence d'une surcroissance de Fa40 (et peut être d'une autre surcroissance de Fa30), L'interface entre la surcroissance et l'olivine du chondre est marquée par une diminution abrupte du contenu en fer, suivi d'un profil de diffusion qui s'étire sur environ 3300 nm. L'olivine du chondre est forstéritique (Fa1).

5-3-2-2- Auréoles de matrices à grains fins (FGR)

Les observations effectuées au MET dans le FGR de Vigarano ont permis l'identification des principaux minéraux constitutifs. Les olivines fayalitiques (Fa30-Fa65) constituent l'essentiel du FGR (Fig. 5-10). On les trouve généralement emballées dans une matière interstitielle qui peut être extrêmement finement cristallisée, dite cryptocristalline, et parfois amorphe. Les olivines sont généralement subautomorphes, forment de petits grains trapus dont la granulométrie est variable, d'un chondre à l'autre mais généralement comprise entre 100 nm et 1 µm. Le caractère polycristallin de certaines olivines est attesté par des contrastes de Bragg qui ne se propagent pas d'un cristal à l'autre (Fig. 5-11). La matière interstitielle est un composant oxydé, riche en fer, elle est parfois riche en soufre et nickel (Fig. 5-10 ; Tableau 5-5). Une part importante de cette matière est carbonée (Fig. 5-18).

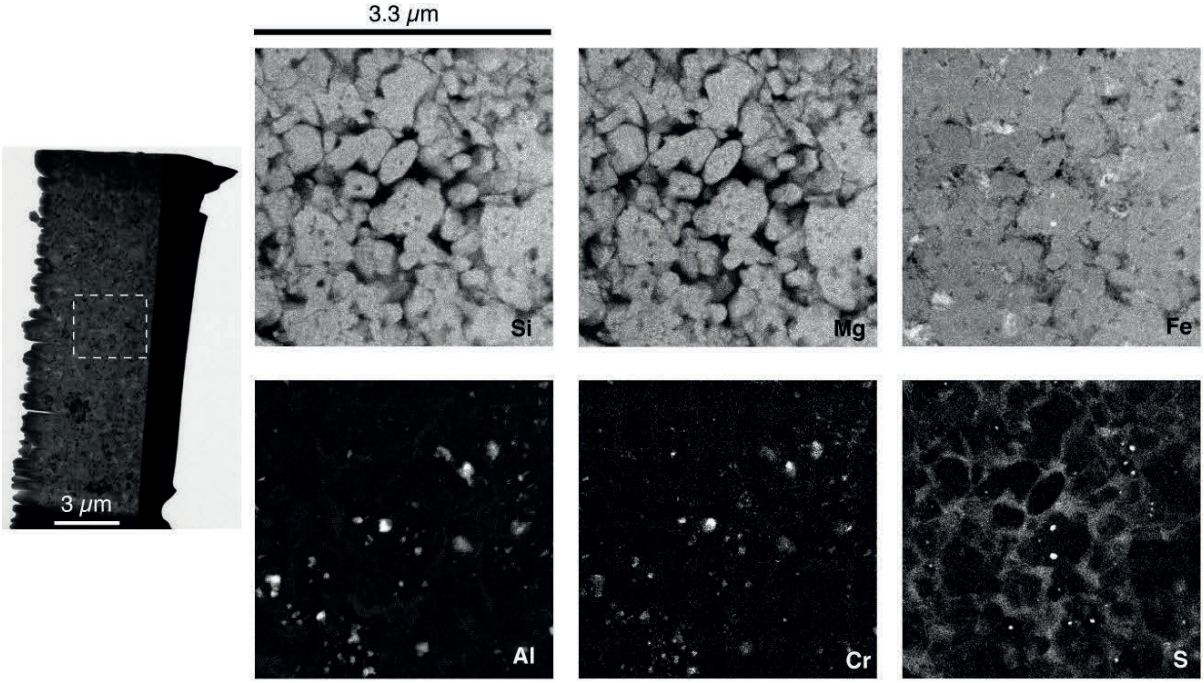


Fig. 5-10 : Cartographie élémentaire (Si, Mg, Fe, Al, Cr, S) aux rayons X mesurés par EDS au MET dans le FGR du chondre 2 (FIB_2-2). Les olivines fayalitiques (≈ Fa50) sont constellées d'inclusions de sulfures de fer et d'hercynites chromifères. La phase interstitielle (cryptocristalline et/ou amorphe) est riche en Fe, S, et Al (voir aussi Fig. 5-19). Nous n'avons pas dosé le nickel pour cette cartographie, mais les analyses élémentaires ponctuelles montrent que la matière interstitielle est riche en Ni (Tableau 5-5).

Les olivines fayalitiques peuvent contenir des inclusions, de taille nanométrique (10 - 20 nm). Nos observations ont permis d'identifier 3 populations d'inclusions : des spinelles $(Mg,Fe)(Al,Cr)_2O_4$ qui sont généralement riches en fer, hercynitiques (voir Tableau 5-4), des sulfures qui ne contiennent pas de nickel qui sont probablement des

troilites (FeS), et des inclusions de faible masse (« low-mass inclusions », d'après la terminologie utilisée par Abreu et Brearley, 2011), parfois carbonées mais qui pourraient également être vides (Fig. 5-11). D'une manière générale la répartition des inclusions est très hétérogène : certaines olivines en sont complètement dépourvues, tandis que d'autres cristaux en sont constellés. Les inclusions d'hercynites et de faible masse sont les plus fréquentes. Tous les types d'inclusions peuvent être présents au sein d'un même grain, même si en général les olivines riches en hercynites +/- sulfures semblent pauvres en inclusions de faible masse et vice et versa. Les inclusions de faible masse sont parfois organisées sur des plans, une caractéristique qui suggère qu'il pourrait s'agir d'inclusions fluides secondaires.

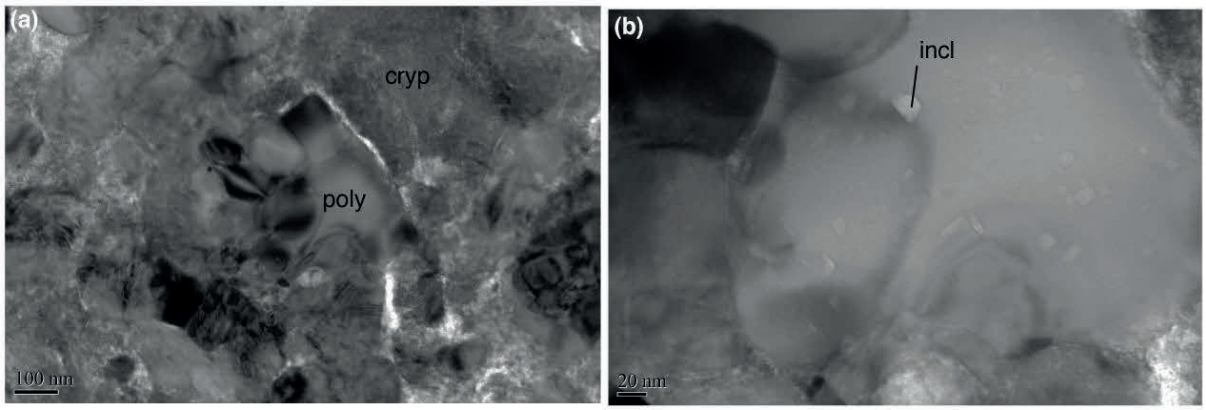


Fig. 5-11 : Agrégat polycristallin d'olivine fayalitique (≈ Fa50) dans le FGR du chondre ch2 (FIB_2-2) : images MET en champ clair. (a) Les différences de contrastes de Bragg au sein de l'amas montrent qu'il s'agit de cristaux différents. Les olivines sont empaquetées dans une matière interstitielle cryptocristalline. (b) Zoom l'agrégat polycristallin montrant des inclusions organisées sur des plans. Il pourrait s'agir de vide ou d'inclusions fluides.

On trouve également des cristaux forstéritiques (Fo96-98), plus gros que les grains fins fayalitiques (5-10 µm) (Fig. 5-12 et 5-14). Ces grains possèdent des surcroissances d'olivines fayalitiques (Fa40-45) comme le montre le profil de composition réalisé dans le FGR du chondre ch2 (FIB_2-3)(Fig. 5-13), pour lequel l'interdiffusion Fe-Mg se fait sur environ 700 nm. Forstérite et surcroissance fayalitique sont généralement séparées par des lignes de défauts cristallins (dislocations et parfois défauts plans). Les défauts cristallins semblent davantage affecter les olivines forstéritiques (Fig. 5-12 et 5-14) et sont plus rares dans les termes fayalitiques.

Certains contacts entre ces grains forstéritiques et les fayalites sont plus complexes, comme le montre celui réalisé dans le FGR du chondre 4 (FIB_4-2) (Fig. 5-14). Les distances d'interdiffusion Fe-Mg restent très courtes (ici sur environ 400 nm).

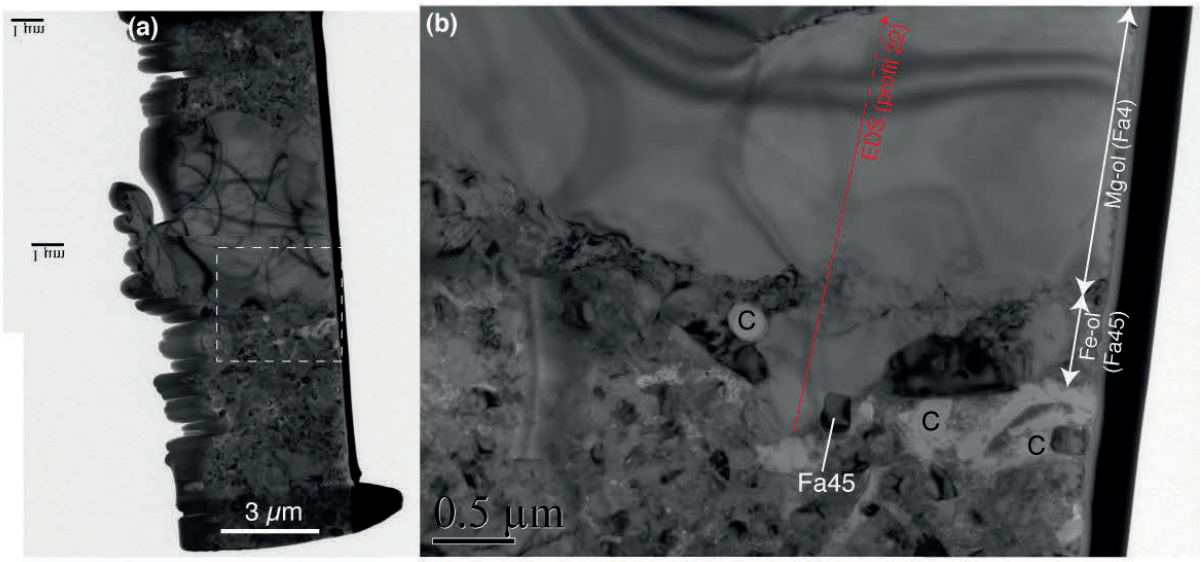


Fig. 5-12 : Images MET en champ clair de la coupe FIB_2-3 située dans le FGR du chondre ch2 (a) et d'une olivine forstéritique (Fa4) entourée d'une surcroissance enrichie en fer (Fa45) (b). La transition forstérite/fayalite est marquée par des défauts cristallins, une interdiffusion Fe-Mg (trace du profil-22 indiquée en rouge, Fig. 5-13), des inclusions de matière carbonée (C).

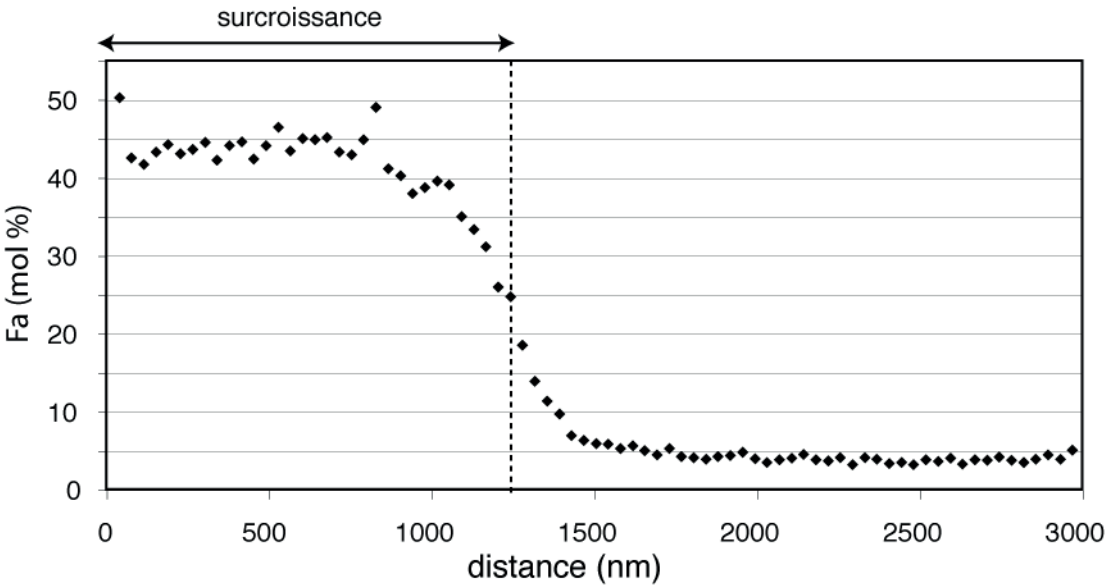


Fig. 5-13 : Profil de composition (EDS-MET) réalisé au niveau de l'interface entre une olivine forstéritique (Fa4) et sa surcroissance fayalitique (Fa45) dans FGR du chondre ch2 (profil 22, coupe FIB_2-3, voir Fig. 5-12 pour la localisation du profil). L'interdiffusion Fe-Mg s'étire sur environ 700 nm. L'interface avec la surcroissance est placée à mi-hauteur du profil de concentration.

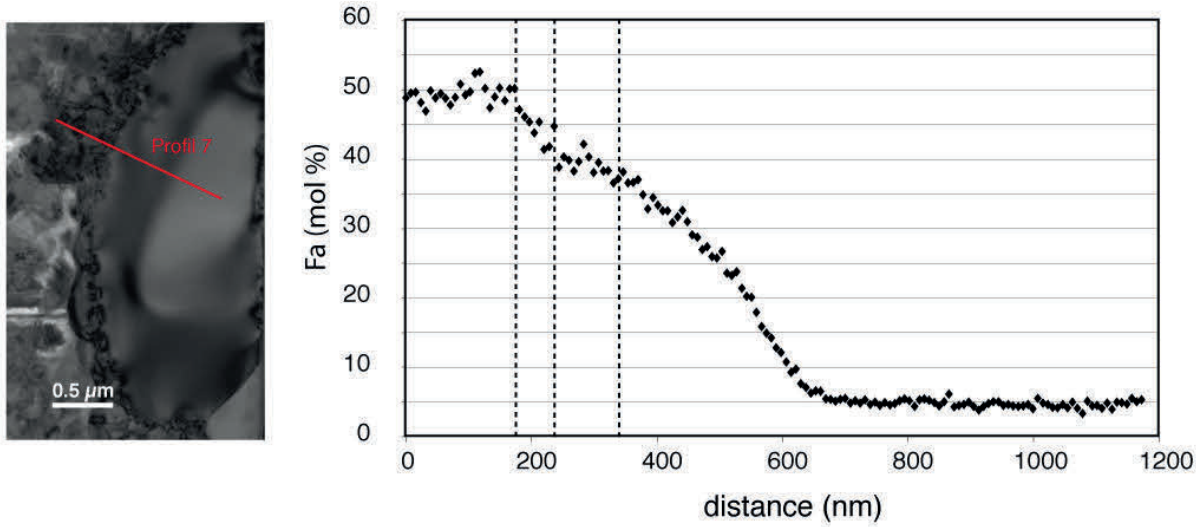


Fig. 5-14 : Profil de composition (EDS-MET) réalisé au niveau de l'interface entre une olivine forstéritique (Fa5) et un grain fayalitique (Fa50) dans le FGR du chondre ch4 (coupe FIB_4-2). Le profil est complexe et fait apparaître plusieurs interfaces. Depuis le cœur forstéritique vers la bordure on observe une première interdiffusion Fe-Mg entre un terme Fo5 et un terme Fo40 (≈ 400 nm). Il semble qu'il y ait une ensuite une seconde interdiffusion plus courte (≈ 50 nm) jusqu'à atteindre une composition Fa50.

5-3-2-3- Matrice clastique

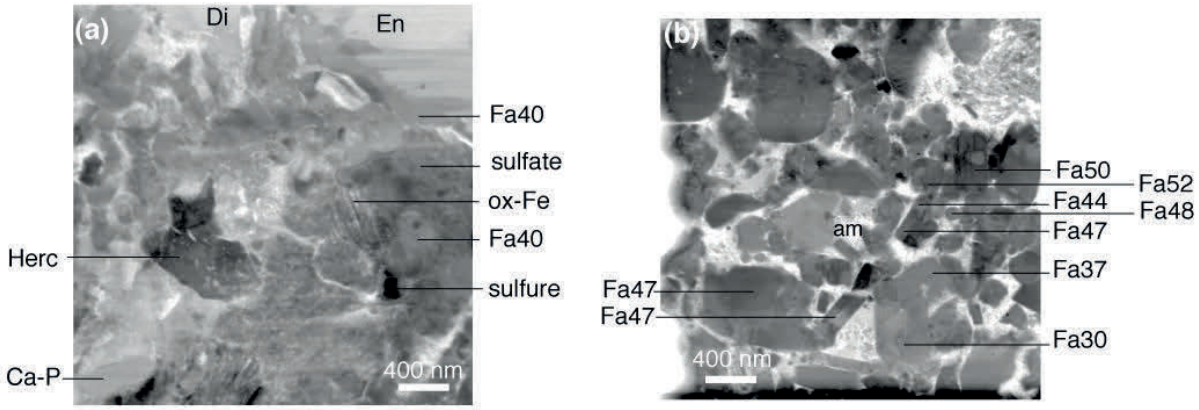


Fig. 5-15 : Images STEM de la matrice (FIB_2-4, ch2). (a) Il existe une très grande hétérogénéité de phases sur certaines zones et (b) des zones ressemblant davantage au FGR, essentiellement constituées d'olivines riches en fer emballées dans une matière interstitielle abondante amorphe ou cryptocristalline. La grande gamme de composition de l'olivine dans cette zone est à noter (Fa30-Fa50). Légendes : Fa_{xx} : % molaire de fayalite de l'olivine ; Herc : hercynite, Ca-P : phosphate de calcium ; ox-Fe : oxydes de fer.

Les observations ont été faites sur la coupe FIB 2_4. La matrice clastique montre une minéralogie beaucoup plus hétérogène même si l'olivine fayalitique

domine toujours l'assemblage minéralogique. On note la présence d'enstatite, de pyroxènes calciques (diopside), de sulfates, de phosphates de calcium et d'oxydes de fer. La matière interstitielle y est plus abondante (Fig. 6-15).

5-3-2-4- Composition chimique des olivines

Les compositions des olivines ont été mesurées par EDS au MET sur les différentes coupes FIB. La gamme de composition des olivines s'étire entre Fa3 et Fa 58. Cette gamme comprend les termes forstéritiques (Fa3-Fa5) correspondant aux gros grains surmontés de surcroissances (Fig. 5-12), et aux grains fins de la matrice et du FGR (ex. Fig. 5-10). Sur la figure 5-16 sont présentées uniquement les compositions des termes fayalitiques correspondant soit aux grains fins, soit aux surcroissances. Les compositions sont présentées sur 3 zones : à la transition chondre/FGR, dans des zones plus éloignées de la bordure du chondre et dans la matrice clastique.

Au sein d'un même FGR, les olivines finement cristallisées (ex. Fig. 5-10) montrent des gammes assez resserrées de compositions. Les olivines du FGR du chondre ch4 (FIB-4_2 et 4_1) sont plus riches en fer que celles du chondre ch2 (FIB-2_2 et 2_3). Les olivines les plus à proximité du chondre (FIB 2_1) montrent des teneurs en fer plus faibles (en moyenne comprises entre Fa40 et Fa50) que celles plus éloignées du chondre. Les grains fins de la zone de matrice clastique (FIB_2-4, Fig. 5-15) présentent une grande hétérogénéité de composition (Fa32 - Fa52) localisée sur une petite zone.

Un autre point intéressant est que, quelque soit la coupe FIB et le chondre considéré, les olivines formées en surcroissance sur les forstérites (Fa0-Fa5) ont des teneurs en fer moins élevées (Fa39-46) que les olivines à grain fin du FGR qui les entourent.

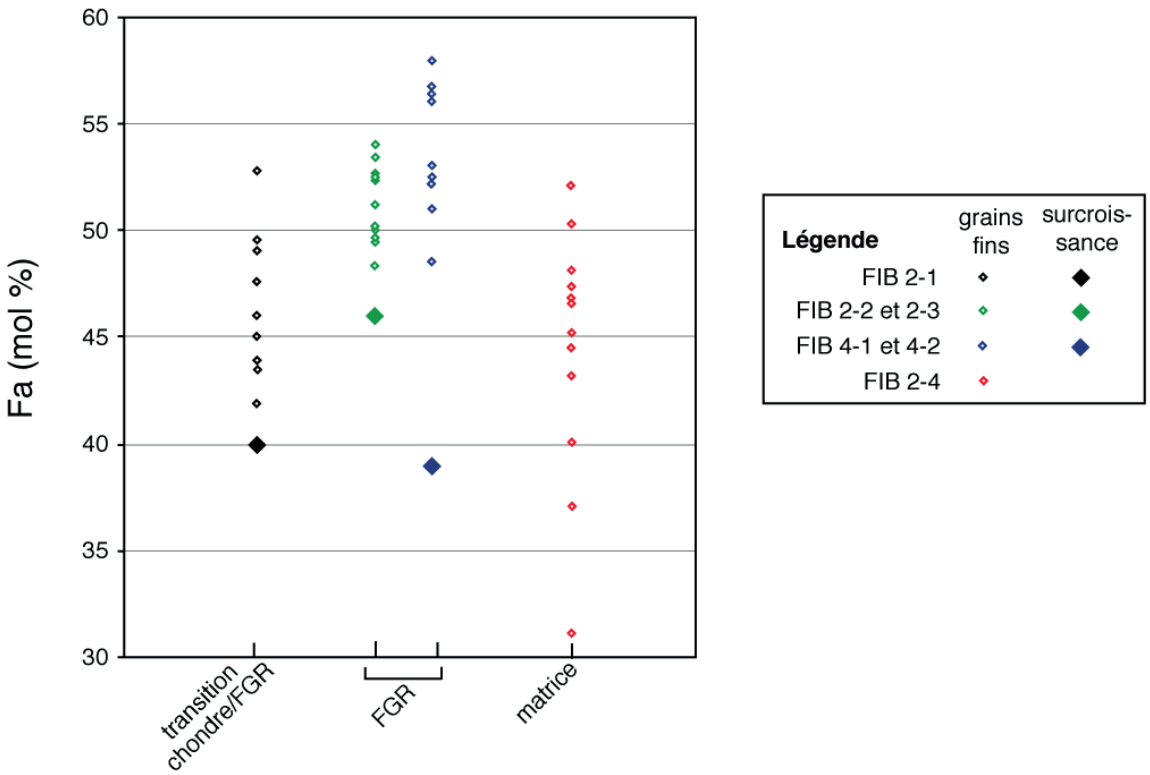


Fig. 5-16 : Composition des olivines fayalitiques (% molaire de fayalite) des FGR et de la matrice autour des chondres ch2 et ch4. Mesures EDS (MET) sur les coupes FIB 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 4-1 et 4-2. Les résultats d'analyses des olivines sont consignés dans l'annexe 2.

Les zones de FGR présentent au contraire des gammes de compositions plus resserrées avec par exemple, pour le chondre ch4 (FIB_4-1 et 4-2) des compositions plus riches en fer comprises entre Fa49 et Fa58. Les compositions des olivines du FGR situées proches du chondre (FIB 2_1) s'étalent entre Fa 41 et Fa 53, avec des termes qui semblent en moyenne moins riches en fer que dans les zones plus éloignées du chondre.

La figure 5-17 montre les rapports MnO/FeO des olivines fayalitiques mesurés à la sonde électronique dans les FGR et la matrice de plusieurs chondres, ainsi que les données obtenues sur les mesures EDS effectuées au MET. Les rapports MnO/FeO des olivines mesurées à la microsonde électronique sont assez homogènes, comprises entre 0.005 et 0.01. Les mesures faites par EDS au MET montrent des rapports plus variables, compris entre 0.007 et 0.02. Les différences pourraient être liées à la technique utilisée. En effet, la poire d'interaction étant plus grosse à la MSE (≈ 1µm^3 pour la MSE contre 1nm^3 pour le MET), les analyses pourraient être en convolution avec des inclusions, qui comme nous l'avons observé au MET, sont très fréquentes dans les olivines. En particulier, les analyses à la microsonde électronique pourraient surestimer les teneurs en Fe des olivines par rapport au Mn, du fait de la présence d'inclusions d'hercynites.

Les données obtenues pour les olivines fayalitiques de la matrice et des FGR de Vigarano sont comparées à celles qui existent dans la littérature pour les olivines fayalitiques matricielles mesurées dans les CV (Weisberg et al., 1997) (Fig. 5-17a). Les rapports MnO/FeO des olivines fayalitiques de Vigarano sont comparables à celles mesurées dans un grand nombre de CV. Elles sont également comparables aux compositions des olivines des chondres de type II des chondrites carbonées de type CO, CM et CR (Berlin et al., 2011 ; Hewins et Zanda, 2012) ainsi qu'à la composition des olivines d'un chondre de type II mesuré dans Vigarano (Jacquet, 2012) (Fig. 5-17b).

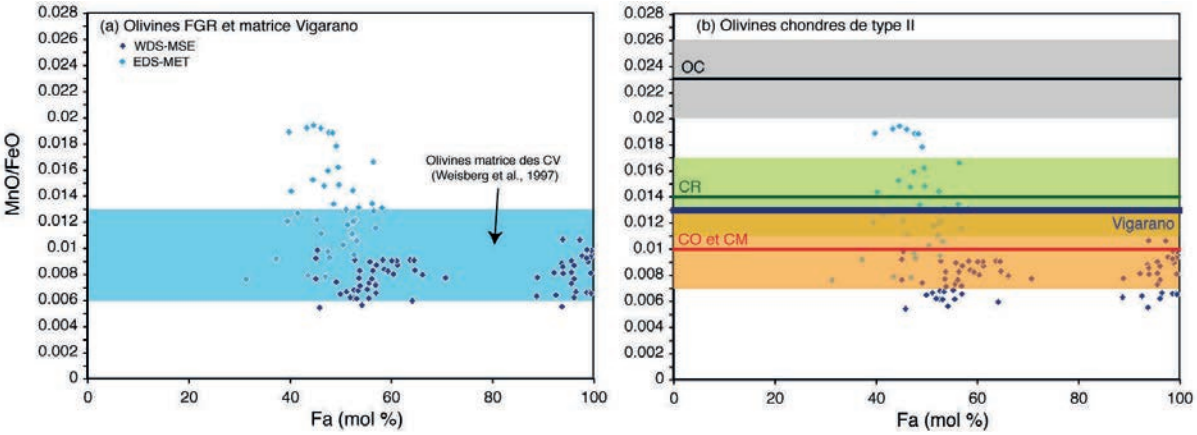


Fig. 5-17 : (a) Rapports MnO/FeO (wt%) pour la composition des olivines dans les FGR et la matrice de Vigarano versus % molaire de fayalite (Fa) dans l'olivine. Comparaison avec les données obtenues par Weisberg et al. (1997) dans les matrices des CV (Allende, ALH84028, Axtell, Vigarano, Leoville, Kaba, Mokoia, Efremovka et Bali). (b) Données de la littérature pour MnO/FeO des olivines dans les chondres de type II (valeur moyenne : trait ; dispersion des points : champs colorés) pour les chondrites ordinaires (OC) et les chondrites carbonées CR, CO et CM (d'après les données de Berlin et al., 2011 et Hewins et Zanda, 2012). Trait bleu : Donnée pour 1 chondre de type II de Vigarano (Jacquet, 2012).

5-3-2-5- Composition chimique des spinelles

Les compositions des spinelles ont été mesurés par EDS au MET. Les analyses sont présentées dans le tableau 5-4. Très souvent les spinelles sont en inclusion dans les olivines. On les trouve plus rarement dans les interstices. Du fait de la très petite taille des inclusions, les analyses sont généralement en convolution avec l'olivine hôte. Dans le tableau 5-4 sont présentées les analyses pour lesquelles la convolution avec l'olivine est très faible (Si < 0.5% atomique).

Les spinelles sont riches en fer (hercynitiques, $FeAl_2O_4$) et peuvent être ou non chromifères. La carte élémentaire (EDS-MET) réalisée dans le FGR du chondre ch2

(Fig. 5-10) montre que les abondances d'Al et de Cr sont corrélées suggérant que les spinelles en inclusion dans l'olivine sont chromifères ; cela ne semble pas être le cas des spinelles inclus dans les olivines du FGR du chondre ch4 (Fig. 5-19). Il n'y a donc pas de relation systématique entre la teneur en chrome des spinelles et le fait qu'ils soient en inclusion dans l'olivine. Par contre dans le FGR du chondre ch4, la composition des spinelles est localement hétérogène ; les spinelles interstitiels contiennent du Cr alors que les spinelles en inclusion n'en contiennent pas.

O	Mg	Si	Al	Cr	Fe
59.1	6.6	0.4	26.7	0.1	7.1
61.1	4.2	0.4	24.9	0.8	8.6
59.0	5.5	0.4	25.6	0.4	9.2
59.1	3.8	0.2	22.9	3.9	10.1
63.6	2.4	0.5	13.2	6.8	13.5

Tableau 5-4 : Composition (% atomique) de spinelles mesurés par EDS au MET. Du fait de la petite taille des grains, les compositions sont souvent en convolution avec les olivines. Les analyses présentées (% Si<0.5) présentent peu de convolution. Les spinelles sont riches en fer et certains sont chromifères.

5-3-2-6- Composition chimique de la matière interstitielle

La matière interstitielle est composée de matériaux amorphes et/ou cryptocristallins. Les observations au MET montrent qu'elle est assez hétérogène avec en champ clair des zones claires très riches en carbone et des zones généralement plus sombres qui pourraient être amorphes ou contenir des phases cryptocristallines (Fig. 5-18).

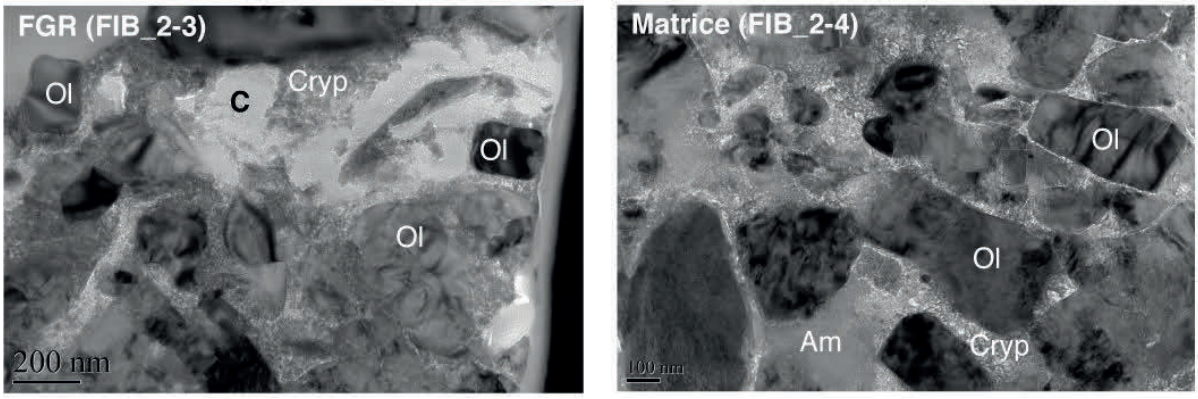


Fig. 5-18 : Images MET en champ clair de la matière interstitielle dans le FGR et la matrice du chondre 2. Une matière cryptocristalline (Cryp) ou amorphe (Am) rempli les interstices entre les olivines fayalitiques (ol). Présence de matière carbonée (C) (plus de 80% atomique de C sur les analyses EDS) parfois filamenteux. Le matériel cryptocristallin est sombre et riche en Fe. Dans la matrice, la matière interstitielle est fréquemment amorphe.

Nous avons effectué des analyses ponctuelles par EDS au MET sur cette matière interstitielle dans le FGR (FIB-2_3) (Tableau 5-5) et la matrice (FIB-2_4) du chondre ch2 (Tableau 5-6). Elle est riche en fer et en oxygène comme l'indiquent des rapports O/Si élevés. Al, S, Ni et Na sont également généralement assez abondants. Pour de faibles abondances de S, S et Ni sont corrélées (Fig. 5-20), ce qui pourrait indiquer la présence ponctuelle de nanosulfures riches en Ni, tels que la pentlandite $(Fe,Ni)_9S_8$.

	Composition élémentaire (% atomique) - FGR (FIB_2-3)														
Analyse	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	fe#	O/Si
235	63.5	1.6	2.0	2.7	8.2	3.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	16.5	2.4	0.89	7.8
236	60.9	1.2	1.9	3.2	7.8	3.2	0.0	0.2	0.0	0.1	0.2	18.1	3.2	0.90	7.8
238	62.3	0.9	2.7	2.5	7.5	3.3	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	17.9	2.6	0.87	8.3
239	61.3	0.9	10.7	0.9	12.2	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	12.8	0.3	0.54	5.0
240	60.8	1.4	9.9	1.5	12.1	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	12.8	0.5	0.56	5.0
241	62.0	1.6	3.4	2.5	8.6	5.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	15.3	1.4	0.82	7.2
243	61.5	1.3	5.7	2.4	9.1	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.2	1.4	0.73	6.8
244	62.9	1.0	1.7	3.4	8.6	4.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	15.5	2.0	0.90	7.3
245	64.6	1.1	1.5	3.6	7.7	2.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	16.8	2.3	0.92	8.4
246	63.3	1.2	6.4	2.4	10.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	14.4	0.9	0.69	6.4
247	66.6	1.1	1.5	2.7	4.1	1.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	20.3	1.6	0.93	16.2
253	65.7	1.1	3.9	4.1	6.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.8	1.2	0.79	11.0
259	64.9	1.5	2.4	2.9	6.4	3.0	0.0	0.1	0.1	0.6	0.1	16.6	1.3	0.87	10.1
270	64.7	2.8	1.2	2.4	5.3	4.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	17.8	1.4	0.94	12.1
271	67.6	1.6	0.9	1.7	4.4	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.1	1.0	0.96	15.5
281	65.0	2.1	1.5	2.6	7.5	2.9	0.1	0.2	0.0	0.5	0.2	15.6	1.7	0.91	8.6
286	62.2	0.9	2.9	2.6	8.9	5.9	0.2	0.3	0.0	0.1	0.0	14.5	1.3	0.83	7.0
289	60.0	0.9	12.7	0.4	11.9	0.5	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4	12.9	0.2	0.51	5.0
Moyenne	63.3	1.3	4.1	2.5	8.1	2.8	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	16.1	1.5	0.81	8.6
Ecart type	2.1	0.5	3.6	0.9	2.4	1.5	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	2.4	0.8	0.14	3.3

Tableau 5-5 : Compositions élémentaires (EDS-MET) de la matière interstitielle dans le FGR du chondre ch2.

	Composition élémentaire (% atomique) - Matrice (FIB_2-4)														
Analyse	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	fe#	O/Si
182	65.3	2.4	0.8	3.9	13.9	3.0	0.2	0.5	0.7	0.1	0.0	7.7	1.5	0.90	4.7
185	64.6	2.3	1.3	7.7	4.7	2.4	0.2	0.1	0.2	4.8	0.6	10.4	0.7	0.89	13.7
187	61.6	1.8	1.8	2.8	10.7	6.0	0.1	0.4	3.1	0.2	0.0	8.8	2.7	0.83	5.8
189	63.3	1.8	8.2	1.3	10.1	4.2	0.2	0.0	0.0	0.9	0.1	9.5	0.5	0.54	6.3
194	70.3	1.1	3.8	2.8	17.1	1.2	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	2.6	0.6	0.41	4.1
197	62.9	3.3	8.8	1.3	10.1	2.6	0.1	0.1	0.0	0.3	0.0	10.1	0.5	0.54	6.2
202	61.6	4.1	2.1	4.0	3.6	4.5	0.5	0.4	4.5	0.0	0.0	10.3	4.3	0.83	17.0
204	64.0	1.6	8.2	1.9	10.7	0.9	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	11.1	0.7	0.58	6.0
211	62.5	1.6	10.6	1.4	11.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	11.7	0.1	0.53	5.3
214	64.1	3.4	4.9	7.4	7.1	1.5	0.1	0.2	0.2	1.0	0.1	9.4	0.6	0.66	9.0
218	69.1	0.9	2.9	2.9	16.6	2.7	0.1	0.2	0.2	0.4	0.0	2.9	1.1	0.50	4.2
219	66.5	1.1	2.4	2.1	13.7	2.6	0.2	0.2	1.1	0.2	0.0	9.0	0.9	0.79	4.9
220	73.1	0.5	1.8	2.2	20.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	1.1	0.3	0.37	3.6
222	64.9	2.7	4.1	3.1	10.4	2.5	0.2	0.2	0.4	0.1	0.0	9.2	2.3	0.69	6.3
225	71.7	0.8	3.6	3.4	12.9	0.8	0.2	0.1	3.4	0.4	0.1	2.0	0.7	0.36	5.6
227	69.2	0.7	2.1	2.5	20.4	0.5	0.1	0.0	2.4	0.1	0.0	1.5	0.5	0.41	3.4
Moyenne	65.9	1.9	4.2	3.2	12.1	2.2	0.1	0.2	1.0	0.6	0.1	7.3	1.1	0.61	6.6
Ecart type	3.7	1.1	3.0	1.9	4.9	1.6	0.1	0.2	1.5	1.2	0.1	3.8	1.1	0.19	3.7

Tableau 5-6 : Compositions élémentaires (EDS-MET) de la matière interstitielle dans matrice située autour du chondre ch2.

La carte élémentaire réalisée dans le FGR du chondre ch4 montre au contraire une matière interstitielle pauvre en S, et riche en Ni ; les sulfures qui se trouvent en inclusion dans les olivines ne contiennent pas de Ni (Fig. 5-19). Le Ni présent dans la matière interstitielle montre une répartition diffuse avec des enrichissement locaux ayant une forme lamellaire (Fig. 5-19). La matière interstitielle de la matrice se distingue par des rapports O/Si et des teneurs en Fe plus faibles que celle du FGR.

On note également des concentrations ponctuellement élevées en Ca, alors que celui-ci est absent du FGR.

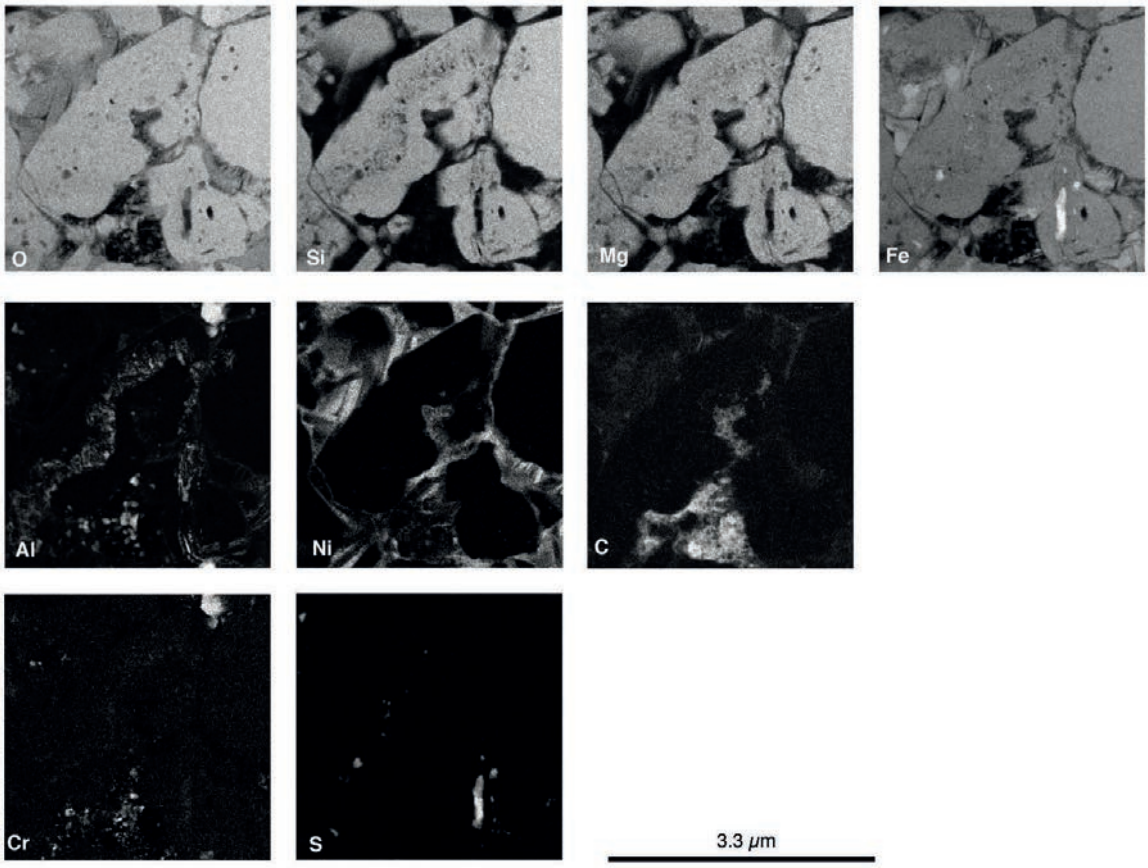


Fig. 5-19 : Cartographie élémentaire (O, Si, Mg, Fe, Al, Ni, C, Cr, S) aux rayons X mesurés par EDS au MET dans le FGR du chondre ch4 (FIB_4-1). L'enrichissement ponctuel en Al au sein des olivines trace des inclusions de spinelles. Il existe d'autres spinelles, interstitiels et riches en Cr. Les sulfures en inclusion dans l'olivine ne contiennent pas de Ni. La matière interstitielle est pauvre en S, riche en Ni, et ponctuellement carbonée.

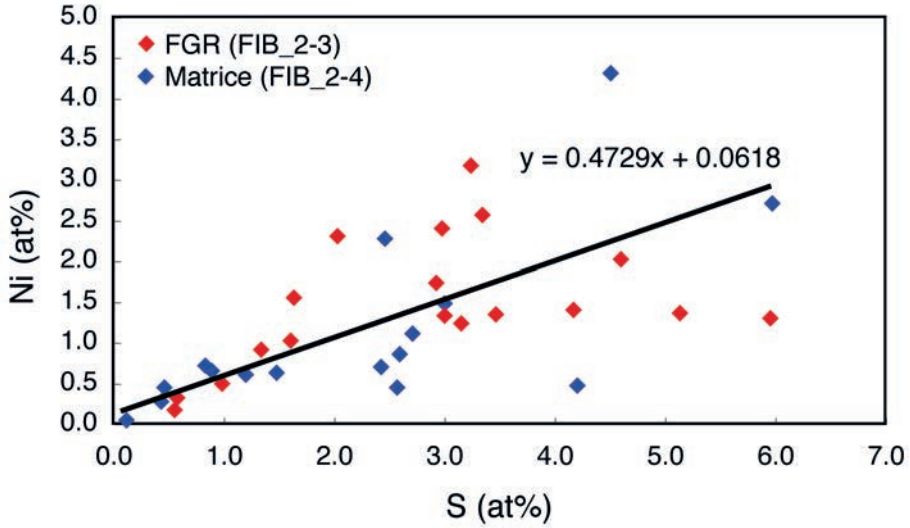


Fig. 5-20 : Ni versus S (% atomique, analyses ponctuelles EDS-MET) dans la matière interstitielle. Pour les faibles concentrations en S, la corrélation Ni-S est bien marquée et un rapport Ni/S de 0.47 suggère la présence de nanosulfures de pentlandite.

6-3-2- Composition isotopique de l'oxygène

6-3-2-1- Caractéristiques pétrographiques des olivines étudiées

Les compositions isotopiques de l'oxygène ont été mesurées dans et autour des chondres ch31 (PP), ch36 (PP) et ch42 (POP). Pour des raisons analytiques, les olivines fayalitiques des FGR et de la matrice qui ont été sélectionnées pour la mesure de la composition isotopique de l'oxygène sont > 5 µm. Ces grains sont en moyenne plus grossiers que la majorité des grains d'olivines de la matrice de Vigarano, qui comme le montrent les données acquises au MET, sont généralement inférieurs à 1 µm.

Deux types d'olivines ont été sélectionnées dans les FGR et la matrice : des termes proches du pôle fayalitique (Fa94-Fa100) et des termes dont la composition oscille entre Fa55 et Fa64. Ces deux compositions montrent en général des paragenèses différentes.

Les grains très riches en fer (Fa94-Fa100) sont souvent associés à des opaques (magnétite et troilite) ; on les trouve à la transition entre les chondres porphyriques riches en pyroxène (ex. ch36 et ch31) et le FGR (Fig. 5-21e). Une autre occurrence pour les Fa100 est sous la forme de « lattes », isolées dans la matrice. Ces grains sont abondants autour du chondre 31 (Fig. 5-21f). Les grains de fayalite 100 sont en général plus grossiers (> 10 µm) que les grains de Fa55-65 (5 µm), pour lesquels deux types d'occurrence existent également : dans des veines, où elles sont alors associées à

des sulfures (Fig. 5-21d) ou plus fréquemment, isolés des assemblages opaques (Fig. 5-21a et b).

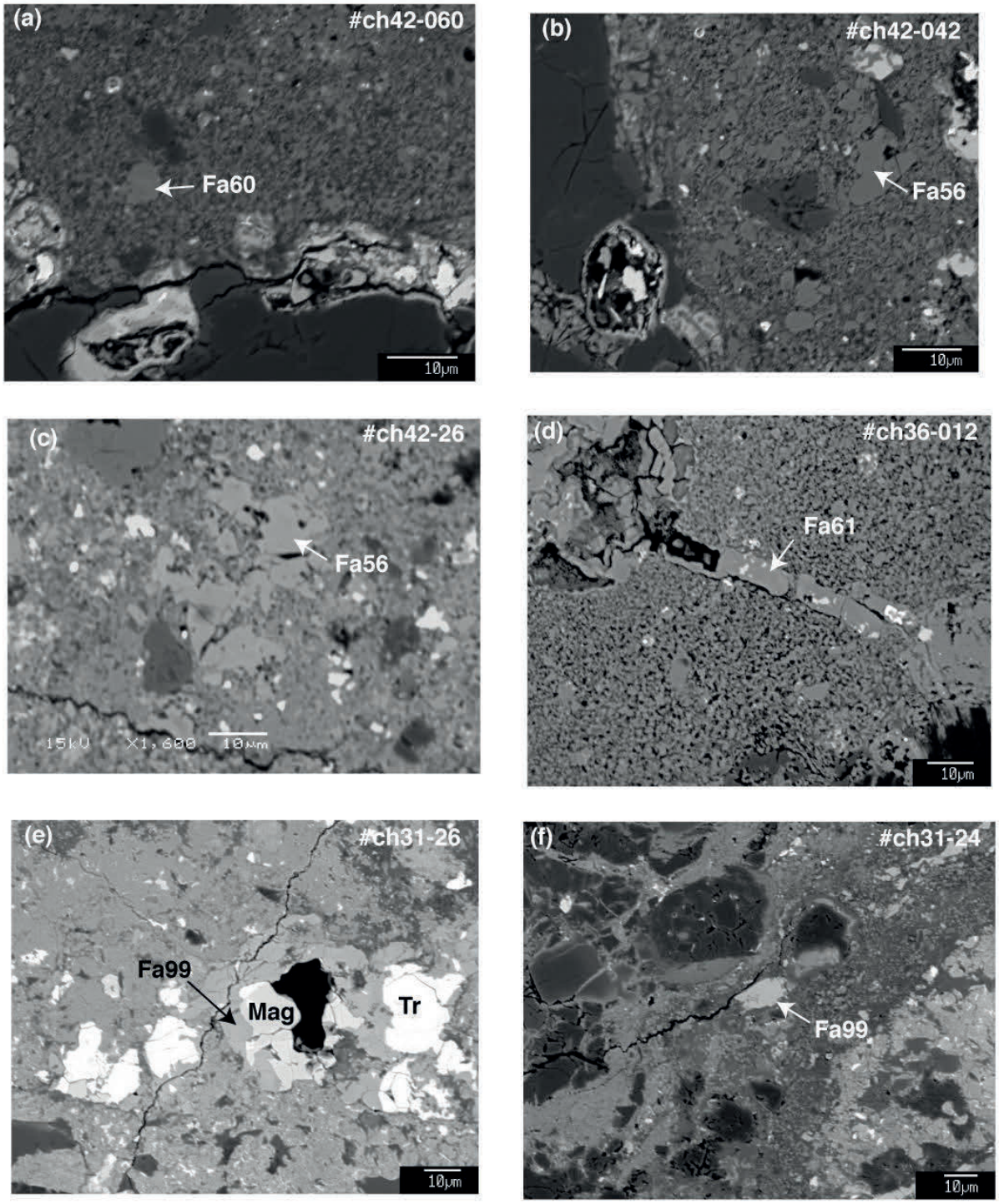


Fig. 5-21 : Exemples d'olivines des FGR et de la matrice dont la composition isotopique de l'oxygène a été mesurée.

6-3-2-2- Compositions isotopiques

Zone	N°	Minéral	$\delta^{18}O$ (‰)	2σ (‰)	$\delta^{17}O$ (‰)	2σ (‰)	$\Delta^{17}O$ (‰)	2σ (‰)
Olivines FGR	ch36-025	Fa64	9.3	1.4	4.9	2.1	0.1	2.2
	ch36-012	Fa61	10.5	1.4	5.7	2	0.2	2.1
	ch36-030	Fa55	10.9	1.4	5.9	2	0.3	2.2
	ch42-060	Fa60	12.5	1.3	6.6	2.2	0	2.3
	ch42-042	Fa55	10.5	1.4	5.9	2	0.5	2.2
	ch42-045	Fa94	15.2	1.4	7.6	1.4	-0.3	1.6
	ch31-023	Fa98	14.9	1.3	5.5	1.5	-2.3	1.7
	ch31-026	Fa99	15.3	1.5	8.6	1.9	0.7	2.1
	ch31-027	Fa98	15.5	1.3	7.0	1.8	-1.1	1.9
	ch31-029	Fa96	15.5	1.4	7.5	1.5	-0.5	1.7
Olivines matrice	ch36-21	Fa55	7.8	1.5	3.3	2.1	-0.8	2.2
	ch42-26	Fa56	-45.2	1.3	-44.3	2	-20.8	2.2
	ch42-30	Fa57	10.8	1.4	5.6	2.4	0	2.5
	ch31-024	Fa96	15.1	1.3	6.8	1.6	-1.0	1.8
	ch31-031	Fa99	15.3	1.3	8.4	1.6	0.4	1.7
	ch31-015	Fa99	14.8	1.3	7.5	1.7	-0.2	1.9
	ch31-018	Fa99	15.1	1.4	6.9	1.8	-0.9	1.9
Olivines chondres	ch35-2	Fa66	0.8	1.1	-1.3	1.6	-1.7	1.7
	ch35-3	Fa66	0.1	1.1	-1.8	1.6	-1.8	1.7
	ch42-008	Fo94	-2.0	1.1	-4.9	1.6	-3.9	1.7
	ch42-6	Fo99	-5.7	0.8	-9.4	1.6	-6.4	1.7
	ch42-10	Fo91	-1.4	0.8	-4.9	1.6	-4.1	1.6
	ch42-05	-	-7.7	0.9	-10.7	1.6	-6.7	1.7
	ch36-007	Fo95	-5.7	0.8	-9.3	1.6	-6.4	1.6
	ch36-005	Fo92	-5.4	1.1	-9.3	1.6	-6.5	1.7
	ch31-004	Fo99	-5.9	1.1	-9.7	1.6	-6.7	1.7
	ch31-010	Fo99	-5.0	1.1	-9.1	1.6	-6.5	1.7
Pyroxènes chondres	ch42-3	En98	-1.0	0.8	-5.1	0.8	-4.5	0.9
	ch42-4	En97	-0.7	0.8	-4.8	0.8	-4.4	0.9
	ch42-1	En98	-1.0	0.8	-5.4	0.8	-4.9	0.9
	ch36-027	En97	-5.6	0.9	-8.9	0.8	-6.1	0.9
	ch36-006	En97	-5.2	0.8	-9.3	0.8	-6.5	0.9
	ch31-003	En97	-4.5	0.8	-8.3	0.8	-6.0	0.9
	ch31-009	En96	-4.9	0.9	-9.0	0.8	-6.4	0.9

Tableau 5-7 : Composition isotopique de l'oxygène des olivines et des pyroxènes dans les chondres ch31, ch36, ch42, ch35 et leurs FGR, ainsi que dans la matrice.

Les compositions isotopiques de l'oxygène des olivines et des pyroxènes magnésiens des chondres de type I sont riches en oxygène 16, compositions qui dans le diagramme des 3 isotopes de l'oxygène, tombent sur la droite des minéraux anhydres des chondrites carbonées (CCAM : pour carbonaceous chondrite anhydrous minerals) de pente 1 (Fig. 5-22). Les fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{17}O$) sont compris entre -3.9 et -6.7‰ (Tableau 5-7). Les compositions isotopiques de l'oxygène des olivines fayalitiques du chondre de type II montrent un $\Delta^{17}O$ de -2‰

et un léger décalage par rapport à la droite de pente 1 ; elles se trouvent entre la CCAM et la droite de Young et Russel (1998).

Les compositions des olivines fayalitiques des FGR et de la matrice sont plus riches en ^{18}O et ^{17}O comme l'attestent des $\delta^{18}O$ compris entre 7.8 et 15.5 ‰ et des $\delta^{17}O$ compris entre 3.3 et 8.6 ‰. Dans les barres d'erreurs tous ces grains tombent sur la droite de fractionnement terrestre (TFL), avec un $\Delta^{17}O$ compris entre 0.7 et -1.0 ‰.

Un grain d'olivine de la matrice du chondre ch42 (Fig. 5-21d) est très enrichi ^{16}O avec un $\delta^{18}O$ de -45.2 ‰ et un $\delta^{17}O$ de -44.3 ‰. Le $\Delta^{17}O$ vaut -20.8‰, valeur qui en accord avec le fractionnement indépendant de la masse mesuré dans les AOA de Vigarano (Ameboid Olivine Aggregate) (Fagan et al., 2004).

Il n'y a pas de différence entre les compositions isotopiques des olivines fayalitiques (Fa55-64) présentes dans le FGR et celles de la matrice clastique (Tableau 5-7).

En revanche, les termes proches du pôle fayalite (Fa94-Fa99) sont enrichis en ^{18}O ($\delta^{18}O$ compris entre 14.8 et 15.5 ‰) par rapport aux olivines moins riches en fer (Fa55-64) ($\delta^{18}O$ compris entre 7.8 et 12.5 ‰). Les olivines proches de Fa100 sont clustérisées avec des compositions très proches les unes des autres (Fig. 5-22).

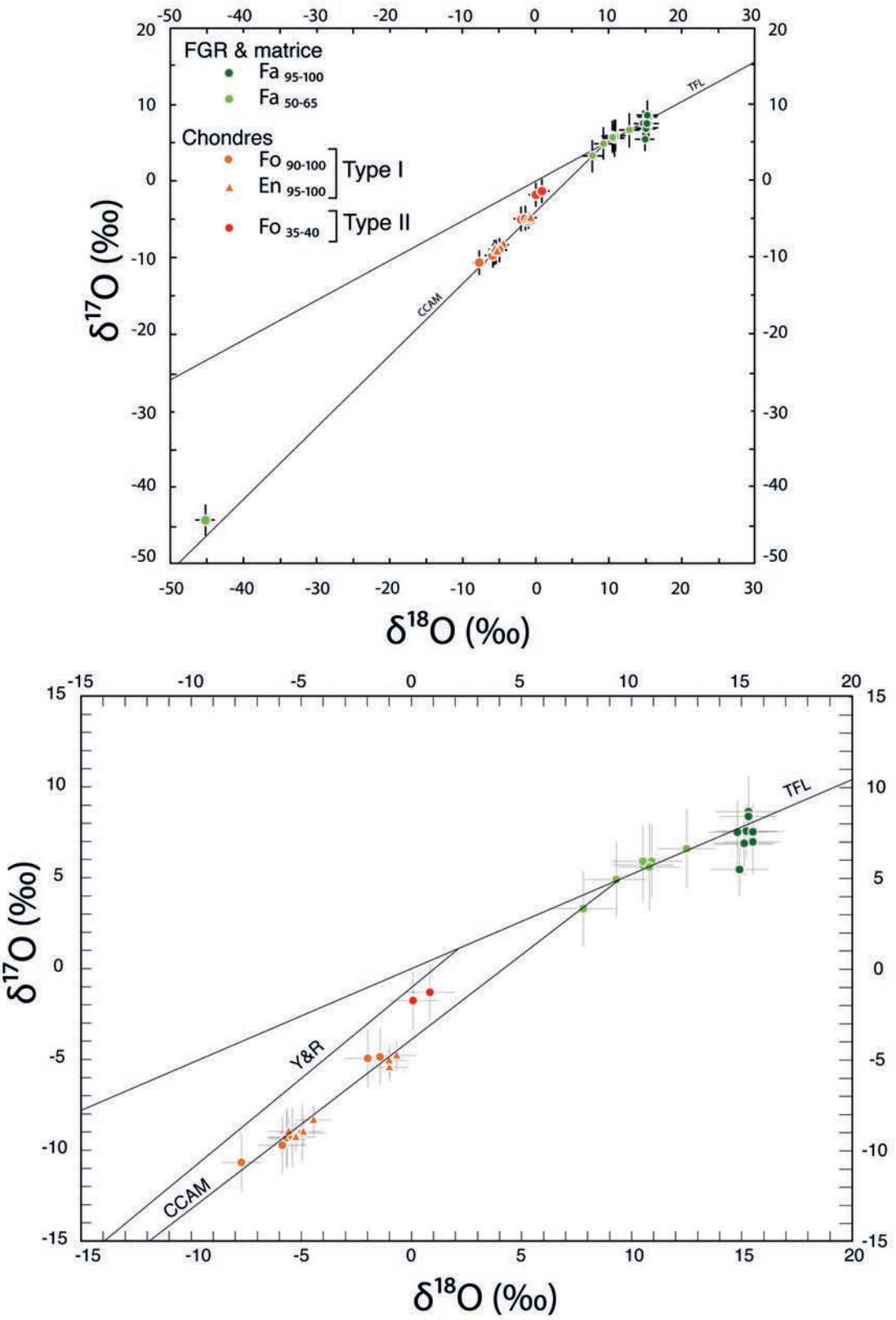


Fig. 5-22 : Diagramme des trois isotopes de l'oxygène des olivines et pyroxènes dans les chondres, les FGR et la matrice de Vigarano. CCAM : droite des minéraux anhydres des chondrites carbonées ; TFL : droite de fractionnement terrestre ; Y&R : droite de Young et Russel.

La composition isotopique de l'oxygène des olivines fayalitiques mesurées dans les FGR est très différente de celle des chondres autour desquels elles se trouvent ; elles sont significativement enrichies en isotopes lourds (^{18}O et ^{17}O) tombent sur la droite de fractionnement terrestre ($\Delta^{17}O = 0$ ‰) . Le fractionnement indépendant de la masse des olivines du chondre de type II analysé ($\Delta^{17}O = -1.8$ ‰) est intermédiaire entre les compositions des olivines et des pyroxènes des chondres de type I et celle des olivines des FGR et de la matrice (Fig. 5-23).

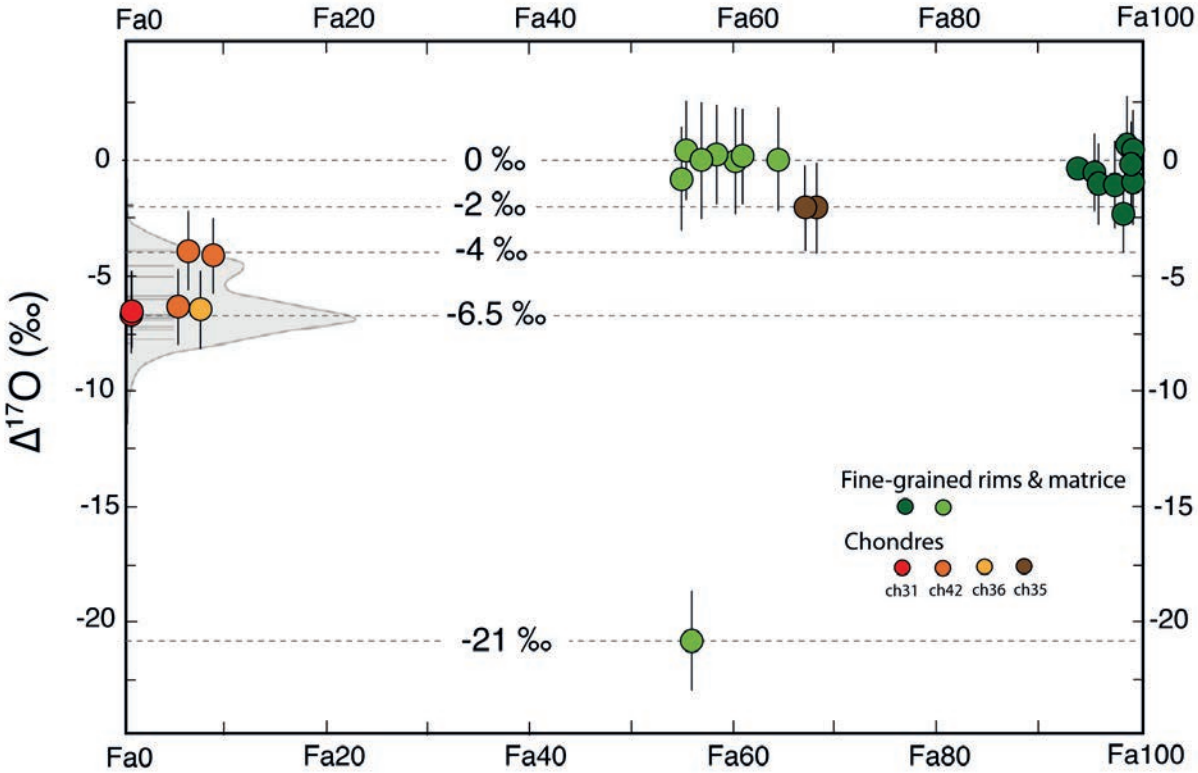


Fig. 5-23 : Fractionnement indépendant de la masse ($\Delta^{17}O$) versus % molaire de fayalite dans l'olivine des chondres, des FGR et de la matrice de Vigarano. Le champ grisé correspond à la distribution des signatures isotopiques de l'oxygène ($\Delta^{17}O$) des olivines dans les chondres de type I de Vigarano (Libourel et Chaussidon, 2011).

5-4- Discussion

5-4-1- Hétérogénéités minéralogiques et chimiques

Différence matrice-FGR

Nos résultats révèlent des différences notables en termes de minéralogie et de composition chimique entre les FGR et la matrice clastique. La matrice est plus diversifiée que le FGR d'un point de vue minéralogique. Les minéraux exprimés dans le FGR sont restreints aux olivines fayalitiques, aux spinelles riches en fer et quelques sulfures, alors que la matrice présente en plus des pyroxènes calciques, quelques sulfates et phosphates en plus de divers fragments de chondres, d'AOA et de CAI de taille variables. La présence ponctuelle de ces phases peut expliquer les abondances plus hétérogènes de la matrice en Ca et en S (Fig. 5-15). La composition des olivines semble plus hétérogène dans la matrice que dans les FGR (Fig. 5-16). Il semble également que la matrice contienne une plus grande proportion de matériel amorphe (Fig. 5-15). Cette plus grande hétérogénéité de la matrice plaide d'ores et déjà pour une formation à partir de sources et par des processus plus divers que ceux ayant procédé à la formation des FGR.

Minéralogie

Concernant la minéralogie, nos observations MET dans les FGR de Vigarano sont très proches de celles d'Abreu et Brearley (2011). Nous retrouvons les mêmes populations d'inclusions dans les olivines avec une grande abondance (dominante par rapport aux autres types) d'inclusions de spinelles riches en fer. Certaines olivines présentent des inclusions de matière carbonée, et nous trouvons aussi beaucoup de très petites inclusions dont nous n'avons pas déterminé le contenu, mais qui sont de masse plus faible que les silicates. Plusieurs hypothèses sont envisageables : il pourrait s'agir de vide, d'inclusions fluides ou de matière carbonée. Une différence notable par rapport aux observations d'Abreu et Brearley (2011) est que nous avons identifié des sulfures en inclusions dans les olivines. Les cartes de répartition élémentaires (Fig. 5-19) indiquent qu'ils ne contiennent pas de Ni, ce qui est en accord avec la minéralogie des sulfures dans Vigarano (e. g. Di Valentin et Zolensky, 1998).

Les hétérogénéités de composition des phases (olivines, spinelles, sulfures) confirment le caractère non équilibré de l'assemblage minéralogique de la matrice (au sens large) de Vigarano.

Les surcroissances de fayalite observées sur les grains forstéritiques ont la particularité d'être moins riches en fer que les olivines de la matrice à grains fins des FGR. Cette observation est systématique puisque présente aussi bien au contact de l'olivine du chondre que dans les grains isolés du FGR (possibles fragments de chondres).

Cette différence présenterait un caractère systématique, puisqu'elle est relevée dans les FGR de plusieurs chondres, et que les surcroissances affectent aussi bien les forstérites du chondre, que les grains isolés de la matrice. De même, la gamme de composition des olivines finement cristallisées (hors surcroissances) semble circonscrite autour de valeurs propres à chaque chondre et faiblement variable : les olivines situées autour de ch4 sont comprises entre Fa48-57 et celles situées autour du chondre ch2 plutôt comprises entre Fa43 et Fa54. Par opposition, la matrice, englobant ces valeurs, présente des compositions d'olivines beaucoup plus variables (Fa30-60). De même que la minéralogie, l'hétérogénéité des compositions des fayalites de la matrice plaide pour une plus grande diversité de sources ou de processus que pour la formation des fayalites du FGR.

On observe également des hétérogénéités de composition des spinelles et des sulfures. Localement les spinelles en inclusion dans l'olivine peuvent présenter des compositions différentes de ceux qui remplissent les interstices (Fig. 5-19). Il n'y aurait cependant pas de chimie caractéristique des populations d'inclusions. Par contre la chimie des sulfures présents en inclusions dans les olivines et dans la matière interstitielle pourrait être différente. Les corrélations Fe-Ni dans la matière interstitielle (Fig. 5-20) pourraient tracer la présence de nanosulfures de type pentlandite, alors que ceux inclus dans les olivines ne contiennent pas de Ni (Fig. 5-19). Les études de Vigarano suggèrent que les sulfures de Ni sont rares dans la matrice de Vigarano (Di Valentin et Zolensky, 1998 ; Abreu et Brearley, 2011). La composition exacte des sulfures nécessite d'être déterminée et d'autres observations seraient nécessaires pour évaluer si la composition des inclusions présente un caractère systématique.

Dans le FGR du chondre 2, le profil d'interdiffusion Fe-Mg qui s'établit entre la surcroissance de l'olivine fayalitique et l'intérieur d'un grain de forstérite (Fig. 5-12) est très court (700 nm). Il en est de même dans le FGR du chondre 2 où le profil s'établit sur 400 nm environ. Ces longueurs de diffusion très courtes contrastent avec celle, plus longue (3000 nm) enregistrée entre ces mêmes surcroissances fayalitiques et le grain forstéritique du chondre (chondre 2, Fig. 5-9). Enfin soulignons que les profils d'interdiffusion obtenus dans Allende sur le même type d'objets (Cuvillier et al., 2013 ; 2014) sont beaucoup plus étendus (3-6 µm), indiquant des différences certaines et suggérant que Vigarano est moins équilibrée qu'Allende (e.g. Bonal et al., 2006).

5-4-2- Apport de ces nouvelles données aux modèles de formation des olivines fayalitiques (Fa40-65)

Les modèles proposés dans la littérature la plus récente s'accordent pour former les olivines fayalitiques sur le corps parent à basse température, par des processus d'altération aqueuse et/ou de métamorphisme.

Il est proposé que les olivines riches en fer des matrices des CV soient formées au cours de réactions métasomatiques, assistées par des fluides aqueux et ce via plusieurs mécanismes (e. g. Krot al., 2004 ; Brearley et Krot, 2013). Les précurseurs des olivines, auraient subi des réactions d'hydratation puis de déshydration lors du métamorphisme. Les olivines fayalitiques pourraient également être précipitées directement depuis un fluide (Krot et al., 2004 ; Zolotov et al., 2006). Ces mécanismes nécessiteraient une percolation importante des fluides à travers la chondrite. Ceci est peu compatible avec : i) les perméabilités faibles de Vigarano (Bland et al., 2009 ; MacPherson et Krot, 2014), ii) l'absence de phases hydratées dans les FGR de Vigarano (Abreu et Brearley, 2011), ce que nos propres observations confirment également et iii) la faible abondance et le caractère très localisé des phases habituellement associées aux olivines dans les cortèges d'altération (pyroxènes de la solution solide hedenbergite-diopside, kirschteinite) (MacPherson et Krot., 2014). Les études s'accorderaient donc sur le fait que Vigarano et plus largement les CV réduites aient été relativement épargnées par l'altération aqueuse, faisant de cette dernière un processus localisé et mineur pour la formation des phases de la matrice de Vigarano et en particulier des olivines de la matrice (Abreu et Brearley, 2011 ; Howard et al., 2010).

Abreu et Brearley (2011) proposent qu'un précurseur essentiellement composé de solides amorphes ait été recuit à basse température sur le corps parent. Pour réconcilier les observations faites dans Vigarano avec ce modèle, pour lequel la source de chaleur est astéroïdale et où toutes les phases subissent le même régime thermique, il faut envisager un précurseur de chimie hétérogène, qui permette de recristalliser très localement (à l'échelle de quelques micromètres) des olivines de compositions différentes, des spinelles chromifères ou non, des sulfures nickélifères ou non. Dans un tel scénario, l'hétérogénéité chimique des FGR serait donc directement héritée d'une hétérogénéité de la chimie du matériau précurseur. Une partie de nos observations pourraient appuyer ce modèle, les teneurs en Fe des olivines et de la matière interstitielle suggérant un équilibre local. Dans le FGR du chondre ch2, les olivines sont en général plus riches en Fe que dans la matrice (Fig. 5-16), ce qui vaut également pour la matière interstitielle analysée dans la même zone (Tableaux 5-5 et 5-6). La figure 5-24 présente les abondances élémentaires normalisées par rapport à la composition des CI de la matière interstitielle dans la matrice et le FGR situé autour

du chondre ch2 (analyses EDS MET). La matière interstitielle contient les incompatibles de l'olivine, à la fois réfractaires (Ca, Al) et volatils (K, Na, Cl, S).

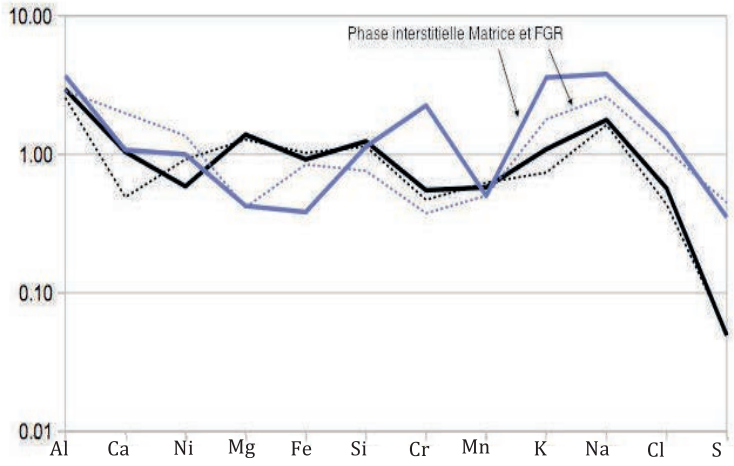


Fig. 5-24 : Abondances élémentaires (at% normalisés aux CI) de la matière interstitielle (violet continu : moyenne dans la matrice ; violet pointillés : moyenne dans le FGR) comparé aux compositions « bulk » de la matrice et des FGR (noir continu : moyenne dans les zones de matrice ; noir pointillé : moyenne sur zones de FGR).

Il paraît en revanche complexe d'envisager le faible degré de maturité texturale (FGR ayant des granulométries différentes), la présence de matériaux carbonés montrant de faibles degrés d'organisation (Bonal et al., 2006), d'amorphes (Abreu et Brearley, 2011), et de matériaux cryptocristallins avec un métamorphisme. En particulier, la préservation de nanosulfures dans la matière interstitielle de Vigarano, (dont la présence nécessite tout de même d'être confirmée) paraît contradictoire avec une recristallisation importante. La remobilisation des sulfures et leur maturation texturale semble être un processus efficace (Lauretta et al., 1996) et est d'ailleurs considérée comme un des tout premiers indicateurs du métamorphisme subi par les météorites (Grossman et Brearley, 2005). Dans le cas de Vigarano, il faudrait que l'événement thermique à l'origine de la recristallisation d'olivines ait dans le même temps peu remobilisé les sulfures.

Le modèle alternatif serait que les phases aient été condensées dans le gaz et aient été peu affectées par les processus métamorphiques, un modèle qui paraît plus à même de préserver des hétérogénéités chimiques et une faible maturité texturale. Dans ce cas, les différences de compositions chimiques des phases pourraient s'expliquer par une hétérogénéité de la composition de la source de gaz, par des températures de condensation différentes, voire par ces deux processus. Certaines observations faites dans Vigarano iraient dans le sens d'une origine par condensation. On pourrait notamment envisager que les phases en inclusion dans les olivines et

celles présentes dans la phase interstitielle aient des chimies différentes, liées à des températures de formation différentes, plus élevées pour les phases en inclusion dans les olivines. La dichotomie entre les sulfures en inclusions pauvres en Ni et ceux de la matière interstitielle qui pourraient avoir une stoechiométrie de pentlandite pourrait appuyer ce point de vue. De même, les olivines les moins riches en fer contenues dans le FGR et à proximité du chondre (ex. de ch2, Fig. 5-16) pourraient s'être formées à plus haute température que les termes les plus fayalitiques. Abreu et Brearley (2011) ont montré que le degré d'organisation des composés carbonés dans Vigarano est hétérogène, avec la présence de carbone amorphe dans certaines zones et faiblement graphitisé dans d'autres. Cette observation pourrait suggérer que certaines phases aient été formées par des régimes thermiques différents, ce qui écarterait le métamorphisme sur le corps parent comme mécanisme plausible pour former les phases associées. Cependant le message porté par la matière organique n'est pas sans ambiguïté, car comme montré par Quirico et al. (2009), la cinétique de graphitisation est complexe et dépend notamment de la nature du précurseur organique et de la présence de surfaces réactives catalysant la réaction.

La condensation d'olivines fayalitiques constitue un obstacle majeur (e.g. Fedkin et Grossman, 2006 ; Grossman, 2010). Dans un gaz canonique, les olivines riches en fer sont formées par l'équilibrage entre les olivines forstéritiques et le FeO produit lors de l'oxydation à basse température du fer métal (Grossman, 1972). Mais la formation des olivines riches en fer pose alors un problème d'ordre cinétique : aux températures requises (<600 K) l'interdiffusion Fe-Mg ne peut plus se faire.

Des alternatives au modèle de condensation depuis un gaz canonique ont été envisagées. Une des premières pistes évoquées est la condensation d'olivines à haute température (1200 K à 10^{-6} bar et 1400 K à 10^{-3} bar) et depuis un gaz oxydant dont la fugacité d'oxygène (fO_2) est au moins 100 fois supérieure à celle d'un gaz de composition solaire (Palme et Fegley, 1990). Les conditions requises pourraient être des environnements riches en poussières (500 fois le ratio poussière/gaz de la nébuleuse protosolaire). Si le modèle proposé peine, dans une condensation à l'équilibre (où les premiers solides formés continuent à interagir avec le gaz restant), à condenser en abondance des olivines très riches en fer, il est notable que de tels gaz pourraient produire une partie de l'assemblage observé dans les FGR de Vigarano avec une tête de condensation formée par des spinelles, suivie des olivines riches en fer (Fig. 5-25).

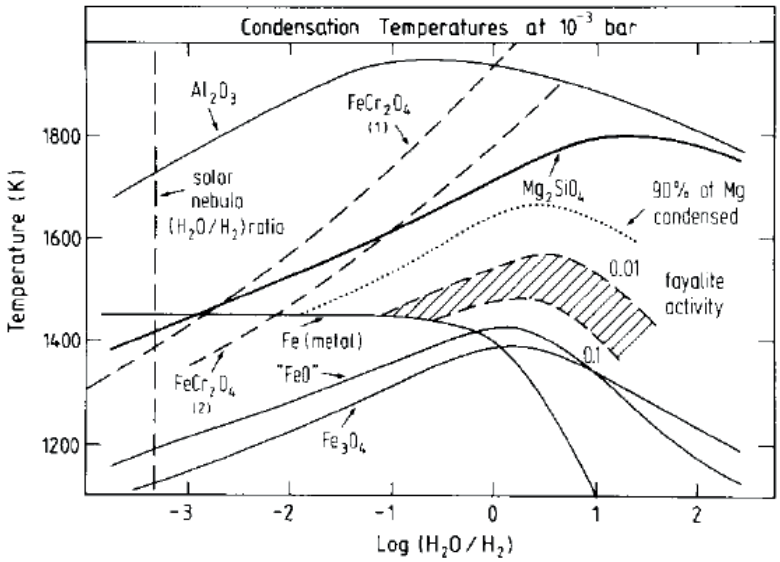


Fig. 5-25 : Figure 5 de Palme et Fegley (1990). Températures de condensation du corindon (Al_2O_3), de la forstérite (Mg_2SiO_4), du Fe métal, de la magnétite (Fe_3O_4), la wüstite (FeO), la chromite ($FeCr_2O_4$) et de l'olivine fayalitique à 10^{-3} bar en fonction de la fugacité d'oxygène (exprimée par le ratio H_2O/H_2) du gaz nébulaire.

Si les conditions de sursaturations dans le gaz sont importantes, l'apparition des phases pourrait davantage être déterminée par leur propension à nucléer et croître facilement que part leur température de condensation à l'équilibre. Cette hypothèse a récemment été abordée par Grossman et al. (2012). Dans un gaz solaire, une sursaturation du gaz pourrait retarder la nucléation homogène du Fe métal, permettant de condenser des olivines contenant jusqu'à 30 % de fayalite aux alentours de 1100 K (Fig. 5-26). Cependant, cet effet pourrait s'annuler si des composés plus réfractaires déjà condensés sont présents dans le gaz en favorisant une nucléation hétérogène du fer métal (Grossman et al., 2012). Des environnements plus oxydants qu'un gaz de composition solaire resteraient nécessaires pour condenser des olivines fayalitiques. Les expériences de condensation de forstérites ont montré que les morphologies produites dans des gaz sursaturés étaient compatibles avec celles des olivines fayalitiques des CV (Kobatake et al., 2008). La présence de matériaux cryptocristallins et d'amorphes dans Vigarano renforcerait l'idée que l'assemblage constituant la matrice s'est formé en dehors des conditions d'équilibre et possiblement dans des conditions de sursaturations importantes. Les populations d'inclusions de sulfures, de matière carbonée (ces dernières ont été rapportées dans les olivines de Vigarano par Abreu et Brearley, 2011), qui sont problématiques dans une séquence de condensation à l'équilibre, pourraient peut être s'expliquer par une sursaturation élevée au moment de la condensation.

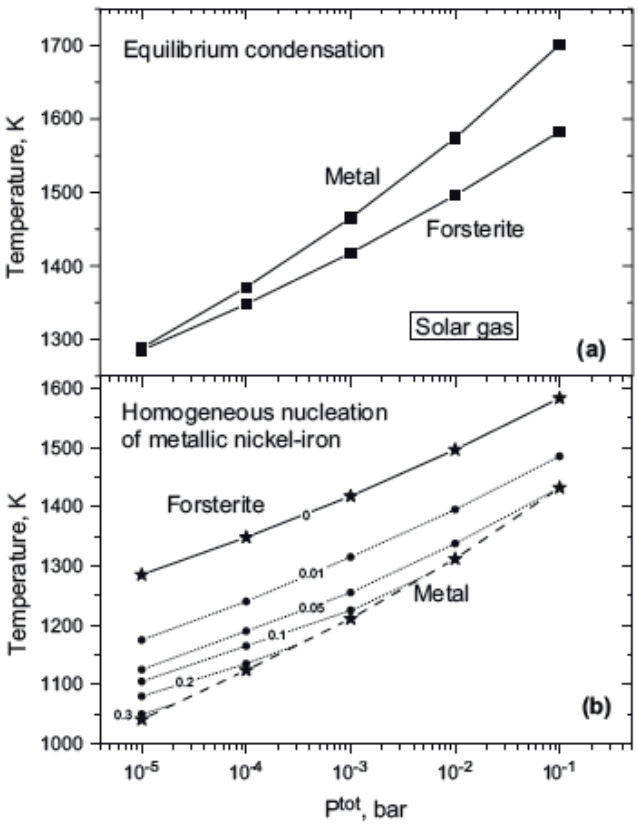


Fig. 5-26 : (a) Températures de condensation du fer métal et de la forstérite dans un gaz de composition solaire : (a) à l'équilibre et (b) dans des conditions de sursaturations retardant la nucléation homogène du fer métal (l'olivine condensant à l'équilibre). Les courbes en pointillées marquent la fraction molaire de fayalite dans l'olivine. A 10^{-5} bar, l'olivine condensée contient jusqu'à 30 % de fayalite à 1050 K. Figure 13 de Grossman et al. (2012).

Un scénario dans lequel les olivines fayalitiques se forment dans le gaz peut expliquer que les olivines des FGR présents autour des chondres d'Allende soient porteuses d'une fabrique sphérique (Bland et al., 2011). Nos observations dans Vigarano renforcent également ce point de vue (Chapitre 6). Si les olivines fayalitiques sont des condensats, la présence de surcroissances sur les olivines des chondres (Fig. 5-8 et 5-9) impliquerait alors que ces derniers soient présents au moment de la condensation du gaz et soulève la question d'une possible continuité chimique entre le chondre et sa matrice à grain fins.

5-4-3- Continuité chimique chondre/FGR ?

Un nombre grandissant d'études suggèrent qu'il existe une complémentarité entre la composition des chondres et de la matrice dans les chondrites carbonées pour les rapports Mg/Si (e. g. Hezel et Palme, 2010), Ti/Al (Klerner et Palme, 2000), Ca/Al (Hezel et Palme, 2008), Fe/Cr (Palme et al., 1992) ou encore pour les

éléments volatils (Bland et al., 2005). L'origine de cette complémentarité reste très controversée. La complémentarité pourrait être liée au mélange en proportions variables entre un composant formé dans un réservoir de composition CI (la matrice) et des chondres appauvris en éléments volatils et formés dans un réservoir différent. Dans ce modèle à deux composants (Anders, 1964 ; Grossman et Wasson, 1982 ; Shu et al., 1996 ; Alexander et al., 2001), chondre et matrice sont formés dans des régions séparées de la nébuleuse protosolaire. Une autre possibilité est que chondres et matrice soient formés au cours du même processus dans le même réservoir (Hezel et Palme, 2010), plus ou moins appauvri en éléments volatils (Bland et al., 2005). L'empreinte possible des processus secondaires (métamorphisme et/ou altération aqueuse) sur les signatures chimiques des chondres et de la matrice complexifie le message chimique de la plupart des chondrites et rend ce lien difficile à établir (Huss et al., 2005). Dans le cas de Vigarano, même s'il semble que l'altération aqueuse n'ai joué qu'un rôle mineur pour la formation des olivines fayalitiques (Howard et al., 2010 ; Abreu et Brearley, 2011), la répartition des éléments traces (en particulier la corrélation spatiale d'abondance en éléments mobiles tels que Ca et Sr) suggère une remobilisation par des fluides, remobilisation susceptible d'avoir partiellement oblitéré les signatures chimiques les plus primitives des FGR et de la matrice (Dyl et al., 2014).

Bien que nos données n'apportent pas de réponse à ces questions complexes, nous émettons ici quelques pistes qui abordent la question de la continuité chimique entre les chondres et leurs FGR. Les zonations minéralogiques (pyroxènes et sulfures périphériques) et chimique des mésostases (SiO_2, Na_2O) des chondres de type I semblent être de bons indicateurs d'une interaction des chondres à haute température avec un gaz. Dans Vigarano, la répartition périphérique du pyroxène (Marrocchi et Libourel, 2013 ; voir également Chapitre 4) semble le mieux s'expliquer par une interaction des chondre avec un gaz riche en SiO (Tissandier et al., 2002 ; Libourel et al., 2006). L'enrichissement des mésostases en Na des chondres (Grossman et al., 2002 ; Libourel et al., 2003 ; Matsunami et al., 1993) pourrait être du à un environnement gazeux possédant des pressions partielles élevées de Na (e.g. Libourel et al., 2003 ; Libourel et al., 2006 ; Mathieu, 2009). Il a également été récemment proposé que les sulfures (troilites) observés à la périphérie des chondres de type I de Vigarano soient formés par une interaction à haute température avec un gaz riche en S (Marrocchi et Libourel, 2013). Le bilan de masse du fer dans les chondres de type I de Vigarano suggère une source externe de fer pour former ces sulfures. Cette source apporterait environ 40 à 50 % du fer (en masse) contenu dans les chondres de type I et Marrocchi et Libourel (2013) proposent que le fer et le soufre nécessaires à la formation des sulfures proviennent du gaz. Si les zonations minérales des chondres et les zonations chimiques des mésostases sont bien le produit d'une interaction avec le

gaz, alors on pourrait concevoir que ce gaz qui contiendrait en particulier Si, Fe, S et Na ait pu former les FGR dans la continuité des chondres.

5-4-4- Discontinuité de la composition isotopique

Les compositions isotopiques des olivines et des pyroxènes des chondres mesurées dans cette étude sont dans la gamme des compositions déterminées par Libourel et Chaussidon (2011) dans Vigarano. Les trois chondres de type I mesurés viennent nourrir les deux modes identifiés pour les olivines magnésiennes des chondres de type I dans Vigarano (Fig. 5-23). La signature isotopique de l'oxygène des olivines fayalitiques (Fa55-65 et Fa100) des FGR et de la matrice ($\Delta^{17}O$ = 0‰) est en rupture avec celle des olivines et des pyroxènes des chondres de type I ($\Delta^{17}O$ = -6.5 et -4‰). Les olivines du chondre de type II (Fa45) ont une signature intermédiaire entre les deux ($\Delta^{17}O$ = -2‰).

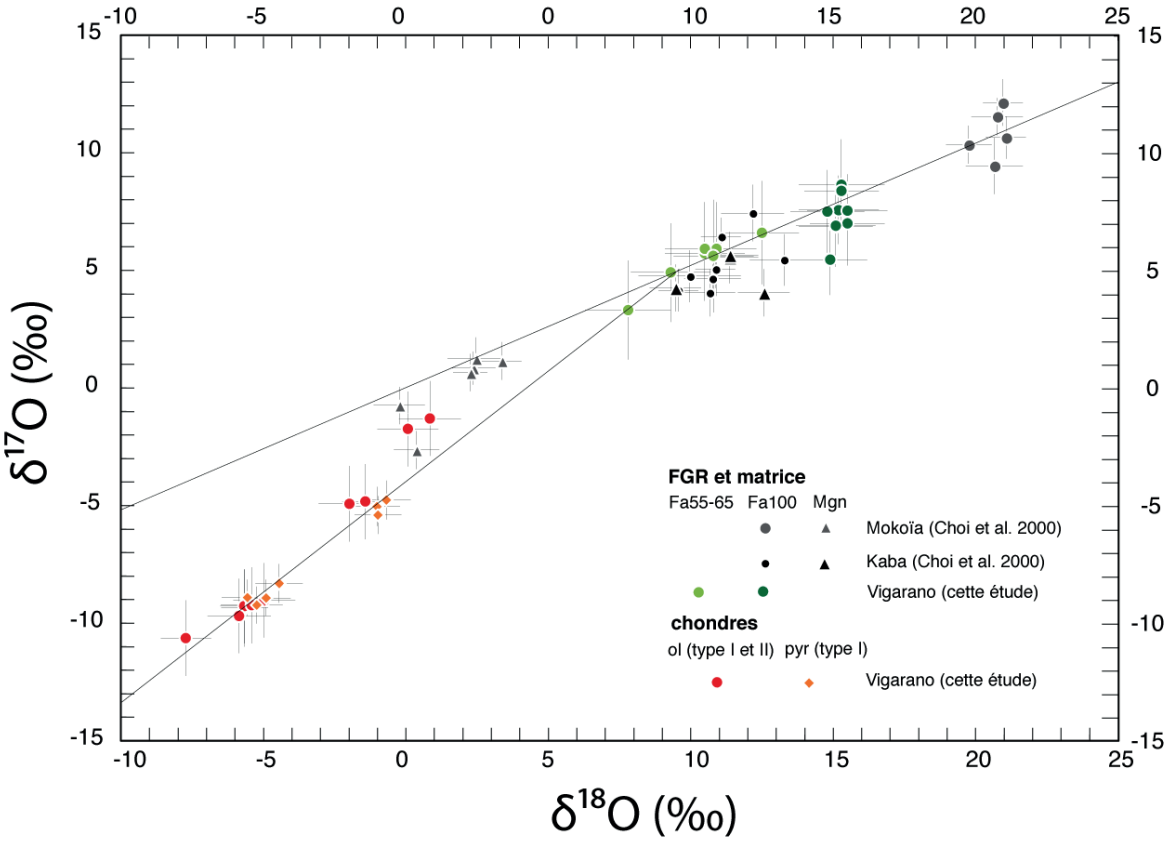


Fig. 5-27 : Diagramme des 3 isotopes de l'oxygène : comparaison des compositions des olivines des FGR et de la matrice avec les compositions de fayalites (Fa100) et magnétites (Mgn) de la littérature pour les CV (Mokoia, Kaba). D'après les données de Choi et al., 2000.

Les signatures isotopiques des olivines fayalitiques des FGR et de la matrice sont sur le droite de fractionnement terrestre, ce qui est en accord avec les compositions de fayalites (≈ Fa100) mesurées dans d'autres CV telles que Mokoia et Kaba (Choi et al., 2000) (Fig. 5-27).

Les fayalites 100 dans Vigarano ont la même tendance que celles de Kaba et Mokoia, c'est à dire qu'elles montrent des compositions isotopiques « clustérisées », celles de Mokoia étant les plus enrichies en ^{18}O et celles de Kaba étant les plus appauvries ; les fayalites de Vigarano montrent des valeurs intermédiaires. Les fayalites 100 et magnétites mesurées par Choi et al. (2000) sont généralement associées au sein d'assemblages opaques avec des sulfures, dans une paragenèse qui serait le produit d'une précipitation depuis un fluide par des réactions du type (Krot et al., 1998) :

$3\ Fe(s) + H_2O\ (g) = Fe_3O4 + 4\ H_2(g)$

$2\ Fe\ (s) + SiO_2\ (aq) + 2H_2O\ (g) = Fe_2SiO_4\ (s) + 2\ H_2\ (g)$

$2\ Fe_3O_4\ (s) + 3\ SiO_2\ (aq) + 2H_2\ (g) = 3\ Fe_2SiO_4\ (s) + 2\ H_2O$

Ce modèle s'appuie en particulier sur les observations texturales, ces assemblages opaques constituant en particulier des veines, ou formant des plaquages, où les cristaux sont très développés (jusqu'à 50 µm) (e.g. Choi et al., 2000).

Le fractionnement de masse important ($\delta^{18}O \approx 20$ ‰) mesuré entre les compositions des fayalites et des magnétites, associées sous forme d'assemblages opaques dans Mokoia indiquerait, si l'assemblage se forme à l'équilibre, des températures d'environ 300 K (Choi et al., 2000) (Fig. 5-28). L'absence de fractionnement important dans Kaba serait lié au remplacement de la magnétite par la fayalite plutôt qu'à leur co-précipitation depuis un fluide. Ce scénario serait renforcé par les âges ^{53}Mn-^{53}Cr des fayalites, qui dans les barres d'erreurs sont identiques dans Kaba (Hua et al., 2005), Mokoia (Hutcheon et al., 1998) et dans Vigarano (Jogo et al., 2009), renforçant l'idée d'une origine commune par altération aqueuse sur le corps parent des CV. Cependant toutes ces études ont utilisé une olivine de San Carlos (Fo92) comme standard pour les mesures. Par la synthèse et l'utilisation de standards appropriés (Fa99), Doyle et al. (2013a ; b) ont montré que les fayalites des CV et des CO pourraient s'être formées plus tôt, soit environ 4 à 5 Ma après les CAI des CV. Les olivines moins riches en fer (Fa55-65) sont moins riches en ^{18}O, et semblent présenter un fractionnement de masse $\delta^{18}O \approx 5$ ‰ (Fig. 5-27). Cette valeur est à prendre avec précautions, puisque les standards utilisés pour la mesure de ces olivines fayalitiques sont des olivines de San Carlos. Il est possible que le fractionnement de $\delta^{18}O$ soit produit par un fractionnement instrumental de masse (Eiler et al., 1997).

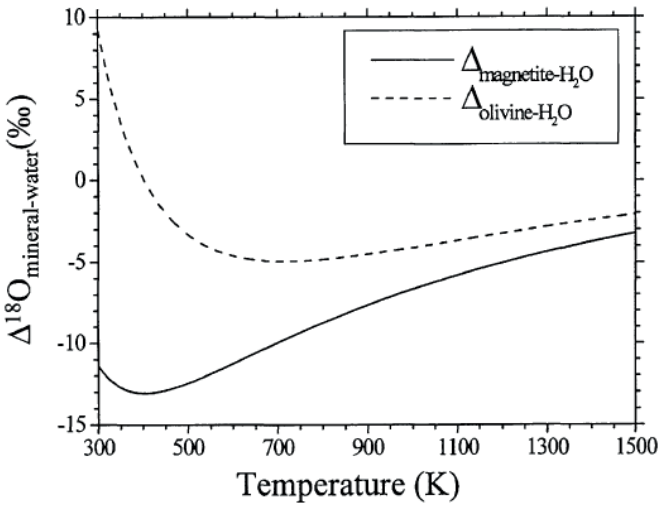


Fig. 5-28 : Fractionnement de masse entre magnétite et H_2O et olivine et H_2O en fonction de la température, extrapolée à basse température à partir du modèle de Clayton et Kieffer, 1991. Figure 6 de Choi et al. (2000).

Dans certains chondres de type I, on trouve parfois des phases qui possèdent des signatures isotopiques différentes (olivines riches en Mg, pyroxènes calciques et non calciques) (e.g. Chaussidon et al., 2008 ; Kita et al., 2010 ; Ushikubo et al., 2012 ; Schrader et al., 2014). La variété de signatures pourraient correspondre aux signatures du ou des précurseur(s) et à la signature du gaz qui interagit avec le chondre lors de sa formation (e.g. Chaussidon et al., 2008 ; Libourel et Chaussidon, 2011 ; Kita et al., 2010). Les données sur les chondrites carbonées pour les CR (Schrader et al., 2014), pour les CO (Tenner et al., 2013) et pour Acfer 094 (Ushikubo et al., 2012 ; 2013) indiqueraient que les chondres ont interagi avec un gaz moins riche en ^{16}O que ne le sont leurs précurseurs.

Les chondres de type II pourraient être dérivés de l'oxydation et de l'interaction des chondres de type I avec un gaz (Villeneuve, 2010). Ceci est en particulier appuyé par la reproduction expérimentale des textures des chondres de type II par oxydation de proxies de chondres de type I, et par la présence fréquente de reliques forstéritiques au sein des chondres de type II dans les chondrites ordinaires et carbonées (e.g. Wasson et Rubin, 2003 ; Ruzicka, 2007). Dans des chondrites carbonées et ordinaires, les reliques forstéritiques au sein des chondres de type II ont des $\Delta^{17}O$ plus petits que les olivines fayalitiques hôtes (Ruzicka, 2007 ; Ushikubo et al., 2012 ; Tenner et al., 2013), suggérant à nouveau l'interaction des précurseurs avec un gaz appauvri en ^{16}O. La mesure des compositions isotopiques du seul chondre de type II présent dans la section étudiée de Vigarano montre une signature intermédiaire entre celle des types I et des olivines fayalitiques de la matrice.

La signature isotopique des FGR et de la matrice indique qu'elle s'est formée à partir d'un réservoir appauvri en ^{16}O ($\Delta^{17}O$ = 0 ‰) par rapport à celui des chondres de types I et II.

6- Conclusions et perspectives

Les données recueillies par l'étude en microscopie à transmission des FGR et de la matrice de Vigarano ont permis d'apporter des informations complémentaires à l'étude déjà très exhaustive menée par Abreu et Brearley (2011). Notre étude confirme le caractère peu équilibré de la matrice finement cristallisée de Vigarano avec la préservation d'hétérogénéités chimiques, minéralogiques et texturales à l'échelle de quelques microns. Ces hétérogénéités concernent la composition des olivines, des inclusions de spinelles, de la matière interstitielle et des sulfures mais également des hétérogénéités de taille de minéraux et de degrés d'organisation de la matière avec la présence de solides amorphes et cryptocristallins. La transition entre le chondre et le FGR est marquée par une transition brusque de la composition des silicates avec des contacts francs entre les silicates magnésiens des chondres de type I (forstérites, enstatites) et les olivines fayalitiques de la matrice. Les profils réalisés en microscopie électronique en transmission montrent que l'interdiffusion Fe-Mg entre les termes forstéritiques (Fa1-Fa4) et fayalitiques (Fa 40-45) se fait sur des distances très courtes (0.4 µm et 0.7 µm au niveau des grains forstéritiques (5-10 µm) des FGR). Par comparaison, les profils obtenus sur des objets similaires dans Allende sont plus étendus, avec une interdiffusion qui s'étend sur 3-6 µm (Cuvillier et al., 2013 ; 2014), ce qui atteste du caractère moins équilibré de Vigarano par rapport à Allende. La modélisation des profils de composition des olivines de Vigarano est une perspective intéressante qui pourrait permettre de mieux connaître l'histoire thermique.

Les olivines fayalitiques (Fa50-99) des FGR ont une identité chimique (marquée par les rapport Mn/Fe) et isotopique ($\Delta^{17}O$) commune. La composition isotopique de l'oxygène des olivines des FGR et de la matrice est en rupture avec celle des chondres de type I qu'elles entourent. Si nos données ne nous permettent pas d'établir l'existence d'un continuum chimique entre les chondres et leurs FGR, nous notons que les chondres de type I enregistrent sur leur bordure des enrichissement en éléments volatils et modérément volatils (e.g. Matsunami et al., 1993 ; Libourel et al., 2006 ; Marrocchi et Libourel, 2013) que l'on trouve en abondance dans les FGR, tels que Si, Na, S et Fe. La similitude entre les rapports Mn/Fe des olivines matricielles et des olivines des chondres de type II (Berlin et al., 2011 ; Hewins et Zanda, 2012) pourrait indiquer que les olivines de la matrice (ou leur précurseur) et les chondres de type II se forment dans un réservoir commun (voir aussi Ruzicka et al., 2012).

Si toutes les phases observées ont subi le même régime thermique dans un environnement astéroïdal, la composition des phases pourrait témoigner de l'hétérogénéité très locale de la composition des solides précurseurs. Si les olivines sont formées par condensation dans le gaz, l'assemblage observé pourrait témoigner

de la condensation dans un gaz oxydant à plus haute température, dans des conditions de sursaturations importantes. La découverte de fabriques portées par les olivines fayalitiques des FGR d'Allende (Bland et al., 2011) semble appuyer que les olivines soient formées dans le gaz. C'est dans ce cadre que nous avons entrepris une étude similaire dans les FGR de Vigarano (Chapitre 6).

Chapitre 6

Pétrofabriques des auréoles de matrice à grains fins dans Vigarano (CV3)

6-1- Introduction 222
6-2- Méthodes analytiques 223
6-2-1- Mesure EBSD des fabriques de la matrice et des FGR 223
6-2-1-1- Acquisition des données 224
6-2-1-2- Traitement des données 225
6-2-2- Etude des morphologies cristallines des olivines par AFM 227
6-3- Résultats 229
6-3-1- Fabriques des olivines dans les FGR et la matrice 229
6-3-2- Morphologie des olivines 236
6-3-2-1- Images BSE sur Vigarano 477-2 236
6-3-2-2- Images AFM sur Vigarano 2793 241
6-3-3- Zone d'influence du chondre et relation entre la fabrique et la taille des cristaux 244
6-4- Discussion 246
6-4-1- Distribution sphérique des orientations des olivines autour des chondres de Vigarano 246
6-4-1-1-Synthèse des observations 246
6-4-1-2- Développement de la distribution sphérique 249
6-4-2- Les olivines fayalitiques de la matrice de Vigarano sont-elles des condensats ? 253
6-4-3- Mécanismes d'agglutination et de compaction à l'origine des fabriques 256
6-5- Conclusions 261

6-1- Introduction

Dans le chapitre précédent nous nous sommes attachés à caractériser la minéralogie et la composition chimique et isotopique de la matrice à grains fins qui entoure les chondres de la chondrite Vigarano.

Ce chapitre poursuit la logique entamée dans le chapitre 5 dans lequel nous posions la question de la continuité chimique et isotopique entre les chondres et les fine-grained rims. Ici nous abordons la continuité texturale entre les chondres et la matrice à grains fins essentiellement composée d'olivines fayalitiques qui les entoure.

Si l'hypothèse d'une origine secondaire des olivines de la matrice est généralement privilégiée dans les travaux les plus récents, la découverte par Bland et al. (2011) de fabriques de type sphérique portées par les orientations cristallographiques des olivines fayalitiques autour des chondres d'Allende relance le débat sur l'origine de ces olivines. D'après Bland et ses co-auteurs (2011), ces orientations préférentielles à symétrie sphérique seraient des fabriques primitives « nébulaires » et leur formation précèderait l'incorporation des chondres sur les corps parents.

Ce chapitre est une synthèse des observations texturales et structurales dans les auréoles à grain fin qui entourent un grand nombre de chondres ou dans la matrice de Vigarano. Notre démarche analytique, et dont le chapitre suit la progression, est la suivante : nous avons tout d'abord étudié par EBSD les fabriques des olivines fayalitiques sur de petites zones de matrice à grain fin entourant un chondre. Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus autour de 5 chondres de divers types pétrographiques (types I et II, types PO, POP, PP et BO). Les fabriques sphériques découvertes sont comparées aux fabriques de la matrice sur de petites zones éloignées des plus gros éléments figurés (chondres, CAI, ou fragments de ces derniers). Les fabriques sont ensuite mises en relation avec une étude des morphologies cristallines des olivines réalisée en microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) et par AFM (Atomic Force Microscopy). L'ensemble des données est ensuite comparé avec les données de la littérature obtenues sur Allende (fabriques et morphologies des olivines fayalitiques), ainsi qu'avec des observations faites sur les morphologies d'olivines condensées expérimentalement. Les mécanismes de formation de la fabrique portée par les olivines de Vigarano sont discutés.

Dans la suite du chapitre les auréoles de matrice à grains fins qui entourent les chondres seront désignées par l'acronyme anglais de « fine-grained rim » : FGR.

6-2- Méthodes analytiques

Les images électroniques et les données EBSD présentées sont issues de l'analyse de Vigarano 477-2. Cependant, la nécessité d'utiliser une surface rugueuse et donc non polie pour l'AFM nous a conduit à utiliser une autre section de Vigarano (Vigarano-2793).

6-2-1- Mesure EBSD des fabriques de la matrice et des FGR

La technique EBSD ainsi que les principaux modes de représentations des données ont déjà été présentés dans le chapitre 4. Ces généralités ne sont pas reprises dans ce chapitre. Seuls sont présentés les points spécifiques de l'acquisition et du traitement des données sur la matrice à grain fin. Toutes les données ont été acquises sur le Crystal Probe (Géosciences Montpellier) et les données traitées via le logiciel CHANNEL5.

Afin de vérifier l'existence de fabriques liées aux chondres, nous avons cartographié par EBSD plusieurs zones (d'environ 150 x 150 µm) autour de chaque chondre étudié. Ces zones sont donc localisées contre le chondre, essentiellement dans le fine-grained rim (FGR) mais dépassent parfois sur la fraction plus clastique correspondant à la matrice au sens pétrographique du terme.

Nous restituons ici les observations faites dans les FGR de 5 chondres (sur une dizaine de chondres étudiés) ainsi que sur 3 zones de matrice. Les résultats qui sont présentés sont généralisables à l'ensemble de la section étudiée. Les chondres de type I sélectionnés pour l'étude EBSD (ch4, ch42, ch36 et ch37) appartiennent à divers types pétrographiques (respectivement, PO, POP, PP et BO). Nous avons également effectué une carte autour d'un chondre PO de type II, ch35. Les 3 zones de matrice (matrice-a, matrice-b, matrice-d) ont été choisies éloignées de tout chondre ou CAI ou des plus gros fragments lithiques (fragments de chondres et/ou olivines isolées) visibles à l'affleurement. Les cartes réalisées sont localisées sur la carte de la section de Vigarano 477-2 (Fig. 6-1).

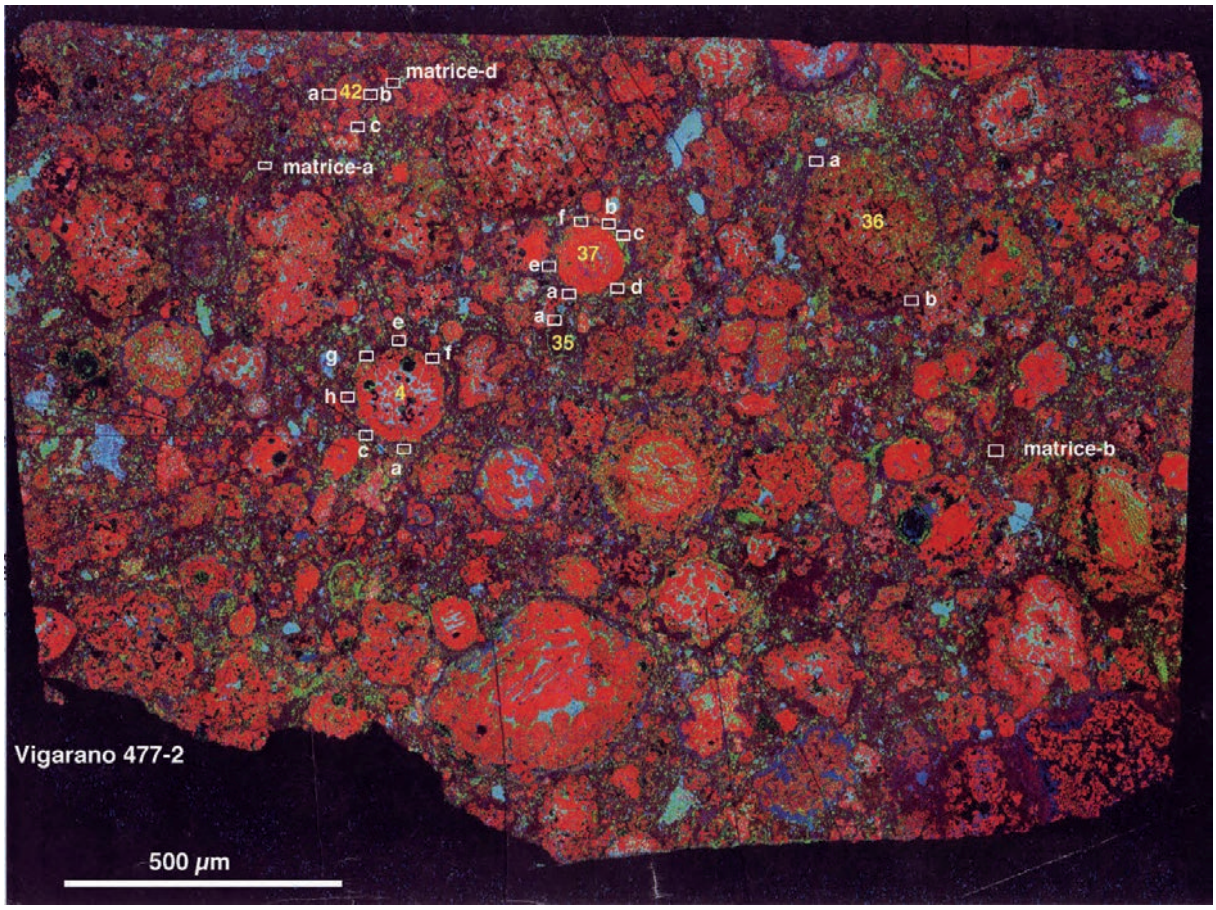


Fig. 6-1 : Localisation des zones cartographiées par EBSD (FGR et matrice) sur la carte chimique (WDS, Mg : rouge, Al : bleu ; Ca : vert) de la section de Vigarano 477-2.

6-2-1-1- Acquisition des données

Les données ont été acquises sur la surface polie à la silice colloïdale et non métallisée de Vigarano 477-2.

Le pas de mesure a été fixé entre 0.3 et 0.5 µm selon les chondres (Tableau 6-1). Les taux d'indexation pour ces cartes sont compris entre 35 et 40%. Deux cartes de détails ont été acquises avec un pas de 0.1 µm. Certains chondres présentant des olivines extrêmement finement cristallisées (<0.5 µm) n'ont pu être analysés.

Les olivines ont été indexées en utilisant le pattern de diffraction d'une forstérite. Des tests ont montré que le choix d'une fayalite plutôt qu'une forstérite comme pattern de référence n'améliore pas le taux d'indexation des olivines fayalitiques.

Localisation	Type de chondre	Carte	Pas de mesure (μm)	Nb grains d'olivine	Index de fabrique (pfJ)		
					a	b	c
FGR-ch4	I-PO	a	0.4	1654	1.04	1.09	1.13
		c	0.4	2745	1.03	1.07	1.10
		f	0.4	2077	1.04	1.10	1.15
		e	0.4	2263	1.04	1.12	1.17
		g	0.4	2933	1.04	1.09	1.14
		h	0.4	2090	1.03	1.08	1.11
FGR-ch35	II-PO	a	0.4	791	1.08	1.12	1.14
FGR-ch36	I-PP	a	0.5	635	1.18	1.11	1.31
		b	0.4	1757	1.05	1.09	1.16
		détail d	0.1	-	-	-	-
		détail e	0.1	-	-	-	-
FGR-ch37	I-BO	a	0.4	1917	1.05	1.05	1.08
		b	0.4	1917	1.05	1.05	1.08
		c	0.3	5343	1.02	1.02	1.04
		d	0.3	5139	1.03	1.02	1.03
		e	0.3	5336	1.03	1.03	1.02
		f	0.4	3698	1.03	1.02	1.02
FGR-ch42	I-POP	a	0.4	1742	1.05	1.05	1.1
		b	0.4	1924	1.04	1.04	1.08
		c	0.4	1320	1.05	1.05	1.06
Matrice		a	0.4	1051	1.05	1.05	1.1
		b	0.4	1022	1.05	1.06	1.1
		d	0.4	2323	1.03	1.04	1.05

Tableau 6-1 : Récapitulatif des analyses effectuées par EBSD : pas de mesure, nombre de grains pris en compte pour le tracé des figures de pôle et index de fabrique correspondants. Même si toutes les zones ne sont pas strictement de la même taille, les petits pas de mesure (0.3 - 0.4 µm) augmentent significativement les taux d'indexation, et donc le nombre de grains pris en compte pour les figures de pôle.

6-2-1-2- Traitement des données

Le traitement des données permet de diminuer le bruit des mesures et de reconstruire les grains. Il comprend 3 étapes successives (Fig. 6-2) :

1) Les erreurs d'indexation systématiques liées à une mauvaise reconnaissance des éléments de symétrie de l'olivine sont éliminées pour réduire le bruit (cf. Chap. 4, Fig. 4-8).

2) Les pixels isolés sont éliminés du set de données.

3) Cette étape permet la reconstruction des grains avec tout d'abord l'interpolation sur les orientations voisines : un pixel vide et dont 6 pixels voisins (ou plus) possèdent une orientation commune prend l'orientation de ses voisins. Enfin les grains dont la taille est inférieure à deux fois le pas de mesure sont supprimés.

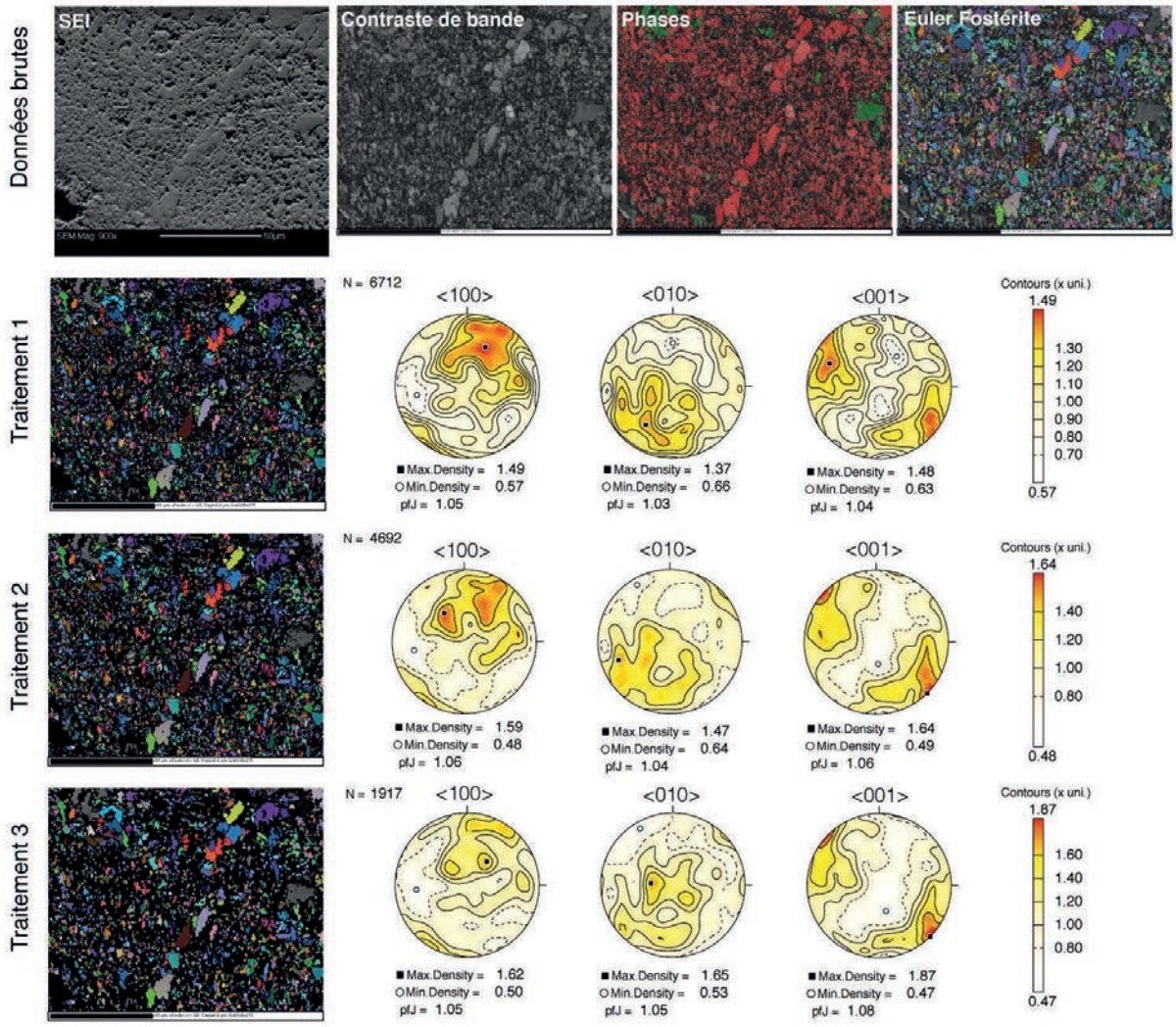


Fig. 6-2 : Etapes de traitement effectuées pour la mesure des fabriques des olivines de la matrice et des FGR : effet des différentes étapes sur la définition de la fabrique. En haut : données brutes correspondant à la carte ch4-a. Traitement 1 : suppression des misindexations à caractère systématique. Traitement 2 : suppression des pixels isolés (pas de voisins). Traitement 3 : interpolation de l'orientation sur celles des voisins (si nb voisins > 6) puis suppression des grains dont la taille est inférieure à deux fois le pas de mesure. Le traitement améliore la définition de la fabrique (l'index de fabrique pfJ augmente au fur et à mesure des étapes).

Enfin les figures de pôle selon les axes *a* (<100>), *b* (<010>) et *c* (<001>) des olivines sont construites en utilisant CHANNEL5. Pour cela on considère l'orientation moyenne de chaque grain afin d'éviter les biais induits par la présence de cristaux plus gros que la moyenne. L'effet de ces différentes étapes de traitement sur les cartes d'orientations des angles d'Euler et les figures de pôle obtenues pour l'orientation des olivines est présenté sur la figure 6-2. Toutes les figures de pôle présentées dans la figure 6-2 et dans la suite du chapitre ont été réalisées en prenant une orientation par grain. La projection stéréographique utilisée conserve les aires et

est réalisée sur l'hémisphère inférieur. Sur chaque figure de pôle, le nombre de grains dont l'orientation est prise en compte (N), le pfJ ainsi que le maximum et minimum de densité d'orientations sont indiqués.

Les fabriques observées sur les figures de pôle après chacune de ces étapes sont sensiblement les mêmes mais le traitement améliore la définition de la fabrique. Les figures de pôle présentées dans ce chapitre seront toujours celles réalisées après les 3 étapes de traitement, sauf dans le cas de la figure 6-17, où nous testons l'effet de la taille des grains sur la définition de la fabrique. Les fabriques sont basées sur l'analyse des orientations cristallographiques de 1000 à 5300 grains environ. La carte *a* réalisée autour du chondre ch36 (Fig. 6-7), pour lequel le pas de mesure était assez élevé (0.5 µm) compte après traitement un plus petit nombre de grains (600). Les pas de mesure ainsi que le nombre de grains pris en compte pour la réalisation des figures de pôle des olivines sur chaque zone sont récapitulées dans le tableau 6-1.

Les fabriques sont analysées au moyen des figures de pôles qui seront présentées pour chacune des zones (Fig. 6-4, 6-5, 6-6, 6-7, 6-8 et 6-9). Le pfJ-index (voir Chap. 4) sur chaque axe cristallographique et pour chacune des zones cartographiées est récapitulé dans le tableau 6-1 et quantifie la qualité de la fabrique.

6-2-2- Etude des morphologies cristallines des olivines par AFM

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) permet d'obtenir des images de la surface d'un échantillon à très haute résolution (échelle du nanomètre). Elle utilise les forces d'interaction (forces de Van der Waals, électrostatiques) qui s'exercent entre une sonde et la surface d'un échantillon pour caractériser la topographie de celle-ci. La sonde est formée d'un microlevier terminé par une pointe très fine en silicium ou en nitrure de silicium (rayon de 5 à 20 nm). La sonde balaie la surface d'un échantillon à une distance très proche de la surface. La souplesse du microlevier (constante de raideur en N/m) lui permet de s'infléchir sous l'action des forces qui s'exercent entre la surface et la pointe. Les mouvements verticaux du microlevier sont enregistrés via un laser et un photodétecteur et correspondent à la topographie de l'échantillon (Fig. 6-3). La résolution spatiale est permise par un monitoring très précis du déplacement de la pointe via des constituants piézoélectriques et la précision du système optique de détection.

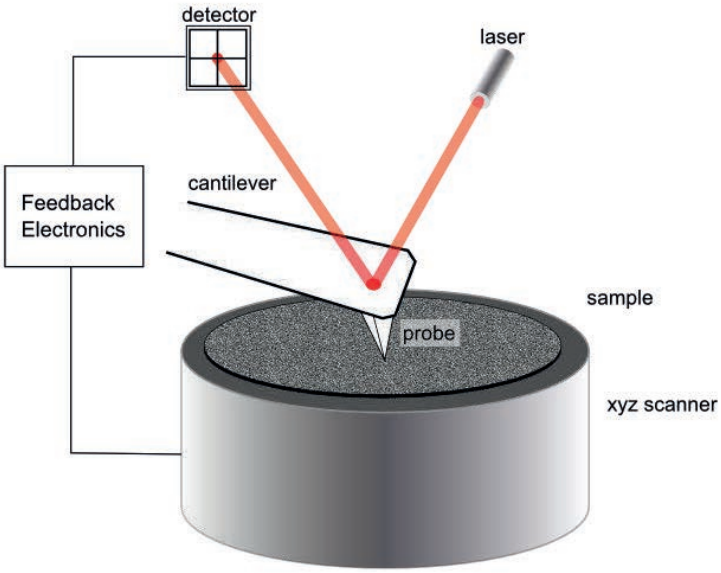


Fig. 6-3 : Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM). Un microlevier équipé d'une fine pointe balaie la surface de l'échantillon. La topographie de l'échantillon correspond aux mouvements verticaux du microlevier en réponse aux interactions entre la sonde et l'échantillon. Ces mouvements sont enregistrés par le système optique constitué d'un laser et d'un détecteur.

Les analyses ont été faites au moyen du FASTSCAN de Bruker (LIEC, Université de Lorraine), qui permet une acquisition très rapide d'images à haute résolution. Le microlevier utilisé possède une constante de raideur de 5 N/m.

Plusieurs types d'images peuvent être obtenues : des images de topographie, des images de déflection (dérivée de la topographie) et des images de propriétés mécaniques. Les données sur Vigarano seront présentées sous forme d'images de déflection sur lesquelles les zones claires correspondent à des pentes fortes.

L'observation des morphologies cristallines nécessite une surface d'échantillon rugueuse et donc non polie. Les premiers tests d'AFM effectués in-situ, et sur grains séparés prélevés par clivage de la surface dans des zones de matrice ou de FGR de la section déjà caractérisée par EBSD (Vigarano 477-2) se sont avérés infructueux. Par conséquent nous avons opté pour l'analyse in-situ sur une autre section de Vigarano qui n'avait jamais été polie (Vigarano 2793). Les repérages préalables au microscope otique nous ont permis de sélectionner des zones de matrice à proximité des chondres. Nous restituons les observations effectuées sur deux zones de la section Vigarano 2793 (Fig. 6-15).

6-3- Résultats

6-3-1- Fabriques des olivines dans les FGR et la matrice

Pour chacune des zones cartographiées les figures de pôle de l'orientations des axes a (<100>), b (<010>) et c (<001>) des olivines fayalitiques ont été tracées. Les figures 6-4, 6-5, 6-6, 6-7, 6-8 et 6-9 les restituent respectivement sur les zones de matrice et autour des chondres ch4, ch35, ch36, ch37 et ch42.

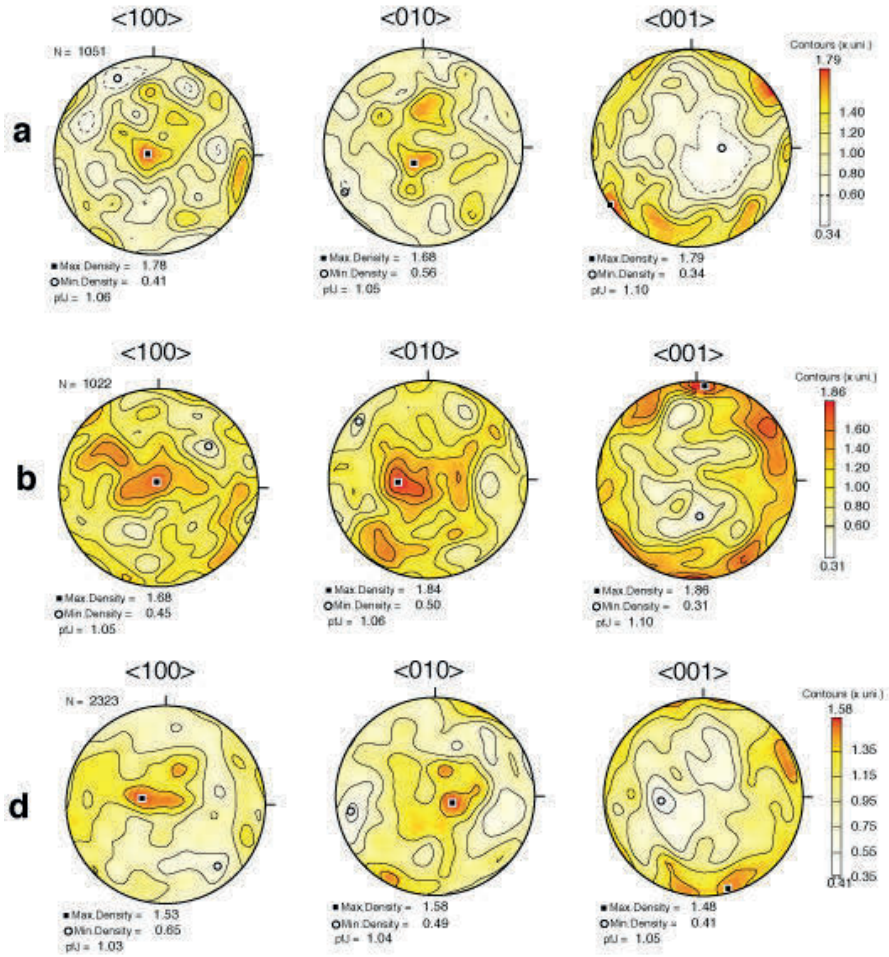


Fig. 6-4 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans 3 zones de matrice (voir Fig. 6-1 pour la localisation).

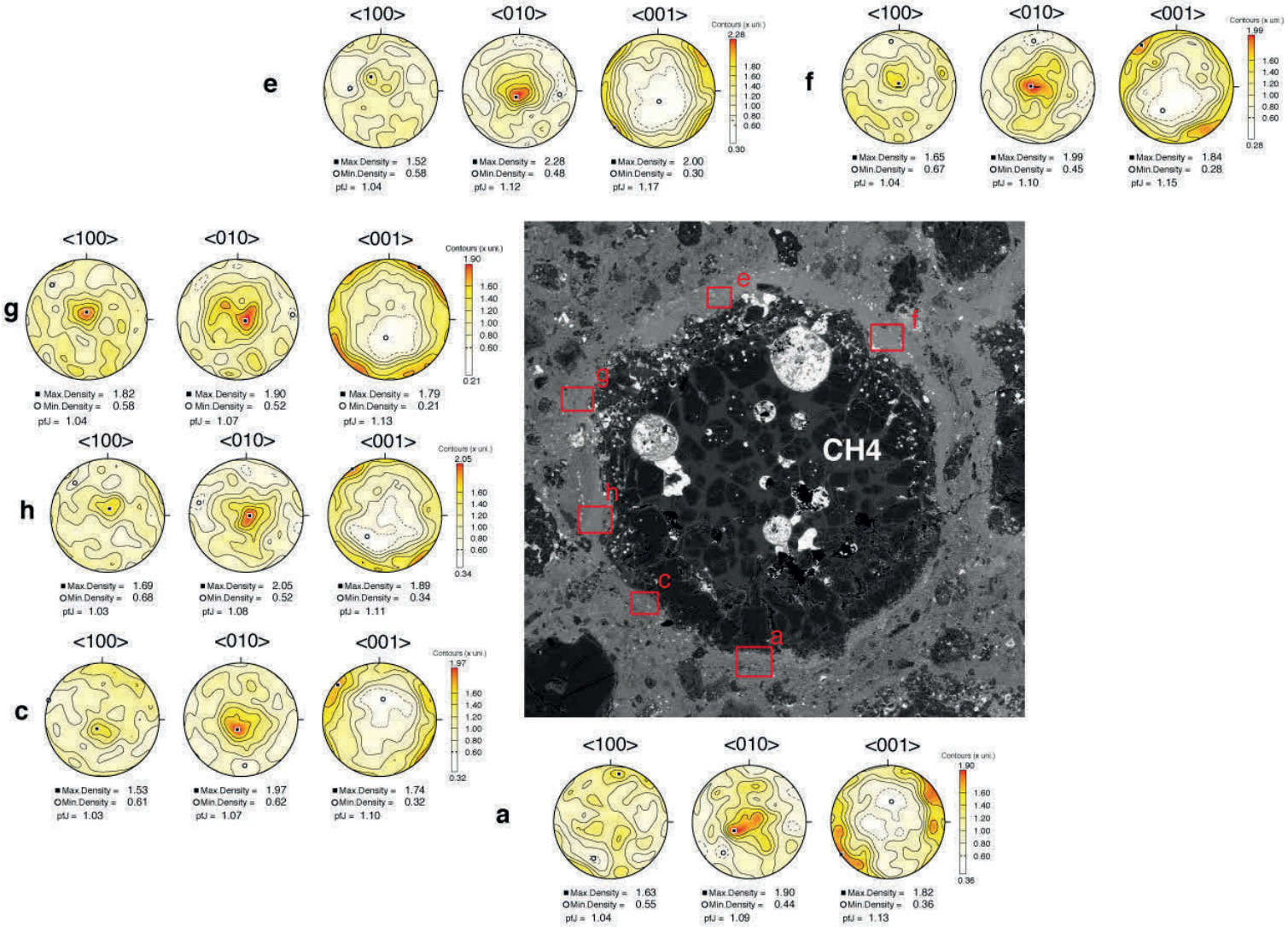


Fig. 6-5 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans le FGR du chondre ch4.

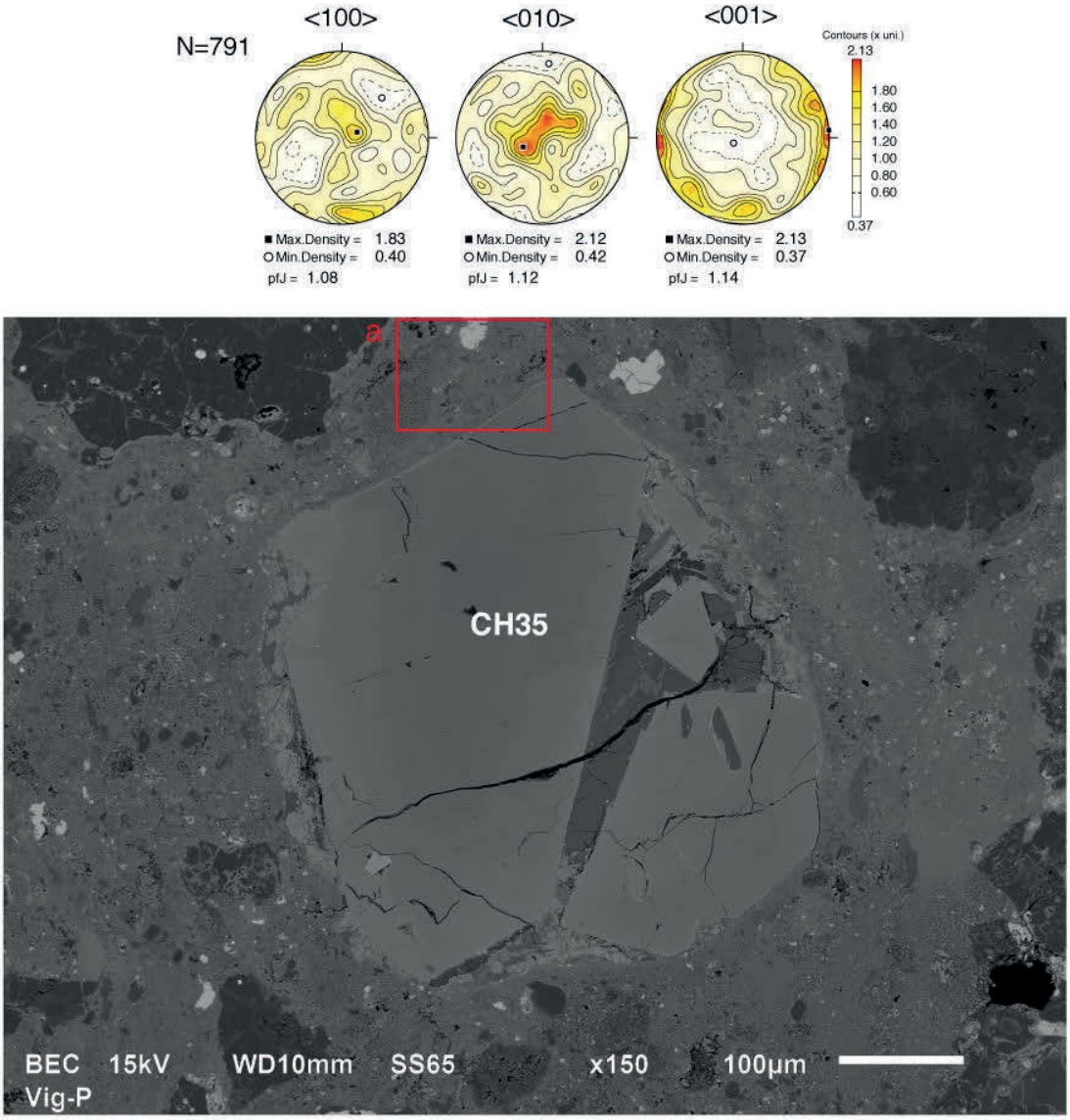


Fig. 6-6 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans le FGR du chondre ch35.

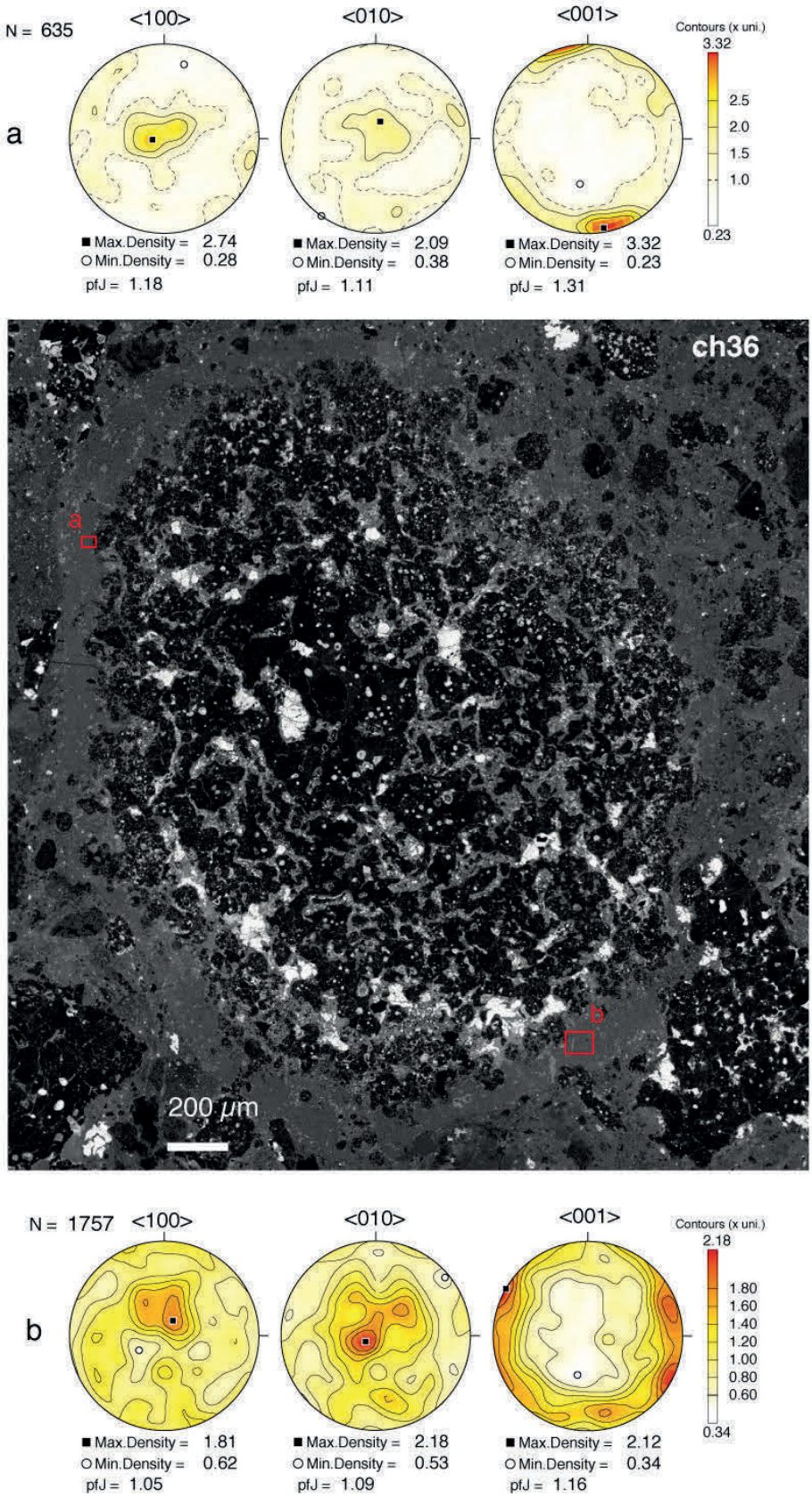


Fig. 6-7 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans le FGR du chondre ch36.

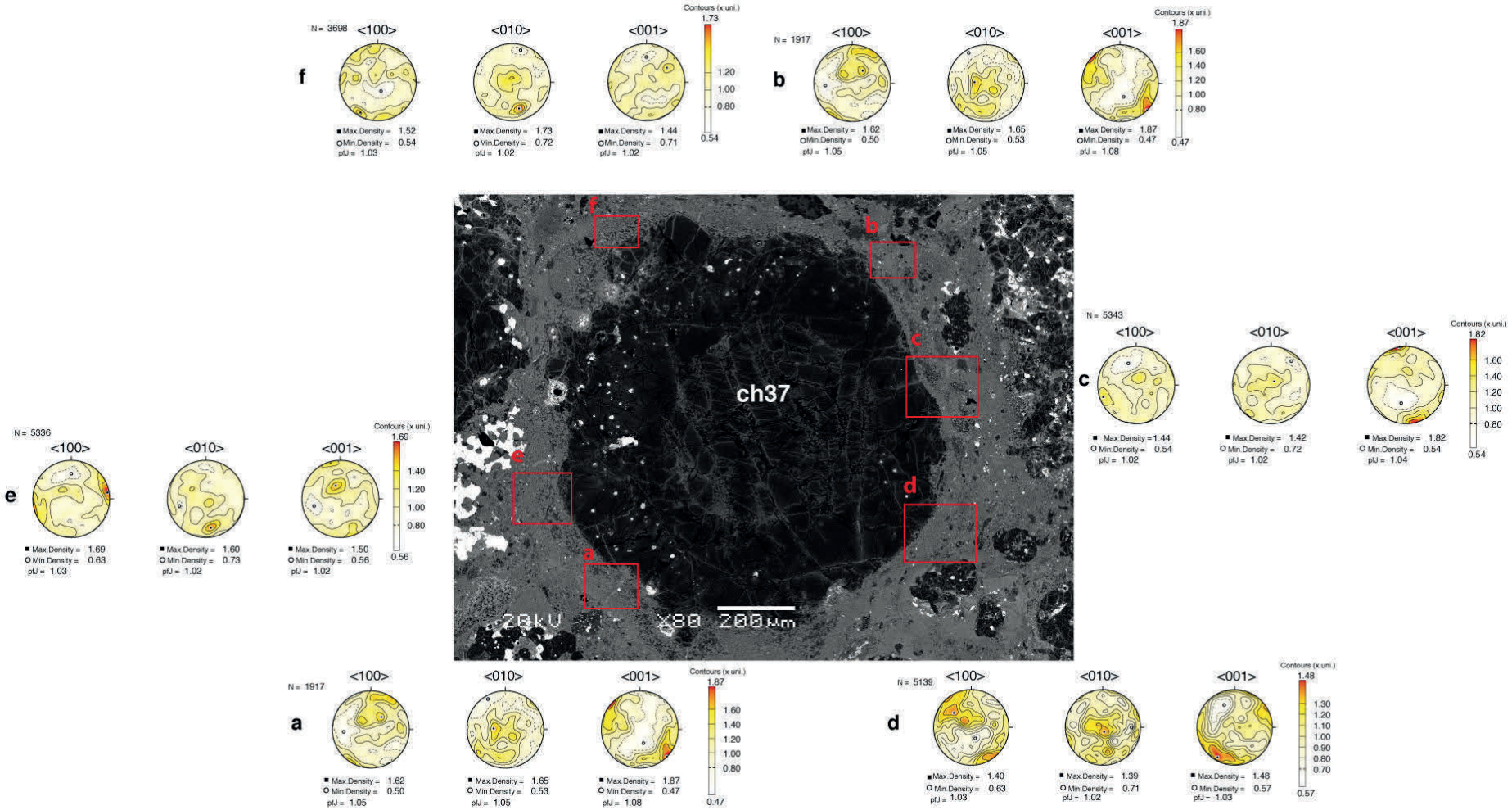


Fig. 6-8 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans le FGR du chondre ch37.

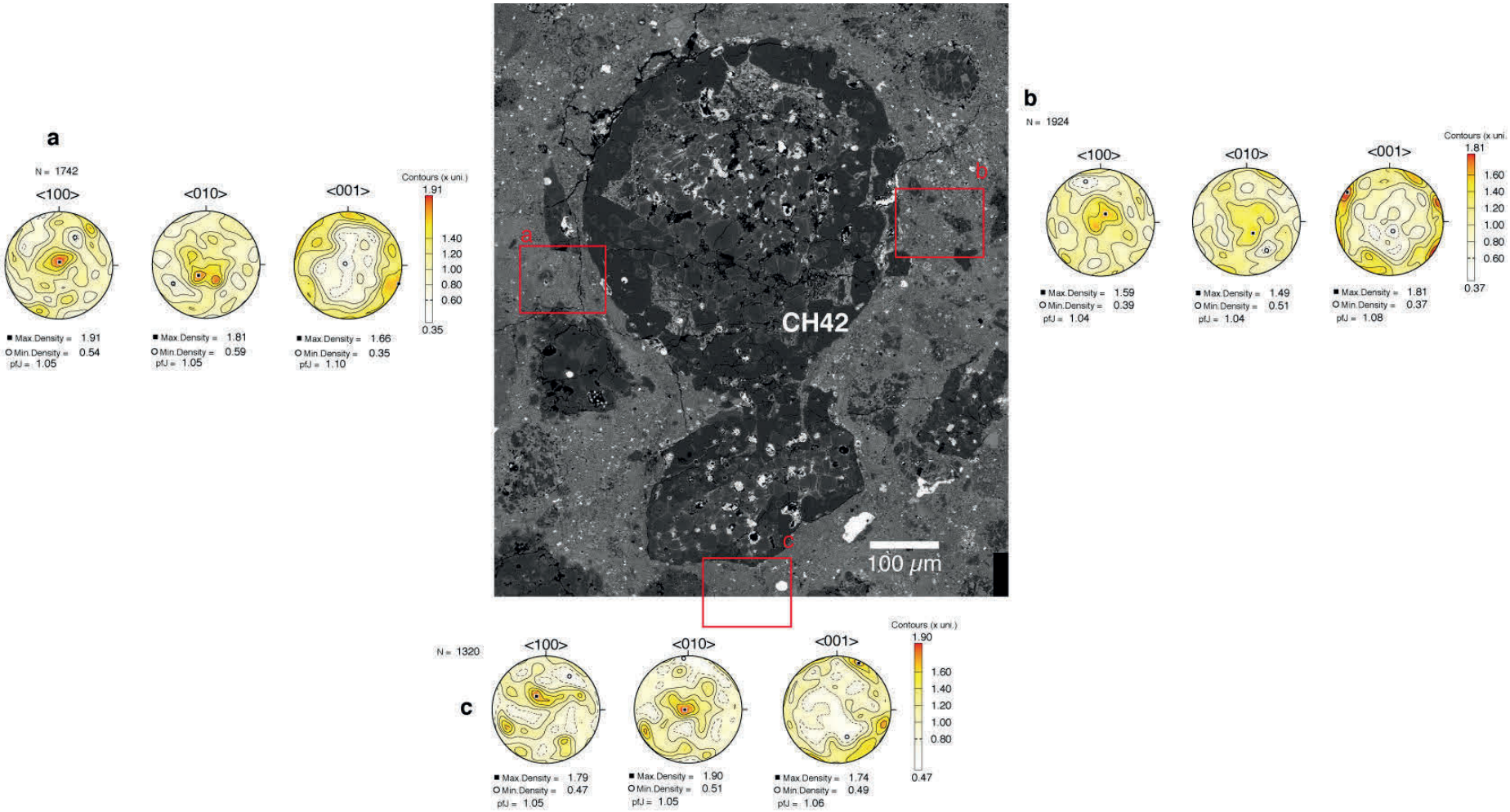


Fig. 6-9 : Figures de pôle des orientations cristallographiques des olivines situées dans le FGR du chondre ch42.

L'ensemble des zones de FGR étudiées présente des fabriques qui sont faiblement intenses ($1.02 < \text{pfJ} < 1.3$) mais néanmoins bien définies avec dans l'ordre des orientations préférentielles surtout marquées le long des axes *c*, puis le long des axes *b*, comme indiqué par les index de fabrique (pf-J, voir tableau 6-1). La fabrique est généralement moins intense au niveau de l'axe *a* des olivines. Cette observation se vérifie également dans la matrice, bien que d'une manière générale les fabriques y semblent plus faibles.

Les densités d'orientation des axes *c* sur les figures de pôle indiquent des orientations subhorizontales. Dans les FGR des chondres ch4, ch35, ch36, et ch37, les maxima de densité des axes *c* sont presque systématiquement orientés tangentiellement à la bordure du chondre, définissant une distribution sphérique. Dans les zones de matrice (Fig. 6-4), c'est à dire dans les zones éloignées des plus gros éléments figurés (chondres, CAI, etc.), et dans le FGR du chondre ch42 (Fig. 6-9), les axes *c* ne montrent pas ces maxima de densités bien marqués : ils tournent dans toutes les directions de l'espace, tout en restant subhorizontaux.

Les axes *b* sont orientés verticalement ou subverticalement, et ceci que l'on sonde les olivines de la matrice éloignée des chondres ou celles des FGR.

L'orientation des axes *a* est moins nette : dans les FGR des chondres ch4, ch36, ch35, ch42 et dans la matrice le maximum de densité sur les figures de pôle montrent des orientations subverticales. Dans les FGR du chondre ch37 (Fig. 6-8), les maxima de densité montrent des axes *a* subhorizontaux ainsi qu'une orientation perpendiculaire à la bordure du chondre (exemple cartes *d* et *e*).

Les fabriques sphériques des olivines riches en fer sont ubiquistes et rencontrées dans la matrice qui borde tous les types de chondres. Elles ne dépendent pas de la minéralogie du chondre : on les trouve aussi bien au contact des olivines forstéritiques (ex. ch37) ou des enstatites (ex. ch36) des chondres de type I que des olivines riches en fer des chondres de type II (ch35). La distribution sphérique des olivines dans le FGR ne dépend donc pas de l'orientation cristallographique des phases du chondre avec lesquelles elles sont en contact.

Les deux cartographies de détails (réalisées avec un pas de 0.1 µm dans le FGR du chondre ch36) permettent une étude assez bien résolue des misorientations intracristallines des olivines de la matrice (Fig. 6-10). La carte *détail e* montre un agrégat d'olivines riches en fer, qui d'après les misorientations (15-30° environ) est en fait constitué de plusieurs cristaux accolés, que l'on qualifiera d'agrégat polycristallin. Ces agrégats sont très fréquents dans les FGR et en particulier à proximité immédiate du chondre (voir partie 6-3-2-1). Les olivines présentent des misorientations intracristallines (entre 0 et 5°) dont les différents domaines dessinent des contours concentriques.

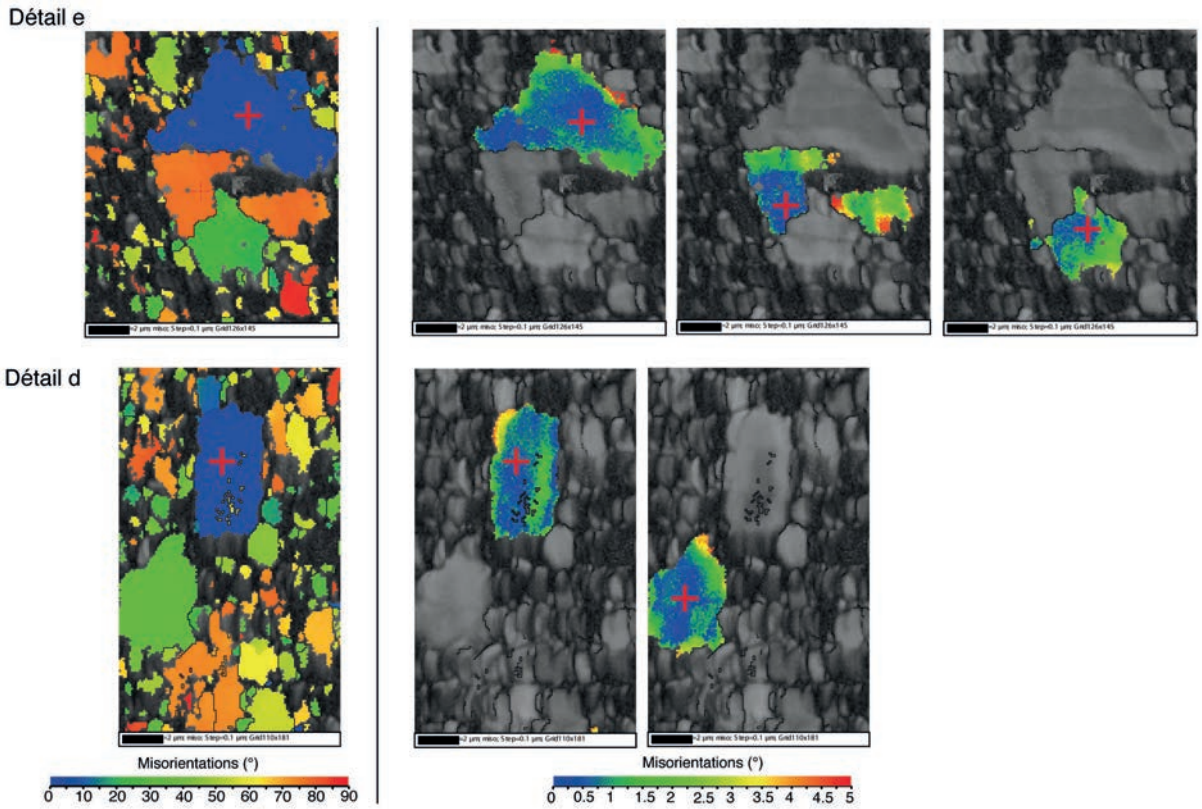


Fig. 6-10 : Cartes de misorientation des olivines du FGR du chondre ch36 (cartes de détail réalisées avec un pas de 0.1 µm). Le degré de misorientation est représenté par rapport à l'orientation d'un point pris pour référence et choisi par l'utilisateur (croix rouge sur les cartes). L'échelle est modulée pour faire apparaître les misorientations entre les différents grains (0 à 90° : panel de gauche) ou intracristallines (0 à 5° : panels de droite). Certaines olivines sont des agrégats polycristallins (détail e).

6-3-2- Morphologie des olivines

6-3-2-1- Images BSE sur Vigarano 477-2

Des profils d'images BSE obtenues par microscopie électronique à effet de champ (MEB-FEG) sont présentés sur les figures 6-11, 6-12 et 6-13 et illustrent les différentes textures observées dans les FGR et la matrice du chondre ch4 et du chondre ch2. Les photos du chondre ch4 qui sont présentées sont localisées à proximité des zones cartographiées par EBSD (zone g et a).

Les FGR et la matrice se distinguent essentiellement en terme de fraction clastique. Sur certains chondres la limite s'exprime très bien ; sur ch4 par exemple (Fig. 6-11a et Fig. 6-12a), la transition FGR/matrice est assez nette avec l'apparition de fragments de chondres, de billes de métal, de CAI et d'AOA. Pour d'autres chondres placer une limite FGR/matrice semble plus arbitraire ; autour du chondre

ch2 par exemple (Fig. 6-13a). La carte EBSD ch4-g se trouve à cheval sur le FGR au sens strict et la matrice. Nous présentons en partie 6-3-3 une étude détaillée des fabriques sur cette zone, en relation avec la limite FGR/matrice et la granulométrie des olivines (Fig. 6-17).

L'étude des morphologies et des tailles des cristaux d'olivines a été réalisée à partir d'images BSE prises dans la matrice et les FGR des chondres ch4 et ch2. Nous avons mesuré les allongements apparents des grains et calculé les facteurs de forme des sections en utilisant le logiciel ImageJ. Ce travail nous permet de distinguer 4 grands types de morphologies pour les olivines.

- Les cristaux allongés sont très abondants (ex. Fig. 6-11d, 6-12e et 6-12f) ; les sections apparentes (rectangulaires ou hexagonales) montrent des allongements apparents généralement compris entre 500 nm et 2 µm. L'étude de leurs tailles sur plusieurs zones montrent qu'ils mesurent en moyenne 1 µm de long. Ces olivines ont des facteurs de forme assez élevés, en moyenne de l'ordre de 2.5 et 4. Ces morphologies sont classiques dans les matrices des chondrites ordinaires et carbonées, et qualifiées de « platy » ou « platelets » dans la littérature (Weisberg et al., 1997 ; Weisberg et Printz, 1998).
- Une grande fraction des olivines fayalitiques est constituée par des cristaux plus petits (150 nm à 400 nm) ayant des morphologies plus trapues avec des facteurs de forme autour de 1.5 (ex. Fig. 6-12d).
- On trouve également des cristaux dont la forme propre est difficile à discerner et qui s'apparentent à des amas ou agrégats polycristallins généralement riches en inclusions (sulfures notamment) (ex. Fig. 6-11d, Fig. 6-12c). La cartographie EBSD de détail effectuée sur ces amas (Fig. 6-10, détail e) montre qu'ils sont en fait constitués de plusieurs cristaux présentant des misorientations importantes.
- Enfin, on trouve de manière récurrente mais en faible abondance des cristaux très aciculaires, pouvant atteindre 500 nm et ayant un facteur de forme très élevé, généralement supérieur à 10 (Fig. 6-13c et 6-13d).

Les deux premiers types d'olivines (sections allongées et trapues) dominent l'assemblage. Il semble que le morphotype trapu soit plus abondant dans le FGR que dans la matrice. Le FGR a en général une structure d'apparence très compacte avec de nombreux agrégats polycristallins d'olivine (Fig. 6-11d). Cette morphologie est moins abondante à mesure que l'on s'éloigne du chondre. La matrice est moins compacte, on observe des paquets de cristaux de granulométries et/ou morphologies différentes les uns à côté des autres (Fig. 6-11f et Fig. 6-12h). Les cristaux aciculaires sont présents soit très près de la bordure du chondre (ex. ch2, Fig. 6-13c), soit de manière interstitielle dans la matrice ou dans le FGR, ou par paquets dans certaines

zones. La matrice apparaît également plus hétérogène du point de vue de sa minéralogie (cf. Chapitre 5).

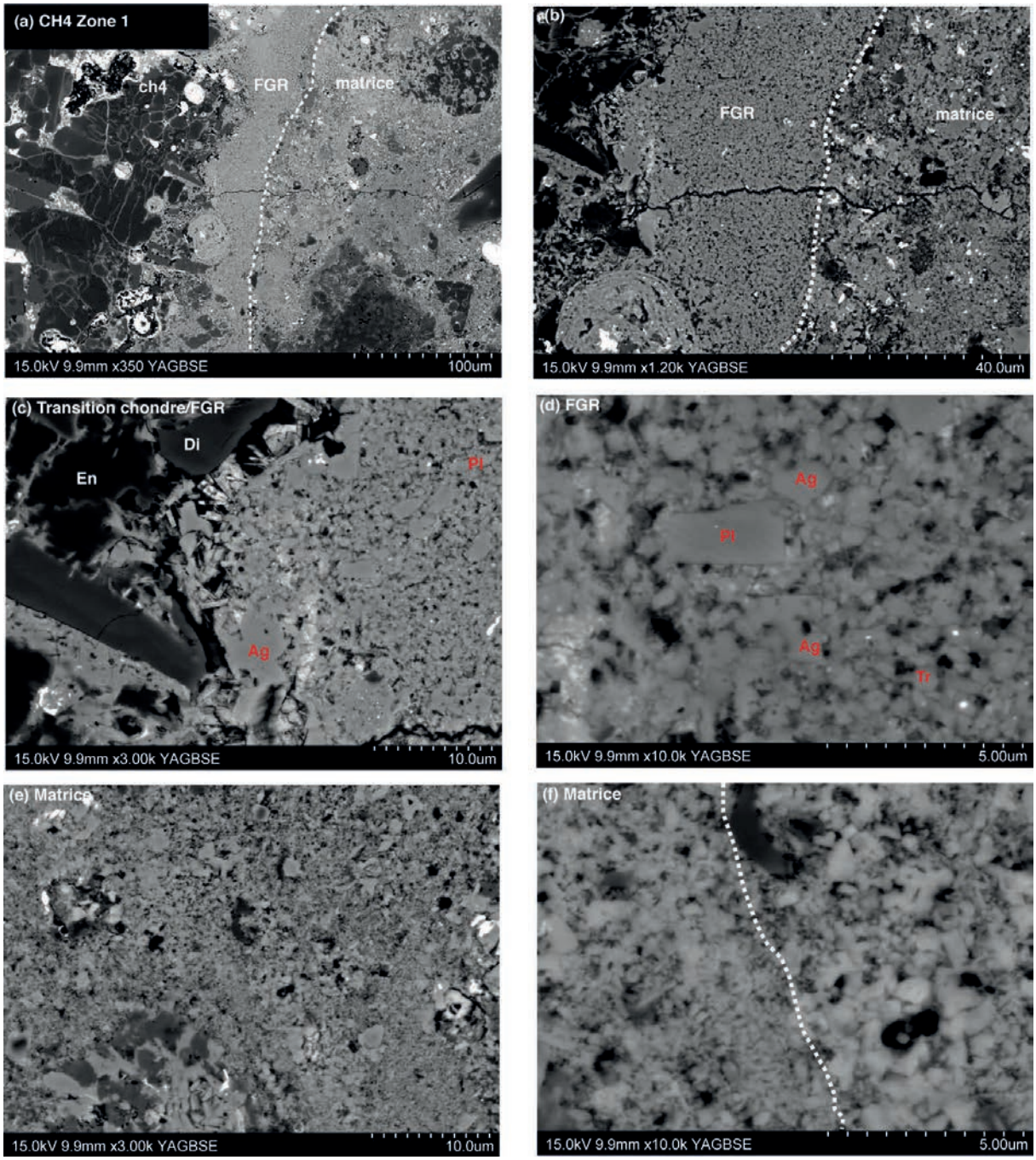


Fig. 6-11 : Images BSE réalisées au MEB-FEG dans le FGR et la matrice autour du chondre ch4 (zone 1). (a) et (b) La matrice se distingue du FGR par une fraction clastique (fragments de chondres, AOA) plus importante. (c) et (d) Structure compacte du FGR, riche en agrégats polycristallins d'olivine (Ag) et petites olivines trapues (Tr). Présence de quelques olivines plates (Pl). (e) Structure d'apparence plus poreuse de la matrice, (f) présence côte à côte de « paquets » de cristaux présentant des granulométries et/ou morphologies différentes (marqués par des pointillés).

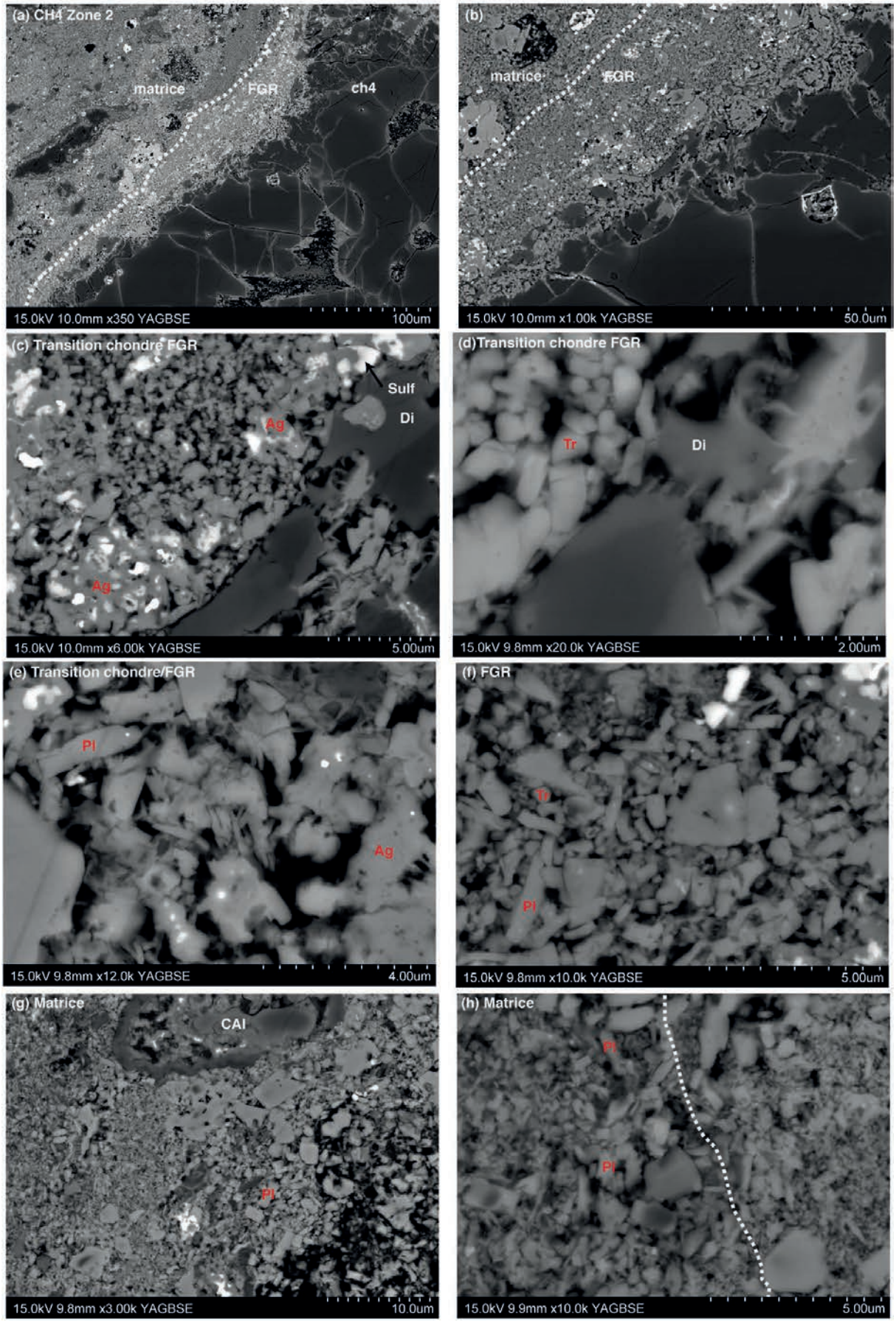

(a) CH4 Zone 2
matrice
FGR
ch4
15.0kV 10.0mm x350 YAGBSE
100um
(b)
matrice
FGR
15.0kV 10.0mm x1.00k YAGBSE
50.0um
(c) Transition chondre FGR
Sulf
Di
Ag
Ag
15.0kV 10.0mm x6.00k YAGBSE
5.00um
(d)Transition chondre FGR
Tr
Di
15.0kV 9.8mm x20.0k YAGBSE
2.00um
(e) Transition chondre/FGR
Pl
Ag
15.0kV 9.8mm x12.0k YAGBSE
4.00um
(f) FGR
Tr
Pl
15.0kV 9.8mm x10.0k YAGBSE
5.00um
(g) Matrice
CAI
Pl
15.0kV 9.8mm x3.00k YAGBSE
10.0um
(h) Matrice
Pl
Pl
15.0kV 9.9mm x10.0k YAGBSE
5.00um

Fig. 6-12 : Images BSE réalisées au MEB-FEG dans le FGR et la matrice autour du chondre ch4 (zone 2). Grande variété de cristaux à l'interface chondre FGR avec des agrégats d'olivines polycristallines (Ag) contenant des inclusions de sulfures (Sulf) (c), de petites olivines trapues (Tr) (d), des olivines plates parfois très allongées (Pl) (e) et des cristaux de diopside (Di). Diversité de tailles et de morphologies dans la matrice, cristaux groupés par « paquets » (marqués par des pointillés) (g) et (h).

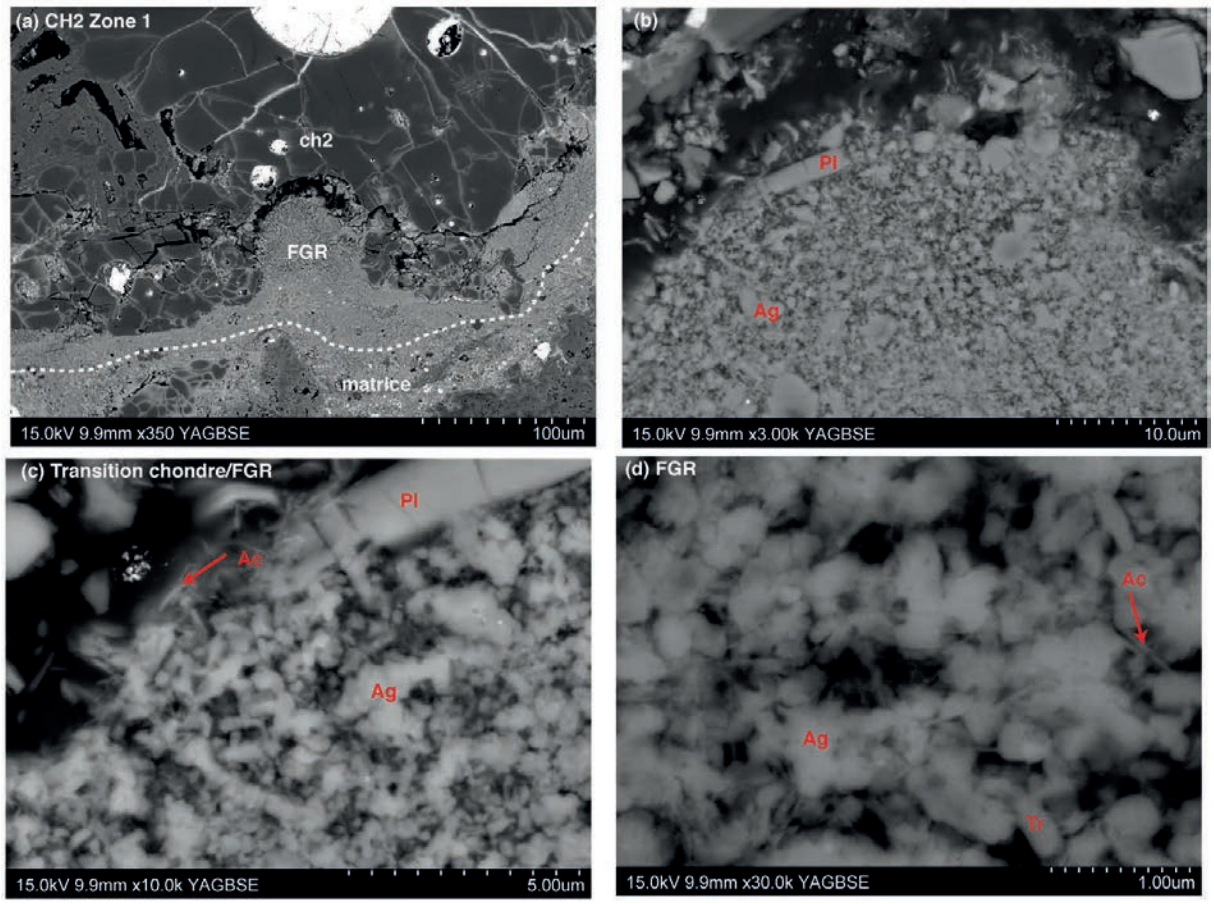


Fig. 6-13 : Images BSE réalisées au MEB-FEG dans le FGR et la matrice autour du chondre ch2 (zone 1). FGR à granulométrie très fine (300 - 500 nm) et à structure peu compacte, avec nombreuses olivines trapues (Tr) et des cristaux très aciculaires (Ac) présents aussi bien à l'interface immédiate avec le chondre (c), que dans le FGR (d). Quelques cristaux plats plus allongés (Pl) et agrégats polycristallins (Ag).

La plupart des cartographies EBSD ayant été réalisées avec un pas de mesure de 400 nm, il est clair que l'on échantillonne préférentiellement les orientations cristallographiques des plus gros cristaux. Or il semble que ces cristaux aient des morphologies particulières, avec notamment des élongations plus importantes. Nous avons mesuré les facteurs de forme d'une centaine de cristaux à l'aide d'une image prise dans le FGR du chondre 4 (Fig. 6-14a). La figure 6-14b présente l'évolution du

facteur de forme de ces cristaux en fonction de l'allongement maximal mesuré sur chaque section. Les plus petits cristaux (< 500 nm) présentent une gamme de facteurs de formes assez restreinte comprise entre 1.2 et 2. Les cristaux plus grands (>1µm) possèdent des facteurs de forme plus élevés et plus dispersés (en moyenne compris entre 1.5 et 4).

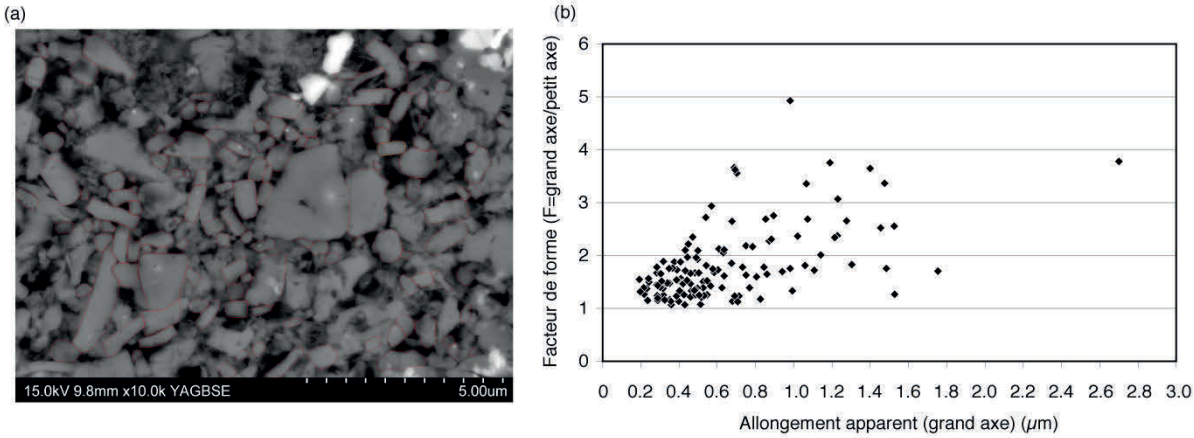


Fig. 6-14 : Facteur de forme versus taille des cristaux (allongement apparent) mesurés pour une centaine de grains sur une petite zone du FGR du chondre 4 (a). (b) Les plus petits cristaux (< 500 nm) ont des facteurs de forme en moyenne moins élevés (1< F <2) que les grands (>1 µm) pour lesquels le facteur de forme est plutôt compris entre 1.5 et 4.

6-3-2-2- Images AFM sur Vigarano 2793

Les images en déflection montrent un assemblage compact de grains (Fig. 6-15a) dont les contours, qui correspondent aux ruptures de pentes, apparaissent en couleur plus claires. Les grains sont facettés et forment un empilement (Fig. 6-15b, c, d et e). Les grains les plus grossiers sont ceux dont on distingue le mieux les contours ; la plupart présentent un allongement préférentiel. D'autre part on distingue des dénivelés sur le bord des grains dont les contours sont concentriques et correspondent à des marches. Le profil de topographie tracé sur le rebord de l'un de ces grains (Fig. 6-15e et f) montre 2 replats successifs après des sauts de 15 à 25 nm. Ces morphologies ont déjà été observées dans les olivines de la matrice d'Allende (Nozawa et al., 2009) et correspondent à des marches de croissance. Ces marches de croissance sont observées sur la plupart des grains dans les deux zones étudiées par AFM de la section Vigarano 2793.

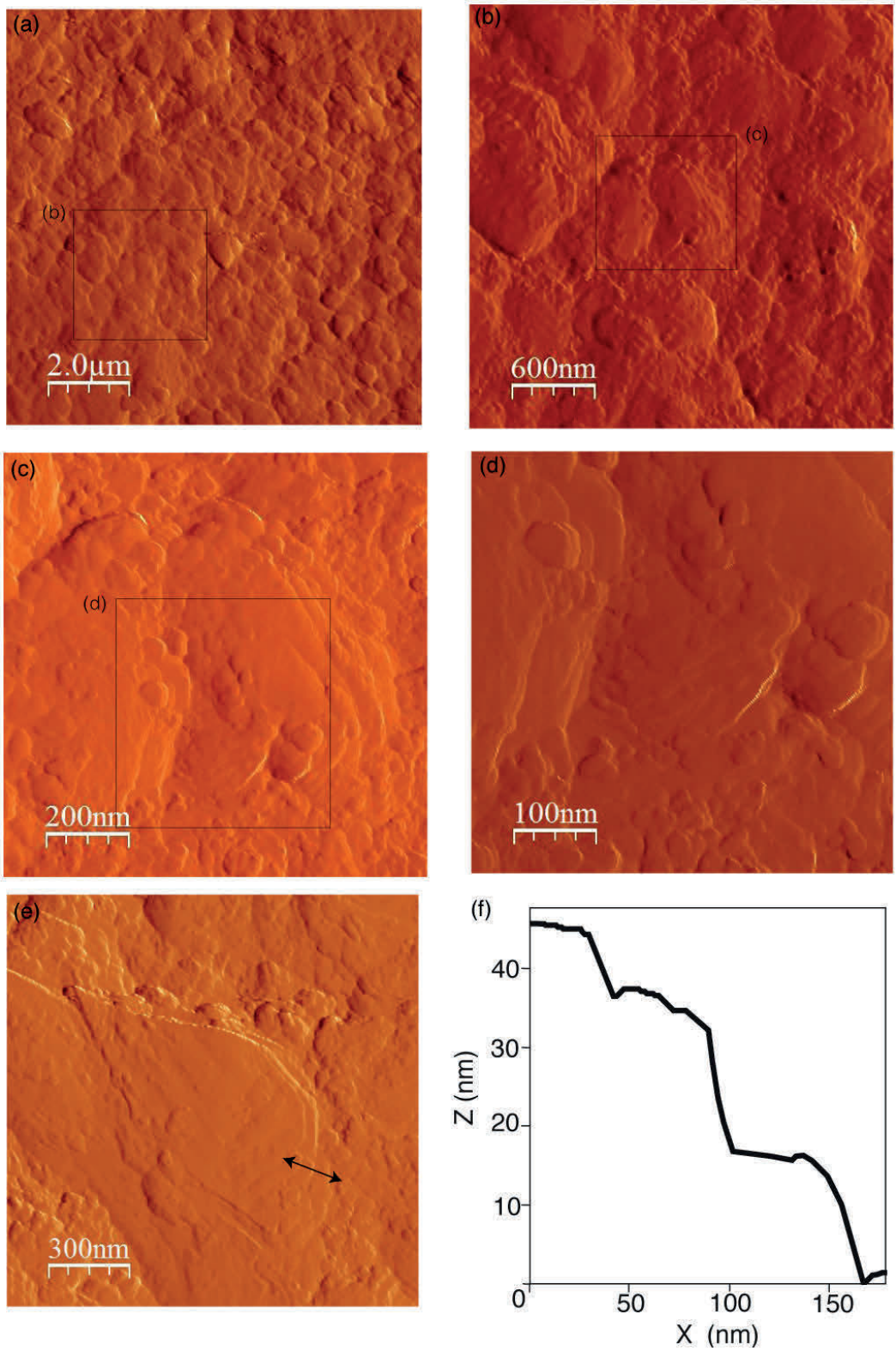


Fig. 6-15 : Images AFM (déflection) sur deux zones de matrice à grain fin entourant les chondres de la section Vigarano 2793. Zone 1 : images (a), (b), (c) et (d). Zone 2 : image (e) et profil de topographie sur le bord d'un cristal d'olivine. Les cristaux d'olivines sont facettés et présentent des marches de croissance.

Ces images d'AFM ont été utilisées afin d'indexer les facettes des grains. Pour cela, nous avons mesuré les angles interfaciaux entre les facettes qui nous semblaient les mieux définies et les moins ambigües (certains contours rectilignes pourraient correspondre à de la fracturation). Seuls quelques facettes ont pu être indexées (Fig. 6-16). Sur la figure 6-16 sont indiqués les angles mesurés et les facettes correspondantes, et les angles théoriques attendus pour une forstérite et une fayalite. Les quelques facettes indexées pourraient être des plans (010), (021) et (001). Les plans sur lesquels se développent des marches de croissance paraissent orthogonaux ou suborthogonaux à l'axe *a* et l'empilement des grains semble également orthogonal à cet axe. L'indexation fait apparaître que l'axe *c* pourrait être un axe d'allongement des sections tandis que l'axe *a* serait un axe d'aplatissement.

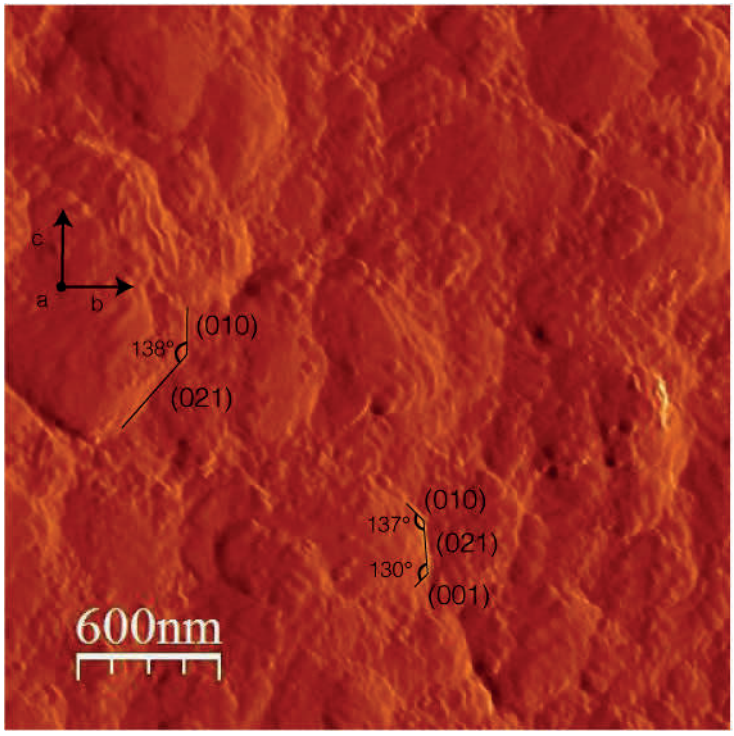


Fig. 6-16 : Indexation de facettes sur les cristaux les mieux définies. Angles interfaciaux théoriques pour la forstérite (Fo100) : (010) ∧ (021) = 139.6° et (001) ∧ (021) = 130.4° ; pour la fayalite (Fa100) : (010) ∧ (021) = 139.3° et (001) ∧ (021) = 130.7°. Les facettes (010), (021) et (001) sont indexées, et définissent les axes <001> comme l'axe d'élongation préférentiel sur les sections. Les marches de croissance se développeraient sur des plans suborthogonaux à <100>.

6-3-3- Zone d'influence du chondre et relation entre la fabrique et la taille des cristaux

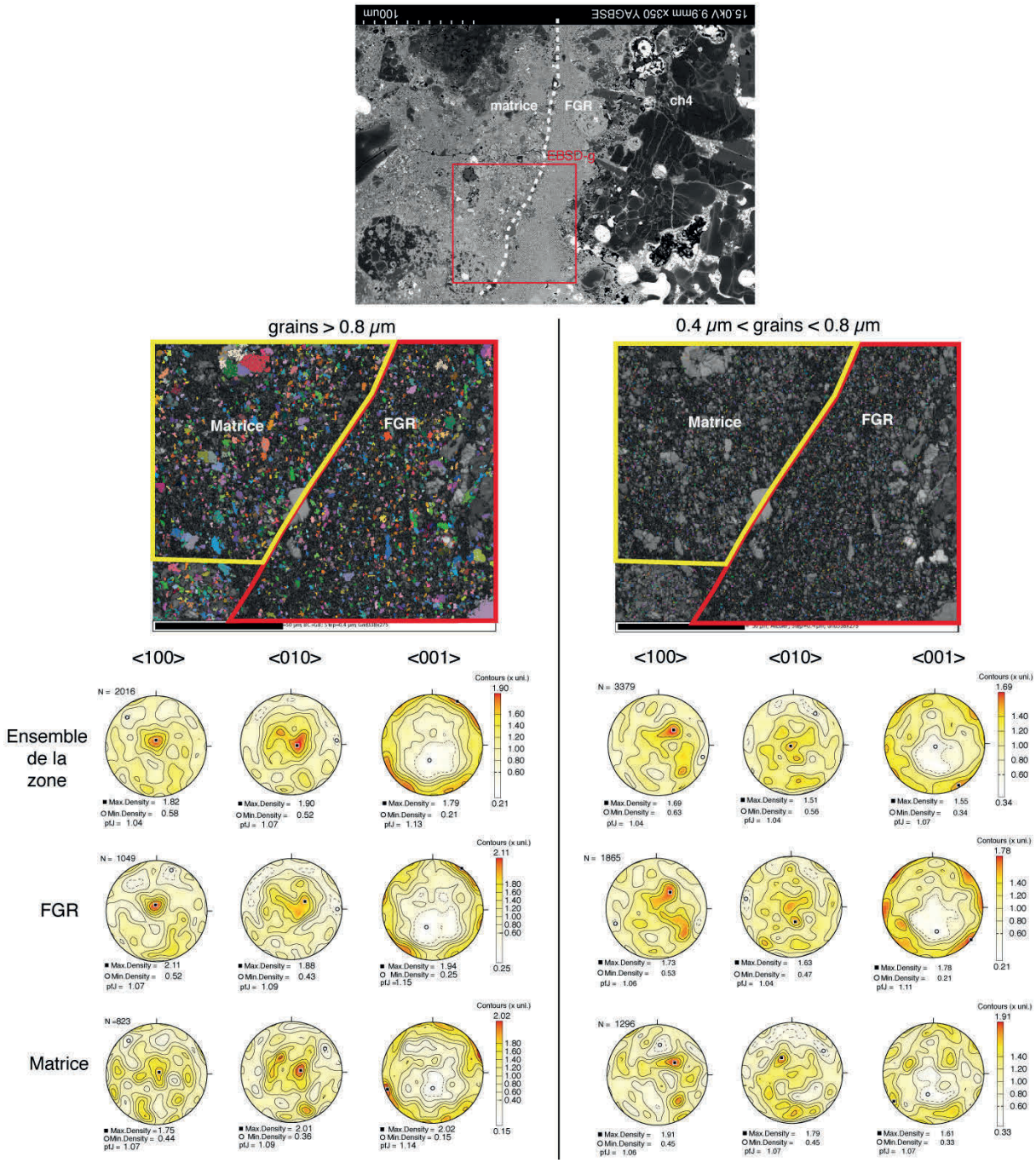


Fig. 6-17 : Fabrique de la matrice clastique versus fabrique du FGR et influence de la taille des grains (carte ch4-g). Sur la colonne de gauche : grains > 0.8 μm, sur la colonne de droite grains compris entre 0.4 et 0.8 μm. La zone d'influence du chondre sur les fabriques n'est pas restreinte à la définition pétrographique du FGR. La fabrique des plus petits grains est moins bien définie, en particulier elle est moins marquée sur les axes c.

Cette partie détaille la fabrique des olivines dans la zone g cartographiée par EBSD autour du chondre 4 (Fig. 6-17). La cartographie des orientations des olivines a été réalisée sur une zone d'environ 150 x 150 µm à cheval sur le FGR et la matrice clastique. Nous présentons les figures de pôles des orientations des grains d'olivines sur des fractions granulométriques différentes. Sur la colonne de gauche sont représentées les orientations cristallographiques des grains dont la taille est supérieure à 0.8 µm. A droite se trouve les fabriques pour les grains les plus petits, inférieurs 0.8 µm. Pour chacune de ces fractions granulométriques nous faisons le distinguo entre les grains situés dans la matrice clastique et le FGR au sens strict.

Si l'on considère les plus gros grains, les fabriques de la matrice et du FGR sont identiques, même si celle de la matrice semble un peu moins bien définie. Ceci montre que la zone d'influence du chondre sur les orientations des grains n'est pas restreinte à la définition pétrographique du FGR.

Les maxima de densité des axes *c* définissent une orientation tangente à la bordure du chondre, pour les plus gros grains. Les maxima de densités s'estompent et la fabrique est moins bien définie lorsque le set de données est constitué par les plus petits grains (taille comprise entre 0.4 µm et 0.8 µm), en particulier sur les axes *c*.

6-4- Discussion

6-4-1- Distribution sphérique des orientations des olivines autour des chondres de Vigarano

6-4-1-1-Synthèse des observations

Les orientations préférentielles des olivines dans les FGR des chondres décrivent *une fabrique sphérique* marquée par des axes *c* subhorizontaux et tangents à la bordure, des axes *b* subverticaux. La fabrique la mieux définie est rencontrée dans le FGR du chondre ch37, où les axes *a* sont subhorizontaux et orthogonaux à la bordure (Fig. 6-7). Partout ailleurs, l'orientation préférentielle des axes *a* est moins bien définie ; il semble qu'il y ait deux familles d'orientations, dont la carte f réalisée autour du chondre ch4 donne le meilleur exemple (Fig. 6-18a). Elle fait apparaitre une direction subverticale généralement dominante et une autre subhorizontale orthogonale à la bordure du chondre. Une interprétation possible est que la fabrique résulte du mélange de plusieurs familles de grains possédant des orientations et éventuellement des morphologies différentes. L'une pourrait avoir des axes *b* subverticaux, et des axes *c* subhorizontaux et tangents à la bordure et l'autre des axes a subverticaux, des axes *b* subhorizontaux et perpendiculaires à la bordure du chondre et des axes *c* subhorizontaux et tangents à la bordure (Fig. 6-18b). Autour de la plupart des chondres de Vigarano, les orientations préférentielles définies par les olivines correspondraient à un mélange entre ces deux types d'orientations. L'orientation dominante des axes *b* dans les FGR reste verticale, et son pendant serait une orientation subhorizontale pour les axes *a*.

Dans la matrice, la fabrique correspondrait au même mélange d'orientations (axes *a* ou *b* subverticaux) mais sans linéations, définissant pour l'orientation des axes *c* des auréoles subhorizontales.

L'orientation uniforme des axes *b* à travers la section suggère l'existence d'une foliation, qui serait préférentiellement parallèle aux plans (010) des cristaux. Dans une moindre mesure, il existe sans doute aussi une population de cristaux pour lesquels ce sont les plans (100) qui sont préférentiellement parallèles à la foliation. La section observée aurait donc, par le pur produit du hasard, été réalisée dans le plan de la foliation.

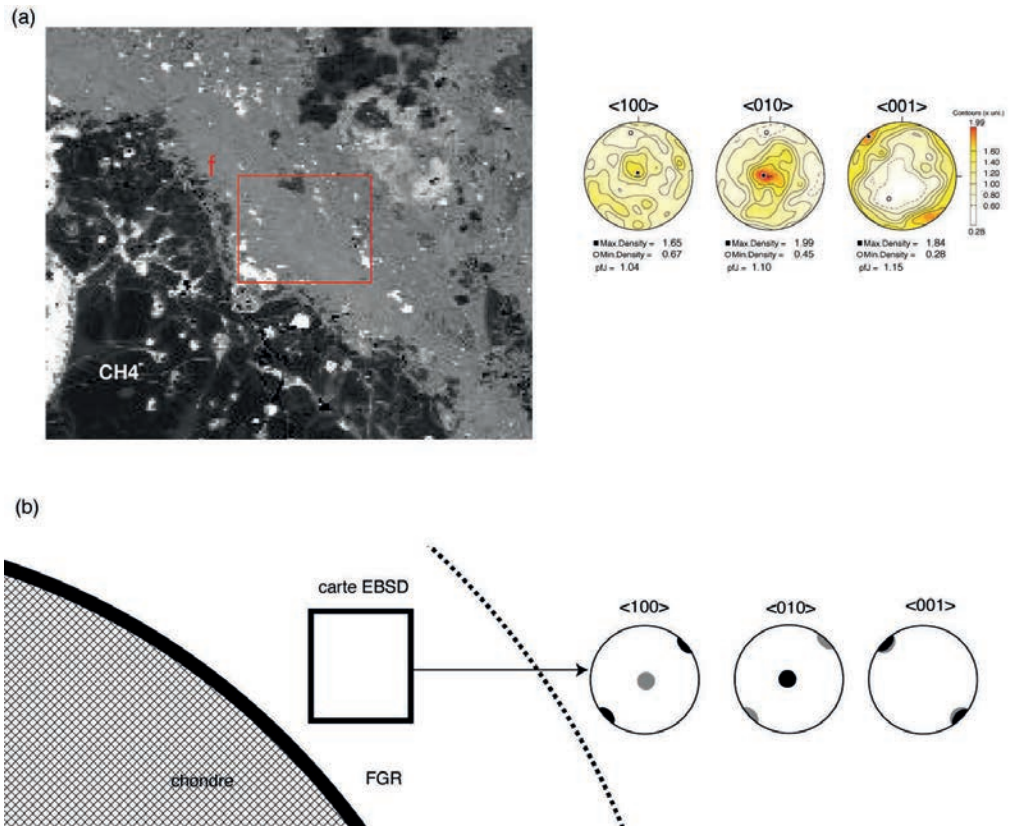


Fig. 6-18 : Une possible interprétation des fabriques observées autour des chondres. (a) Fabrique observée dans la zone f autour du chondre ch4. (b) Deux familles d'orientations (grise et noire) seraient à l'origine de la fabrique observée autour des chondres, correspondant à un mélange entre deux populations de grains.

Les fabriques rencontrées dans la section amènent à considérer que les cristaux devraient avoir des plans d'aplatissement selon les axes *a* et/ou les axes *b*, et que l'axe *c* devrait être une direction d'élongation. Les observations faites au MEB montrent en effet plusieurs populations d'olivines. Les deux familles les plus abondantes, et sans doute porteuses de la fabrique, sont allongées et tabulaires (dites, olivine plates) ou trapues. Il se pourrait donc que l'une de ces familles soit aplatie dans la direction *a*, et l'autre dans la direction *b*.

Les cristaux observés en AFM semblent, d'une part allongés dans la direction c et d'autre part, aplatis dans la direction a, ce qui est compatible avec la morphologie de type plate (« platy ») décrite dans la littérature. Weisberg et al. (1997) ont montré que les olivines fayalitiques tabulaires rencontrées dans la matrice de Krymka (chondrite ordinaire) avaient une élongation préférentielle parallèle à l'axe *c*. Dans la matrice d'Allende, la fabrique planaire des olivines est portée par l'axe *a*, et Watt et al. (2006) en déduisent que les olivines porteuses de la fabrique sont tabulaires dans la direction *a*.

Une première famille de cristaux serait donc tabulaire selon *a* et allongée selon *c*. Si l'on suit le raisonnement selon lequel il existe deux populations d'olivines, on

arrive par déduction au fait que le reste des olivines à l'origine de la fabrique, peut-être constituée par la population d'olivines plus trapues, seraient aplaties dans la direction *b*. Une autre possibilité est que ces olivines trapues soient aplaties à la fois selon *a* et selon *b*. Nos observations ne permettent pas de trancher. Néanmoins la contribution des olivines trapues à la fabrique observée devrait être plus faible du fait de leur caractère plus isotrope. Il semble en effet que ce soit le cas, car on constate que la fabrique est moins bien définie (on perd en particulier la linéation bien marquée selon l'axe *c*) lorsqu'on considère seulement les plus petits grains, qui pourraient être essentiellement constitués par ce morphotype trapu (Fig. 6-17).

S'il est difficile d'établir un lien solide entre la morphologie des cristaux et la fabrique, les résultats de l'étude des fabriques et des morphologies vont dans le même sens et témoigneraient de l'existence de plusieurs populations de cristaux ayant des morphologies différentes. Il nous paraît raisonnable d'assumer pour la suite que les cristaux les plus anisotropes contribuent majoritairement à la fabrique observée.

L'influence du chondre sur l'orientation des axes *c* dépasse la définition stricte du FGR comme le montre les observations faites dans la zone g du chondre ch4 ; les olivines de la zone clastique suivent la même orientation que celles du FGR. Il est intéressant de noter que dans certaines zones, les unités lithiques de la matrice tels que des CAI ou des paquets de cristaux présentent également une direction d'allongement parallèle à la bordure du chondre (Fig. 6-19).

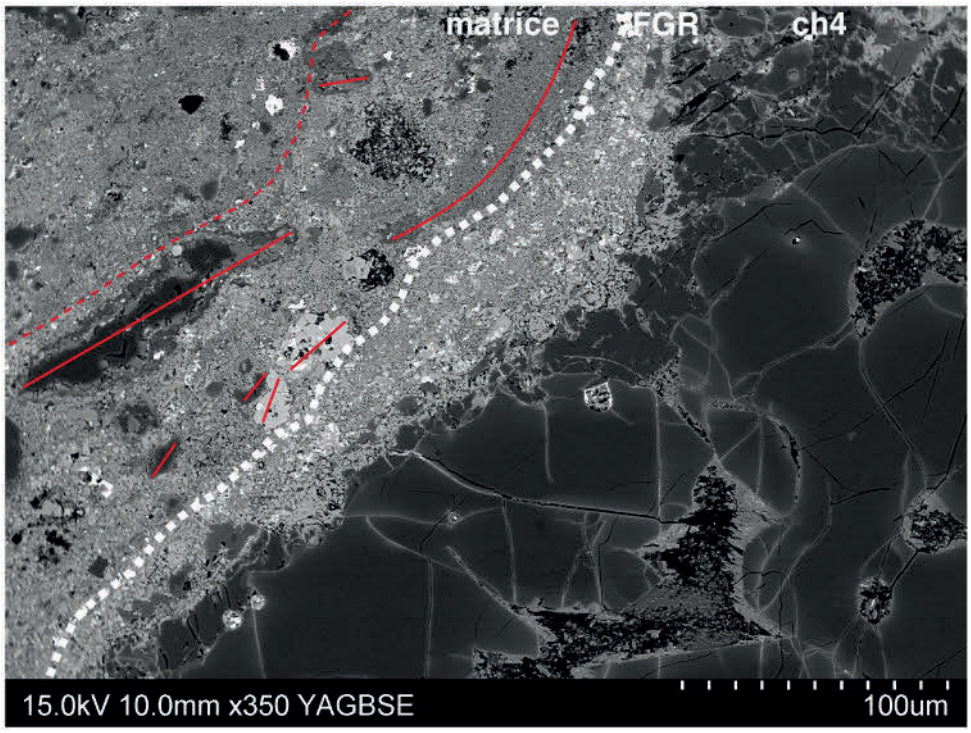


Fig. 6-19 : Elongation préférentielle des éléments de la matrice parallèlement à la bordure du chondre ch4.

Les observations en AFM, la comparaison avec les données de la littérature et les fabriques observées dans la matrice et les FGR de Vigarano suggèrent que les directions *a* et *b* sont des directions d'aplatissement pour les olivines fayalitiques, ce qui est favorable au développement d'une foliation perpendiculaire à ces axes cristallographiques, tandis que la linéation à symétrie sphérique autour des chondres serait portée par la direction d'allongement des cristaux parallèlement aux axes *c*.

6-4-1-2- Développement de la distribution sphérique

Les olivines fayalitiques matricielles d'Allende définissent également une fabrique sphérique autour des chondres (Bland et al., 2011). Elle est portée par les axes *a* de l'olivine qui sont préférentiellement orthogonaux à la surface du chondre (Fig. 6-20). Cette fabrique est interprétée comme résultant de l'agglutination de grains d'olivines sur la surface du chondre, les facettes les plus développées des grains se réorientant préférentiellement parallèlement à la bordure du chondre sous l'effet d'une compaction collisionnelle, dont la direction résultante serait orthogonale à la surface du chondre. A distance des chondres, les olivines montrent une fabrique planaire qui résulterait d'une compaction uniaxiale, postérieure à l'accrétion sur le corps parent (Watt et al., 2006). La fabrique d'Allende serait ainsi formée au cours de deux épisodes de compaction ; une première compaction précédent l'accrétion sur le corps parent formant une fabrique sphérique autour des chondres, suivi d'une post-déformation par compaction uniaxiale sur le corps parent affectant essentiellement la matrice. Les FGR n'auraient été que peu affectés par cette post-déformation préservant ainsi une distribution sphérique primitive, héritée du séjour des chondres dans le gaz (Fig. 6-21).

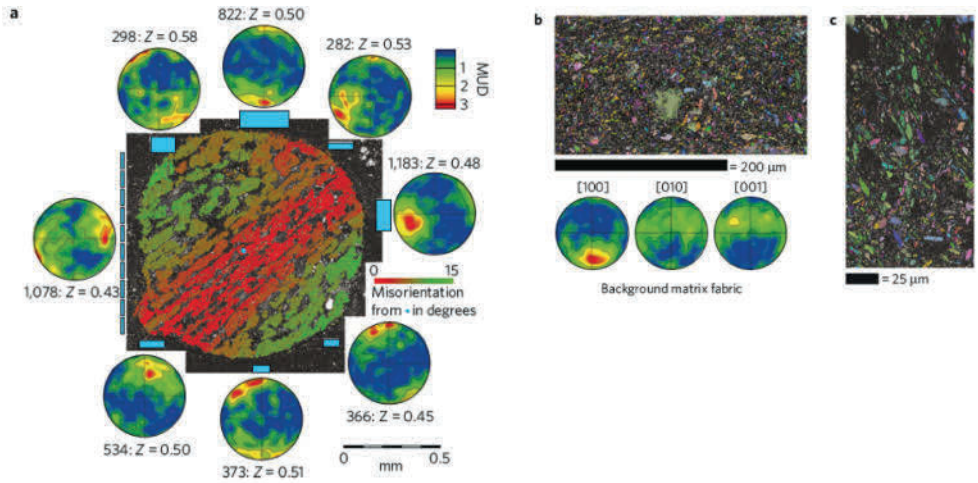


Fig. 6-20 : (a) Distribution sphérique des axes a *des olivines fayalitiques dans les FGR d'Allende. (b) La fabrique de la matrice est planaire et surtout marquée sur l'axe a. (c) Carte EBSD de l'orientation des olivines dans le FGR. (D'après la figure 1 de Bland et al., 2011).*

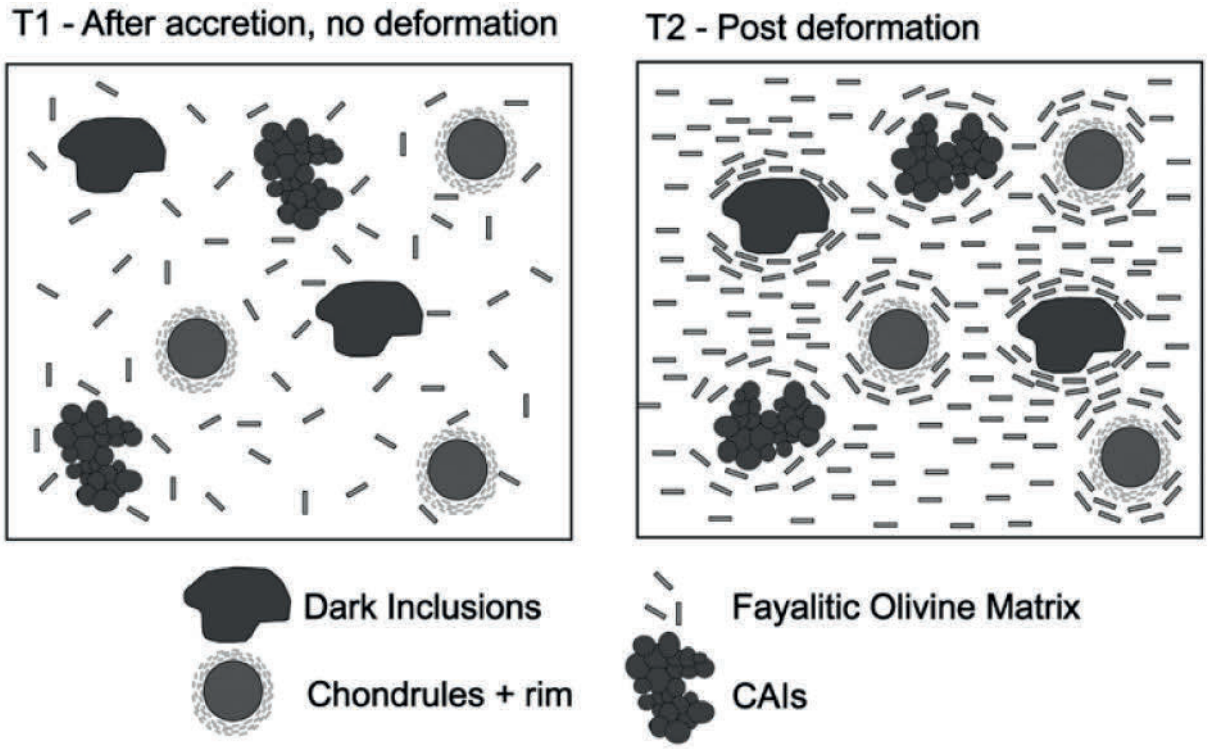


Fig. 6-21 : Modèle de formation des fabriques rencontrée dans Allende (d'après la figure 11 de Watt et al., 2006). La fabrique sphérique des olivines dans les FGR présents autour des chondres est acquise avant l'accrétion sur le corps parent. La fabrique planaire de la matrice est produite par une compaction subséquente sur le corps parent des CV. Des ombres de pression sont observées dans la matrice au niveau des plans équatoriaux des grosses unités lithiques (CAI, AOA, inclusions sombres, ainsi qu'autour des unités chondre-FGR).

Une des grandes caractéristiques de la fabrique sphérique rencontrée dans Vigarano est la direction des axes *c* des olivines, qui semble être un axe d'élongation préférentiel, et qui est tangente à la bordure des chondres et horizontale dans le plan de la section. Il est difficile d'envisager que les axes puissent être à la fois tangents et horizontaux par le seul produit d'une compaction à direction radiale. Si la fabrique autour des chondres est bien liée au fait que les cristaux sont compactés contre le chondre et placés préférentiellement contre leurs plans les plus développées (c'est à dire par des plans suborthogonaux à la direction *a* pour les olivines d'Allende), alors au voisinage de l'équateur du chondre les axes *c* et *b* devraient plutôt prendre n'importe quelle orientation dans le plan orthogonal à *a* (Fig. 6-22). Au voisinage d'une « calotte polaire » de chondre, les axes *a* devraient être subverticaux et les axes *b* et *c* devraient décrire des couronnes d'orientations horizontales dans le plan (100). La fabrique rencontrée autour du chondre ch37 de Vigarano (voir en particulier la carte e, Fig. 6-7) possède une partie des caractéristiques rencontrées dans Allende, à savoir que les axes <100> sont orthogonaux à la surface du chondre.

Nous tentons ci-après de savoir si une compaction uniaxiale subséquente est à même de réorienter les cristaux de manière à restituer la fabrique observée autour des chondres de Vigarano. Après une première compaction collisionnelle (Fig. 6-22), les axes *c* et *b* ont donc toutes les orientations possibles dans les plans tangentiels à la surface du chondre. Si les chondres et leur FGR à fabrique sphérique sont ensuite accrétés sur le corps parent avec une matrice à fabrique aléatoire, et que l'ensemble de la chondrite subit une compaction uniaxiale, cette dernière pourrait faire basculer les cristaux de manière à coucher les axes *c* à l'horizontale, ce qui redresserait par là même les axes *b* (Fig. 6-22). Les plans équatoriaux des grosses unités clastiques telles que les chondres devraient constituer des zones abritées, permettant le développement d'ombres de pression et où les olivines préserveraient la fabrique sphérique primitive. Au niveau des calottes polaires des chondres et dans les zones de matrice, la fabrique devrait montrer des axes *a* verticaux, et des couronnes d'axes *b* et *c* horizontaux (Fig. 6-22). Si une autre population de cristaux est préférentiellement aplatie selon *b*, ces grains pourraient lors de la première compaction être préférentiellement collés au chondre orthogonalement à l'axe *b*. In fine, après l'épisode uniaxial on obtiendrait une fabrique composite de ces deux populations de cristaux (Fig. 6-18).

La fabrique rencontrée autour des chondres et dans la matrice de Vigarano remplit ces caractéristiques suggérant que le modèle proposé est possible. Le chondre 37 montre les orientations préférentielles les plus claires d'axes *a* orthogonaux à la surface du chondre. Le chondre 42 pour lequel la fabrique partage les caractéristiques planaires de la matrice pourrait correspondre à une calotte. Les ombres de pression ne sont cependant pas rencontrées. Si elles ont une extension limitée alors elles ne devraient être rencontrées que dans des plans très proches de l'équateur des chondres, et la probabilité que l'on soit exactement dans ces plans où on aurait le minimum d'organisation est faible.

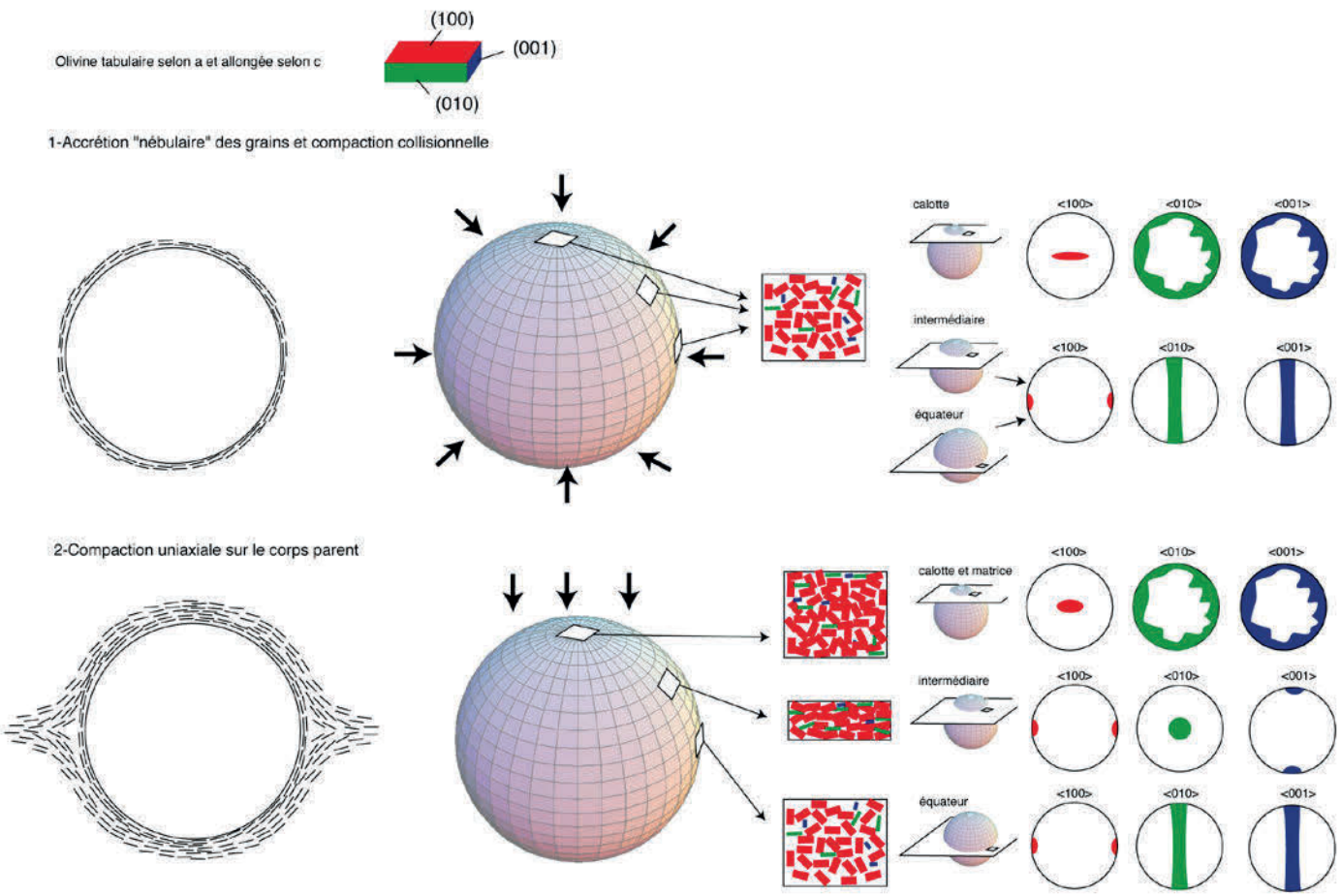


Fig. 6-22 : Modèle proposé pour la formation d'une fabrique sphérique autour des chondres. Etape 1 : Les olivines s'agglutinent au chondre avec leur facette la plus développée (100). Les axes b et c sont dans le plan tangentiel à la bordure du chondre. Etape 2 : La compaction à caractère uniaxial réoriente les grains, avec les axes longs (axes c) préférentiellement à l'horizontale, ce qui verticalise les axes b. Malgré la réorientation des grains, la fabrique conserve son caractère sphérique. Les plans équatoriaux devraient être des zones abritées, ayant préservé la fabrique sphérique primitive « nébulaire ». Les calottes des chondres ont une fabrique planaire qui ressemble à celle de la matrice.

Si le modèle proposé paraît possible, il faut néanmoins envisager la possibilité que la fabrique observée puisse être le seul produit d'une compaction uniaxiale sur le corps parent. Les caractéristiques de la fabrique autour des chondres pourraient être identiques, les chondres constituant un noyau dur sur lequel les grains glissent et se réorientent. Les zones d'ombres dans lesquelles les grains auraient une orientation aléatoire devraient exister, mais encore une fois, l'extension de ces zones est difficile à estimer et on peut très bien imaginer que notre étude n'ait pas sondé les plans équatoriaux des chondres. D'autre part, la grande proportion de chondres et de fragments clastiques dans Vigarano pourrait peut être prévenir la formation de ces ombres de pression. Dans Allende, où la proportion de matrice est plus élevée, les zones d'ombres sont observées autour des CAI notamment (Watt et al., 2006, Fig. 6-21). Néanmoins, une organisation aussi forte des axes *c* dans le plan tangentiel à la surface des chondres semble difficile à produire par le seul produit d'une compaction uniaxiale. Il nous semble que si tel était le cas, les orientations préférentielles devraient être davantage marquées selon les directions d'aplatissement des cristaux, c'est à dire, selon les directions *a* ou *b*, et non selon *c* comme observé.

Dans le cas des FGR des chondres de Vigarano, l'orientation plus marquée des axes *c* s'expliquerait par la conjonction de trois faits : 1) les axes *c* sont placés dans des plans tangentiels à la bordure du chondre par une première compaction dont la direction moyenne est orthogonale à la surface. Cette orientation est induite par l'adhésion préférentielle des grandes surfaces des cristaux sur la surface du chondre. 2) La compaction uniaxiale, qui selon toute vraisemblance a lieu sur le corps parent, horizontalise ces axes dans le plan de la foliation mais ne modifie pas leur direction, qui restent tangentielle au chondre. 3) L'orientation préférentielle des axes *c* est renforcée par le fait que les autres axes ont des orientations plus bruitées, une partie des cristaux étant réorientée contre la surface du chondre préférentiellement selon leurs facettes (010) et une autre partie plus ou moins perpendiculairement à l'axe *a*.

6-4-2- Les olivines fayalitiques de la matrice de Vigarano sont-elles des condensats ?

L'origine des olivines fayalitiques matricielles, ubiquistes des chondrites carbonées de type CV3 ou CO3 et de certaines chondrites ordinaires UOC a fait l'objet d'un débat considérable et reste l'une des questions les plus controversées. On peut classer la multitude de modèles proposés pour les former en deux grandes familles : les modèles nébulaires et les modèles astéroïdaux. Les modèles nébulaires proposent une origine par condensation des olivines dans des environnements où le ratio de poussière par rapport au gaz est élevé (Palme et Fegley, 1990 ; Weisberg et al., 1997 ; Weisberg et Prinz, 1998) ou par interactions solides/gaz (e. g. Nagahara, 1984 ; Nagahara et Kushiro, 1987). Même si ces modèles sont délaissés dans la

littérature plus récente au profit de modèles astéroïdaux où les olivines fayalitiques seraient formées à basse température par métasomatisme (e. g. Krot et al., 1995 ; 1998 ; 2004), nous proposons de réévaluer l'hypothèse d'une origine par condensation sur la base des caractéristiques morphologiques des olivines.

Les olivines riches en fer observées dans la matrice de Vigarano montrent une grande variété de morphologies (plates et allongées, cristaux trapus, agrégats polycristallins, aciculaires). Cette diversité est comparable à celle rencontrée dans Allende, les cristaux de Vigarano étant toutefois plus petits (150 nm à 1 µm) (Nozawa et al., 2009). Comme dans Allende, la présence de marches de croissance semble être une caractéristique des olivines plates de Vigarano. La diversité de morphologies a été reproduite lors d'expériences de condensation de vapeurs forstéritiques (Kobatake et al. 2008 ; Fig. 6-23) à des températures comprises entre 1500 et 500°C et à des vitesses de refroidissement élevées. Ces travaux ont montré que la morphologie des forstérites produites dépend de la température et de la sursaturation dans le gaz. A mesure que la température diminue et que la sursaturation augmente, on passe de types « colonnaires » et « octahédriques » à des morphologies d'olivines hexagonales et plates (Fig. 6-23). Les cristaux aciculaires (de type « whiskers ») ne sont produits que pour des sursaturations extrêmement élevées. Les olivines plates possèdent des marches de croissance et sont formées entre 1000 et 700°C pour des sursaturations importantes dans le gaz (Fig. 6-23). Ces marches seraient le résultat d'une croissance directe depuis la phase vapeur. Pour des sursaturations plus importantes une couche amorphe (sous forme de gouttelettes) est observée sur la surface des cristaux suggérant que la croissance des cristaux aciculaires se fait par l'intermédiaire d'une phase liquide, condensée de manière métastable (Fig. 6-23). Nozawa et al. (2009) pensent observer ce type de gouttelettes amorphes sur la surface des cristaux qui montrent des marches de croissance suggérant que la croissance se termine à des sursaturations très importantes aux alentours de 500°C.

Nozawa et ses co-auteurs estiment les vitesses de refroidissement nécessaires pour former les olivines plates d'Allende. Les vitesses expérimentales de croissance des forstérites plates sont de l'ordre de 1 nm/s. Pour former une olivine de 2 µm (taille typique des olivines dans Allende), la croissance s'effectuant des deux côtés il faut environ 1000 s. Si cette croissance se fait entre 1000 et 700 °C, on aboutit à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 0.3 K/s, soit environ 1100 K/h. Si la croissance a lieu entre 1000 et 500°C, la vitesse monte à 1800 K/h. En appliquant un raisonnement similaire et en utilisant une vitesse de croissance de 1 nm/s, on trouve que pour former les olivines de 1 µm de long de Vigarano, la vitesse de refroidissement du gaz pourrait atteindre 2000 à 3600 K/h. Ces vitesses de

refroidissement ne peuvent être qu'indicatives puisque les vitesses et les conditions de croissance expérimentales ont été déterminées pour une forstérite pure.

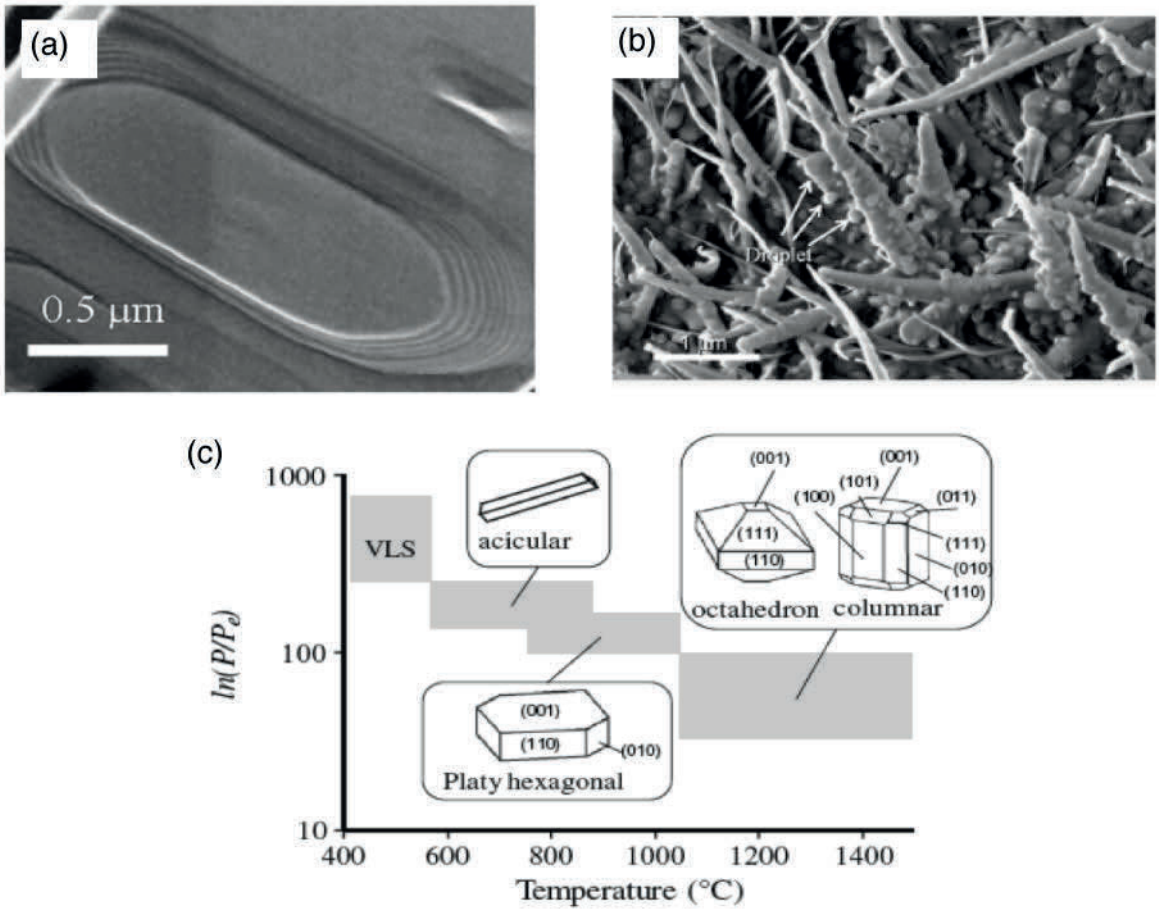


Fig. 6-23 : (a) Morphologies de type plate (et marches de croissance) et (b) aciculaire de forstérites produites lors d'expériences de condensation (D'après les figures 6b et 5a de Kobatake et al., 2008). (c) Morphodrome expérimental de la forstérite condensée en fonction de la température (T) et des conditions de sursaturation du gaz (P/Pe) (d'après la figure 4 de Nozawa et al., 2009). Les morphologies de type « platy » (a) et « aciculaires » sont produites pour des sursaturations importantes du gaz (P/Pe), respectivement entre 1000 et 700°C et 900 et 500°C. A l'indexation des facettes près, la diversité de morphologies des forstérites produites par condensation est observée dans les FGR et la matrice de Vigarano.

D'autres études suggèrent que les FGR de certaines chondrites ordinaires se sont formées lors de trempes rapides. Les chondres micrométriques (en anglais, « microchondrules ») vitreux ou microcristallins que l'on trouve très fréquemment dans les FGR des chondrites ordinaires pourraient selon Dobrica et al. (2014) être des éjecta de liquides formés lors de la collision entre des chondres fondus ou partiellement fondus et dont les textures reflèteraient des conditions de refroidissement rapide.

Les vitesses de refroidissement aussi élevées sont compatibles avec celles que semblent enregistrer les proportions de clinoenstatite et d'orthoenstatite des pyroxènes de la périphérie des chondres porphyriques (250 à 2000 K/h, cf. Chapitre 4). Dans un tel cadre, la périphérie des chondres verrait un continuum de vitesse de refroidissement, ces vitesses élevées tremperaient les chondres et les soustrairaient à l'interaction liquide/gaz. Le gaz qui subit la même trempe se condenserait alors dans des régimes de sursaturations importantes donnant naissance à tout un cortège varié de morphologies cristallines.

Il est intéressant de noter que les grains d'olivines fayalitiques situés autour des chondres de Vigarano semblent groupés par paquets présentant des morphologies plutôt homogènes. Les agrégats polycristallins, qui sont davantage communs près de la bordure du chondre qu'à distance de celui-ci, pourraient témoigner d'un soudage ou d'un frittage de grains accumulés sur le chondre encore chaud. Un paquet de grains pourrait témoigner d'un régime de condensation (température et sursaturation) localisé. Ces grains s'agglutineraient entre eux, formant un « cluster », et l'ensemble s'agglomèrerait ensuite sur le chondre. L'empilement successif de ces paquets sur le chondre mettrait côte à côte des grains ayant côtoyé des conditions de sursaturation différentes. Ceci nous amène aux conditions d'agglutination des grains sur le chondre et aux mécanismes permettant de réduire la porosité.

6-4-3- Mécanismes d'agglutination et de compaction à l'origine des fabriques

L'agglutination de monomères se produit principalement sous l'action des forces de van der Waals. L'adhésion a lieu si l'énergie de collision, qui dépend de l'énergie cinétique et donc de la vitesse relative entre les particules, est inférieure à une valeur critique (Dominik et Tielens, 1997) au delà de laquelle l'adhésion est rompue. L'adhésion de nouveaux monomères se fait ensuite sur l'aggrégat déjà formé dans un mécanisme appelé « Particle-Cluster-Aggregation ». Les expériences d'adhésion de particules à faibles vitesses relatives ont montré que la fraction volumique occupée par le solide (appelé en anglais, « volume filling factor ») dans de tels agrégats, produits sans restructuration (i.e., adhésion parfaite) était de 15 % (Blum et Schräpler, 2004). Si la vitesse de collision des particules est plus importante et excède une valeur d'énergie critique, l'agrégat poreux se restructure par roulements des grains, et se compacte jusqu'à atteindre une fraction volumique occupée par le solide d'environ 33 %. Les expériences d'agrégation de solides autour de billes de verre (analogue des chondres) ont permis de former des auréoles d'accrétion reproduisant les porosités prédites par les modèles (Beitz et al., 2013 ; Fig. 6-24a). Ces mécanismes pourrait être susceptibles d'avoir accrété les olivines fayalitiques autour des chondres.

Une première compaction collisionnelle par restructuration pourrait avoir engendré la fabrique sphérique rencontrée dans les FGR de Vigarano ou d'Allende.

L'hypothèse d'un collage des grains par paquets sur le chondre est décrite dans la littérature (Ormel et al., 2008) et ce mécanisme porte le nom de « Cluster-Cluster-Aggregation » (CCA). Dans des environnements où le ratio de poussière par rapport au gaz est élevé, les monomères auraient d'abord tendance à s'agglutiner entre eux avant d'adhérer à un chondre, ceci étant dû au fait que les forces d'adhésion entre particules de même taille sont plus élevées. Ainsi le mécanisme CCA devrait être prépondérant par rapport au mécanisme de « Particle-Cluster-Aggregation », où les grains individuel viendraient se coller à un gros noyau déjà formé (Ormel et al., 2008). Ceci pourrait expliquer pourquoi on rencontre des paquets de grains possédant les même caractéristiques morphologiques.

Ormel et al. (2008) proposent que l'adhésion entre les chondres soit facilitée par la présence d'une auréole d'accrétion de matériaux fins et poreux. Du fait de la grande taille des chondres (par comparaison avec les grains de la matrice), de très faibles vitesses relatives suffisent à provoquer la fragmentation plutôt que l'adhésion (< 1cm/s). L'adhésion plutôt que la fragmentation serait permise par une dissipation de l'énergie collisionnelle lors de la restructuration de la porosité des agrégats de poussières déjà agglomérés sur les chondres. Finalement, ces composants pourraient s'agglomérer à d'autres induisant une compaction progressive de la matrice. On peut se poser la question de savoir si ces collisions successives, en grand nombre ne pourraient pas d'une certaine manière avoir aussi façonné les fabriques sphériques des FGR.

La porosité de Vigarano est très faible, de l'ordre de 6-8% (Macke et al., 2011). Beitz et al. (2013) ont calculé des coefficients de compaction postérieure à l'accrétion pour différentes chondrites de type CV. Ils considèrent pour cela que toute la porosité de la chondrite est contenue dans la matrice, et que celle-ci avait lors de son accrétion une porosité de 60%, conformément à leurs résultats expérimentaux (Fig. 6-24a et b). Ils obtiennent pour Vigarano, qui possède la porosité la plus faible de toutes les CV étudiées, un coefficient de compaction sur le corps parent de l'ordre de 70%. Par comparaison, Allende aurait été moins compactée sur le corps parent (40 %). Ceci pourrait expliquer pourquoi les fabriques primitives sphériques sont mieux définies dans les FGR d'Allende que dans Vigarano. Vigarano aurait vu sa fabrique sphérique atténuée et sur imprimée par une compaction importante à caractère uniaxial (attestée par la foliation homogène de la matrice) sur le corps parent.

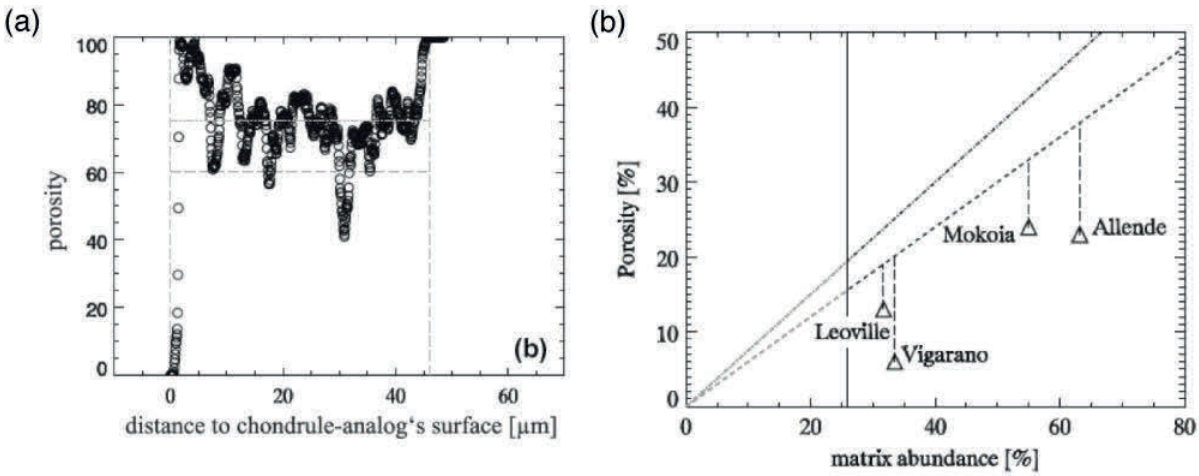


Fig.6-24 : Porosité de l'auréole d'accrétion produite lors d'expériences d'agglutination de poussières d'olivines sur un analogue de chondres (Beitz et al. 2013, figure 4). (b) Porosité et abondance de matrice de 4 chondrites CV.

Ce coefficient de compaction très important pour Vigarano pourrait cependant n'être qu'apparent, en particulier si la chondrite a été altérée, et qu'un éventuel cortège de phases néoformées a colmaté une partie de la porosité. Ce n'est que récemment que des approches reliant les propriétés pétrophysiques des météorites (porosité, perméabilité) et l'altération aqueuse ont été développées (Bland et al., 2009 ; Rubin et al., 2012 ; MacPherson et Krot, 2014). MacPherson et Krot (2014) montrent que l'abondance et la spéciation des phases supposées se former par des processus d'altération aqueuse (pyroxènes de la solution solide diopside-hedenbergite, andradite, kirschteinite) corrèlent avec les sous groupes des CV (CV réduites et oxydées) et les paramètres pétrophysiques de ces roches (porosité et perméabilité). Ainsi les météorites les plus altérées (CV oxydées) présentent de plus grandes porosités et perméabilités. Ceci semble écarter que l'altération ait joué un rôle important dans le comblement de la porosité de Vigarano. Au contraire, MacPherson et Krot (2014) suggèrent que la compaction pourrait être antérieure à l'altération, et que c'est cette compaction importante qui serait à l'origine de perméabilités faibles et de l'altération peu prononcée et localisée des CV réduites.

La question de l'origine de la compaction importante que semble avoir subi Vigarano reste entière. Des chocs sur les corps parents pourraient être à même de réduire significativement la porosité. Sneyd et al. (1988) montrent que le développement de la foliation dans les chondrites ordinaires est corrélée avec les indicateurs de chocs, tels que les dislocations, et attribuent la foliation à une compaction uniaxiale subie sur le corps parent et produite par des chocs. Notre étude MET, qui n'est pas focalisée sur les défauts cristallins, montrent que les grains de la matrice sont la plupart du temps exempts de défauts. L'hypothèse de chocs très importants (> 4-5 GPa) ne tient pas pour Vigarano qui appartient au grade S1, et est l'une des CV les moins choquées (Scott et al., 1992). Les chondres restent sphériques et ne présentent pas d'aplatissement comme dans Leoville, caractéristiques

qui avec la compacité importante de la matrice résulteraient d'un degré de choc plus important (5-20 GPa) (Nakamura et al., 1992). Beitz et al. (2013b) ont réalisé des chocs expérimentaux sur des analogues de chondrites qui seraient constitués de chondres et de matrice poreuse. Ils ont pris pour cela différentes proportions d'un mélange de billes de verre et de poudre de SiO_2 (résultant en une porosité initiale pour l'analogue comprise entre 30 et 60 %) qu'ils ont ensuite soumis à des chocs allant de 90 à 2400 MPa. Ils montrent que des chocs à 100-500 MPa suffisent pour obtenir des porosités inférieures à 10%, telle que celle de Vigarano.

On peut émettre l'hypothèse que la très petite taille des grains et/ou un enfouissement sur le corps parent pourrait également avoir favorisé une compaction importante de Vigarano.

Une autre possibilité, suggérée par la texture polycristalline de certains grains et l'apparence compacte du FGR au voisinage du chondre, pourrait être que l'accrétion ait eu lieu à chaud, favorisant le frittage et la recristallisation des grains, la maturation de la texture, et par là même une réduction de porosité. Un tel scénario pourrait être envisageable si chondre et olivines de la matrice se forment au cours du même processus et si l'accrétion est rapide, étant donné les vitesses de refroidissement élevées que semble indiquer la minéralogie des pyroxènes des chondres (Chapitre 4). Kring (1989) suggère que dans un environnement riche en poussière la formation d'un FGR d'épaisseur comparable à celle que l'on trouve autour des chondres prend quelques minutes. L'accrétion pourrait être beaucoup plus longue dans des environnements moins riches en poussières, de l'ordre de 10-1000 ans (Cuzzi, 2004 ; Carballido, 2011). Les données expérimentales de Beitz et al. (2013a) vont dans le sens d'une accrétion très rapide : une auréole de matériaux fins d'environ 60 µm est accrétée sur un analogue de chondre chaud (1100°C) en 120s. Ils montrent également que la structure de l'auréole est plus compacte à proximité de l'analogue (Fig. 6-24a) et également que celle-ci est frittée. Ces résultats confrontés à nos observations texturales en bordure de chondre indiqueraient qu'une accrétion à chaud des olivines est possible. Ce scénario est à mettre en perspective avec les nombreuses observations de la présence d'une texture compacte en bordure de chondre parfois appelée « coarse-grained rims » (CGR) (e. g. Rubin, 1984 ; Rubin et Wasson, 1987 ; Rubin et al. 1990). Dans Allende, leurs compositions chimiques, plutôt homogènes d'un chondre à l'autre, suggèrent qu'ils sont dérivés d'un précurseur finement cristallisé (Rubin et Wasson, 1987), et les auteurs proposent que la texture des CGR ait été acquise dans la nébuleuse au cours d'un événement thermique suivant l'accrétion de matériel fin sur le chondre.

6-5- Conclusions

Les orientations préférentielles des olivines dans les FGR des chondres décrivent une fabrique sphérique marquée par des axes *c* subhorizontaux et tangents à la bordure du chondre et des axes *b* subverticaux. L'orientation des axes *a* est souvent moins bien définie. Dans la matrice la fabrique est portée par des axes *a* et *b* subverticaux et des couronnes d'axes *c* subhorizontaux. L'analyse autour de plusieurs chondres suggère que les fabriques observées résultent du mélange de plusieurs familles de grains possédant des orientations différentes et éventuellement des morphologies différentes. La matrice de Vigarano est porteuse d'une foliation, tandis que les FGR portent une linéation en plus de cette foliation.

Les résultats de l'étude des morphologies des olivines par AFM, la comparaison avec les données de la littérature disponibles sur Allende (Bland et al, 2011) et les fabriques observées dans la matrice et les FGR de Vigarano suggèrent que les directions *a* et *b* sont des directions d'aplatissement pour les olivines fayalitiques, ce qui est favorable au développement d'une foliation perpendiculaire à ces axes cristallographiques, tandis que la linéation à symétrie sphérique autour des chondres serait portée par la direction d'allongement des cristaux parallèlement aux axes *c*.

La fabrique portée par les olivines autour des chondres de Vigarano résulterait de l'accrétion des grains sur le chondre et de leur réorientation suite à deux épisodes de compaction : une première compaction collisionnelle et à caractère radial lors du séjour des chondres dans le gaz, et une seconde, à caractère uniaxial dans l'environnement astéroïdal. Ce modèle est similaire à celui proposé par Bland et al. (2011) pour expliquer les fabriques sphériques dans Allende. Dans Allende cependant, le caractère sphérique est mieux préservé et nous proposons que ceci soit lié à une compaction moins importante sur le corps parent. L'importante compaction que semble avoir subi Vigarano pourrait résulter de processus de chocs sur le corps parent. Si l'interprétation que nous faisons de ces fabriques est correcte, elles impliquent que les grains soient formés au moment du séjour dans le gaz du chondre, ce qui paraît compatible avec les morphologies rencontrées (Kobatake et al., 2009).

Chapitre 7

Conclusions

Cette thèse avait pour objectif la formation des chondres de type I et de leurs auréoles de matrice à grains fins (FGR), la question sous jacente étant de savoir si chondres et FGR ont pu se former dans une unité de lieu et de temps. Il s'agissait en particulier de déterminer si les chondres et leurs FGR présentaient une continuité chimique, isotopique et enregistraient un continuum de conditions physiques (par exemple : vitesse de refroidissement). Nous avons utilisé une double approche expérimentale avec la détermination des vitesses de dissolution de l'olivine dans des liquides typiques de ceux des chondres de type I, et analytique avec la caractérisation des fabriques, de la minéralogie, des compositions chimiques et isotopiques des chondres de type I et de leurs FGR dans un même échantillon, la chondrite de Vigarano de type CV3. Nous rappelons ici les principaux résultats de cette étude.

7-1- Synthèse des observations

Dissolution de l'olivine dans les chondres de type I :

Les vitesses déterminées expérimentalement montrent que la dissolution de l'olivine dans les liquides typiques de ceux des chondres est très rapide et dépend de la température et de la composition du liquide. Dans les chondres, le phénomène de dissolution est complexe puisque la composition du liquide change en permanence. Ceci est dû i) à l'entrée de silice depuis l'extérieur du chondre, et ii) au ratio élevé de cristal par rapport au liquide. Nous proposons que la zonation du liquide progressivement instaurée par la diffusion de silice vers le centre du chondre soit à l'origine d'une compartimentation du phénomène de dissolution et des zonations minéralogiques fréquemment observées dans les chondres porphyriques. Au coeur des chondres, où les olivines baignent dans une mésostase en moyenne moins riche en silice que celles de la bordure, la dissolution doit conduire rapidement à une saturation du liquide en olivine et à leur recristallisation au cours du refroidissement, notamment sous forme de surcroissances. A la périphérie, le rééquilibrage est plus lent (effet conjugué des cinétiques plus lentes dans les liquides visqueux et de l'entrée de silice), ce qui a pour effet de maintenir l'olivine en dissolution plus longtemps que dans le liquide du cœur du chondre. D'autre part, le rééquilibrage conduit le liquide dans le champ de stabilité du pyroxène, qui cristallise dès que la température le permet, englobant alors poecilitiquement les reliques d'olivine et stoppant de facto la

dissolution. Finalement une part de la dissolution de l'olivine pourrait avoir été concomitante de la cristallisation de l'enstatite. Ce modèle pourrait expliquer les diversités de signatures chimiques et/ou isotopiques des chondres avec une génération d'olivine potentiellement directement héritée des précurseurs des chondres et une seconde formée de manière concomitante à la cristallisation des pyroxènes sous l'influence de l'interaction du chondre avec la phase vapeur.

Fabriques des chondres de Vigarano :

L'étude des fabriques de près d'une quinzaine de chondres a été réalisée par EBSD en ciblant les principaux minéraux constitutifs : les olivines magnésiennes et les pyroxènes pauvres en calcium. Cette étude cherchait en particulier à distinguer d'éventuelles fabriques héritées des précurseurs des chondres, de celles formées in-situ, au cours de l'interaction du chondre avec le gaz. Certaines populations d'olivines à joints triples possèdent des fabriques faibles, très peu marquées en comparaison des fabriques de déformation plastique des olivines du manteau terrestre ou de celles récemment découvertes dans des diogénites apparentées à Vesta (Tkalcec et al., 2013). Ces fabriques semblent toutefois peu compatibles avec une formation contemporaine de celle des chondres et paraissent plus vraisemblablement héritées de leurs précurseurs. Une plus ample caractérisation de ces fabriques (étude des misorientations, détermination des axes et plans de rotation préférentiels) est nécessaire pour déterminer leur compatibilité avec de la déformation plastique, susceptible de tracer une origine planétaire pour les précurseurs des chondres. Les enstatites des chondres sont porteuses d'une fabrique sphérique, avec une orientation préférentielle des axes c parallèle à la bordure du chondre, indiquant une croissance en moyenne tangente à la surface des chondres et compatible avec une croissance préférentielle perpendiculairement au gradient d'enrichissement en silice. Cette fabrique portée par l'enstatite conforte l'idée selon laquelle le chondre interagit à haute température avec un environnement gazeux, ici enrichi en SiOg, (Tissandier et al. 2002 ; Krot et al. 2004a ; Libourel et al. 2006). L'étude systématique de la minéralogie des pyroxènes révèle des proportions élevées de clinoenstatite (70 à 90 %) indiquant des vitesses de refroidissement élevées (250 K/h à 2000 K/h) au moment de l'inversion de la protoenstatite (aux alentours de 1000°C). La corrélation négative entre les rapports clinoenstatite/orthoenstatite et enstatite/olivine suggère des vitesses de refroidissement décroissantes depuis les chondres PO vers les chondres PP, et des durées d'interactions croissantes avec la phase gazeuse.

Auréoles de matrice à grains fins (FGR) de Vigarano :

L'étude des auréoles de matrice finement cristallisées (FGR) autour des chondres de type I a été abordée par une étude EBSD des fabriques portées par les olivines fayalitiques (Fa30-Fa100) et une caractérisation minéralogique, chimique et isotopique, combinant notamment des analyses par microscopie électronique en

transmission et par sonde ionique. L'étude minéralogique montre que d'importantes hétérogénéités ont été préservées dans les FGR de Vigarano. Ces hétérogénéités concernent la composition des olivines, des inclusions de spinelles, de la matière interstitielle et des sulfures. Elles sont également d'ordre textural avec différents degrés de cristallinité de la matière (présence d'amorphes) et une grande hétérogénéité des tailles de grains et des morphologies cristallines pour les olivines. L'étude EBSD révèle l'existence de fabriques sphériques portées par ces olivines en relation avec le chondre qu'elles entourent. Ces fabriques ont été observées autour de la plupart des chondres étudiées quelque soit leur type pétrographique. La fabrique des FGR dans Vigarano se distingue de celle d'Allende (Bland et al., 2011) par une plus faible intensité d'orientation des axes a, et une plus forte orientation des axes c, ces derniers décrivant une orientation tangentielle à la bordure du chondre. Cette fabrique résulterait de la réorientation des grains accrétés sur le chondre au cours de deux épisodes de compaction : une première compaction collisionnelle et à caractère radial lors du séjour des chondres dans le gaz, et une seconde à caractère uniaxial formée sur le corps parent. La meilleure préservation de la fabrique sphérique dans les FGR d'Allende serait liée à une compaction moins importante sur le corps parent des CV (Beitz et al., 2013a). Ce modèle implique que les cristaux aient été formés avant l'accrétion du chondre et de son FGR sur le corps parent, suggérant que le mécanisme le plus probable pour la formation de ces olivines fayalitiques finement cristallisées (< 1 µm) puisse être la condensation à partir d'un gaz non canonique. Ce modèle implique que les cristaux aient été formés avant l'accrétion du chondre et de son FGR sur le corps parent, et fait de la condensation dans le gaz le mécanisme le plus probable pour ces olivines finement cristallisées. Les morphologies cristallines des olivines fayalitiques de Vigarano sont compatibles avec une origine par condensation (Kobatake et al., 2008 ; Nozawa et al., 2009). La signature isotopique de l'oxygène des olivines fayalitiques ($\Delta^{17}O$ = 0‰) est quand à elle en rupture avec celle des chondres qu'elles entourent préférentiellement regroupés autour de 3 modes : $\Delta^{17}O$ = -2 ‰ ; -4 ‰ ; -6.5 ‰ (voir aussi Libourel et Chaussidon, 2011). Notons enfin qu'en fonction de nos résultats, les signatures isotopiques des fayalites du FGR et de la matrice sont à l'identique.

7-2- Formation des auréoles de matrice a grains fins

L'origine sur le corps parent par métamorphisme et/ou altération aqueuse pour les olivines fayalitiques a la faveur de la littérature récente (Brearley et Krot, 2013). Dans le cas de Vigarano, les processus d'altération aqueuse semblent mineurs, en particulier pour la formation des olivines fayalitiques (Howard et al., 2010). La présence d'inclusions de matière carbonée dans les olivines, qui est incompatible dans

une séquence de condensation à l'équilibre a conduit Abreu et Brearley (2011) à proposer une origine par recristallisation des olivines à partir de matériel amorphe sur le corps parent. Certaines de nos observations sont cependant difficilement conciliables avec ce modèle. La matrice de Vigarano présente d'importantes hétérogénéités de la composition des olivines fayalitiques, des spinelles et des sulfures à très petite échelle, de l'ordre du µm². L'hétérogénéité des distances d'interdiffusion Fe-Mg (400 nm, 700 nm et 3 µm) entre des olivines de composition similaire (Fa40-45 vs Fa1-Fa4) plaide en faveur d'une variabilité de régime thermique au moment de leur formation (temps d'interaction plus ou moins longs ou températures plus ou moins élevées) et d'une origine pré-accrétionnaire. La différence de composition entre les sulfures présents en inclusion dans les olivines (troilite) et ceux présents dans la matière interstitielle (pentlandite) pourrait corroborer ces différences de température de formation et/ou de composition du gaz. Toutefois, il semble que la présence d'une fabrique sphérique centrée sur le chondre soit l'un des arguments les plus forts en faveur d'une origine pré-accrétionnaire des olivines fayalitiques (plutôt que par recristallisation sur le corps parent).

7-3- Continuité chondre/auréoles de matrice à grains fins ?

Qu'apportent nos données à ce propos ?

Les chondres ?

Nos données montrent qu'aux alentours de 1000°C, au moment de l'inversion de la protoenstatite, la vitesse de refroidissement était nécessairement élevée, comprise entre 250 et 2000 K/h selon les rapports clinoenstatite/orthoenstatite des chondres. Par ailleurs la préservation de l'olivine dans des liquides de la périphérie du chondre, riches en silice, pourrait requérir des vitesses supérieures à 10 K/h ou 100 K/h aux alentours de 1400°C (Fig. 3-17) et/ou des temps relativement courts de quelques dizaines de minutes. Enfin la préservation de mésostase sous forme de verre dans les chondres implique elle aussi des vitesses supérieures à quelques kelvin par heure, voire plus élevées, au moment de la température de transition vitreuse (700-800°C). L'utilisation de ces différentes vitesses de refroidissement déduites des phases des chondres (olivines, pyroxènes, mésostases) nous permet de proposer un trajet température-temps pour les chondres (Fig. 7-1), marqué par une évolution courte à faible taux de refroidissement à haute température suivie d'un refroidissement plus rapide de l'ordre de plusieurs centaines de K/h, clairement différent de ceux généralement admis dans les modèles d'ondes de chocs (voir infra). La question est alors de savoir si ces vitesses de refroidissement peuvent expliquer la formation concomitante des FGR autour des chondres.

Que nous disent les FGR ?

Le profil d'interdiffusion Fe-Mg entre la surcroissance d'olivine fayalitique et l'olivine forstéritique du chondre est sensiblement plus étendu (3 µm) que ceux mesurés dans les FGR pour des grains de composition similaire (400-700 nm). Ces différences pourraient indiquer que la surcroissance sur le chondre se soit formée à plus haute température que celles que l'on trouve dans le FGR. Il s'agit donc de vérifier si les longueurs de profils sont compatibles avec l'histoire thermique que nous proposons pour les chondres entre 1400 et 700°C. Pour cela les courbes d'interdiffusion Fe-Mg dans les olivines ont été reportées dans le diagramme température-temps (Fig. 7-1 ; inspiré de Ruzicka et al., 2012), et nous donnent une lecture du temps nécessaire pour équilibrer des grains en fonction de leur taille et de la température. Il ressort de ce diagramme que les différentes longueurs d'interdiffusion pourraient être compatibles avec le refroidissement rapide enregistré par le chondre en dessous de 1400 K, avec une formation à plus haute température de la surcroissance mesurée au bord du chondre. Les textures et en particulier la présence d'amorphes iraient dans le sens d'un refroidissement rapide, avec des conditions de sursaturation importantes dans le gaz. Notons également que l'enrichissement en fer des olivines du bord du chondre (chondre 2 par ex) et la présence d'hercynites plus ou moins chromifères en inclusions dans ces olivines, pourraient être aussi compatibles avec une cristallisation par condensation à partir d'un gaz non canonique, possiblement enrichi en fer (voir aussi Palme et Fegley, 1990). De la même manière, si l'ensemble des phases du FGR se sont formées par condensation, les inclusions de sulfures et de matière carbonée que l'on trouve dans l'olivine indiqueraient une condensation hors-équilibre, avec des conditions de sursaturation importantes, compatible avec la petite taille des grains et les morphologies de l'olivine.

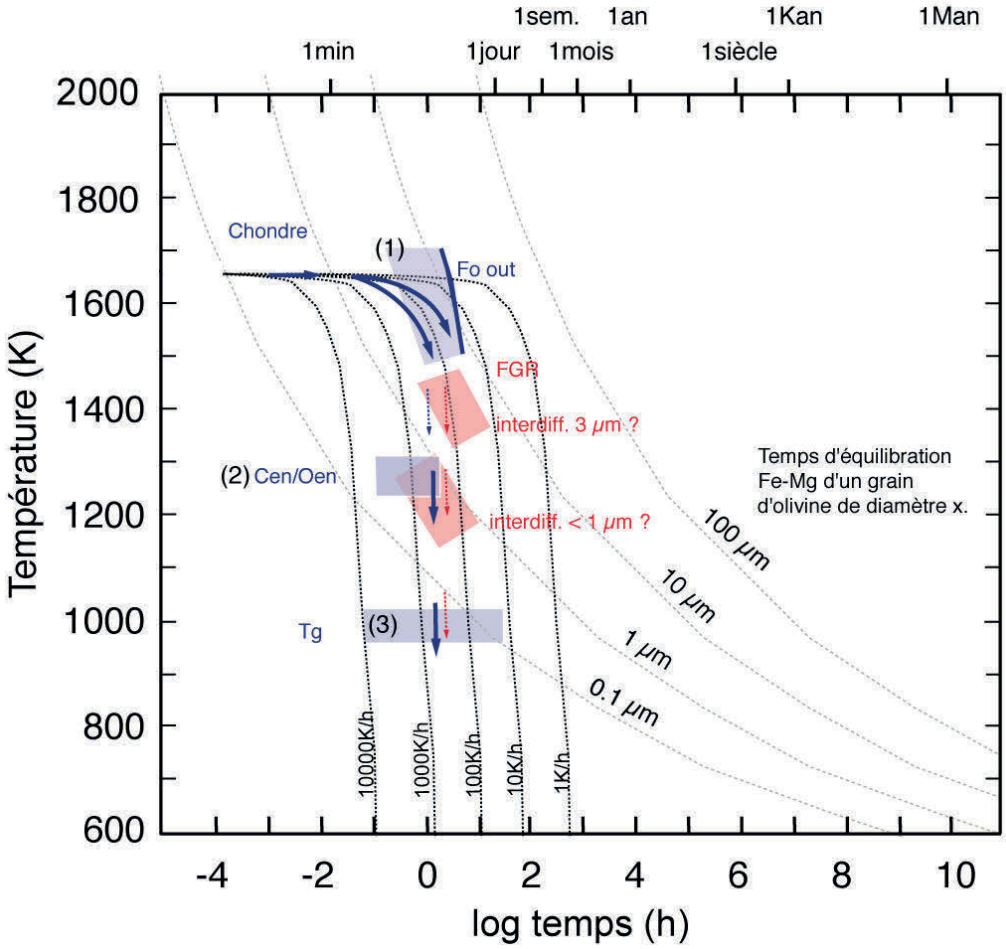


Fig. 7-1 : Diagramme temps-température. Contraintes apportées par nos données pour le régime de refroidissement des chondres (champs bleus) : (1) Dans les liquides les plus siliceux, la résorption complète des olivines à haute température (pour ces calculs, l'olivine commence à se résorber à 1670 K) est attendue pour des vitesses de refroidissement inférieures à 10 K/h, donnant une limite basse pour la vitesse de refroidissement aux alentours de 1670 K. (2) Les proportions de clinoenstatite/orthoenstatite des chondres indiquent des vitesses de refroidissement élevées (250 à 2000 K/h) au moment de l'inversion de la protoenstatite (aux alentours de 1270 °C). (3) La préservation de verre dans les chondres indiquerait quant à elle des vitesses de refroidissement élevées à la température de transition vitreuse (autour de 1000 K). Les courbes d'équilibration Fe-Mg de l'olivine ont été tracées pour différents diamètres de grains (méthode de Ruzicka et al., 2012 et suivant les données d'interdiffusion de Chakraborty, 1997). Les distances d'interdiffusion obtenues pour les olivines dans les FGR (champs rouges) sont compatibles avec une formation à haute température le long du trajet de refroidissement des chondres. Le profil de 3 µm mesuré au niveau de l'olivine du chondre 2 (Fig. 5-9), témoignerait alors d'une formation à plus haute température (1500-1300 K) que ceux mesurés dans les FGR (1300-1150 K).

Ce continuum de conditions n'est à priori pas incompatible avec la présence de FGR autour de chondres cassés, qui laisse à penser, dans ce cas, que la condensation des olivines fayalitiques s'est produite sur un chondre froid. Dans cette éventualité, les olivines magnésiennes du chondre devraient être caractérisée par l'absence d'interdiffusion Fe-Mg à leur périphérie malgré le poudrage par des olivines fayalitiques. L'absence de systématique dans l'existence de profil d'interdiffusion Fe-Mg dans les olivines magnésiennes autour des chondres de type I indiquerait alors des conditions de (sur)saturation du gaz et la condensation (précipitation) d'olivines fayalitiques sur des chondres à divers stades de thermalisation.

Continuités et discontinuités des compositions chimiques et isotopiques

Les chondres de type I, enregistrent, sur leur bordure, des enrichissements en éléments volatils et modérément volatils que l'on trouve en abondance dans les FGR, tels que Si, Na, S et Fe, suggérant un possible continuum chimique. Cette observation reste qualitative et si elle ne permet pas d'affirmer qu'une continuité chimique existe entre la périphérie des chondres et le FGR, elle ne l'écarte pas non plus. Il existe cependant plusieurs obstacles à la formation des chondres et de leurs FGR par continuité d'interaction avec un même gaz. Le premier obstacle provient de la discontinuité de composition des silicates ferromagnésiens de part et d'autre du chondre. Les olivines (et le pyroxène) ont en effet des teneurs en FeO très différentes dans la matrice et dans le chondre (i.e. #Mg = 0.98 dans les chondres vs 0.5 dans les FGR), ce qui pourrait refléter des conditions redox différentes du gaz au moment de leur formation et donc d'une absence de continuum. Marrocchi et Libourel (2013) ont montré que les sulfures (troilite) pouvaient être formés par interaction du chondre avec des vapeurs contenant Fe et S. Nous émettons ici l'hypothèse, que les sulfures formés à la bordure des chondres aient joué un rôle déterminant pour le partage du Fe dans les chondres. La précipitation des sulfures concomitante à la cristallisation des pyroxènes pourrait en effet avoir piégé le fer, limitant ainsi son incorporation dans les silicates. L'autre entrave à ce scénario de continuité entre le chondre et son FGR est posée par la discontinuité de composition isotopique entre les phases des chondres formées par interaction avec le gaz (pyroxènes) et les olivines fayalitiques du FGR. En effet, le modèle favorisé par la littérature pour expliquer les fractionnements indépendants de la masse des isotopes de l'oxygène est celui de la photodissociation du CO (self-shielding), dont une des implications importantes est que la signature de l'oxygène des solides trace un réservoir particulier ; un modèle qui mettrait à mal le scénario de continuité pour la formation des chondres et de leur FGR.

L'origine des fractionnements indépendants de la masse dans les météorites est cependant encore très débattue (e.g. Young et al., 2008). Une étude expérimentale récente montre qu'il est possible de faire des fractionnements indépendants de la masse par des processus chimiques en condensant du SiO_2 à partir de vapeurs de SiO(g) et en présence d'H_2 (Chakraborty et al., 2013). Une partie des réactions se

produisant dans le gaz est responsable de fractionnements dans les solides selon une droite de pente 1. Ces résultats fournissent une alternative possible pour faire des fractionnements indépendants de la masse au sein du même réservoir de gaz et donnent des perspectives intéressantes pour concilier nos observations pétrographiques, qui nous le pensons pourraient plaider en faveur d'un environnement commun pour la formation des chondres et de leur auréoles de matrice à grain fins.

7-4- Implications sur l'environnement de formation

Le mécanisme de chauffe qui est le plus fréquemment invoqué pour former les chondres est le passage d'une onde de choc dans le disque protoplanétaire. Dans ces modèles le gaz et les poussières du disque sont chauffés sur de très grandes distances (≈1 UA) à des températures élevées (≈1750°C). La dispersion de la chaleur, très rapide au début (ce qui permettrait de préserver les nombreux nuclei nécessaires à la formation des chondres porphyriques), est ensuite beaucoup plus lente (e.g. Morris et Desch, 2010). Il prévoit notamment des vitesses de refroidissement de l'ordre de 1 à 10 K/h à 1000°C, ce qui est incompatible avec les vitesses de refroidissement dont témoignent les proportions élevées de clinoenstatite par rapport à l'orthoenstatite des chondres (250 K-2000 K/h) (Fig. 7-2).

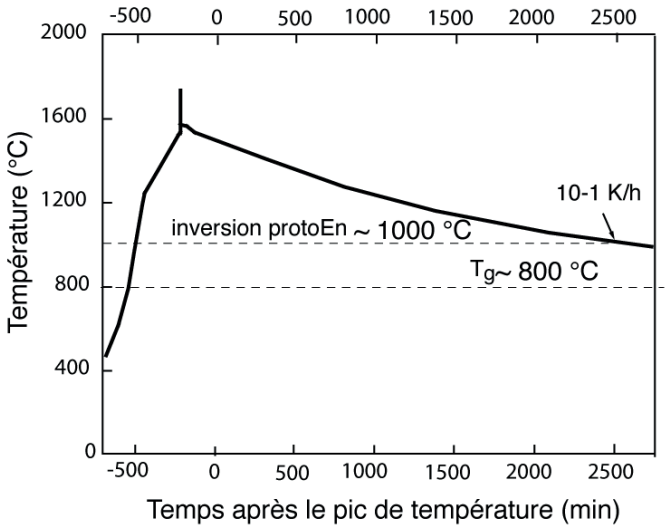


Fig. 7-2 : Profil température-temps attendu dans le disque pour une onde de choc (Simulation d'après Morris et Desch, 2010).

Dans l'éventualité d'une continuité chondre/FGR, l'environnement commun de formation pour les chondres et la matrice à grains fin est nécessairement oxydant, plus oxydant que le gaz nébulaire canonique (e.g. Grossman et al., 2012). Des pressions partielles élevées de SiO et de Na, de S mais également de FeO seraient requises dans le gaz pour la formation des zonations minéralogiques et chimiques des

chondres (e.g Libourel et al., 2006) ou la rétention des alcalins si ceux-ci étaient présents dans les précurseurs (e.g Alexander et al., 2008). Les panaches gazeux générés par des impacts pourraient être à même de fournir ces pressions partielles élevées comme le montrent, à titre d'exemple, certaines modélisations récentes de la composition des vapeurs silicatés en équilibre avec un océan magmatique formé au cours d'impacts géants (Visscher et Fegley, 2013 ; Fig. 7-3). La composition des vapeurs est dominée par le SiO à haute température, tandis qu'à plus basse température le gaz est très riche en Na. Les vapeurs générées seraient également oxydantes (> IW), avec des fugacités d'oxygène plusieurs ordres de grandeurs au dessus de celle d'un gaz de composition solaire. Ces régimes d'impacts, hautement énergétiques, pourraient également satisfaire aux vitesses de refroidissement élevées (100-1000 K/h) enregistrées par les chondres de type I lors de leur formation dans les trajectoires balistiques (Asphaug et al., 2011 ; Sanders et Scott, 2012 ; Johnson et al., 2014). Ils pourraient également donner un cadre logique pour la signature isotopique de l'oxygène particulière que présentent les olivines magnésiennes des chondres de type I (modes de $\Delta 1^7O$ = manteau de planétésimal différencié ? ; Libourel et Chaussidon, 2011) de même que pour la notion de complémentarité matrice/ chondre (Hezel and Palme, 2010).

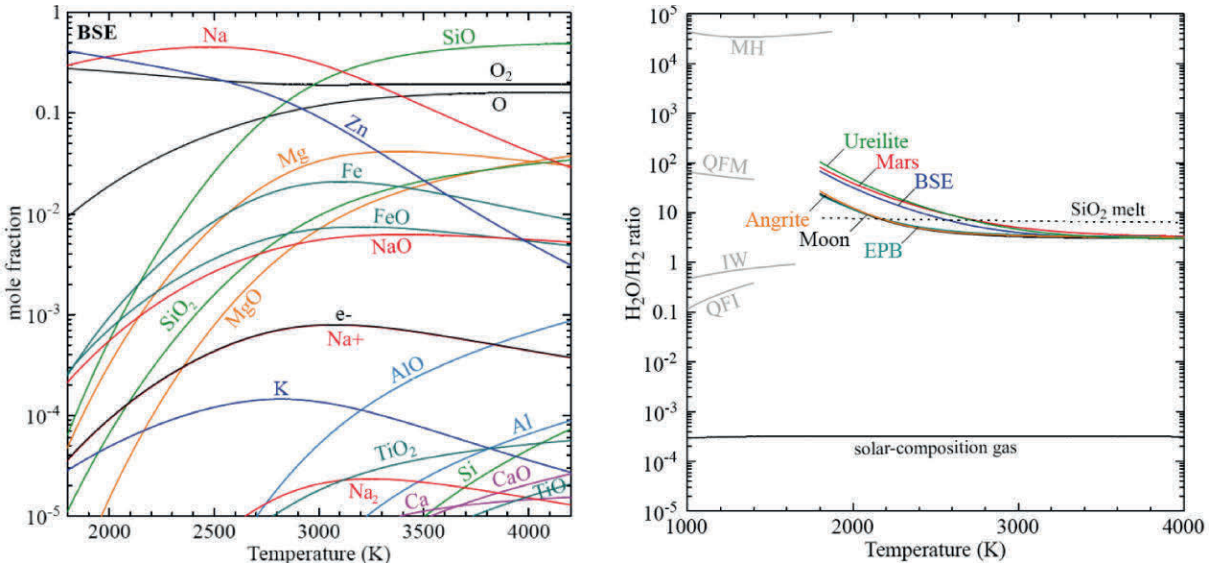


Fig. 7-3 : Composition des vapeurs formées par un impact géant, d'après les modélisations de Visscher et Fegley, 2013. A gauche (fig. 2 de Visscher et Fegley, 2013) : vapeur à l'équilibre avec un magma dont la composition est celle d'une Terre silicatée. A haute température, SiO, O_2 et O sont les espèces dominantes, à basse température les vapeurs sont riches en O_2, Na et Zn. A droite (fig. 4a de Visscher et Fegley, 2013): rapport H_2O/O_2 des vapeurs générées ; quelque soit la composition initiale de la cible de l'impact (Terre silicatée, Ureilite, etc) le gaz généré est significativement plus oxydant qu'un gaz de composition solaire.

7-5- Perspectives

Si le travail de cette thèse montre tout l'intérêt d'une étude détaillée focalisée sur une seule chondrite par l'étude intégrée et multitechnique des chondres et de la matrice, beaucoup reste encore à faire sur Vigarano.

Pour autant, cette démarche mériterait d'être appliquée à d'autres chondrites, et notamment les carbonées pour tester ce « concept de continuum » entre chondre et matrice, en systématisant :

– l'étude EBSD des enstatites (rapports clino-/orthoenstatite) des chondres

– l'analyse des fabriques (EBSD) du FGR ou de la matrice associée, notamment des olivines fayalitiques

– l'analyse MET de l'interdiffusion Fe-Mg dans les olivines à la bordure du chondre et dans le FGR/matrice

– l'étude des nano-inclusions et nanophases (hercynites, sulfures, amorphes, matière carbonée) associées aux fayalites du FGR

– l'analyse des isotopes de l'oxygène le long de traversée à la limite chondre/ FGR/ matrice.

De récents travaux sur les auréoles ignées autour des chondres ont montré qu'elles avaient des similitudes de minéralogie, de compositions chimiques et isotopiques avec les FGR, notamment par la présence systématique d'olivines fayalitiques (Ruzicka et al., 2008, Nagashima et al. 2013). Il serait alors intéressant d'effectuer une étude comparative pour tester si ces similitudes suggèrent ou non des modes de formation voisins et aborder la question fondamentale des conditions redox durant la formation des chondres et de leur environnement (FGR, auréoles ignées, matrice), et finalement trancher sur l'origine des phases qui constituent les FGR.

A l'évidence les paragenèses secondaires métamorphiques et/ou d'altération aqueuse (pyroxènes riches en fer et en calcium, magnétites, etc.) (Brearley et Krot, 2013 ; MacPherson et Krot, 2014), qui n'étaient pas le propos de cette thèse, mériteraient une attention particulière, notamment des relations qu'elles entretiennent avec les phases constitutives des FGR.

Enfin et en filigrane à nos recherches se profile une question plus fondamentale sur la formation des chondrites : régolithe, croute de corps différenciés dépôt d'impact, etc ?

Références

Abreu N. M., Brearley A. J. (2010), Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine CR3 carbonaceous chondrites, MET 00426 and QUE 99177. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **74**, 1146-1171.

Abreu N. M., Brearley A. J. (2011), Deciphering the nebular and asteroidal record of silicates and organic material in the matrix of the reduced CV3 chondrite Vigarano. *Meteoritics & Planetary Science,* **46**, 252-274.

Alexander C. M. Ä. (2010), Modeling diffusive dissolution in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **75**, 588-607.

Alexander C. M. O. D., Boss A. P., Carlson R. W. (2001), The early evolution of the inner solar system: a meteoritic perspective. *Science,* **293**, 64-68.

Alexander C. M. O. D., Ebel D. S. (2012), Questions, questions: Can the contradictions between the petrologic, isotopic, thermodynamic, and astrophysical constraints on chondrule formation be resolved? *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1157-1175.

Alexander C. M. O. D., Grossman J. N., Ebel D. S., Ciesla F. J. (2008), The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science,* **320**, 1617-1619.

Alexander C. M. O. D., Grossman J. N., Wang J., Zanda B., Bourot,ÄêDenise M., Hewins R. H. (2000), The lack of potassium-isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteoritics & Planetary Science,* **35**, 859-868.

Amelin Y., Krot A. N., Hutcheon I. D., Ulyanov A. A. (2002), Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science,* **297**, 1678-1683.

Anders E. (1964), Origin, age, and composition of meteorites. *Space Science Reviews,* **3**, 583-714.

Arai T., Hiroi T., Sasaki S., Matsui T. (2013). Origin of the lunar crust inferred from mineralogy and reflectance spectra of lunar meteorites. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1016.44).

Arbaret L., Diot H., Bouchez J.-L. (1996), Shape fabrics of particles in low concentration suspensions: 2D analogue experiments and application to tiling in magma. *Journal of Structural Geology,* **18**, 941-950.

Ashworth J. R. (1977), Matrix textures in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters,* **35**, 25-34.

Ashworth J. R. (1980), Chondrite thermal histories: clues from electron microscopy of orthopyroxene. *Earth and Planetary Science Letters,* **46**, 167-177.

Asphaug E., Jutzi M., Movshovitz N. (2011), Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth and Planetary Science Letters,* **308**, 369-379.

Awad A., Koster van Groos A. F., Guggenheim S. (2000), Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **64**, 1765-1772.

Baker D. R. (1990), Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **104**, 407-423.

Baker D. R. (1992), Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **56**, 617-631.

Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S. (2002), FactSage thermochemical software and databases. *Calphad,* **26**, 189-228.

Bauer J. F. (1979). Experimental shock metamorphism of mono-and polycrystalline olivine-A comparative study. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, pp. 2573-2596.10).

Beitz E., Blum J., Mathieu R., Pack A., Hezel D. C. (2013a), Experimental investigation of the nebular formation of chondrule rims and the formation of chondrite parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **116**, 41-51.

Beitz E., Güttler C., Nakamura A. M., Tsuchiyama A., Blum J. (2013b), Experiments on the consolidation of chondrites and the formation of dense rims around chondrules. *Icarus,* **225**, 558-569.

Béjina F., Sautter V., Jaoul O. (2009), Cooling rate of chondrules in ordinary chondrites revisited by a new geospeedometer based on the compensation rule. *Physics of the Earth and Planetary Interiors,* **172**, 5-12.

Benn K., Allard B. (1989), Preferred mineral orientations related to magmatic flow in ophiolite layered gabbros. *Journal of Petrology,* **30**, 925-946.

Berlin J., Jones R. H., Brearley A. J. (2011), Fe-Mn systematics of type IIA chondrules in unequilibrated CO, CR, and ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science,* **46**, 513-533.

Bland P. A., Alard O., Benedix G. K., Kearsley A. T., Menzies O. N., Watt L. E., Rogers N. W. (2005), Volatile fractionation in the early solar system and chondrule/matrix complementarity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* **102**, 13755-13760.

Bland P. A., Howard L. E., Prior D. J., Wheeler J., Hough R. M., Dyl K. A. (2011), Earliest rock fabric formed in the Solar System preserved in a chondrule rim. *Nature Geoscience,* **4**, 244-247.

Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J. B. W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S. (2009), Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: High porosity ≠ high permeability. *Earth and Planetary Science Letters,* **287**, 559-568.

Blum J., Schräpler R. (2004), Structure and mechanical properties of high-porosity macroscopic agglomerates formed by random ballistic deposition. *Physical review letters,* **93**, 115503.

Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M., Montagnac G. (2006), Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **70**, 1849-1863.

Boudier F. (1991), Olivine xenocrysts in picritic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **109**, 114-123.

Bouvier A., Wadhwa M. (2010), The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience,* **3**, 637-641.

Bowen N. L., Schairer J. F. (1935), The system MgO-FeO-SiO2. *American*

Journal of Science, 151-217.

Bowen N. L., Schairer J. F. (1935), The system MgO-FeO-SiO2. *American Journal of Science*, 151-217.

Brearley A. J. (1993), Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307: Origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **57**, 1521-1550.

Brearley A. J. (1999), Origin of graphitic carbon and pentlandite in matrix olivines in the Allende meteorite. *Science,* **285**, 1380-1382.

Brearley A. J., Jones R. H. (1993). Chondrite thermal histories from Low-Ca pyroxene microstructures: Autometamorphism versus prograde metamorphism revisited. *Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 185-186.24).

Brearley A. J., Krot A. N. (2013). Metasomatism in the early solar system: The record from chondritic meteorites. *In*: Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. Springer, pp. 659-789.

Brearley A. J., Scott E. R. D., Keil K., Clayton R. N., Mayeda T. K., Boynton W. V., Hill D. H. (1989), Chemical, isotopic and mineralogical evidence for the origin of matrix in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **53**, 2081-2093.

Brearley M., Scarfe C. M. (1986), Dissolution Rates of Upper Mantle Minerals in an Alkali Basalt Melt at High Pressure: An Experimental Study and Implications for Ultramafic Xenolith Survival. *Journal of Petrology,* **27**, 1157-1182.

Bunge H. J. (1982), Texture analysis in materials science. *Butterworth's, London.*

Carballido A. (2011), Accretion of dust by chondrules in a MHD-turbulent solar nebula. *Icarus,* **211**, 876-884.

Carter N. L., Ave'Lallemant H. G. (1970), High temperature flow of dunite and peridotite. *Geological Society of America Bulletin,* **81**, 2181-2202.

Chakraborty S. (1997), Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980°C-1300°C. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth,* **102**, 12317-12331.

Chakraborty S., Yanchulova P., Thiemens M. H. (2013), Mass-Independent Oxygen Isotopic Partitioning During Gas-Phase SiO2 Formation. *Science,* **342**, 463-

466.

Chaussidon M., Libourel G., Krot A. N. (2008), Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **72**, 1924-1938.

Chen Y., Zhang Y. (2008), Olivine dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **72**, 4756-4777.

Chen Y., Zhang Y. (2009), Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **73**, 5730-5747.

Choi B.-G., Krot A. N., Wasson J. T. (2000), Oxygen isotopes in magnetite and fayalite in CV chondrites Kaba and Mokoia. *Meteoritics & Planetary Science,* **35**, 1239-1248.

Choi B.-G., McKeegan K. D., Krot A. N., Wasson J. T. (1998), Extreme oxygen-isotope compositions in magnetite from unequilibrated ordinary chondrites. *Nature,* **392**, 577-579.

Christophe Michel-Levy M. (1976), La matrice noire et blanche de la chondrite de Tieschitz (H3). *Earth and Planetary Science Letters,* **30**, 143-150.

Ciesla F. J., Hood L. L. (2002), The nebular shock wave model for chondrule formation: Shock processing in a particle-gas suspension. *Icarus,* **158**, 281-293.

Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A., Hood L. L. (2003), A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science,* **299**, 549-552.

Clayton R. N., Grossman L., Mayeda T. K. (1973), A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science,* **182**, 485-488.

Clayton R. N., Kieffer S. W. (1991), Oxygen isotopic thermometer calibrations. *Stable isotope geochemistry: A tribute to Samuel Epstein,* **3**, 3-10.

Clayton R. N., Mayeda T. K. (1999), Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **63**, 2089-2104.

Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund A., Wielandt D., Ivanova M. A. (2012), The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science,* **338**, 651-655.

Connolly Jr H. C., Hewins R. H. (1991), The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **55**, 2943-2950.

Connolly Jr H. C., Jones B. D., Hewins R. H. (1998), The flash melting of chondrules: An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **62**, 2725-2735.

Coombs M. L., Gardner J. E. (2004), Reaction rim growth on olivine in silicic melts: Implications for magma mixing. *American Mineralogist,* **89**, 748-758.

Cooper A. R. (2009), Kinetics of refractory corrosion. *Refractories: Ceramic Engineering and Science Proceedings,* **24**, 1063.

Cooper A. R., Kingery W. D. (1964), Dissolution in ceramic systems: I, molecular diffusion, natural convection, and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium aluminum silicate. *Journal of the American Ceramic Society,* **47**, 37-43.

Cordier P., Demouchy S., Beausir B., Taupin V., Barou F., Fressengeas C. (2014), Disclinations provide the missing mechanism for deforming olivine-rich rocks in the mantle. *Nature,* **507**, 51-56.

Crank J. (1975), The mathematics of diffusion.

Cuvillier P., Leroux H., Jacob D. Fe-Mg Interdiffusion Profiles in Forsterite within the Allende Matrix. Time-Temperature Constraints Deduced from a TEM Study. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1873.44).

Cuvillier P., Leroux H., Jacob D. (2014). Fe-Mg Interdiffusion Profiles in Isolated Forsterites in the Allende Matrix. Evidence for a Parent Body Origin: Time-Temperature Constraints Deduced from a TEM Study. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1708.45).

Cuzzi J. N. (2004), Blowing in the wind: III. Accretion of dust rims by chondrule-sized particles in a turbulent protoplanetary nebula. *Icarus,* **168**, 484-497.

Dearnley R. (1993), A corresponding states equation and compensation effects in crystal growth rates. *MINERALOGICAL MAGAZINE-LONDON-,* **57**, 337-337.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1982). Rock-Forming Minerals: Orthosilicates, Volume 1A.

Dehart J. M., Lofgren G. E. (1996), Experimental studies of group A1 chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **60**, 2233-2242.

Desch S. J., 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**, 183-207.

Desch S. J., Morris M. A., Connolly H. C., Boss A. P. (2012), The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1139-1156.

Di Valentin T., Zolensky M. E. (1998). Iron-nickel sulfides in carbonaceous chondrite matrix and chondrule rims. *Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 1403.29).

Dobrica E., Brearley A. J. (2014). Collisional Formation of Smooth-Crystalline Microchondrules Identified in Unequilibrated Ordinary Chondrites. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 2084.45).

Dodd R. T. (1969), Petrofabric analysis of a large microporphyritic chondrule in the Parnallee meteorite. *Mineralogical Magazine,* **37**, 230-237.

Dodd R. T., Teleky L. S. (1967), Preferred orientation of olivine crystals in porphyritic chondrules. *Icarus,* **6**, 407-416.

Dominik C., Tielens A. (1997), The physics of dust coagulation and the structure of dust aggregates in space. *The Astrophysical Journal,* **480**, 647.

Donaldson C. H. (1976), An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **57**, 187-213.

Donaldson C. H. (1985a), A comment on crystal shapes resulting from dissolution in magmas. *Mineralogical Magazine,* **49**, 129-132.

Donaldson C. H. (1985b), The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt. *Mineral Mag,* **49**, 683-693.

Donaldson C. H. (1990), Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic

and rhyolitic melts. *Mineral Mag,* **54**, 67-74.

Donaldson C. H., Williams R. J., Lofgren G. (1975), A sample holding technique for study of crystal growth in silicate melts. *Am. Mineral,* **60**, 324-26.

Doyle P. M., Nagashima K., Jogo K., Krot A. N. (2013a). Relative Sensitivity Factor Defined for 53Mn- 53Cr Chronometry of Secondary Fayalite. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1792.44).

Doyle P. M., Nagashima K., Jogo K., Krot A. N. (2013b). 53Mn-53Cr Chronometry Reveals Secondary Fayalite in Asuka 881317 (CV3) and MacAlpine Hills 88107 (CO/CM-like) Formed 4-5 Ma After CV CAIs. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1793.44).

Drouin M., Godard M., Ildefonse B., Bruguier O., Garrido C. J. (2009), Geochemical and petrographic evidence for magmatic impregnation in the oceanic lithosphere at Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge (IODP Hole U1309D, 30 N). *Chemical Geology,* **264**, 71-88.

Drouin M., Ildefonse B., Godard M. (2010), A microstructural imprint of melt impregnation in slow spreading lithosphere: Olivine-rich troctolites from the Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge, 30 N, IODP Hole U1309D. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems,* **11**.

Drouin M., Ildefonse B., Godard M. (2010), A microstructural imprint of melt impregnation in slow spreading lithosphere: Olivine-rich troctolites from the Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge, 30 N, IODP Hole U1309D. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems,* **11**.

Duffy J. A., Ingram M. D. (1976), An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **21**, 373-410.

Dunn T. (1982), Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **46**, 2293-2299.

Durham W. B., Goetze C. (1977), Plastic flow of oriented single crystals of olivine: 1. Mechanical data. *Journal of Geophysical Research,* **82**, 5737-5753.

Dyl K. A., Cleverley J. S., Bland P. A., Ryan C. G., Fisher L. A., Hough R. M. (2014), Quantified, whole section trace element mapping of carbonaceous chondrites by Synchrotron X-ray Fluorescence Microscopy: 1. CV meteorites. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, **134**, 100-119.

Ebel D. S., Brunner C. E., Weisberg M. K. (2008). Multiscale abundance and size distribution of inclusions in the Allende CV3 meteorite by X-ray image analysis of slabs (abstract# 2121). *39th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM*, pp.

Eiler J. M., Graham C., Valley J. W. (1997), SIMS analysis of oxygen isotopes: matrix effects in complex minerals and glasses. *Chemical Geology,* **138**, 221-244.

Eyring H. (1936), Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of chemical physics,* **4**, 283-291.

Fagan T. J., Krot A. N., Keil K., Yurimoto H. (2004), Oxygen isotopic evolution of amoeboid olivine aggregates in the reduced CV3 chondrites Efremovka, Vigarano, and Leoville. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **68**, 2591-2611.

Faure F., Tissandier L., Libourel G., Mathieu R., Welsch B. (2012), Origin of glass inclusions hosted in magnesian porphyritic olivines chondrules: Deciphering planetesimal compositions. *Earth and Planetary Science Letters,* **319**, 1-8.

Fedkin A. V., Grossman L. (2006), The fayalite content of chondritic olivine: Obstacle to understanding the condensation of rocky material. *Meteorites and the early solar system II,* **1**, 279-294.

Fox G. E., Hewins R. H. (2005), Chondrule reheating experiments and relict olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **69**, 2441-2449.

Georges P., Libourel G., Deloule E. (2000), Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science,* **35**, 1183-1188.

Gilbert J. S., Lane S. J. (1994), The origin of accretionary lapilli. *Bulletin of Volcanology,* **56**, 398-411.

Gooding J. L., Keil K. (1981), Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics,* **16**, 17-43.

Grossman J. N., Alexanders C. M. D., Wang J., Brearley A. J. (2002), Zoned chondrules in Semarkona: Evidence for high- and low-temperature processing.

Meteoritics & Planetary Science, **37**, 49-73.

Grossman J. N., Brearley A. J. (2005), The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science,* **40**, 87-122.

Grossman J. N., Wasson J. T. (1982), Evidence for primitive nebular components in chondrules from the Chainpur chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **46**, 1081-1099.

Grossman L. (1972), Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **36**, 597-619.

Grossman L. (2010), Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science,* **45**, 7-20.

Grossman L., Fedkin A. V., Simon S. B. Formation of the first oxidized iron in the solar system. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 2160-2169.

Grundy A. N., Jung I.-H., Pelton A. D., Decterov S. A. (2008), A model to calculate the viscosity of silicate melts: Part II: The NaO0. 5-MgO-CaO-AlO1. 5-SiO2 system. *International Journal of Materials Research,* **99**, 1195-1209.

Gueguen Y., Nicolas A. (1980), Deformation of mantle rocks. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences,* **8**, 119.

Hart J. (1978), The structural morphology of olivine. II. A quantitative derivation. *Canadian Mineralogist,* **16**, 547-560.

Hart S. R. (1981), Diffusion compensation in natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **45**, 279-291.

Heimann R. (1973), Dissolution forms of single crystal spheres of quartz in acid alkali fluoride melts. *Journal of Crystal Growth,* **18**, 61-69.

Hewins R. H. (1991), Retention of sodium during chondrule melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **55**, 935-942.

Hewins R. H., Connolly H. C., Lofgren Jr G. E., Libourel G. (2005). Experimental constraints on chondrule formation. *Chondrites and the protoplanetary disk*, pp. 286.341).

Hewins R. H., Connolly Jr H. C. (1996), 21: Peak Temperatures of Flash-melted Chondrules. *Chondrules and the protoplanetary disk*, 197.

Hewins R. H., Fox G. E. (2004), Chondrule textures and precursor grain size: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **68**, 917-926.

Hewins R. H., Jones R., Scott E. (1996), Chondrules and the Protoplanetary Disk. *Chondrules and the Protoplanetary Disk, by RH Hewins, Rhian Jones, Ed Scott, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2011,* **1**.

Hewins R. H., Klein L. C., Fasano B. V. (1982). Conditions of formation of pyroxene excentroradial chondrules. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, pp. 1123-1133.12).

Hewins R. H., Zanda B. (2012), Chondrules: Precursors and interactions with the nebular gas. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1120-1138.

Hezel D. C., Palme H. (2008), Constraints for chondrule formation from Ca-Al distribution in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters,* **265**, 716-725.

Hezel D. C., Palme H. (2010), The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity. *Earth and Planetary Science Letters,* **294**, 85-93.

Holtzman B. K., Kohlstedt D. L., Zimmerman M. E., Heidelbach F., Hiraga T., Hustoft J. (2003), Melt segregation and strain partitioning: implications for seismic anisotropy and mantle flow. *Science,* **301**, 1227-1230.

Hood L. L. (1998), Thermal processing of chondrule precursors in planetesimal bow shocks. *Meteoritics & Planetary Science,* **33**, 97-107.

Hood L. L., Ciesla F. J., Weidenschilling S. J. (2005). Chondrule formation in planetesimal bow shocks: Heating and cooling rates. *Chondrites and the protoplanetary disk*, pp. 873.341).

Housley R. M., Cirlin E. H. (1983). On the alteration of Allende chondrules and the formation of matrix. *Chondrules and their origins*, pp. 145-161.1).

Howard K. T., Benedix G. K., Bland P. A., Cressey G. (2010), Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, **74**, 5084-5097.

Hua X., Adam J., Palme H., El Goresy A. (1988), Fayalite-rich rims, veins, and halos around and in forsteritic olivines in CAIs and chondrules in carbonaceous chondrites: Types, compositional profiles and constraints of their formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **52**, 1389-1408.

Hua X., Huss G. R., Tachibana S., Sharp T. G. (2005), Oxygen, silicon, and Mn-Cr isotopes of fayalite in the Kaba oxidized CV3 chondrite: Constraints for its formation history. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **69**, 1333-1348.

Hurt S. M., Rubin A. E., Wasson J. T. (2012), Fractionated matrix composition in CV3 Vigarano and alteration processes on the CV parent asteroid. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1035-1048.

Huss G. R., Alexander C. M., Palme H., Bland P. A., Wasson J. T. (2005). Genetic relationships between chondrules, fine-grained rims, and interchondrule matrix. *Chondrites and the protoplanetary disk*, pp. 701.341).

Huss G. R., Keil K., Taylor G. J. (1981), The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **45**, 33-51.

Hutcheon I. D., Krot A. N., Keil K., Phinney D. L., Scott E. R. D. (1998), 53Mn-53Cr dating of fayalite formation in the CV3 chondrite Mokoia: Evidence for asteroidal alteration. *Science,* **282**, 1865-1867.

Hutchison R., Bridges J. C., Gilmour J. D. (2005). Chondrules: Chemical, petrographic and chronologic clues to their origin by impact. *Chondrites and the protoplanetary disk*, pp. 933.341).

Hutchison R., Williams C. T., Din V. K., Clayton R. N., Kirschbaum C., Paul R. L., Lipschutz M. E. (1988), A planetary, H-group pebble in the Barwell, L6, unshocked chondritic meteorite. *Earth and Planetary Science Letters,* **90**, 105-118.

Ildefonse B., Launeau P., Bouchez J.-L., Fernandez A. (1992), Effect of mechanical interactions on the development of shape preferred orientations: a two-dimensional experimental approach. *Journal of Structural Geology,* **14**, 73-83.

Ismail W. B., Mainprice D. (1998), An olivine fabric database: an overview of upper mantle fabrics and seismic anisotropy. *Tectonophysics,* **296**, 145-157.

Jacquet E. (2012). Les solides du système solaire primitif: géochimie et dynamique, Museum national d'histoire naturelle-MNHN PARIS,

Jacquet E., Alard O., Gounelle M. (2012), Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1695-1714.

Jogo K., Nakamura T., Noguchi T., Zolotov M. Y. (2009), Fayalite in the Vigarano CV3 carbonaceous chondrite: Occurrences, formation age and conditions. *Earth and Planetary Science Letters,* **287**, 320-328.

Johnson B. C., Minton D. A., Melosh H. J. (2014). The Impact Origin of Chondrules. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1471.45).

Jones R. H. (1994), Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **58**, 5325-5340.

Jones R. H. (1996), Relict Grains in Chondrules: Evidence for Chondrule Recycling. *Chondrules and the protoplanetary disk*, 163.

Jones R. H. (2012), Petrographic constraints on the diversity of chondrule reservoirs in the protoplanetary disk. *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 1176-1190.

Jones R. H., Carey E. R. (2006), Identification of relict forsterite grains in forsterite-rich chondrules from the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist,* **91**, 1664-1674.

Jones R. H., Grossman J. N., Rubin A. E. (2005). Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: clues to their origin. *Chondrites and the protoplanetary disk*, pp. 251.341).

Jones R. H., Scott E. R. D. (1989). Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3. 0) chondrite. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, pp. 523-536.19).

Jung H., Katayama I., Jiang Z., Hiraga T., Karato S. I. (2006), Effect of water and stress on the lattice-preferred orientation of olivine. *Tectonophysics,* **421**, 1-22.

Kennedy A. K., Lofgren G. E., Wasserburg G. J. (1993), An experimental study

of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. *Earth and Planetary Science Letters,* **115**, 177-195.

Kerr R. C. (1995), Convective crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **121**, 237-246.

Kim W.-Y., Yang X., Yan L., Pelton A. D., Decterov S. A. (2011), Modeling the viscosity of silicate melts containing zinc oxide. *Calphad,* **35**, 542-550.

Kita N. T., Nagahara H., Tachibana S., Tomomura S., Spicuzza M. J., Fournelle J. H., Valley J. W. (2010), High precision SIMS oxygen three isotope study of chondrules in LL3 chondrites: Role of ambient gas during chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **74**, 6610-6635.

Kleine T., Palme H., Mezger K., Halliday A. N. (2005), Hf-W chronometry of lunar metals and the age and early differentiation of the Moon. *Science,* **310**, 1671-1674.

Klerner S., Palme H. (2000), Large titanium/aluminum fractionation between chondrules and matrix in Renazzo and other carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement,* **35**, 89.

Kobatake H., Tsukamoto K., Nozawa J., Nagashima K., Satoh H., Dold P. (2008), Crystallization of cosmic dust from highly supersaturated silicate vapor in a rapidly cooled environment. *Icarus,* **198**, 208-217.

Kojima T., Tomeoka K. (1996), Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body: Microtextures of a dark inclusion from Allende. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **60**, 2651-2666.

Kring D. A. (1989), The Petrology of Meteoritic Chrondrules: Evidence for Fluctuating Conditions in the Solar Nebula.

Kring D. A. (1991), High temperature rims around chondrules in primitive chondrites: Evidence for fluctuating conditions in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters,* **105**, 65-80.

Krot A. N., Amelin Y., Cassen P., Meibom A. (2005a), Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early solar system. *Nature,* **436**, 989-992.

Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., Weisberg M. K. (2005b), Classification of meteorites. *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry, Volume 1, AM Davis, Elsevier p. 83-128,* **1**, 83.

Krot A. N., Libourel G., Goodrich C. A., Petaev M. I. (2004a), Silica-rich igneous rims around magnesian chondrules in CR carbonaceous chondrites: Evidence for condensation origin from fractionated nebular gas. *Meteoritics & Planetary Science,* **39**, 1931-1955.

Krot A. N., Nagashima K. (2012), Oxygen-Isotope Systematics of the Fayalite-Bearing Assemblages in MAC 88107, CO-Like Carbonaceous Chondrite. *Meteoritics and Planetary Science Supplement,* **75**, 5338.

Krot A. N., Petaev M. I., Bland P. A. (2004b), Multiple formation mechanisms of ferrous olivine in CV carbonaceous chondrites during fluid-assisted metamorphism. *Antarctic Meteorite Research,* **17**, 153.

Krot A. N., Petaev M. I., Scott E. R. D., Choi B.-G., Zolensky M. E., Keil K. (1998), Progressive alteration in CV3 chondrites: More evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics & Planetary Science,* **33**, 1065-1085.

Krot A. N., Scott E. R. D., Zolensky M. E. (1995), Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: nebular or asteroidal processing? *Meteoritics,* **30**, 748-775.

Krot A. N., Scott E. R. D., Zolensky M. E. (1997), Origin of fayalitic olivine rims and lath-haped matrix olivine in the CV3 chondrite Allende and its dark inclusions. *Meteoritics & Planetary Science,* **32**, 31-49.

Kuo L.-C., Kirkpatrick R. J. (1985), Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. *American Journal of Science,* **285**, 51-90.

Lange R. A. (1997), A revised model for the density and thermal expansivity of K2O-Na2O-CaO-MgO-Al2O3-SiO2 liquids from 700 to 1900 K: extension to crustal magmatic temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **130**, 1-11.

Lange R. A., Carmichael I. S. E. (1987), Densities of Na2O-K2O-MgO-MgO-FeO-Fe2O3-Al3O3-TiO2-SiO2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **51**, 2931-2946.

Larimer J. W. (1967), Chemical fractionations in meteorites-I. Condensation of

the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **31**, 1215-1238.

Larimer J. W. (1968), Experimental studies on the system Fe-MgO-SiO2-O2 and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **32**, 1187-1207.

Larimer J. W., Anders E. (1967), Chemical fractionations in meteorites,ÄîII. Abundance patterns and their interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **31**, 1239-1270.

Lauretta D. S., Kremser D. T., Fegley Jr B. (1996), A comparative study of experimental and meteoritic metal-sulfide assemblages. *Antarctic Meteorite Research,* **9**, 97.

Lee M. R., Hutchison R., Graham A. L. (1996), Aqueous alteration in the matrix of the Vigarano (CV3) carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science,* **31**, 477-483.

Lesher C. E., Hervig R. L., Tinker D. (1996), Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **60**, 405-413.

Liang Y. (2003), Kinetics of crystal-melt reaction in partially molten silicates: 1. Grain scale processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems,* **4**.

Libourel G., Chaussidon M. (2011), Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters,* **301**, 9-21.

Libourel G., Krot A. N. (2007), Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters,* **254**, 1-8.

Libourel G., Krot A. N., Tissandier L. (2003). Evidence for high temperature condensation of moderately-volatile elements during chondrule formation. *Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 1558.34).

Libourel G., Krot A. N., Tissandier L. (2006), Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters,* **251**, 232-240.

Lindgren P., Hanna R. D., Dobson K. J., Tomkinson T., Lee M. R. (in press),

The paradox between low shock-stage and evidence for compaction in CM carbonaceous chondrites explained by multiple low-intensity impacts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Lockwood G. K., Zhang S., Garofalini S. H. (2008), Anisotropic Dissolution of α-Alumina (0001) and (1120) Surfaces into Adjoining Silicates. *Journal of the American Ceramic Society,* **91**, 3536-3541.

Lofgren G. (1989), Dynamic cyrstallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition: Textures experimental and natural. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **53**, 461-470.

Lofgren G., Lanier A. B. (1990), Dynamic crystallization study of barred olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **54**, 3537-3551.

Lofgren G., Russell W. J. (1986), Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **50**, 1715-1726.

Lyons J. R., Young E. D. (2005), CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula. *Nature,* **435**, 317-320.

Macke R. J., Consolmagno G. J., Britt D. T. (2011), Density, porosity, and magnetic susceptibility of carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science,* **46**, 1842-1862.

Mackenzie J. K. (1958), Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes. *Biometrika,* **45**, 229-240.

MacPherson G. J., Krot A. N. (2014), The formation of Ca-, Fe-rich silicates in reduced and oxidized CV chondrites: The roles of impact-modified porosity and permeability, and heterogeneous distribution of water ices. *Meteoritics & Planetary Science,* **49**, 1250-1270.

Mainprice D., Silver P. G. (1993), Interpretation of SKS-waves using samples from the subcontinental lithosphere. *Physics of the Earth and Planetary Interiors,* **78**, 257-280.

Marrocchi Y., Libourel G. (2013), Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **119**, 117-136.

Mathieu R. (2009). Solubilité du sodium dans les silicates fondus, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL,

Matsunami S., Ninagawa K., Nishimura S., Kubono N., Yamamoto I., Kohata M., Wada T., Yamashita Y., Lu J., Sears D. W. G. (1993), Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **57**, 2101-2110.

McKeegan K. D., Kallio A. P. A., Heber V. S., Jarzebinski G., Mao P. H., Coath C. D., Kunihiro T., Wiens R. C., Nordholt J. E., Moses R. W. (2011), The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. *Science,* **332**, 1528-1532.

McSween Jr H. Y. (1977), Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **41**, 1777-1790.

Metzler K., Bischoff A. (1996), 16: Constraints on Chondrite Agglomeration from Fine-Grained Chondrule Rims. *Chondrules and the protoplanetary disk*, 153.

Michibayashi K., Mainprice D. (2004), The role of pre-existing mechanical anisotropy on shear zone development within oceanic mantle lithosphere: an example from the Oman ophiolite. *Journal of Petrology,* **45**, 405-414.

Miura H., Tanaka K. K., Yamamoto T., Nakamoto T., Yamada J., Tsukamoto K., Nozawa J. (2010), Formation of cosmic crystals in highly supersaturated silicate vapor produced by planetesimal bow shocks. *The Astrophysical Journal,* **719**, 642.

Morris M. A., Boley A. C., Desch S. J., Athanassiadou T. (2012), Chondrule formation in bow shocks around eccentric planetary embryos. *The Astrophysical Journal,* **752**, 27.

Morris M. A., Desch S. J. (2010), Thermal histories of chondrules in solar nebula shocks. *The Astrophysical Journal,* **722**, 1474.

Müller W. F., Hornemann U. (1969), Shock-induced planar deformation structures in experimentally shock-loaded olivines and in olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters,* **7**, 251-264.

Müller W. F., Weinbruch S., Walter R., Müller-Beneke G. (1995), Transmission electron microscopy of chondrule minerals in the Allende meteorite: constraints on

the thermal and deformational history of granular olivine-pyroxene chondrules. *Planetary and Space Science,* **43**, 469-483.

Mungall J. E. (2002), Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **66**, 125-143.

Mysen B., Virgo D., Scarfe C. M. (1980), Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts,Äîa Raman spectroscopic study. *Am. Mineral,* **65**, 690-710.

Nagahara H. (1983). Chondrules formed through incomplete melting of the pre-existing mineral clusters and the origin of chondrules. *Chondrules and their origins*, pp. 211-222.1).

Nagahara H. (1984), Matrices of type 3 ordinary chondrites: Primitive nebular records. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **48**, 2581-2595.

Nagahara H., Kita N. T., Ozawa K., Morishita Y. (1999). Condensation during chondrule formation: elemental and Mg isotopic evidence. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1342.30).

Nagahara H., Kushiro I. (1987), Origin of iron-rich olivine in the matrices of type 3 ordinary chondrites: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters,* **85**, 537-547.

Nagahara H., Kushiro I., Mysen B. O. (1993). Vaporization and condensation of chondritic materials-experimental studies. *Primitive Solar Nebula and Origin of Planets*, pp. 427-446.1).

Nagashima K., Krot A. N., Libourel G., Huss G. R. (2013). Magnesian Porphyritic Chondrules Surrounded by Ferroan Igneous Rims from CR Chondrite GRA 95229. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 1780.44).

Nakamura T., Tomeoka K., Takaoka N., Sekine T., Takeda H. (2000), Impact-induced textural changes of CV carbonaceous chondrites: Experimental reproduction. *Icarus,* **146**, 289-300.

Nakamura T., Tomeoka K., Takeda H. (1992), Shock effects of the Leoville CV carbonaceous chondrite: a transmission electron microscope study. *Earth and Planetary Science Letters,* **114**, 159-170.

Nicolas A. (1992), Kinematics in magmatic rocks with special reference to gabbros. *Journal of Petrology,* **33**, 891-915.

Nicolas A., Poirier J.-P. (1976). Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. Wiley Londonp.

Nozawa J., Tsukamoto K., Kobatake H., Yamada J., Satoh H., Nagashima K., Miura H., Kimura Y. (2009), AFM study on surface nanotopography of matrix olivines in Allende carbonaceous chondrite. *Icarus,* **204**, 681-686.

Ormel C. W., Cuzzi J. N., Tielens A. (2008), Co-accretion of chondrules and dust in the solar nebula. *The Astrophysical Journal,* **679**, 1588.

Pack A., Palme H., Shelley J. M. G. (2005), Origin of chondritic forsterite grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **69**, 3159-3182.

Pack A., Yurimoto H., Palme H. (2004), Petrographic and oxygen-isotopic study of refractory forsterites from R-chondrite Dar al Gani 013 (R3.5-6), unequilibrated ordinary and carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **68**, 1135-1157.

Palme H., Fegley Jr B. (1990), High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters,* **101**, 180-195.

Palme H., Spettel B., Kural G., Zinner E. (1992). Origin of Allende chondrules. *Lunar and Planetary Science Conference*, pp. 1021.23).

Peck J. A., Wood J. A. (1987), The origin of ferrous zoning in Allende chondrule olivines. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **51**, 1503-1510.

Pelton A. D., Chartrand P. (2001), The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions. *Metallurgical and Materials Transactions A,* **32**, 1355-1360.

Pelton A. D., Degterov S. A., Eriksson G., Robelin C., Dessureault Y. (2000), The modified quasichemical model I- Binary solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B,* **31**, 651-659.

Prior D. J. (1999), Problems in determining the misorientation axes, for small angular misorientations, using electron backscatter diffraction in the SEM. *Journal of*

Microscopy, **195**, 217-225.

Prior D. J., Mariani E., Wheeler J. (2009). EBSD in the earth sciences: applications, common practice, and challenges. *In*: Electron backscatter diffraction in materials science. Springer, pp. 345-360.

Qin L., Dauphas N., Wadhwa M., Masarik J., Janney P. E. (2008), Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from< sup> 182</sup> Hf,Äì< sup> 182</sup> W chronometry and thermal modeling. *Earth and Planetary Science Letters,* **273**, 94-104.

Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J. N., Bonal L., Bourot-Denise M., Duber S., Reynard B. (2009), Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters,* **287**, 185-193.

Radomsky P. M., Hewins R. H. (1990), Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **54**, 3475-3490.

Richter F. M., Mendybaev R. A., Christensen J. N., Ebel D., Gaffney A. (2011), Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. *Meteoritics & Planetary Science,* **46**, 1152-1178.

Rubin A. E. (1984), Coarse-grained chondrule rims in type 3 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **48**, 1779-1789.

Rubin A. E. (2012), Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **90**, 181-194.

Rubin A. E., Fegley B., Brett R. (1988), Oxidation state in chondrites. *Meteorites and the early solar system,* **1**, 488-511.

Rubin A. E., Wasson J. T. (1987), Chondrules, matrix and coarse-grained chondrule rims in the Allende meteorite: Origin, interrelationships and possible precursor components. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **51**, 1923-1937.

Rubin A. E., Wasson J. T., Clayton R. N., Mayeda T. K. (1990), Oxygen isotopes in chondrules and coarse-grained chondrule rims from the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters,* **96**, 247-255.

Rudraswami N. G., Ushikubo T., Nakashima D., Kita N. T. (2011), Oxygen

isotope systematics of chondrules in the Allende CV3 chondrite: High precision ion microprobe studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **75**, 7596-7611.

Ruzicka A., Floss C., Hutson M. (2008), Relict olivine grains, chondrule recycling, and implications for the chemical, thermal, and mechanical processing of nebular materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **72**, 5530-5557.

Ruzicka A., Floss C., Hutson M. (2012), Agglomeratic olivine (AO) objects and Type II chondrules in ordinary chondrites: Accretion and melting of dust to form ferroan chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **76**, 103-124.

Ruzicka A., Hiyagon H., Hutson M., Floss C. (2007), Relict olivine, chondrule recycling, and the evolution of nebular oxygen reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters,* **257**, 274-289.

Sanders I. S., Scott E. R. D. (2012), The origin of chondrules and chondrites: Debris from low-velocity impacts between molten planetesimals? *Meteoritics & Planetary Science,* **47**, 2170-2192.

Schrader D. L., Nagashima K., Krot A. N., Ogliore R. C., Hellebrand E. (2014), Variations in the O-isotope composition of gas during the formation of chondrules from the CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **132**, 50-74.

Schumacher R., Schmincke H. U. (1995), Models for the origin of accretionary lapilli. *Bulletin of Volcanology,* **56**, 626-639.

Schwarzer R. A., Field D. P., Adams B. L., Kumar M., Schwartz A. J. (2009). Present state of electron backscatter diffraction and prospective developments. *In*: Electron backscatter diffraction in materials science. Springer, pp. 1-20.

Scott E. R. D., Keil K., Stoeffler D. (1992), Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **56**, 4281-4293.

Scott E. R. D., Krot A. N. (2003), Chondrites and their components. *Treatise on Geochemistry,* **1**, 143-200.

Scott E. R. D., Krot A. N. (2005), Thermal processing of silicate dust in the solar nebula: clues from primitive chondrite matrices. *The Astrophysical Journal,* **623**, 571.

Scott E. R. D., Rubin A. E., Taylor G. J., Keil K. (1984), Matrix material in

type 3 chondrites: occurrence, heterogeneity and relationship with chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **48**, 1741-1757.

Scott E. R. D., Taylor G. J. (1983), Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: Similarities in their properties and origins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978,Äì2012),* **88**, B275-B286.

Seedhouse J. K., Donaldson C. H. (1996), Compositional convection caused by olivine crystallization in a synthetic basalt melt. *Mineralogical Magazine,* **60**, 115-130.

Shaw C. S. J. (2000), The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350 C. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **139**, 509-525.

Shaw C. S. J. (2004), Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS (CaO,MgO,Al2O3,SiO2) system. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **148**, 180-200.

Shaw C. S. J. (2006), Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts of the CMAS and CAS systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **151**, 665-680.

Shu F. H., Shang H., Gounelle M., Glassgold A. E., Lee T. (2001), The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal,* **548**, 1029.

Shu F. H., Shang H., Lee T. (1996), Toward an astrophysical theory of chondrites. *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, 1545-1551.

Smyth J. R. (1974), Experimental study on the polymorphism of enstatite. *American Mineralogist,* **59**, 345-352.

Sneyd D. S., McSween H. Y., Sugiura N., Strangway D. W., Nord G. L. (1988), Origin of petrofabrics and magnetic anisotropy in ordinary chondrites. *Meteoritics,* **23**, 139-149.

Sparks R. S. J., Huppert H. E., Turner J. S., Sakuyama M., O'Hara M. J. (1984), The fluid dynamics of evolving magma chambers [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences,* **310**, 511-534.

Steele I. M. (1986a), Cathodoluminescence and minor elements in forsterites from extraterrestrial samples. *American Mineralogist,* **71**, 966-970.

Steele I. M. (1986b), Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **50**, 1379-1395.

Tenner T. J., Nakashima D., Ushikubo T., Kita N. T., Weisberg M. K. (2014 sous presse), Oxygen isotope ratios of FeO-poor chondrules in CR3 chondrites: Influence of dust enrichment and H2O during chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*

Tenner T. J., Ushikubo T., Kurahashi E., Kita N. T., Nagahara H. (2013), Oxygen isotope systematics of chondrule phenocrysts from the CO3. 0 chondrite Yamato 81020: Evidence for two distinct oxygen isotope reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **102**, 226-245.

Tenner T. J., Ushikubo T., Kurahashi E., Kita N. T., Nagahara H. (2013), Oxygen isotope systematics of chondrule phenocrysts from the CO3. 0 chondrite Yamato 81020: Evidence for two distinct oxygen isotope reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **102**, 226-245.

Thornber C. R., Huebner J. S. (1985), Dissolution of olivine in basaltic liquids; experimental observations and applications. *American Mineralogist,* **70**, 934-945.

Tissandier L., Libourel G., Robert F. (2002), Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science,* **37**, 1377-1389.

Tkalcec B. J., Brenker F. E. (2014), Plastic deformation of olivine-rich diogenites and implications for mantle processes on the diogenite parent body. *Meteoritics & Planetary Science,* **49**, 1202-1213.

Tkalcec B. J., Golabek G. J., Brenker F. E. (2013), Solid-state plastic deformation in the dynamic interior of a differentiated asteroid. *Nature Geoscience,* **6**, 93-97.

Tomeoka K., Ohnishi I. (2014), Olivine-rich rims surrounding chondrules in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite: Further evidence for parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **137**, 18-34.

Tomeoka K., Yamahana Y., Sekine T. (1999), Experimental shock metamorphism of the Murchison CM carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **63**, 3683-3703.

Tommasi A., Tikoff B., Vauchez A. (1999), Upper mantle tectonics: three-dimensional deformation, olivine crystallographic fabrics and seismic properties. *Earth and Planetary Science Letters,* **168**, 173-186.

Tsuchiyama A., Nagahara H., Kushiro I. (1981), Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **45**, 1357-1367.

Tsuchiyama A., Osada Y., Nakano T., Uesugi K. (2004), Experimental reproduction of classic barred olivine chondrules: Open-system behavior of chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **68**, 653-672.

Tsune A. (2011), Origin of crosscutting dissolution surfaces in magmatic plagioclase. *American Mineralogist,* **96**, 319-328.

Turner S. P., Stüwe K. (1992), Low-pressure corona textures between olivine and plagioclase in unmetamorphosed gabbros from Black Hill, South Australia. *Mineralogical Magazine,* **56**, 503-503.

Urey H. C. (1956), Diamonds, Meteorites, and the Origin of the Solar System. *The Astrophysical Journal,* **124**, 623.

Ushikubo T., Kimura M., Kita N. T., Valley J. W. (2012), Primordial oxygen isotope reservoirs of the solar nebula recorded in chondrules in Acfer 094 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **90**, 242-264.

Ushikubo T., Nakashima D., Kimura M., Tenner T. J., Kita N. T. (2013), Contemporaneous formation of chondrules in distinct oxygen isotope reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **109**, 280-295.

Van der Molen I., Paterson M. S. (1979), Experimental deformation of partially-melted granite. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **70**, 299-318.

Van Schmus W. R., Wood J. A. (1967), A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **31**, 747-765.

Villeneuve J. (2010). Formation des chondres: précurseurs et chronologie,

Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL,

Villeneuve J., Chaussidon M., Libourel G. (2009), Homogeneous distribution of 26Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science,* **325**, 985-988.

Visscher C., Fegley Jr B. (2013), Chemistry of Impact-generated Silicate Melt-vapor Debris Disks. *The Astrophysical Journal Letters,* **767**, L12.

Wasson J. T., Rubin A. E. (2003), Ubiquitous low-FeO relict grains in type II chondrules and limited overgrowths on phenocrysts following the final melting event. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **67**, 2239-2250.

Wasson J. T., Trigo-Rodriguez J. M. (2004). Evaporation during chondrule formation, recondensation as fine particles, and the condensation of S and other volatile elements. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, pp. 2140.35).

Watanabe S., Kitamura M., Morimoto N. (1985), A transmission electron microscope study of pyroxene chondrules in equilibrated L-group chondrites. *Earth and Planetary Science Letters,* **72**, 87-98.

Watson E. B. (1982), Basalt contamination by continental crust: some experiments and models. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **80**, 73-87.

Watt L. E., Bland P. A., Prior D. J., Russell S. S. (2006), Fabric analysis of Allende matrix using EBSD. *Meteoritics & Planetary Science,* **41**, 989-1001.

Weinbruch S., Müller W. F. (1995), Constraints on the cooling rates of chondrules from the microstructure of clinopyroxene and plagioclase. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **59**, 3221-3230.

Weinbruch S., Palme H., Müller W. F., Goresy A. (1990), FeO-rich rims and veins in Allende forsterite: Evidence for high temperature condensation at oxidizing conditions. *Meteoritics,* **25**, 115-125.

Weisberg M. K., Prinz M. (1998), Fayalitic olivine in CV3 chondrite matrix and dark inclusions: A nebular origin. *Meteoritics & Planetary Science,* **33**, 1087-1099.

Weisberg M. K., Zolensky M. E., Prinz M. (1997), Fayalitic olivine in matrix of the Krymka LL3. 1 chondrite: Vapor-solid growth in the solar nebula. *Meteoritics &*

Planetary Science, **32**, 791-801.

Welsch B., Faure F., Famin V., Baronnet A., Bachèlery P. (2012), Dendritic crystallization: A single process for all the textures of olivine in basalts? *Journal of Petrology*, egs077.

Welsch B., Hammer J., Hellebrand E. (in press), Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine. *Geology*, G35691. 1.

Wendt I., Carl C. (1991), The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section,* **86**, 275-285.

Whattam S. A., Hewins R. H. (2009), Granoblastic olivine aggregates as precursors of Type I chondrules: An experimental test. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **73**, 5460-5482.

Whattam S. A., Hewins R. H., Cohen B. A., Seaton N. C., Prior D. J. (2008), Granoblastic olivine aggregates in magnesian chondrules: Planetesimal fragments or thermally annealed solar nebula condensates? *Earth and Planetary Science Letters,* **269**, 200-211.

Wick M. J., Jones R. H. (2012), Formation conditions of plagioclase-bearing type I chondrules in CO chondrites: A study of natural samples and experimental analogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **98**, 140-159.

Wick M. J., Jones R. H., Morris M., Desch S. J. (2010), Formation conditions of type I chondrules: Comparison of experimentally determined cooling rates with the shock wave model for chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science Supplement,* **73**, 5278.

Winchell P. (1969), The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp. Sci,* **1**, 200-15.

Wood J. A. (1967), Olivine and pyroxene compositions in Type II carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **31**, 2095-2108.

Wood J. A. (1996). Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. *Chondrules and the protoplanetary disk*, pp. 55-69.1).

Yasuda M., Kitamura M., Morimoto N. (1983), Electron microscopy of clinoenstatite from a boninite and a chondrite. *Physics and Chemistry of Minerals,* **9**,

192-196.

Young E. D., Kuramoto K., Marcus R. A., Yurimoto H., Jacobsen S. B. (2008), Mass-independent oxygen isotope variation in the solar nebula. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **68**, 187-218.

Young E. D., Russell S. S. (1998), Oxygen reservoirs in the early solar nebula inferred from an Allende CAI. *Science,* **282**, 452-455.

Yu Y., Hewins R. H. (1998), Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **62**, 159-172.

Zhang S., Rezaie H. R., Sarpoolaky H., Lee W. E. (2000), Alumina dissolution into silicate slag. *Journal of the American Ceramic Society,* **83**, 897-903.

Zhang Y., Ni H., Chen Y. (2010), Diffusion data in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* **72**, 311-408.

Zhang Y., Walker D., Lesher C. E. (1989), Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* **102**, 492-513.

Zolensky M., Barrett R., Browning L. (1993), Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **57**, 3123-3148.

Zolotov M. Y., Mironenko M. V., Shock E. L. (2006), Thermodynamic constraints on fayalite formation on parent bodies of chondrites. *Meteoritics & Planetary Science,* **41**, 1775-1796.

Annexes

ANNEXE 1 : Paramètres thermodynamiques et physiques des différentes compositions de liquide synthétisées pour la conduite des expériences de dissolution de l'olivine.

Composition (wt%)

	c2	c3	c4	c3_15	c4_15
SiO_2	34.12	52.72	72.05	51.58	67.52
Al_2O_3	30.04	22.76	15.71	19.55	13.94
MgO	7.64	5.24	2.45	11.81	9.48
CaO	28.86	19.72	10.16	17.27	8.63

D_{Mg} ($m^2.s^{-1}$) (Zhang et al., 2010)

T (°C)	c2	c3	c4	c3_15	c4_15
1541	7.108E-10	3.22E-11	1.0E-12	6.03E-11	3.4E-12
1531	6.643E-10	2.99E-11	9E-13	5.61E-11	3.2E-12
1510	5.749E-10	2.55E-11	8E-13	4.83E-11	2.7E-12
1500	5.360E-10	2.37E-11	7E-13	4.49E-11	2.5E-12
1484	4.783E-10	2.09E-11	6E-13	3.99E-11	2.2E-12
1465	4.168E-10	1.80E-11	5E-13	3.45E-11	1.9E-12
1456	3.900E-10	1.67E-11	5E-13	3.22E-11	1.7E-12

Densité

T (°C)	c2	c3	c4	c3_15	c4_15
1541	2.77	2.588	2.421	2.623	2.474
1531	2.771	2.59	2.422	2.625	2.475
1510	2.776	2.592	2.423	2.628	2.477
1500	2.778	2.593	2.423	2.629	2.477
1484	2.781	2.595	2.424	2.631	2.479
1465	2.784	2.597	2.425	2.634	2.48
1456	2.787	2.598	2.426	2.635	2.481

Viscosité dynamique (Pa.s) (FactSage)

T (°C)	c2	c3	c4	c3_15	c4_15
1541	0.436	4.023	143.484		
1531	0.463	4.384	162.514	1.686	20.733
1510	0.527	5.275	212.318		
1500	0.561	5.772	241.801		
1484	0.621	6.684	298.895	2.414	33.133
1465	0.702	7.991	386.864		
1456	0.745	8.712	438.209	3.023	44.439

Activité forstérite (FactSage)

T (°C)	c2	c3	c4	c3_15	c4_15
1541	0.042	0.031	0.0085		
1531	0.0433	0.0316	0.0088	0.2485	0.2345
1510	0.0461	0.03349	0.0094		
1500	0.0477	0.0344	0.00969		
1484	0.0501	0.036	0.0102	0.2875	0.273
1465	0.0533	0.038	0.0109		
1456	0.0549	0.039	0.0112	0.315	0.299

NBO/T

c2	c3	c4	c3_15	c4_15
0.71	0.39	0.12	0.66	0.36

Basicité optique

c2	c3	c4	c3_15	c4_15
0.64	0.58	0.53	0.59	0.55

Température liquidus (°C) (expérimentale)

c2	c3	c4	c3_15	c4_15
1496	1403	1430	1319	1402

ANNEXE 2 : Composition chimique des olivines fayalitiques des auréoles de matrice à grains fins. Mesures EDS par microscopie en transmission.

at %								
Localisation	O	Mg	Si	S	Ca	Mn	Fe	Fa (% mol)
FIB_2-1	57.3	15.6	13.5	nm	0.1	0.2	13.3	46
	57.8	16.2	13.4	nm	0.1	0.1	12.5	43
	56.5	14.9	13.7	nm	0.2	0.3	14.4	49
	58.5	16.5	13.0	nm	0.2	0.2	11.7	41
	58.5	15.1	12.4	nm	0.1	0.1	13.8	48
	56.8	14.1	12.9	nm	0.1	0.3	15.8	53
	57.4	15.0	13.7	nm	0.2	0.3	13.6	48
	57.4	14.9	12.8	nm	0.0	0.2	14.6	50
	56.5	16.3	13.0	nm	0.1	0.3	13.9	46
	58.1	16.2	11.9	nm	0.0	0.5	13.3	45
	55.5	17.0	12.9	0.4	0.4	0.2	13.6	44
FIB_2-2	56.26	14.04	13.57	0.1	0.29	0.15	15.56	53
	59.33	13.7	12.85	0.32	0.16	0.22	13.39	49
	54.93	15.12	14.1	0.22	0.15	0.34	15.1	50
	56.71	13.81	13.23	0.55	0.09	0.19	15.38	53
	56.1	14.31	14.03	0.21	0.08	0.18	15.06	51
	57.34	14.31	13.41	0.14	0.35	0.34	14.08	50
	57.6	13.07	13.47	0.36	0.24	0.2	15.03	53
	57.71	14.54	13.31	0.26	0.27	0.26	13.61	48
	57.29	14.3	12.19	0.08	0.16	0.23	15.71	52
FIB_2-4	57.27	17.37	13.44	0.05	0	0.17	11.67	40
	59.11	14.65	13.92	0	0.03	0.15	12.12	45
	56.23	16.82	13.79	0	0.05	0.25	12.83	43
	58.52	14.49	13.54	0.23	0.31	0.19	12.68	47
	57.87	15.72	12.36	0.02	0	0.11	13.89	47
	60.05	13.71	13.14	0.25	0.25	0.2	12.38	47
	57.24	19.9	13.62	0.02	0.06	0.07	9.05	31
	58.04	18.09	12.91	0.11	0	0.1	10.72	37
	57.43	14.2	13.75	0	0	0.15	14.44	50
	60.17	13.16	12	0.1	0	0.16	14.38	52
	58.3	14.55	13.58	0.17	0.12	0.13	13.12	47
	61.08	14.52	12.46	0	0	0.23	11.69	45
	60.44	13.87	12.52	0.25	0	0	12.9	48
FIB_4-1	59.26	14.06	13	0.03	0.17	0.18	13.27	49
	60.41	13.13	12.42	0.07	0.06	0.18	13.69	51
FIB_4-2	57.24	17.59	13.5	0.02	0.04	0.14	11.44	39
	57.71	13.84	12.78	0.1	0.25	0.17	15.12	52
	58.06	13.36	13.6	0	0.05	0.18	14.74	52
	57.44	12.62	13.41	0.05	0.06	0.22	16.16	56
	58.64	13.17	13.05	0	0.04	0.16	14.91	53
	56.37	13.76	13.57	0.28	0.09	0.37	15.52	53
	54.2	13.32	14.38	0.34	0.2	0.29	17.23	56
	57.61	12.42	13.46	0.09	0.08	0.21	16.11	56
	58.12	12.32	13.05	0.02	0.07	0.19	16.2	57
	52.53	13.59	14.43	0.15	0.2	0.25	18.82	58

ANNEXE 3 : Composition chimique des olivines fayalitiques des auréoles de matrice à grains fins. Mesures WDS à la microsonde électronique.

wt %

Chondre	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	Fayalite (mol %)
Vig_Ch31	28.75	0.04	< ld	67.66	0.45	0.31	0.02	97.24	99.19
	29.06	0.15	0.06	64.88	0.59	1.70	0.08	96.51	95.55
	28.97	0.06	< ld	67.62	0.55	0.27	0.19	97.66	99.30
	28.90	0.04	< ld	67.89	0.64	0.25	0.07	97.82	99.35
	28.76	0.18	< ld	63.55	0.56	2.46	0.08	95.64	93.55
	28.74	0.05	0.04	65.71	0.57	1.51	0.06	96.68	96.07
	28.57	0.02	< ld	66.88	0.44	0.58	0.01	96.54	98.47
	28.51	0.21	< ld	63.66	0.49	1.48	0.21	94.62	96.03
	28.54	0.05	0.05	65.05	0.69	1.08	0.06	95.55	97.13
	28.38	0.05	< ld	66.98	0.60	0.44	0.03	96.50	98.84
	28.64	0.04	0.00	65.48	0.62	0.89	0.06	95.73	97.64
	29.05	0.06	0.05	63.88	0.40	1.47	0.14	95.07	96.06
	28.66	0.04	0.00	64.18	0.47	1.68	0.18	95.26	95.55
	29.07	0.03	0.05	63.35	0.35	2.42	0.16	95.43	93.62
	28.82	0.03	< ld	68.08	0.45	0.24	0.13	97.76	99.38
	29.48	0.10	< ld	64.70	0.56	2.40	0.14	97.42	93.80
	28.84	0.09	0.06	64.59	0.52	2.36	0.10	96.62	93.87
	29.49	0.03	0.04	63.96	0.52	3.07	0.08	97.22	92.12
	28.98	0.04	< ld	66.08	0.54	1.75	0.07	97.48	95.49
	28.73	0.06	< ld	64.32	0.43	1.34	0.09	95.00	96.41
	28.02	0.06	< ld	65.63	0.61	0.55	0.04	94.95	98.53
	28.39	0.03	0.00	66.33	0.65	0.19	0.04	95.65	99.48
	27.97	0.05	< ld	65.22	0.65	0.51	0.06	94.53	98.61
	28.96	0.08	0.07	62.83	0.49	4.46	0.13	97.04	88.78
	28.93	0.06	< ld	62.85	0.40	2.87	0.08	95.23	92.47
	29.74	0.06	0.04	61.74	0.39	4.44	0.10	96.51	88.64
Vig_Ch42	27.55	0.26	0.10	63.83	0.68	2.36	0.08	94.87	93.82
	33.19	0.07	< ld	42.44	0.29	21.50	0.17	97.69	52.55
	34.24	0.04	0.05	36.87	0.34	25.24	0.13	96.91	45.04
	33.21	0.19	0.08	42.23	0.26	21.46	0.22	97.67	52.47
	33.06	0.07	< ld	41.59	0.28	22.37	0.07	97.47	51.05
	32.83	0.02	0.06	45.60	0.30	19.35	0.35	98.52	56.94
	31.62	0.59	0.27	43.18	0.39	19.25	0.30	95.62	55.73
	29.59	0.81	0.06	43.06	0.39	17.34	0.24	91.49	58.22
	31.23	0.05	0.06	43.13	0.33	18.94	0.21	93.94	56.10
	32.65	0.32	0.24	39.77	0.26	22.44	0.28	95.99	49.86
	28.92	0.27	0.18	50.49	0.30	15.86	0.20	96.26	64.10
	32.95	0.04	< ld	42.39	0.29	20.74	0.14	96.57	53.42
	32.64	0.59	0.20	42.07	0.26	20.83	0.29	96.87	53.12
	32.64	0.33	0.18	42.50	0.30	20.51	0.29	96.76	53.76
	32.90	0.06	0.06	43.92	0.30	20.02	0.14	97.40	55.17
	32.73	0.46	0.17	42.88	0.36	20.72	0.27	97.61	53.72
	32.53	0.04	0.06	43.99	0.27	19.82	0.17	96.88	55.46
	33.44	0.15	0.06	43.24	0.24	20.54	0.21	97.92	54.14
	32.87	0.45	0.12	47.56	0.39	18.29	0.29	99.99	59.33
	32.37	0.41	0.07	45.25	0.33	19.28	0.37	98.07	56.84
	33.44	0.17	0.08	37.10	0.28	25.43	0.09	96.63	45.01
	34.23	0.25	0.08	38.15	0.21	25.35	0.11	98.39	45.78
	31.84	0.07	< ld	46.77	0.38	17.27	0.09	96.45	60.31
	33.39	0.05	< ld	42.38	0.26	22.09	0.17	98.37	51.84

ANNEXE 3 (suite)

wt %

Chondre	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	Fayalite (mol %)
Vig_Ch36	31.74	0.03	< ld	47.62	0.43	15.26	0.54	95.67	63.64
	30.59	0.45	0.08	44.88	0.39	15.96	1.53	93.89	61.20
	32.68	0.05	< ld	47.85	0.43	17.14	0.09	98.28	61.03
	30.99	0.71	0.24	41.80	0.32	18.33	0.70	93.13	56.13
	32.10	0.07	< ld	49.08	0.41	15.08	0.26	97.05	64.61
	31.80	0.09	< ld	49.92	0.40	14.37	0.34	96.96	66.08
	30.79	0.27	0.12	44.38	0.32	19.32	0.25	95.57	56.31
	31.68	< ld	< ld	48.45	0.44	15.01	0.26	95.88	64.43
	31.82	0.09	< ld	44.82	0.33	19.09	0.23	96.38	56.84
	32.39	0.10	< ld	45.84	0.39	18.21	0.41	97.36	58.54
	31.97	0.27	0.00	38.50	0.29	22.44	0.38	93.84	49.04
	33.64	0.02	< ld	43.38	0.34	21.11	0.20	98.76	53.55
	33.20	0.07	< ld	42.66	0.39	21.48	0.37	98.20	52.70
	32.57	0.05	< ld	46.26	0.42	17.24	0.09	96.67	60.08
	32.96	0.06	0.06	44.85	0.39	18.97	0.08	97.37	57.02
	32.74	0.66	0.24	44.42	0.37	19.35	0.21	98.00	56.29
	30.83	0.53	0.14	41.43	0.30	18.56	0.43	92.25	55.60
	31.13	0.17	< ld	52.32	0.41	12.18	0.42	96.68	70.67

Formation des chondres et relation avec leurs auréoles de matrice à grains fins

Résumé

Les météorites les plus primitives, appelées chondrites, sont les témoins privilégiés de la formation des premiers solides du système solaire et des processus qui ont conduit à la naissance des premiers corps planétaires. Les chondres, qui sont des sphérules ferromagnésiennes ignées, et leur matrice finement cristallisée constituent l'essentiel du volume des chondrites primitives. L'origine des chondres comme celle de la matrice est encore largement débattue.

Cette thèse interroge les relations qui existent entre les chondres et la matrice à grains fins qui les auréole fréquemment, notamment dans les chondrites carbonées. En prenant l'exemple de la chondrite Vigarano (CV3) nous explorons la piste d'un continuum des conditions physico-chimiques pour former les chondres et leurs auréoles de matrice à grain fin. La thèse aborde cette problématique par une double approche : une approche expérimentale consacrée à la quantification des vitesses de dissolution de l'olivine dans des liquides silicatés caractéristiques des chondres de type I et une approche de caractérisation détaillée de la minéralogie, des fabriques et de la composition isotopique de l'oxygène des chondres et de leurs auréoles de matrice à grains fins dans Vigarano. Ces travaux suggèrent que chondre et matrice pourraient enregistrer une continuité d'interaction avec le gaz environnant, d'abord de type liquide/gaz (solubilité) pour la formation des chondres, puis de type solide/gaz (condensation) à plus basse température pour la formation des auréoles de matrice à grains fins.

Mots-clés : chondre, matrice, chondrite, olivine, dissolution, EBSD, Vigarano.

Chondrule formation and relation with their fine-grained rims

Abstract

The most primitive meteorites, the chondrites, are our best witnesses of solar system birth and formation of first solids as well as processes that formed the first planetary bodies. Both chondrules, which are ferromagnesian igneous spherules, and fine-grained matrix, constitute the largest volume fraction of primitive chondrites. Their origin still constitutes a matter of debate.

This thesis questions the relationship between chondrules and fine-grained matrix, called fine-grained rims, that frequently overlay chondrules in primitive carbonaceous chondrites. By taking the example of Vigarano (CV3), we explore the idea that chondrules and fine-grained rims could form in a continuum of physical and chemical conditions. This thesis combines both experimental and characterization approaches, with an experimental determination of olivine dissolution rates in molten silicates representative of type I chondrule melts and a detailed petrographic characterization of mineralogy, fabrics and oxygen isotopic composition of chondrules and their fine-grained rims in Vigarano. This work suggests that chondrules and their fine-grained rims could register a continuous interaction with surrounding gas, with first, chondrule formation from liquid/gas interaction (solubility) and then fine-grained rim formation, at lower temperature and from solid/gas interaction (condensation).

Keywords : chondrule, matrix, fine-grained rim, chondrite, olivine, dissolution, EBSD, Vigarano.